

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta,  
Ústav geochemie, mineralogie a nerastných zdrojov

# **Experimentálne simulácie redukčných procesov v pôdach**

**Experimental simulation of reducing  
processes in soils**

Diplomová práca

Bc. Veronika Kováčiková



Vedúci diplomovej práce: RNDr. Tomáš Navrátil, PhD.

Praha 2010

## ABSTRAKT

Redukčné procesy v pôdach z povodia Lesného potoka boli sledované v laboratórnych experimentoch, zameraných na zistenie ich vplyvu na uvoľňovanie fosforu ako limitujúceho makronutrientu pre všetky organizmy. Vzorky pôd boli odobraté z B horizontov, z oblastí s rovnakým geologickým podložím aj vegetáciou, líšili sa len vo vzdialenosti od potoka, a teda rôznym režimom zaplavovania. Počas mesiac trvajúcich redukčných experimentov pri rôznych podmienkach (svetlo a teplota) sa v odoberaných vzorkách pôdných suspenzií sledovali zmeny koncentrácií rozpustného Fe,  $\text{Fe}^{2+}$ , Al, Mn, P a redukčná aktivita pôdných mikroorganizmov. Dokázal sa zásadný vplyv činnosti mikroorganizmov na priebeh redukčných procesov, a zároveň ich najväčší rozsah v pôde z oblasti, ktorá je sezónne zaplavovaná. Zároveň sa ukázalo, že redukčné procesy v kyslých lesných pôdach Lesného potoku nemajú vplyv na uvoľňovanie fosforu do pôdneho roztoku.

## SUMMARY

Reducing processes in soils from Lesný potok watershed were observed in laboratory experiments aimed to discover their phosphorus release influence as the limiting makronutrient for all organisms. Soil samples were obtained from B horizon, from the zones with same geological subsoil and vegetation, they differed only in stream distance and thus in various flooding behaviour. In one month lasting reducing experiments with different conditions (light and temperature) concentration changes of Fe, Fe<sup>2+</sup>, Al, Mn, P and activity of soil microorganisms were observed. It was proven, that microorganisms activity have crucial effect on reduction processes and also amount of microorganism activity was the highest in the zone that was seasonally flooded. It turned out that reduction processes in acid forest soil from Lesný potok have no contribute on phosphorus release to soil solution.

## OBSAH

1. ÚVOD.....	1
2. SÚČASNÉ POZNATKY A ŠTÚDIE .....	2
2.1. Redukčné procesy v pôde.....	2
2.2. Pôdne oxyhydroxidy Fe, Al a Mn .....	5
2.2.1. Železo (Fe) v pôde .....	5
2.2.1.1. Fe-oxyhydroxidy.....	8
2.2.2. Hliník (Al) v pôde .....	9
2.2.2.1. Al-oxyhydroxidy.....	11
2.2.3. Mangán (Mn) v pôde.....	12
2.2.3.1. Mn-oxyhydroxidy .....	13
2.3. Fosfor (P) v pôde.....	15
2.4. Uskutočnené štúdie a dopady redukčných procesov .....	18
3. METODIKA .....	20
3.1. Popis lokality – Lesný potok.....	20
3.2. Odber vzoriek pôd.....	21
3.3. Redukčné experimenty.....	22
3.4. Stanovenie analytov .....	24
4. VÝSLEDKY .....	29
4.1. Charakteristika pôd .....	29
4.2. Výsledky redukčných experimentov .....	31
4.2.1. Zmeny pH, Eh .....	31
4.2.2. Zmeny koncentrácií Fe.....	36
4.2.3. Zmeny koncentrácií Al.....	40
4.2.4. Zmeny koncentrácií Mn .....	42
4.2.5. Zmeny koncentrácií P .....	43
4.2.6. Dehydrogenázová aktivita.....	45
5. DISKUSIA .....	46
5.1. Vlastnosti pôd.....	46
5.2. Redukčné experimenty .....	47
6. ZÁVER .....	52
7. ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY .....	53
PRÍLOHY ZA TEXTOVOU ČASŤOU	

## ZOZNAM OBRÁZKOV

- Obr. 1. Všeobecné vyjadrenie závislosti medzi koncentráciou  $O_2$  a Eh v pôdach (McDaniel, 2005).
- Obr. 2. pH-Eh diagram stability Fe ([www.answers.com/topic/pourbaix-iagram#cite\\_note-0](http://www.answers.com/topic/pourbaix-iagram#cite_note-0)).
- Obr. 3. pH-Eh diagram stability hliníku (Zipperian, 2003).
- Obr. 4. Rozpustnosť Al-oxyhydroxidov vzhľadom na pH (Driscoll & Schecher, 1990).
- Obr. 5. pH-Eh diagram stability Mn  
([www.commons.wikimedia.org/wiki/File:Pourbaix\\_diagram\\_for\\_Manganese.svg](http://www.commons.wikimedia.org/wiki/File:Pourbaix_diagram_for_Manganese.svg)).
- Obr. 6. Mapa povodia Lesný potok a lokalita odobratých vzoriek  
([www2.gli.cas.cz/lesnipotok/default.html](http://www2.gli.cas.cz/lesnipotok/default.html)).
- Obr. 7. Usporiadanie redukčného experimentu (trojhrdlé banky).
- Obr. 8. Experiment na určenie vplyvu svetla (sklenené fľaše).
- Obr. 9. Kalibračné roztoky pre spektrofotometrické stanovenie  $Fe^{2+}$ .
- Obr. 10. Meranie Eh bez prístupu vzduchu.
- Obr. 11. Percentuálne zastúpenie Fe v jednotlivých frakciách sekvenčnej extrakcie (Arunachalam et al., 1995).
- Obr. 12. Percentuálne zastúpenie Al, Mn a P v jednotlivých frakciách sekvenčnej extrakcie (Arunachalam et al., 1995).
- Obr. 13. Porovnanie zmien pH a Eh v redukčných experimentoch 1 a 2 v trojhrdlých bankách.
- Obr. 14. Zmeny hodnôt pH a Eh v experimentoch v sklenených fľašiach.
- Obr. 15. Porovnanie zmien koncentrácií Fe v redukčných experimentoch 1 a 2 – trojhrdlé banky.
- Obr. 16. Zmeny koncentrácií Fe v experimentoch v sklenených fľašiach.
- Obr. 17. Zmeny koncentrácií celkového Fe a  $Fe^{2+}$  v redukčných experimentoch v sklenených fľašiach.
- Obr. 18. Porovnanie zmien koncentrácií Al v redukčných experimentoch 1 a 2 – trojhrdlé banky.
- Obr. 19. Zmeny koncentrácií Al v experimentoch v sklenených fľašiach.
- Obr. 20. Zmeny koncentrácií Mn v experimentoch v sklenených fľašiach.
- Obr. 21. Vplyv svetla a zníženej teploty na koncentrácie Mn.

Obr. 22. Zmeny koncentrácií P v experimentoch v sklenených fľašiach.

Obr. 23. Porovnanie dehydrogenázovej aktivity a koncentrácií  $\text{Fe}^{2+}$  v experimentoch v sklenených fľašiach.

## ZOZNAM TABULIEK

- Tab. 1. Štádiá redukčných procesov (Pansu & Guatheyrou, 2006).
- Tab. 2. Oxidy, hydroxidy a oxyhydroxidy Fe (Bigham et al., 2002).
- Tab. 3. Prehľad extrakčných činidiel a izolovaných frakcií podľa metodiky Arunachalama et al., (1995).
- Tab. 4. pH pôdnych výluhov a celkové koncentrácie extrahovaného Fe, Al, Mn a P pri sekvenčnej extrakcii podľa metodiky Arunachalama et al., (1995).
- Tab. 5. Koncentrácie  $\text{Fe}^{2+}$  (ppm) v redukčných experimentoch – sklenené fľaše.

## ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK

RT	–	room temperature (izbová teplota)
PE	–	polyetylén
ICP-MS	–	hmotnostná spektroskopia s indukčne viazanou plazmou
ICP-EOS	–	emisná optická spektroskopia s indukčne viazanou plazmou
LP	–	Lesný potok
CEC	–	cation exchange capacity (katiónová výmenná kapacita)
ČGÚ	–	Český geologický ústav
GLÚ AV ČR	–	geologický ústav akadémie vied Českej republiky
DHA	–	dehydrogenázová aktivita
TTC	–	trifenyltetrazolium chlorid



## ZOZNAM PRÍLOH ZA TEXTOVOU ČASŤOU

- Príloha I. Výsledky sekvenčných extrakcií podľa metodiky Arunachalama et al., (1995).
- Príloha II. Výsledky redukčných experimentov 1 s následnou aeráciou - trojhrdlé banky.
- Príloha III. Výsledky redukčných experimentov 2 – trojhrdlé banky.
- Príloha IV. Výsledky redukčných experimentov s prístupom vzduchu – umelohmotné fľaše.
- Príloha V. Výsledky redukčných experimentov – sterilizácia pôd teplom.
- Príloha VI. Výsledky redukčných experimentov – sterilizácia pôd ožiarením.
- Príloha VII. Výsledky redukčných experimentov vo vzorke LP 1m – sklenené fľaše.
- Príloha VIII. Výsledky redukčných experimentov vo vzorke LP 20m – sklenené fľaše.
- Príloha IX. Výsledky redukčných experimentov vo vzorke LP 80m – sklenené fľaše.
- Príloha X. Koncentrácie P (ppb) v redukčných experimentoch – sklenené fľaše.
- Príloha XI. Koncentrácie redukčných ekvivalentov formazanu ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) v redukčných experimentoch na 40. deň zaplavenia – sklenené fľaše.

## PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som diplomovú prácu vypracovala samostatne pod vedením školiteľa RNDr. Tomáša Navrátila, PhD. a všetky použité pramene sú riadne odcitované v zozname použitej literatúry.

V Prahe, dňa 26.8.2010

.....  
Veronika Kováčiková

## POĎAKOVANIE

Najväčšia vďaka patrí môjmu školiteľovi RNDr. Tomášovi Navrátilovi PhD. za jeho odborný ale zároveň tolerantný prístup od začiatku práce na tejto diplomovej práci. Za vždy dobrú náladu, časovú flexibilitu a ochotu odpovedať na všetky moje otázky. Za trpezlivé vysvetľovanie a dozor pri práci v laboratóriách, kde som sa naučila veľa praktických vecí. A v neposlednom rade za významné korektúry textu, vďaka ktorým moje neskúsené formulovanie výsledkov získalo odbornejší charakter. ĎAKUJEM

Veľká vďaka patrí taktiež RNDr. Jánovi Rohovcovi, PhD. za cenné chemické rady a pripomienky pri zostavovaní experimentov a optimalizovaní laboratórnych postupov pre potreby tejto práce a hlavne za spracovanie vyše 300 vzoriek pomocou ICP-EOS a ICP-MS, ktoré boli odobraté z redukčných experimentov. Za jeho pozitívny prístup pri odpovedaní na moje nespočetné dotazy. A za korektúru textu.

Terke Novákovej ďakujem za príjemnú spoločnosť pri práci v laboratóriách a za ochotu vždy pomôcť a poradiť pri bežných problémoch, ktoré sa vyskytovali počas práce so vzorkami.

Janičke Buchtovej ďakujem za veľkú pomoc pri príprave a spektrofotometrickom meraní vo vyše 150 kvetách, ktorá výrazne skrátila čas prípravy, analýzy aj následného umývania a obmedzila prípadné chyby z nepozornosti. Samozrejme aj za ďalšie výpomoci, ale hlavne za jej stály optimizmus.

Výskumy robené v rámci tejto diplomovej práce boli súčasťou výskumného zámeru GLÚ AV ČR č. AV0Z30130516.

Z ľudí mimo geologického ústavu akadémie vied ČR by som chcela predovšetkým poďakovať rodičom za podporu počas celej doby štúdia, bez ktorej by úspešné doštudovanie nebolo možné. Taktiež za opravy gramatických chýb v tejto práci.

Môjmu priateľovi Martinovi Šuškovovi, ktorý vždy stál za mnou a pomáhal nielen s nástrahami wordu, excelu ale vlastne celého počítača. A bol mojou oporou nielen pri písaní diplomovej práce.

Na záver by som sa chcela ešte „poďakovať“ osudu, ktorý sa mi ku koncu snažil skomplikovať dokončenie diplomovej práce predovšetkým pokazením počítača, ktorý fungoval počas celého môjho štúdia. A neobľomným rozhodnutím vedenia kolejí kompletne sa dvakrát presťahovať.

## 1. ÚVOD

Pôda je dynamický a stále sa meniaci systém citlivý na zmeny okolitého prostredia. Základné faktory ovplyvňujúce pôdne procesy sú materská hornina a jej zvetraná časť, voda, vzduch a organická hmota. Každá pôda, lesná obzvlášť, je viac alebo menej často nasiaknutá vodou (zrážkovou alebo podzemnou), čím dochádza k poklesu jej prekysličeniu a výskytu redukčných procesov, ktoré prebiehajú postupne v závislosti od dĺžky trvania anoxických podmienok.

Pri mineralizácii organického materiálu je vo všetkých anaeróbných systémoch redukcia železa dominantným procesom. V redukčných podmienkach sú oxidované formy Fe hlavnými akceptormi elektrónov pri anaeróbnej respirácii pôdnych mikroorganizmov. Rozpustnosť minerálov Fe v redukčných podmienkach závisí na ich druhu, kryštalickej štruktúre, na koncentrácii metabolických produktov mikroorganizmov a pod. Okrem biologickej činnosti má na redukčné procesy významný vplyv aj pôdna acidita, prítomnosť mobilných organických látok a obsah oxyhydroxidov Al. Chovanie niektorých prvkov ako napr. fosforu (P) pri redukčných podmienkach v prostredí lesných pôd je málo preštudované.

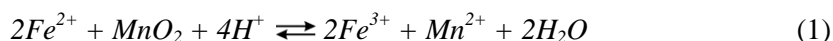
Fosfor patrí medzi základné biogénne prvky a je nenahraditeľný pre všetky organizmy. Hlavným prirodzeným zdrojom fosforu v pôdach je materská hornina, v ktorej je prítomný hlavne v minerále apatit -  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$ . Oxyhydroxidy Fe a Al určujú mieru akumulácie alebo dostupnosť P v pôdach, a preto každý mechanizmus ovplyvňujúci železo a hliník môže mať dopad na akumuláciu, mobilizáciu a dostupnosť P v pôdach. Jedným z procesov, ktoré hrajú kľúčovú úlohu pri uvoľňovaní fosforu do prostredia je mikrobiálna redukcia Fe oxidov a hydroxidov. Kyslé lesné pôdy typicky vykazujú nízku biodostupnosť P, pretože hlavnou formou výskytu P v lesných pôdach sú fosforečnany, ktoré sa silno sorbujú na pôdne oxyhydroxidy. Fosfor aj oxyhydroxidy Al a Fe sú prítomné hlavne v povrchovej vrstve pôdy a navyše sú fosforečnany pomerne pevne viazané na povrchu Al a Fe hydroxidov.

Sledovať redukčné procesy in situ je ale značne komplikované v dôsledku možnej nestálosti anaeróbných podmienok vplyvom zmien počasia a nepravidelného sezónneho zaplavovania. Navyše by pri odbere vzoriek v teréne mohlo dôjsť k vystaveniu aeróbnym podmienkam, ktoré majú zásadný vplyv na oxidačno-redukčné procesy. V laboratórnych podmienkach je možné zaistiť relatívne stabilné redukčné prostredie. Výhodou je tiež možnosť simulovať pôsobenie ďalších faktorov ako je čas, teplota alebo obsah organického materiálu. Preto cieľom tejto práce bolo simulovať v laboratórnych podmienkach zmeny prebiehajúce v lesných pôdach pri redukčných podmienkach a tieto procesy popísať hlavne s ohľadom na uvoľňovanie/sorpciu P. Ďalšími hlavnými sledovanými prvkami budú Al, Fe a Mn, predovšetkým preto, že tieto prvky tvoria hlavné oxyhydroxidy v pôdach.

## 2. SÚČASNÉ POZNATKY A ŠTÚDIE

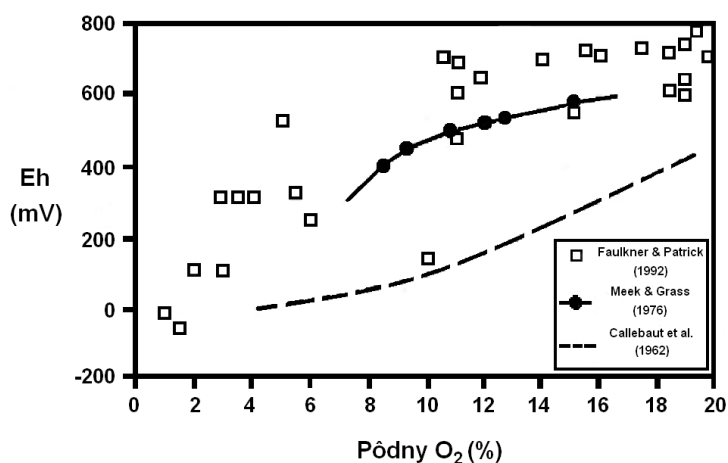
### 2.1. Redukčné procesy v pôde

Oxidačné a redukčné (redoxné) procesy sú chemické reakcie, ktoré prebiehajú vždy súčasne. Dochádza pri nich k prijímaniu a odovzdávaniu elektrónov. Prevažne jedného procesu nad druhým je ovplyvnená hlavne (ne)prítomnosťou kyslíka a pH. Príklad redukčných procesov uvádza Appelo & Postma (2005) v reakcii 1.



Železo je redukčným činidlom a redukuje mangán v  $MnO_2$  a súčasne je mangán oxidant a oxiduje  $Fe^{2+}$ . Katión  $Fe^{2+}$  je donorom elektrónov a  $Mn^{IV+}$  je ich akceptorom.

Najčastejším oxidačným činidlom v pôde je kyslík, ktorý je dôležitý biogénny prvok pre pôdne organizmy a pri jeho nedostatku alebo absencii prebiehajú deje anaeróbne. Podľa McDanieli (2005) je koncentrácia  $O_2$  v pôde často popisované hodnotou Eh, ktorá je na jeho množstve priamo závislá (Obr. 1.). Pri poklese koncentrácie kyslíka teda klesá aj redox potenciál. Rovnováha medzi redoxnými procesmi sa ustáľuje podľa toho, ktorý proces v systéme prevláda.



Obr. 1. Všeobecné vyjadrenie závislosti medzi koncentráciou  $O_2$  a Eh v pôdach (McDaniel, 2005).

Redukčné procesy sú v pôdach súčasťou komplexných chemických dejov, vrátane biochemických procesov získavania energie pôdnymi mikroorganizmami. Patrí k nim napr. hnitie, vznik rašeliny, denitrifikácia, fermentácia a iné (Germida & Siciliano, 2000). V prírodnom prostredí je redukčné rozpúšťanie zďaleka najdôležitejším rozpúšťacím mechanizmom a je sprostredkované abioticky aj bioticky (Cornwell & Schwertmann, 2003). Podľa Němečka (1990) sa v pôde za anaeróbnych podmienok premieňa organický materiál na  $CO_2$ ,  $H_2$ , nízkomolekulárne organické zlúčeniny, hlavne kyseliny,  $C_2H_2$ ,  $CH_4$ , fulvokyseliny

a iné. Pri poklese Eh sa redukujú hlavne zlúčeniny Fe, Mn, S a tým sa mobilizujú predovšetkým kationy  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Mn}^{2+}$ .

Ako uvádza McDaniel (2005), v pôde sa pri pH 7 rozlišujú 3 základné typy prostredí:

- aeróbne prostredie: Eh~300 – 800 mV, kyslík je pre organizmy plne dostupný
- hypoxické prostredie: Eh~100 – 300 mV, dostupnosť kyslíka je pre organizmy obmedzená
- anaeróbne prostredie: Eh<100 mV, kyslík úplne chýba, alebo je pre organizmy nedostupný

Baktérie získavajú energiu potrebnú pre život zo svetla alebo z oxidačne-redukčných reakcií, pri oxidácii redukovanej látky (donor elektrónov) za prítomnosti akceptoru elektrónov. Najčastejšie dochádza k prenosu elektrónov dvoma spôsobmi a to fermentáciou a respiráciou (Dohányos & Šmejkalová, 2006). Pri anaeróbnej respirácii mikroorganizmov sa vyskytuje enzymatická redukcia Fe a Mn, kedy sú oxidované formy Fe a Al hlavným akceptorom elektrónov. Redukcia Fe je dôležitým dejom pri mineralizácii organického materiálu pri nedostatku kyslíku, kedy sa sulfáty a nitráty nevyskytujú v dostatočnom množstve potrebnom pre sulfátové alebo nitrátové dýchanie. Mnoho baktérii dokáže uchovať energiu z redukcie  $\text{Fe}^{3+}$  na  $\text{Fe}^{2+}$ , niektoré mikroorganizmy dokážu rásť aj vďaka redukcii  $\text{Mn}^{4+}$  na  $\text{Mn}^{2+}$  (Paul, 2007).

Pôdne mikroorganizmy pôsobia ako redox katalyzátory. Pre jednotlivé redoxné štádia je charakteristická prítomnosť špecifických mikroorganizmov: najprv sú prítomné aeróbne heterotrófne, potom fermentačné až po mikroorganizmy redukujúce sulfáty (sírany). Tie sú aktívne až pri Eh <0 mV (Tan, 1998). Podľa Pansu & Gautheyrou (2006) sa rozlišujú pri postupnom poklese Eh tri štádia redukčných procesov, zobrazené v Tab.1. Obvykle sa prvky redukujú v poradí O, N, Mn, Fe a S. Kyslík sa redukuje na  $\text{H}_2\text{O}$ , následne  $\text{NO}_3^-$  na  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{MnO}_2$  sa redukuje už pri rovnakých podmienkach ako  $\text{NO}_3^-$ . Nasleduje redukcia  $\text{FeOOH}$  na  $\text{Fe}^{2+}$  a pri ďalšom poklese Eh sa ako posledné redukujú sulfáty ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) a  $\text{CO}_2$ . Typickými produktmi redukcie sú  $\text{H}_2\text{S}$  a  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  (thiosulfát) (Tan, 1998).

Tab. 1. Štádiá redukčných procesov podľa Pansu & Guatheyrou (2006).

Štádium	Procesy	Eh (mV)	Činnosť mikroorganizmov
1. štádium	mizne O <sub>2</sub>	+600 až +300	aeróbna
	mizne NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+500 až +300	
2. štádium	redukcia Mn <sup>IV</sup>	+400 až +200	fakultatívne anaeróbne
	redukcia Fe <sup>3+</sup>	+300 až +100	
3. štádium	redukcia SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0 až -150	obligátne anaeróbne
	tvorba H <sub>2</sub> a CH <sub>4</sub>	-150 až -220	

Pri redukčných procesoch v pôdach je úloha pôdných mikroorganizmov limitujúcim faktorom, tie ale pre svoju činnosť potrebujú optimálnu teplotu, vlhkosť, prevzdušnenie a dostupnosť organických látok (bielkoviny, celulóza, cukry, aminokyseliny). Značný vplyv má okrem biologickej činnosti aj pôdna acidita, prítomnosť mobilných organických látok, obsah kryštalických oxidov a hydroxidov Fe (Němeček et al., 1990).

Kyslík potrebný pre aeróbnu respiráciu sa do pôdy dostáva hlavne z atmosféry. Molekulárny kyslík je taktiež rozpustený v pôdnej vode. Aeróbne dýchanie spotreboáva O<sub>2</sub> a produkuje CO<sub>2</sub>, ktorý je ťažší ako vzduch a jeho nahromadenie môže spôsobiť anaeróbne podmienky. Preto je nutná účinná výmena plynov medzi pôdou a atmosférou, aby sa v nej udržalo dostatočné množstvo kyslíku. Výmenu plynov ovplyvňuje hlavne pôdna štruktúra, textúra, veľkosť a prepojenosť pórov (McDaniel, 2005).

Už po krátkej dobe zaplavenia pôdy (anaeróbne podmienky) sa pH znižuje v dôsledku biotickej transformácie ľahko rozložiteľného organického materiálu na organické kyseliny a CO<sub>2</sub>. Hodnota pH začne stúpať až po dlhšej dobe zaplavenia. Deje sa tak pravdepodobne z dôvodu redukcie Fe a Mn oxidov (Reynolds et al., 1999). Pri nízkom pH sa v anaeróbnom prostredí uplatňuje na činnosť mikroorganizmov výrazný inhibičný vplyv fulvokyselín. Tie vznikajú pri nízkych hodnotách Eh (<200 mV), kedy sa v pôde hromadí humus na ne bohatý (Němeček et al., 1990).

## 2.2. Pôdne oxyhydroxidy Fe, Al a Mn

Oxyhydroxidy vznikajú zvetrávaním primárnych silikátov, ktoré sú v povrchových podmienkach nestabilné a rozkladajú sa, pričom uvoľňujú kationy a anióny. Tie sa opätovne skombinujú do stabilnejších sekundárnych minerálov. Niektoré prvky M (hlavne Al, Fe a Mn) tvoria minerálne oxidy  $[MO_x]$ , hydroxidy  $[M(OH)_x]$  a oxyhydroxidy  $[MO_xOH_y]$ , ktoré sú stabilné aj v prostredí pôdneho zvetrávania (Schulze, 2002). Klasifikácia nie je jednotná a toto rozdelenie sa nepoužíva striktnie. Väčšinou pojem oxyhydroxidy zahŕňa všetky tri druhy zlúčenín, ale naopak napríklad Cornell & Schwertmann (2003) do pojmu „iron oxides“ zahŕňajú aj oxidy a oxyhydroxidy.

Oxyhydroxidy sa vyskytujú v kryštalických aj nekryštalických formách a patria k najstabilnejším minerálom v prevzdušených pôdach. Chemické a fyzikálne vlastnosti pôd ovplyvňujú formu, v akej sa Fe, Al a Mn oxidy, hydroxidy a oxyhydroxidy vyskytujú (polymorfizmus). Podobná štruktúra umožňuje výskyt izomorfných substitúcií. Dôležitý je ich povrchový náboj spôsobený skupinami O, OH a  $OH_2$ . Slabý permanentný náboj môže byť spôsobený už samotnou štruktúrou minerálu. Pri nízkych hodnotách pH je kvôli adsorpcii  $H^+$  na povrchu náboj prevažne pozitívny. Pri vyšších pH je náboj negatívny kvôli adsorpcii  $OH^-$  alebo desorpcii  $H^+$  (do roztoku) (Hsu, 1977). Nekryštalické Al a Fe hydroxidy majú veľký vplyv na tvorbu stabilných pôdnych agregátov, rovnako ako organická hmota. Vznikom Al-organických komplexov dochádza k stabilizácii organickej hmoty prostredníctvom Al, Fe-oxyhydroxidov (Huang et al., 2002).

### 2.2.1. Železo (Fe) v pôde

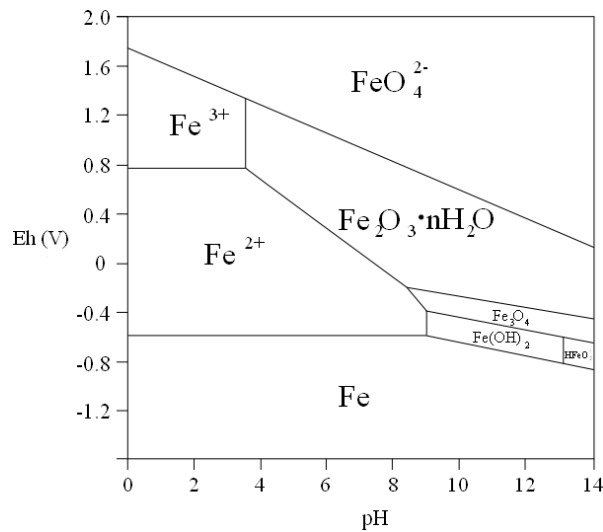
Železo je štvrtým najrozšírenejším prvkom Zemskej kôry (5,1%) (Bigham et al., 2002) a je prítomné hlavne vo feromagnetických silikátoch (napr. olivíny, pyroxeny, amfiboly, šľudy) alebo v Fe-Ti oxidoch, ktoré kryštalizovali z magmy za teplotných a tlakových podmienok odlišných od tých atmosférických. Preto sú primárne minerály železa vystavené pôsobeniu atmosférických podmienok nestabilné a ako uvádza Richter (2003), ľahko zvetrávajú za vzniku sekundárnych minerálov, napr. montmorilonit, illit a vermikulit.

Železo je najčastejšie sa vyskytujúci prvok v pôdach s koncentráciou 7000 – 500 000 ppm, s priemerným obsahom 38 000 ppm (3,8%) (Mortvedt, 2000). V pôde tvorí železo hlavne oxidy, sulfidy, fosfáty a silikáty. Prevažná časť železa sa v pôde vyskytuje vo forme málo rozpustného oxidu a hydroxidu železitého (Richter, 2003).

Formu výskytu železa ovplyvňuje predovšetkým obsah organických a anorganických komplexotvorných zlúčenín a ako vidno na Obr. 2, je taktiež závislá na hodnote pH a Eh. V anaeróbnom prostredí sa vyskytuje dvojmocné železo vo forme  $Fe^{2+}$ ,  $(FeOH)^+$  a  $[Fe(OH)_3]^-$ .

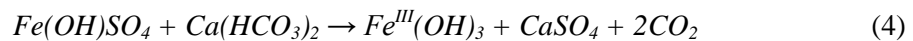
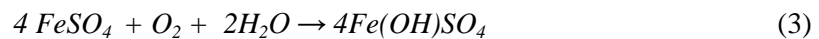


V aeróbných podmienkach je najstabilnejšia forma železa  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $(\text{FeOH})^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ ,  $[\text{Fe}(\text{OH}_4)]^-$  (Ambrožová, 2004).



Obr. 2. pH-Eh diagram stability Fe ([http://www.answers.com/topic/pourbaix-diagram#cite\\_note-0](http://www.answers.com/topic/pourbaix-diagram#cite_note-0)).

Richter (2003) uvádza účinok vzdušného kyslíku a železitých baktérií (reakcie 2, 3, 4), ktoré spôsobujú zvetrávanie a oxidáciu Fe minerálov.

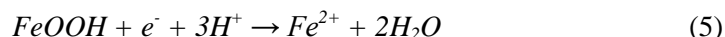


Redukovateľné formy železa v pôde sa podľa van Bodegoma (2003) delia do 4 skupín:

1. Fe rozpustné vo vode – je pri redukcii úplne a priamo dostupné, jeho množstvo je však iba ~ 4% z celkového obsahu Fe.
2. Vymeniteľné Fe – je časťou železa, ktoré je priamo vymeniteľné s pôdnym adsorpčným komplexom. Je úplne redukovateľné. Jeho množstvo väčšinou závisí na CEC pôdy.
3. Amorfné Fe(III) oxidy – sú pravdepodobne hlavným zdrojom pri redukcii železa, ale sú iba čiastočne redukovateľné (35 – 50%).
4. Kryštalické Fe(III) oxidy – sú najmenej dostupné pri redukcii železa: 1,5% magnetitu ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), 2,5% lepidokrokitu ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ), 3 – 4% akagenitu ( $\beta\text{-FeOOH}$ ), 1,5-12,5% goethitu ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), 0,25-0,64% hematitu ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Amorfné formy  $\text{Fe}^{\text{III}}$  oxidov a hydroxidov sú viac redukovateľné ako kryštalické, čo sa dá vysvetliť ich rozdielnym reaktívnym povrchom. Menej reaktívne  $\text{Fe}^{\text{III}}$  oxidy sú ale rovnako dôležité pri pôdnej redukcii, pretože sa vyskytujú vo väčšom množstve ako amorfné Fe oxidy (vanBodegom, 2003).

V redukčnom prostredí sa trojmocné železo uvoľňuje ako dvojmocné do vodného roztoku. Všeobecné vyjadrenie tejto reakcie uvádza Cornell & Dixon (2003) v reakcii 5.



V zamokrených pôdach môže byť redukcia  $Fe^{3+}$  na  $Fe^{2+}$  tak vysoká, že množstvo vodorozpustného železa je pre rastliny toxické. V prevzdušnených pôdach s dostatkom  $CaCO_3$  môže vzniknúť opačný problém s jeho nedostatkom. Obsah  $HCO_3^-$  má väčší vplyv ako pH a obsah  $Ca^{2+}$  (Richter, 2003). Vyšší obsah  $HCO_3^-$  obmedzuje rozpustnosť železa v pôde a bráni v jeho transporte k nadzemným orgánom rastlín. Nedostatok Fe môže byť spôsobený aj nadbytkom Mn, Cu, Ni, Cr, ktoré pôsobia konkurenčne tým, že vytvárajú silnejšie chelátové väzby a obmedzujú tvorbu Fe chelátov. Pri nadbytku železa je naopak znížený príjem Ca, Mn a B, ale tiež P a K (Beneš, 1994).

Kolobeh železa je spojený s kolobehom fosforu. Trojmocné železo je viazané fosforečnanmi na nerozpustnú formu, ktorá následne limituje príjem fosforu organizmami. Ale napríklad amonizačné a proteolytické baktérie sú schopné uvoľňovať železo z organických zlúčenín (Ambrožová, 2004). Trojmocný kation železa je okrem organického materiálu silne viazaný aj na ílové minerály (Pendias, 2000). Obsah prístupného železa pre rastliny je v porovnaní s celkovým obsahom veľmi nízky a vyskytuje sa hlavne ako  $Fe(OH)_2^+$  a  $Fe(OH)^{2+}$  (Beneš, 1994).

Železo spolu s mangánom a ďalšími stopovými prvkami (Zn, Cu, B, Mo, Ni, Cl) sú esenciálne mikronutrienty. Je potrebné pri enzymatických procesoch aeróbného a anaeróbného dýchania (Paul, 2007). Železo je pre rastliny dôležité pri tvorbe chlorofylu a enzýmov (cytochromoxidáza, peroxidáza, nitrogenáza a iné) a pri jeho nedostatku je ich správna funkcia obmedzovaná (Beneš, 1994). Baktérie zodpovedajúce za oxidáciu železa väčšinou sprevádzajú aj oxidáciu mangánu. Železité baktérie rodu *Leptothrix*, *Gallionella* a *Crenothrix* tvoria schránky s vyzrážaným železom a oxidujú dvojmocné železo na trojmocný hydroxid železa (Ambrožová, 2006).

### 2.2.1.1. Fe-oxyhydroxidy

Celkovo je známych približne 15 oxyhydroxidov železa, z toho dvanásť sa vyskytuje v prírode prirodzene a sú produktom pedogenézie. Len osem z nich, uvedených v Tab. 2. je bežne prítomných v pôdach. Najrozšírenejší a najstabilnejší je goethit, menej lepidokrokit a hematit (Bigham et al., 2002).

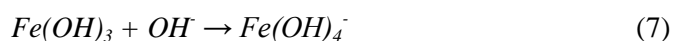
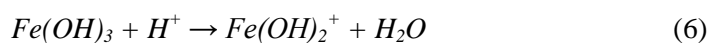
Tab. 2. Oxidy, hydroxidy a oxyhydroxidy Fe (Bigham et al., 2002).

Oxidy	Hydroxidy	Oxyhydroxidy
Hematit - $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ferrihydrit – Fe <sub>5</sub> HO <sub>8</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Goethit - $\alpha$ -FeOOH
Magnetit - $\beta$ -Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Green rust ~ Fe(OH) <sub>2</sub> *	Lepidokrokit - $\gamma$ -FeOOH
Maghemit - $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Schwertmannit - Fe <sub>8</sub> O <sub>8</sub> (OH) <sub>6</sub> SO <sub>4</sub>

\* Cornell & Schwertmann (2003) popisujú green rust ako Fe oxyhydroxidy pozostávajúce z vrstiev Fe<sup>II</sup>OH oktaedrov, v ktorých sú niektoré Fe<sup>2+</sup> nahradené Fe<sup>3+</sup>. Pre udržanie stability sú medzi vrstvami oktaedrov viazané anióny, predovšetkým Cl<sup>-</sup> a SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Podľa Schwertmanna & Taylora (1977) je green rust prekursorom lepidokrokitu a spôsobuje zeleno modrú farbu anaeróbných pôd.

Kryštály oxidov železa v pôdach sú veľmi malé (priemer 5 – 100 nm) s reaktívnym povrchom schopným sorbovať široké spektrum organických aj anorganických látok z roztoku. Napriek malým rozmerom kryštálov sú Fe oxidy málo rozpustné a sú stabilné za aeróbnych podmienok (Bigham et al., 2002).

Oxyhydroxidy železa sú najmenej rozpustné v rozmedzí pH=7 – 8. Pri poklese alebo zvýšení pH sa ich rozpustnosť zväčšuje. V kyslom prostredí sa rozpúšťajú a tvoria kationové hydroxidové skupiny (napr. reakcia 6), naopak v bazickom prostredí vytvárajú aniónové hydroxidové skupiny (reakcia 7). Sú teda amfotérne (Cornwell & Schwertmann, 2003).



Oxyhydroxidy Fe sú často vysoko hydratované a obvykle majú veľký špecifický povrch s malým alebo žiadnym permanentným nábojom (Schwertmann & Taylor, 1977). Vo svojej štruktúre môžu viazať ióny Zn, Cu, Mn, Ni, Co, Mg, Ti, ale najčastejšie sa vyskytuje substitúcia s hliníkom, ako napr. goethit ( $\alpha$ -FeOOH) a diaspor ( $\alpha$ -AlOOH) (Cornell & Schwertmann, 2003). Oxyhydroxidy Fe hrajú dôležitú úlohu pri fixácii fosforu pri nízkych pH, zadržaní aniónov a imobilizácii stopových prvkov napr. Cu, Pb, V, Zn, Co a Ni (Schwertmann & Taylor, 1977).

Podľa Schwertmanna & Taylora (1977) pri oxidačných podmienkach tvorí železo jedny z najmenej rozpustných minerálov v pôdach, a ako popisuje Bigham et al., (2002) ich rozpustnosť klesá od ferrihydritu cez maghemit, lepidokrokit, hematit až k najmenej rozpustnému goethitu. Avšak väčšina z nich je ľahko rozpustná pri redukčných podmienkach, hlavne pri nízkych hodnotách pH (Schwertmann & Taylor, 1997). Oxyhydroxidy železa majú silnú farbiacu schopnosť, takže už prítomnosť malého množstva môže viditeľne sfarbovať pôdu do žltá (schwertmannit), žltá-hnedá (goethit), červená (hematit), červeno-hnedá (maghemit a ferrihydrit) alebo oranžová (lepidokrokit) (Bigham et al., 2002).

Ako uvádza Bighama et al., (2002), oxyhydroxidy železa sú dôležité pre svoju schopnosť odstrániť rôzne organické a anorganické ióny z roztoku pomocou sorbčných reakcií, ako napr. ióny kovov (Pb, Cu, Ni, Co, Zn) a oxyanióny ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ). Táto substitúcia je reverzibilná a pH závislá. Kation  $\text{Fe}^{3+}$  sa v roztoku silne viaže s oxidmi P, N a S za vzniku nerozpustných fosfátov, stredne rozpustných síranov a veľmi rozpustných nitrátov. Sorpcia oxyaniónov P, N, S klesá so stúpajúcim pH a je ireverzibilná. Sorbované fosfáty sú tak neprístupné pre rastliny.

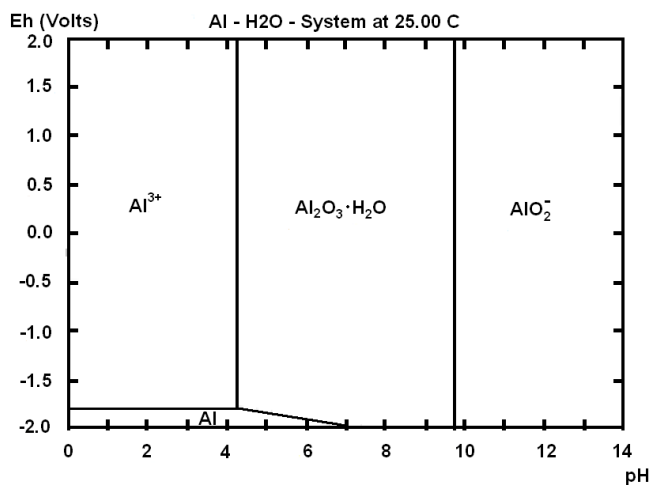
Pôdne mikroorganizmy dokážu asimilovať komplexy železa a transformovať ich na magnetit pri procese redukcie a čiastočnej reoxidácii. Magnetit vzniká aj ako vedľajší produkt pri oxidácii organického materiálu spojenej s redukciovou oxidáciou  $\text{Fe}^{3+}$  za striktno anaeróbných podmienok (Bigham et al., 2002). Pri nedostatku kyslíka vedľa niektoré mikroorganizmy využijú  $\text{Fe}^{3+}$  ako konečný akceptor elektrónov pre oxidačný rozklad organického materiálu. Kation  $\text{Fe}^{3+}$  redukuje na  $\text{Fe}^{2+}$ , ktorý je viac rozpustný, a pri jeho migrácii do aeróbnej zóny môže dôjsť k reoxidácii a opätovnému vyzrážaniu (Schwertmann & Taylor, 1977).

### 2.2.2. Hliník (Al) v pôde

Hliník je v životnom prostredí všadeprítomný, je uvoľňovaný prírodnými procesmi aj z antropogénnych zdrojov. Je tretí (po kyslíku a kremíku) najčastejšie sa vyskytujúci prvok v Zemskej kôre a je hlavným prvkom vo všetkých minerálnych pôdach (Huang et al., 2002).

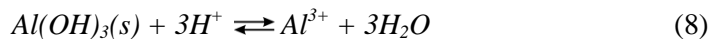
Hliník sa dlhú dobu vyskytoval v životnom prostredí iba vo formách ťažko dostupných pre živé organizmy, a bol preto považovaný za netoxický. Rôzne fyziologické ligandy, hlavne fosfáty, predstavujú navyše účinné pufrčné mechanizmy, ktoré bránia zvýšenému príjmu hliníka z vody a pôdy (Strumecká & Patočka, 2001). Rozpustnosť zlúčenín hliníka je pH závislá (Obr. 3.), zmena Eh nemá vplyv. Hliník je v neutrálnom pH nerozpustný. Jeho rozpustnosť sa však značne zvyšuje v kyslom aj v alkalickom prostredí (Zipperian, 2003) a/alebo v prítomnosti anorganických a organických komplexotvorných ligandov. Okysľovanie pôdy teda spôsobuje mobilizáciu iónov hliníka. Al je fytotoxický prvok, spôsobuje spomalenie rastu inhibíciou

bunkového delenia. Celkový obsah hliníka v pôde sa pohybuje v rozsahu 1 – 25% v závislosti na materskej hornine a druhu pôdy (Barabasz et al., 2002).



Obr. 3. pH-Eh diagram stability hliníku (Zipperian, 2003).

Hliník tvorí len niekoľko kryštalických zlúčenín (kap. oxyhydroxidy), ale tiež vysoko reaktívne, nekryštalické minerálne koloidy. Tie sú schopné sorbovať esenciálne rastlinné živiny, napr. fosfáty, ale aj silné anorganické polutanty ako napr. arzeničnany (Huang et al., 2002). Predpokladá sa, že hliník je v pôdnom roztoku v rovnováhe s gibbsitom (reakcia 8) ale aj s organickou hmotou (Larssen et al., 1999).



Monoméne iónové formy Al sú uvoľňované do pôdnych roztokov predovšetkým ako polymerizované alebo komplexné zlúčeniny vytvárané prítomnými anorganickými a organickými ligandami. Za najviac toxické pre živé organizmy sú považované anorganické monoméne aqua- a hydroxidové a niektoré polymérne komplexy Al. Humínové látky redukujú množstvo monoméneho Al. Toxické anorganické formy Al majú kladný náboj, kým komplexy Al s organickými látkami majú prevažne náboj záporný alebo neutrálny (Matúš & Kubová, 2002).

Hliník v rastlinách blokuje predovšetkým príjem horčíka, ktorý je neoddeliteľnou súčasťou chlorofylu. Vysoké koncentrácie hliníka, respektíve nízky pomer molárnej sumy bazických kationov hliníka (Ca+Mg+K)/Al v pôdnom roztoku pôsobia fyziologické problémy koreňovému systému stromov (Hruška & Cienciala, 2001).

Dôležitú úlohu v kolobehu hliníka hrá fluór. Do pôdy sa dostáva predovšetkým z horninového podložia, pretože jeho atmosférické depozície boli značne obmedzené. Vo vodnom prostredí tvorí s hliníkom komplexy (napr.  $AlF_2^+$ ,  $AlF^{2+}$ ), ktoré vznikajú ľahšie ako komplexy hliníku s organickou hmotou ale sú rovnako pre rastliny netoxické (Mládkova et al., 2002).

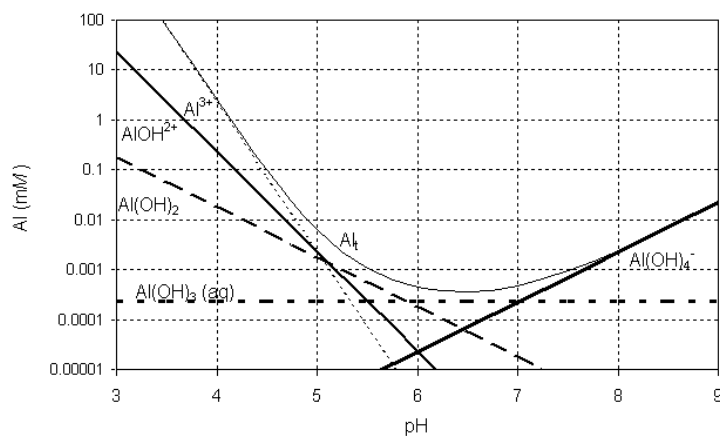
### 2.2.2.1. Al-oxyhydroxidy

Na rozdiel od železa a mangánu, hliník tvorí len niekoľko oxidov, hydroxidov a oxyhydroxidov: gibbsit, bayerit, nordstrandit a doyleit -  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , böehmit a diaspor -  $\text{AlOOH}$ , korund -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Huang et al., 2002). Bayerit, nordstrandit a doyleit sa líšia od gibbsitu iba v orientácii jednotlivých vrstiev oktaédrov (Hsu, 1977).

V pôdach sa nachádza predovšetkým gibbsit, príležitostne böehmit (Huang et al., 2002). Gibbsit sa vyskytuje prevažne v neskorších štádiách zvetrávania, kedy sa už nevytvárajú fylosilikáty v dôsledku rozpúšťania kremeňa. Jeho prítomnosť je bežná v pôdach tropických oblastí, v pôdach z vulkanického prachu, na vyvrelých horninách a saprolite (Schulze, 2002). Nekryštalické Al-hydroxidy sa takmer nevyskytujú v alkalických a vápenatých pôdach. Sú prítomné skôr v kyslých pôdach. Böehmit a diaspor vznikajú pravdepodobne dehydrolyzou Al-hydroxidov (Hsu, 1977).

Hliník tvorí rozpustné Al hydrolyzované zlúčeniny a vysoko reaktívne, zle rozpustné kryštalické koloidy, ktoré silno sorbujú stopové prvky, anorganické kontaminanty, prírodné aj syntetické organické molekuly. Hydrolyzované zložky vznikajú pri uvoľnení  $\text{Al}^{3+}$  z minerálov do slabokyslého pôdneho roztoku, kde sú koordinačne viazané so 6 molekulami vody. Oxyhydroxidy Al majú variabilný povrchový náboj závislý na pH, v pôdach väčšinou pozitívny (Huang et al., 2002).

Oxyhydroxidy hliníku hrajú hlavnú rolu pri fixácii fosforu, zadržaní aniónov a stabilizácii pôdnych agregátov. Proces uvoľňovania Al je významný v kyslých pôdach, pretože je silne pH závislý (Obr. 4.) (Driscoll & Schecher, 1990). Rozpúšťanie hliníka má tlmiaci efekt na kyseliny, spotrebáva sa pri tom ión  $\text{H}^+$ , ale rastie obsah Al v pôdnej vode (Larssen et al., 1999). Na Al-hydroxidy sa veľmi dobre sorbuje fosfor. Táto sorbcia je silne pH závislá (Huang et al., 2002; Navrátil et al., 2009).



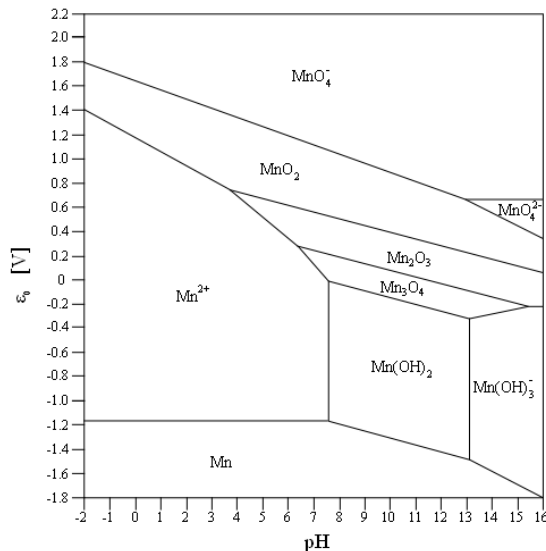
Obr. 4. Rozpustnosť Al-oxyhydroxidov vzhľadom na pH (Driscoll & Schecher, 1990).

### 2.2.3. Mangán (Mn) v pôde

Mangán je 12. najrozšírenejší prvok Zemskej kôry (Schulze, 2002). Elementárny mangán sa v prírode nevyskytuje. Mineralógia Mn je komplikovaná v dôsledku tvorby veľkého množstva oxidov a hydroxidov, v ktorých je častá substitúcia  $\text{Mn}^{2+}$  a  $\text{Mn}^{3+}$  za  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  (McKenzie, 1977). Mangán môže v štruktúre silikátov substituovať s iónmi Ca a Mg. V magnetite je zameniteľný s Fe (Adriano, 2001). Najčastejšie sa vyskytujúci minerál Mn je čierny pyroluzit (burel)  $\text{MnO}_2$ , ďalšie významné minerály obsahujúce mangán sú ružový rodochrozit  $\text{MnCO}_3$ , rodonit  $\text{MnSiO}_3$ , čierny manganit  $\text{MnOOH}$  a alabandit ( $\text{MnS}$ ) (Calvert, 2004).

Obsah mangánu v pôde je obvykle v rozmedzí 20 – 10 000 ppm. Najviac Mn je na povrchu pôdy, menej v B horizonte a jeho obsah znovu vzrastá v horizonte C. V povrchovej časti pôdy je jeho zvýšený obsah v dôsledku prijímania Mn koreňovým systémom a pri rozklade opadaného lístia (Adriano, 2001). Aj keď sa mangán v pôdach často vyskytuje v asociácii so železom, jeho množstvo je len 1/50 z množstva prítomného Fe (Schulze, 2002).

Mangán sa môže vyskytovať v zlúčeninách s oxidačným číslom  $\text{Mn}^{0, \text{II}, \text{III}, \text{IV}, \text{VI}, \text{VII}}$  (Calvert, 2004). V pôde sa vyskytuje hlavne v podobe oxidov v troch mocenstvách ako  $\text{Mn}^{2+}$  adsorbovaný na pôdne koloidy,  $\text{Mn}^{3+}$  v podobe reaktívneho  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  a  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  ako málo reaktívny  $\text{MnO}_2$  (Dixon & White, 2002). Pre vyššie oxidačné stupne sú priaznivejšie podmienky pri vyšších hodnotách pH (Dobříková, 2004). Stabilitu jednotlivých foriem mangánu vyjadruje pH-Eh diagram na Obr. 5.

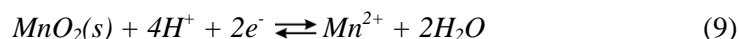


Obr. 5. pH-Eh diagram stability Mn

([http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Pourbaix\\_diagram\\_for\\_Manganese.svg](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Pourbaix_diagram_for_Manganese.svg)).

Rozpustnosť a mobilitu Mn (ako aj Fe) najviac ovplyvňuje pH pôd a oxidačne redukčné podmienky. Medzi pH 6 – 8 majú vplyv oba faktory, pri  $\text{pH} \leq 5$  má Eh iba malý efekt, kvôli prvoradému účinku kyslosti.

S rastúcim pH sa obsah vodorozpustného  $\text{Mn}^{2+}$  znižuje. V kyslých pôdach s nízkym redoxpotenciálom prevláda  $\text{Mn}^{2+}$ , ktorý môže byť viazaný na sorpčné komplexy alebo sa vyskytuje ako voľný ión v pôdnom roztoku (Beneš, 1994). Všeobecné vyjadrenie redukcie  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  na  $\text{Mn}^{2+}$  popisuje Adriano (2001) v reakcii 9.



Manganaté ( $\text{Mn}^{2+}$ ) zlúčeniny sú pomerne stabilé a ani v neutrálnych alebo kyslých podmienkach nepodliehajú ľahko oxidácii. V zásaditých podmienkach s vodou vzniká  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , ale rýchlo oxiduje na  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Katión  $\text{Mn}^{3+}$  sa následne rozkladá, časť sa redukuje na  $\text{Mn}^{2+}$  a rovnaké množstvo sa oxiduje na  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  (Calvert, 2004). Redukcia  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  na  $\text{Mn}^{2+}$  podľa Mortvedta (2000) prebieha najlepšie pri nízkych hodnotách pH a veľmi kyslé podmienky v pôdach tým pádom môžu viesť k toxicite Mn pre niektoré citlivé druhy rastlín (James & Bartlett, 2000). Najprístupnejšia forma mangánu pre rastliny je  $\text{Mn}^{2+}$  (Beneš, 1994), ale jeho nadbytok obmedzuje príjem Mg a Fe (Dobříková, 2004).

Pri zaplavení alebo inom redukčnom procese je rýchly nárast vodorozpustného a vymeniteľného Mn sprevádzaný významným poklesom celkového množstva redukovateľného mangánu. Redukcia Mn je ovplyvnená abiotickými (pH, Eh, organické redukčné činidlá a typ Mn oxidov) aj biotickými (mikroorganizmy) faktormi, zatiaľ čo jeho oxidáciu v kyslom a neutrálnom prostredí regulujú iba mikrobiálne procesy (baktérie, huby) (Adriano, 2001).

Kolobeh mangánu je úzko spojený s kolobehom železa, pričom oba prvky sú esenciálne pre rastliny aj živočíchy (Dixon & White, 2002). V prírode dochádza nielen k chemickej oxidácii mangánu, ale aj k biochemickej oxidácii mangánovými baktériami (Říhová- Ambrožová, 2006). V niektorých situáciách môže zaplavenie spôsobiť pokles absorpcie Mn rastlinami v dôsledku zvýšenej rozpustnosti Fe a ich vzájomnej kompetície (Adriano, 2001).

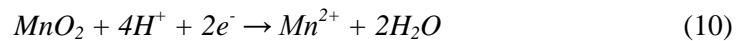
#### 2.2.3.1. Mn-oxyhydroxidy

Mangán je v pôdach prítomný väčšinou vo forme oxidov. Najčastejšie sa vyskytujúce minerály mangánu v pôdach sú birnessit –  $(\text{Na,Ca,Mn}^{2+})\text{Mn}_7\text{O}_{14} \cdot 2,8\text{H}_2\text{O}$ ; lithioforit –  $(\text{AlLi})\text{MnO}_2(\text{OH})_2$ ; todorokit –  $(\text{Na,Ca,K})_{0,3-0,5}(\text{Mn}^{4+}\text{Mn}^{3+})_6\text{O}_{12} \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$  a vernadit –  $\text{MnO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Ďalšími známymi Mn oxyhydroxidmi sú pyrolusit –  $\text{MnO}_2$ , manganit –  $\gamma\text{-MnOOH}$  a iné. Existuje závislosť medzi zrelosťou pôdy a výskytom príslušnej formy Mn oxidu, napr. birnessite sa vyskytuje v mladých pôdach, todorokit v pôdach vyzrelých (Dixon & White, 2002).



Oxidy mangánu sa častejšie vyskytujú v pôdach, ktoré vznikli z bazických primárnych hornín (bazalt, gabro) (Dixon & White, 2002). Ako uvádza Schulze (2002), oxidy a hydroxidy Mn sú v pôdach často prítomné ako hnedé alebo čierne nodule, ktoré môžu mať podľa McKenzieho (1977) priemer až 2 cm a obsahujú v rovnakej miere oxidy Mn aj Fe rovnako ako aj iné pôdne komponenty, alebo ako tenký povlak na povrchu pôdnych častíc. Bežne tvoria asociáciu s oxidmi železa (Schulze, 2002).

Redukovaný  $Mn^{2+}$  je ľahko rozpustný a v pôdach mobilný (McKenzie, 1977). Zrážanie alebo rozpúšťanie oxidov mangánu ovplyvňujú hlavne pH a Eh. Všeobecné vyjadrenie redukcie  $Mn^{IV}$  na  $Mn^{2+}$  vyjadruje reakcia (10). Oxyhydroxidy Mn sú často lepšími indikátormi redoxných zmien ako Fe-oxyhydroxidy, pretože redukcia Mn prebieha pri vyššom redox potenciále než redukcia Fe (Dixon & White, 2002).



Oxidy mangánu sa môžu vytvárať pri spoluzrážaní s oxidmi železa. Hydroxidy Mn a Fe vykazujú amfotérny charakter, teda reagujú rovnako dobre s kationmi aj aniónmi (Adriano, 2001). Často sa vyskytuje substitúcia  $Mn^{2+}$  a  $Mn^{3+}$  za  $Mn^{IV}$ . Ión mangánu môže byť oxidovaný alebo redukovaný bez zmeny polohy v kryštálovej mriežke. Keď je zmenená valencia dostatočného množstva iónov, štruktúra sa stáva mechanicky nestabilná a znovu sa usporiada do novej fázy. Niektoré ióny  $O^{2-}$  sa zamieňajú za  $OH^-$  v kontinuálnej sérii zlúčenín od MnO po  $MnO_2$  (McKenzie, 1977). Kryštály oxidov Mn sú väčšinou malé a majú veľký reaktívny povrch (Dixon & White, 2002). V pôdach majú Mn oxyhydroxidy negatívny náboj vo všetkých podmienkach okrem veľmi kyslých (McKenzie, 1977).

Veľký rozsah oxidačných a redukčných reakcií oxidov Mn kontroluje biodostupnosť niektorých stopových prvkov, a ako uvádza McKenzie (1977), majú oxidy a hydroxidy Mn v pôde taktiež vysokú sorpčnú kapacitu pre ťažké kovy. Niektoré z nich (napr. Ba, Pb) môžu byť pre organizmy toxické, iné sú dôležitými živinami (napr. Co). Silná oxidačná schopnosť oxidov Mn podporuje tvorbu humusu, čím následne dochádza k znižovaniu rozpustnosti As, ale zároveň sa zvyšuje rozpustnosť Cr a jeho toxicita (Dixon & White, 2002).

### 2.3. Fosfor (P) v pôde

Fosfor patrí medzi základné biogénne prvky (C, H, O, N, S) a je esenciálny pre väčšinu organizmov (Kalčík, 2001). V prírode sú jeho hlavnou zásobárňou fosfátové bazické horniny, ložiská guana (trus morských vtákov a netopierov) a fosforečnanové hnojivá (Ambrožová, 2004). V rastlinách je P nutný pre prenos dedičných vlastností (nukleoproteiny, nukleové kyseliny), delenie buniek, energetické procesy (ATP, ADP), metabolizmus cukrov a bielkovín, fotosyntézu a dýchanie. U stavovcov je neoddeliteľnou zložkou kostí. V lesných ekosystémoch je uvoľňovanie fosforu závislé na rýchlosti dekompozície a mineralizácii organických zlúčenín fosforu z opadu a na aktivite mykorhíznych húb. Najvýznamnejším zásobníkom P v lesných pôdach je vrstva opadu a humusový horizont (Kalčík, 2001). Ako uvádza Walbridge et al., (1991) kolobeh fosforu v lesnom ekosystéme ovplyvňujú biologické aj geochemické cykly. Biologické procesy zahŕňajú výzdvih P rastlinami a mikroorganizmami, dekompozíciu organických zvyškov a uvoľňovanie mineralizovaného fosforu. Ku geochemickým procesom patrí zvetrávanie primárnych minerálov, adsorpcia a desorpcia organického a anorganického fosforu na povrchu pôdy.

Do pôdy sa fosfor primárne dostáva z horninového podložia, čo výrazne obmedzuje jeho koncentráciu (Paul, 2007). Fosfor sa v prírode vyskytuje vždy vo svojom najvyššom oxidačnom stupni (V), najčastejšie ako anión kyseliny trihydrogénfosforečnej  $\text{PO}_4^{3-}$ . Celkový obsah fosforu v pôdach závisí na pH, zložení pôdy a obsahu organických látok, pričom kolíše medzi 200 – 2000 ppm (0,07 – 0,29%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) (Šoltysová, 2007). Väčšia časť minerálnych zlúčenín fosforu v pôde je vo formách vo vode nerozpustných, a preto fosfor z nich je pre rastliny málo prístupný. Rozpustného fosforu je asi len 1% z celkového P v pôde, v koncentrácii 0,1 – 1 ppm (Kalčík, 2001). Fosfor je pre svoju malú rozpustnosť v pôde hlavným nutrientom limitujúcim rast rastlín. Rozpustnosť P je ovplyvnená iónovou väzbou, hodnotou pH a množstvom adsorbovaného P na povrchu ílových minerálov. Rozpustený fosfor sa rýchlo vyzráža vo forme Fe a Al fosfátov v kyslých pôdach a ako Ca-fosfáty v pôdach alkalických, alebo je adsorbovaný na Al a Fe oxidoch, prípadne na povrchu ílových minerálov (Paul, 2007). Rýchla sorbcia P zabraňuje jeho migrácii do hlbších častí pôd (Schulte & Kelling, 1996).

Pokiaľ má P slúžiť k výžive rastlín, musí byť obsiahnutý v pôdnom roztoku. Rastliny prijímajú fosfor vo forme ortofosforečnanov  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (v kyslom prostredí) alebo  $\text{HPO}_4^{2-}$  (v alkalickom prostredí) (Schulte & Kelling, 1996). V alkalických a neutrálnych pôdach (niekedy až slabo kyslých) sú najčastejšou formou fosforečnanov: hydrogenfosforečnan vápenatý  $\text{CaHPO}_4$ , oktokalciumpfosfát  $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , hydroxylapatit  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ , fluorapatit  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ , karbonátapatit  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CO}_3)$ , prípadne aj grandalit  $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5$ , ktoré sú väčšinou produktmi premien fosforečných hnojív. Ich rozpustnosť klesá od hydrogénfosforečnanu

vápenatého > oktokalciumfosfát > hydroxylapatit > karbonátapatit > fluórapatit (Richter, 2003). Fosfor sa v pôde vyskytuje v dvoch formách: anorganický a organický.

Anorganický fosfor predstavujú zlúčeniny, v ktorých je ortofosforečnanový anión ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) viazaný hlavne na železo a hliník v pôdach kyslých a na vápnik v pôdach zásaditých. Kyslé pôdy viažu viac fosforu ako pôdy neutrálne (Schulte & Kelling, 1996). Najvýznamnejším zdrojom anorganického fosforu sú málo rozpustné minerály ako apatit -  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})_2$ , fosforit -  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$  alebo vivianit -  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Kalčík, 2001). Podľa Richtera (2003) sa v menšej miere vyskytujú v pôdach tiež minerály fosforečnanu železa a prímеси Mn - tripity alebo vodnaté fosforečnany hliníku – wawelity.

Organický fosfor predstavuje 30 – 50% z celkového obsahu P v pôde. Jeho množstvo sa v rôznych pôdach mení od 5% do 95% celkového množstva fosforu v pôde (Paul, 2007). Nachádza sa v humuse a inom organickom materiáli. Dekompozícia (mineralizácia) organického materiálu premieňa organickú formu fosforu na dostupnejšie anorganické formy (Schulte & Kelling, 1996).

Z organických fosfátov, ktoré boli v pôde identifikované, sa najčastejšie nachádza fytin (inositol-hexafosfát) tvoriaci 40% z celkového organického P, fosfolipidy, nukleové kyseliny a inositolfosfáty (Paul, 2007). Fytin a jeho soli fytáty tvoria najväčšiu časť organicky viazaného fosforu, pričom v kyslých pôdach prevládajú fytáty železa a hliníku, v pôdach zásaditých fytát vápniku. Fytin je chemicky veľmi málo reaktívny a pôdou takmer nemigruje. Predpokladá sa, že je hlavným zdrojom využiteľného P pre rastliny. V pôdach s trávnyim porastom organicky viazaný fosfor prevláda a dosahuje niekedy až 80% zo všetkých zásob fosforu v pôde (Richter, 2003).

Mnoho minerálnych pôd dokáže adsorbovať veľké množstvo fosforu, čo vysvetľuje nižšie straty vo vodnom odtoku a tým pádom nízku dostupnosť fosforu v mnohých pôdach. V takýchto systémoch biologický cyklus fosforu bez ohľadu na pôdnu mineralógiu (cez vegetáciu a vrchnú vrstvu lesnej pôdy) pomáha udržiavať biodostupnosť fosforu (Yanai, 1997). Väzba medzi fosfátom a organickou zložkou je bohatá na energiu, zároveň je však málo stabilná a fosfátový ión sa z organických zlúčenín fosforu ľahko uvoľňuje a stáva sa pre rastliny dobre využiteľný. Fosforylácia a defosforylácia organických látok sú najdôležitejším článkom premeny energie v procese látkového metabolizmu v pôde (Richter, 2003). Fosfor ale neslúži ako primárny zdroj energie pre mikrobiálnu oxidáciu, avšak pôdne mikroorganizmy sú do jeho kolobehu v pôde priamo zapojené. Podieľajú sa na rozpúšťaní anorganického a mineralizácii organického fosforu. Sú taktiež dôležité pri imobilizácii dostupného fosforu v pôde (Paul, 2007). Zvýšené množstvo P znižuje energetické straty a zlepšuje humifikáciu. Tým fosfor zlepšuje bilanciáciu pôdnej organickej hmoty a naopak pôdny humus zlepšuje fyziologickú využiteľnosť fosforu

z pôdy hlavne tým, že ju chráni pred reakciami s Ca a ťažkými kovmi. Tento mechanizmus sa vysvetľuje tvorbou chelátových väzieb medzi zložkami pôdneho humusu a minerálnymi sorbentami fosfátových iónov. Preto prijateľnosť P rastlinami za prítomnosti humusových látok v pôdnom prostredí stúpa (Richter, 2003).

V lese je väčšina fosforu nahromadená na povrchu pôdy a v jej blízkosti. V klimaxovom ekosystéme je kolobeh fosforu takmer uzavretý, teda príjem fosforu z opadu je prakticky totožný s množstvom P prijatého rastlinami a organizmami (Kalčík, 2001). Lesné disturbancie, ako napríklad výrub časti lesa pri ťažbe dreva, narušujú biologický cyklus fosforu nižším obsahom fosforu v minerálnej pôde a následným poklesom v jeho biodostupnosti (Yanai, 1997). Wood et al., (1984) zistili, že v povrchovej minerálnej vrstve lesnej pôdy kontrolujú kolobeh fosforu biologické procesy ako dekompozícia organického materiálu a príjem rozpustného P rastlinami, zatiaľ čo vo väčších hĺbkach (>20 cm) väzbu s fosforom kontroluje sorpcia Al a Fe oxyhydroxidmi.

Činnosť mikroorganizmov má pre lesné pôdy mimoriadny význam, pretože rozpúšťajú, imobilizujú a mineralizujú pôdny fosfor. Väčšina mikroorganizmov využíva pri získavaní fosforu z pôdy enzým fosfatázu, ktorý štiepi organické zlúčeniny fosforu (Kalčík, 2001).

Podľa Šoltysovej (2007) je väzba fosforu v pôde podmienená tromi sorpčnými schopnosťami pôdy:

1. Chemickou sorpciou - vzniká v kyslom a zásaditom prostredí; ide o premenu vodorozpustného fosforu na nerozpustný fosfát
2. Fyzikálne chemickou, teda výmennou adsorpciou - výmenná absorpcia, pri ktorej sa fosfátové anióny môžu vymieňať zo sorpčného komplexu do pôdneho roztoku za iné anióny
3. Biologickou sorpciou – činnosťou pôdnych mikroorganizmov sa fosfor viaže do mikrobiálnej biomasy a tým sa dočasne imobilizuje. Kalčík (2001) popisuje 4 základné mechanizmy pôsobenia mikroorganizmov pri premene zlúčenín fosforu:
  - a) Mineralizácia organických zlúčenín fosforu
  - b) Imobilizácia fosforu
  - c) Rozpúšťanie minerálnych fosfátov
  - d) Oxidácia a redukcia minerálneho fosforu

## 2.4. Uskutočnené štúdie a dopady redukčných procesov

Základné usporiadanie redukčných experimentov vychádzalo z práce Rochette et al. (1998), ktorí skúmali stabilitu minerálov arzénu v pôdach za redukčných podmienok. Do sklenených fliaš s pôdou z A horizontu a arzeničnanmi pridali KCl, ktorý zaistí stálu iónovú silu roztoku. Obsah fliaš nechali prebublať inertným plynom a vzduchotesne uzavreli. Fľaše pretrepávali ručne, vzorky odoberali v rukavicovom boxe „glove box“. Výsledky pokusu ukázali pokles Eh, pH sa za prvý týždeň výrazne zvýšilo a do konca experimentu už len mierne. Výsledky redukcie As boli v súlade s predošlými štúdiami. Zmena koncentrácií Fe a Mn bola závislá na Eh a na type príslušného arzeničnanu (Ca, Na, Mn, Al, Fe). Arzeničnany Al, Fe a Mn boli menej rozpustné ako arzeničnany Ca a Na. Celková koncentrácia železa vzrastala počas celej doby experimentu rovnomerne, koncentrácia mangánu sa zvyšovala rovnomerne až kým Eh nekleslo na hodnotu, kedy sa koncentrácia menila minimálne.

Vplyv redukčných procesov skúmali Reynolds et al., (1999) v práci zameranej na zistenie adsorpcie arzénu na dvoch pôdach A horizontu s pridaním fosfátov. Sledovali zmeny pH, Eh a koncentrácií prvkov (Fe, Mn, P, S, As, Ca) v čase pri anaeróbných podmienkach aj po následnej aerácii. Usporiadanie experimentu a odber vzoriek bolo upravené podľa Rochette et al., (1998). Do roztoku s pôdou bola pridaná D-glukóza ako nutrient pre mikroorganizmy. Koncentrácie As, Fe Mn, S a P boli merané na ICP-EOS. Fosfáty zvyšujú mobilitu As v dobre prevzdušnených pôdach. V aeróbných podmienkach je sorpcia As malá, prídanie fosfátov v obidvoch pôdach mierne potlačilo sorpciu As v jednej z nich. Redukčné podmienky v pôdach menia formu aj rozpustnosť prítomného As a P. Už po 6 hodinách aerácii prebiehala sorpcia As za súčasného vyzrážania sa Fe. To naznačuje sorpciu As na vznikajúce Fe-oxyhydroxidy. Vyzrážanie sa arzénu za súčasnej sorpcie mangánu sa vyskytuje až po jednom dni aerácie.

Arrieta & Grez (1971) študovali pôsobenie pôdných mikroorganizmov na Fe minerály. Zistili, že všetky skúmané kmene mikroorganizmov (88) a húb (10) izolovaných z pôd rozpúšťajú Fe z minerálov za súčasného znižovania pH. Pôsobenie mikroorganizmov závisí nielen na množstve prítomného Fe v mineráloch, ale aj na ich chemickej a kryštalografickej charakteristike. To je dôležité pri pedogenézii, pretože ak kryštalická štruktúra stratí alebo vymení svoju časť, vnútorné sily budú v nerovnováhe a následne môže dôjsť k rozkladu. Prítomnosť mikroorganizmov výrazne zvyšuje množstvo rozpusteného Fe.

Chacon et al., (2006) sledovali, ako redukcia Fe ovplyvňuje rozpustnosť pôdneho fosforu v sezónne zaplavovaných lesných pôdach podzemnou vodou priľahlej rieky. Vo vysušených vzorkách pôd z oblastí s rôznou dĺžkou zaplavenia počas roka (8 a 2 mesiace) zistili vzťah medzi redukciou Fe, koncentráciou P a organickým C, po zaplavení. Rozpúšťanie Fe nevedlo

k zvýšeniu koncentrácie rozpustného P. Pôda z oblasti, ktorá je menej často zaplavovaná, vykazovala dokonca pokles koncentrácie fosforu.

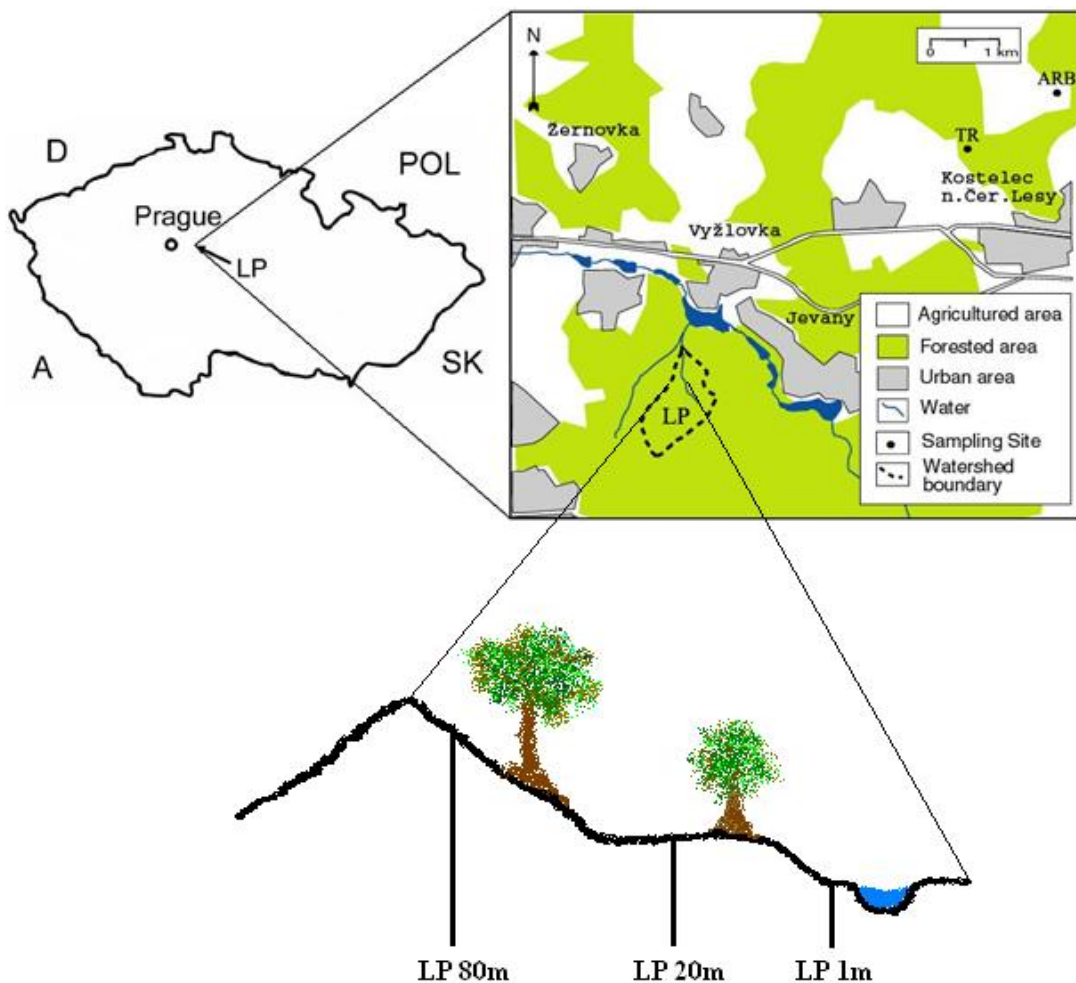
Singh (2001) sledoval vplyv redox potenciálu a ďalších edafických faktorov na uvoľňovanie metánu z pôd v prirodzenom aj laboratórnom prostredí ako jedného z hlavných skleníkových plynov. Množstvo uvoľneného metánu sledovali vzhľadom na rôzne edafické faktory. Zistili negatívnu koreláciu medzi teplotou, pH, vlhkosťou a dobou zaplavenia vzhľadom na hodnotu Eh, ktorá určuje začiatok produkcie metánu. Nezistil však žiaden vplyv pridaného uhlíku a vodného režimu (pomer L/S) na zmenu Eh, pravdepodobne v dôsledku krátkej doby trvania experimentu alebo použitia hnoja ako zdroj organického C, ktorý nie je pre mikroorganizmy priamo dostupný.

Práve vplyv pridaného uhlíku na redukciu železa a dostupnosť fosforu vo vlhkej pôde tropických pralesov skúmali Liptzin & Silver (2009). V laboratórnych podmienkach zisťovali účinok prídania uhlíku v rôznom množstve na redukčné procesy a s nimi spojený kolobeh C a P. Prídanie vyššieho množstva C spôsobilo väčšiu redukciu Fe. Redukcia prebiehala aj bez striktno anaeróbných podmienok. Množstvo P v mikrobiálnej biomase vzrastalo v závislosti na príjme P mikroorganizmami, ktorý sa uvoľňoval z Fe minerálov.

### 3. METODIKA

#### 3.1. Popis lokality – Lesný potok

Vzorky pôd boli odobraté z výskumného malého povodia Lesný potok (LP), ktoré je súčasťou monitoringovej siete GEOMON spravovanej ČGU. Povodie Lesný potok leží v stredných Čechách, približne 30 km juhovýchodne od Prahy (Obr. 6.), asi 5 km od mestečka Kostelec nad Černými lesy, okres Kolín, Praha východ (N 49° 58' 35", E 14° 46' 40"). Územie leží v národnej prírodnej rezervácii Voděradské bučiny. V bezprostrednej blízkosti povodia nie sú žiadne významné zdroje kontaminácie prostredia a povodie je bez trvalého osídlenia.



Obr. 6. Mapa povodia Lesný potok a lokalita odobratých vzoriek (Zdroj: [www2.gli.cas.cz/lesnipotok/](http://www2.gli.cas.cz/lesnipotok/)).

Plocha povodia LP je 0,765 km<sup>2</sup> a je z 99% zalesnená. Ihličnany tvoria 46% plochy, prevláda smrek obyčajný (*Picea abies*), 53% zaberajú listnaté stromy, predovšetkým buk lesný (*Fagus sylvatica*) a ďalšou najrozšírenejšou drevinou je smrekovec opadavý (*Larix decidua*). Južná hranica územia je zároveň najvyšším miestom s nadmorskou výškou 500 m.n.m. Najnižšie miesto povodia má 406 m.n.m. Priemerná ročná teplota je približne 9°C. Priemerný ročný úhrn

zrážok za obdobie rokov 1994 – 2003 bol 696 mm s priemerným odtokom 120 mm (Navrátil et al., 2007).

Podložie povodia LP tvoria dva typy granitu, ktoré patria k Stredočeskému plutónu. V podloží severnej časti povodia je jevanský typ granitu, ktorý je jemnozrnný, svetlej farby s tmavými bodkami biotitu. Říčanský typ sa vyskytuje v južnej časti povodia, je to hrubo až stredne zrnitý biotitický granit (Martínek et al., 1999). Mineralogické zloženie oboch typov je takmer rovnaké: 27% kremeň, 29% ortoklas, 35% plagioklas a 6% biotit. Zvetrané granity obsahujú zvyčajne kaolinit, illit a chlorit. Na povodí boli zistené dva základné pôdne typy a to glejová a dystrická kambizem (Navrátil et al., 2007).

### **3.2. Odber vzoriek pôd**

Vzorky lesnej pôdy boli odobraté 2.3.2009 na troch miestach v povodí Lesného potoka (Obr. 4). Vzorky boli odobraté z kopaných sond, konkrétne išlo o horných 10 cm horizontu B, vo vzdialenosti 1 m (LP 1m), 20 m (LP 20m) a 80 m (LP 80m) od koryta potoka. Vzorky pôd boli zbavené koreňov a kameňov, preosiate na site s veľkosťou ok 2 mm a vysušené na vzduchu pri laboratórnej teplote. Časť vzorky použitá na redukčné pokusy nebola ďalej homogenizovaná. Naopak vzorky pôd na sekvenčnú extrakciu boli podľa metodiky Arunachalama et al., (1995) homogenizované v achátovom mlyne.

Najvyššie koncentrácie P sa obvykle v lesných pôdach vyskytujú v organických horizontoch, ale v tejto časti pôd sú hlavnými riadiacimi mechanizmami biotické procesy. Zmyslom tejto práce ale bolo objasnenie úlohy anorganických pôdnych komponentov pri redukčných procesoch, najmä úloha oxyhydroxidov. Navyše organický materiál prítomný v najvrchnejších pôdnych horizontoch môže inhibovať zrážanie Al a Fe oxyhydroxidov (Hsu, 1977), preto bola pre odber pôd zvolená najvrchnejšia oblasť minerálneho horizontu B. Ďalšou skutočnosťou, ktorá stojí za povšimnutie sú rozdiely medzi jednotlivými vzorkami (LP 1m, LP 20m a LP 80m), ktoré vyplývajú z ich polohy voči potoku. Pôda z oblasti LP 1m bola vzorkovaná na úrovni koryta potoka, a je teda v súčasnosti bežne zaplavovaná, LP 20m sa nachádza na svahu kopca a je zaplavovaná len sezónne a LP 80m bola odobratá takmer na rozvodnici povodia a pravdepodobne nikdy nebola v nedávnej minulosti vystavená redukčným podmienkam. Pôdy odobraté rovnakou metodikou tzn. z vrchnej časti B horizontu v povodí Lesného potoka obsahujú obvykle 1 – 2% organického uhlíka (10 – 20 mg.g<sup>-1</sup> pôdy) (SanClements, 2009).

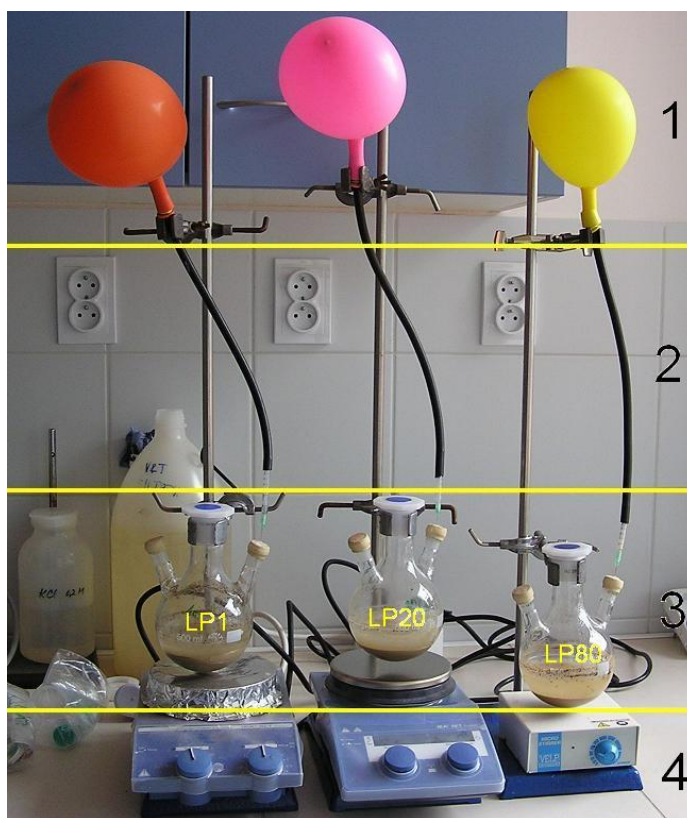


### 3.3. Redukčné experimenty

#### *Trojhrdlé banky*

Z každej vzorky (LP 1m, LP 20m a LP 80m) pôd bolo navážených 40 g a v sklenenej banke zmiešaných s roztokom, ktorý obsahoval 200 ml destilovanej vody, 2 ml 0,2M KCl a 0,3 g D-glukózy ako ľahko prístupný zdroj uhlíku pre pôdne mikroorganizmy. Anaeróbna disimilácia glukózy je mechanizmom uvoľňujúcim energiu z oxidačne-redukčných reakcií bez prítomnosti kyslíka. Je vývojovo najstarším a u anaeróbných baktérií najrozšírenejším procesom (Ambrožová, 2004).

Každá banka bola vzduchotesne uzavretá gumenými zátkami, ktoré po prepichnutí injekčnou ihlou umožňujú prívod alebo odvod plynov a odber vzoriek. Po uzatvorení baniek sa celý objem prebublal argónom, aby sa odstránil všetok vzduch nad suspenziou pôdy v roztoku a pre prípadný únik argónu z trojhrdlej banky bol zaistený kontinuálny prívod argónu v balónikoch (Obr. 7.). Argón je inertný plyn, ktorý je ťažší ako vzduch, a preto na hladine v banke vytvorí vrstvu, takže oxidácii bráni aj v prípade vniknutia malého množstva vzduchu do prostredia experimentu.



Obr. 7. Usporiadanie redukčného experimentu (trojhrdlé banky).

- 1) Balóniky s argónom zaisťujúcej anaeróbne prostredie
- 2) Prívod Ar do baniek (na dolnom konci je ihla prepichujúca gumenú zátku)
- 3) Vzduchotesne uzatvorené banky so vzorkou pôdy a roztokom
- 4) Elektromagnetické miešadlá

Vzorky boli vo zvolených intervaloch (24 hodín, 4 dni, 6 dni, 8 dni, 12 dni, 14 dni, 21 dni, 28 dni a 42 dni) odoberané pomocou dlhej ihly a striekačky cez gumové zátky. Na odber z každej banky boli použité samostatné ihly a striekačky, aby nedošlo ku kontaminácii medzi jednotlivými vzorkami. Po odobratí bol otvor po ihle pre istotu zaliaty voskom. Vzorky v bankách boli priebežne miešané pomocou elektromagnetických miešadiel, aby sa zabezpečila rovnomerná interakcia medzi pevnou a kvapalnou zložkou experimentu.

### *Sklenené fľaše*

Po skúsenostiach s využitím trojhrdlých baniek boli ako ďalšia možnosť zvolené uzatvárateľné sklenené fľaše vybavené viečkom so silikónovým septom. Vzhľadom na ľahšiu manipuláciu boli v prípade týchto experimentov monitorované podmienky, o ktorých sme sa domnievali, že môžu ovplyvniť priebeh redukčných procesov. Po skúsenostiach z predchádzajúceho experimentu bol taktiež zmenený objem roztoku tak, aby nedochádzalo k významnému zníženiu objemu roztoku v experimente v dôsledku odoberania vzoriek.

V tomto pokuse boli z každej vzorky (LP 1m, LP 20m a LP 80m) navážené trikrát 40 g pôdy a zaplavené 300 ml roztoku (0,3 g D-glukózy, 2 ml KCl) v sklenených 350 ml fľašiach. Fľaše boli vzduchotesne uzavreté kovovým viečkom so silikónovým septom. Roztokom bol prebublávaný plynný argón pre zaistenie dokonalých anaeróbných podmienok.

Trojice vzoriek z každej lokality (LP 1m, LP 20m a LP 80m) potom boli rozdelené do skupín podľa podmienok experimentu (Obr. 8.):

1. Skupina ponechaná pri laboratórnej teplote v priehľadných fľašiach
2. skupina ponechaná pri laboratórnej teplote vo fľašiach obalených alobalom pre zamedzenie prístupu svetla
3. skupina umiestnená do prostredia s teplotou 6°C opäť obalených alobalom pre zamedzenie prístupu svetla



Obr. 8. Experiment na určenie vplyvu svetla (sklenené fľaše).

### 3.4. Stanovenie analytov

#### *Sekvenčná extrakcia*

Sekvenčné extrakčné analýzy sú extrakčné techniky, založené na postupnom pôsobení extrakčných činidiel. Používajú sa bežne pre zistenie prítomných frakcií jednotlivých prvkov a charakterizovanie miery, do akej sú potenciálne nestabilné alebo biologicky dostupné. Sekvenčná extrakcia sa robila podľa štúdie Arunachalama et al. (1995), ktorí na základe porovnania klasických extrakčných postupov a vlastných experimentov upravili a optimalizovali celý proces aj vzhľadom na druh vzoriek a analýzu pomocou ICP-MS a ICP-EOS: skrátenie doby extrakcie pri zachovaní rovnakých výsledkov a použitie najvhodnejších činidiel v piatich krokoch (Tab. 3.).

Tab. 3. Prehľad extrakčných činidiel a izolovaných frakcií podľa metodiky Arunachalama et al. (1995).

Krok	Extrakčné činidlo	Izolovaná frakcia
1.	1M octan amónny	Iónovo výmenný podiel
2.	0,1M kys. octová	Podiel viazaný na uhličitaný(karbonáty)
3.	NH <sub>2</sub> OH.HCl v 25% kys. octovej	Redukovateľný podiel / podiel viazaný na Fe a Mn oxidy
4.	30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 1M octan amónny	Podiel viazaný na organické látky a sulfidy
5.	konc. HNO <sub>3</sub>	Zvyškový podiel alebo viazaný na kryštalické minerály

Vzorky pôd sa homogenizovali v achátovom mlyne po dobu 15 minút a sekvenčná extrakcia sa robila v troch opakovaniach pre každú vzorku pôdy, z ktorých sa vypočítala priemerná hodnota.

Krok 1: výmenná frakcia: 200 mg pôdy sa suspendovalo v 10 ml vody, pridalo sa 100 µl 1M octanu amónneho a v horizontálnej polohe bolo pretrepávané jednu hodinu pri izbovej teplote. Následne sa vzorky centrifugovali, tekutý obsah bol oddelený od pevného, prefiltrovaný cez papierový filter a okyslený 100 µl koncentrovanej HCl.

Krok 2: frakcia viazaná na karbonáty: k pevnému zvyšku z prvého kroku sa pridalo 10 ml 0,1M kyseliny octovej. Extrahuje, centrifuguje a filtruje sa ako v prvom kroku. Prefiltrovaný extrakt sa okyslí 100 µl koncentrovanej HCl.

Krok 3: redukovateľná frakcia: k pevnému zvyšku z kroku 2 sa pridalo 10 ml 25% kyseliny octovej a 70 mg NH<sub>2</sub>OH.HCl. Extrahuje, centrifuguje a filtruje sa ako v prvom kroku.

Krok 4: frakcia viazaný na organické látky a sulfidy: k zvyšku z kroku 3 sa pridali 3 ml 30% peroxidu vodíka, 10 µl koncentrovanej HNO<sub>3</sub> a za občasného miešania sa zahrievali pri 90°C.

Po 1,5 h sa pridali ďalšie 3 ml 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a pokračovalo sa v zahrievaní po dobu 1,5 h. Po ochladení skúmaviek na izbovú teplotu sa pridalo 5 ml 1M octanu amónneho. Po krátkom pretrepaní sa vzorky centrifugovali, filtrovali ako v prvom kroku a prefiltrovaný extrakt sa doplnil destilovanou vodou na 10 ml.

Krok 5: reziduálna frakcia: k pevnému zvyšku z kroku 4 sa pridali 3 ml koncentrovanej HNO<sub>3</sub>, vzorky sa zahrievali pri 90°C 1,5 h. Následne sa pridali ďalšie 3 ml koncentrovanej HNO<sub>3</sub> a znova sa zahrievali pri 90°C 1,5 h. Po vychladnutí na izbovú teplotu sa pridali 3 ml destilovanej vody a vzorky sa prefiltrovali ako v prvom kroku. Filtrát sa doplnil destilovanou vodou na 10 ml.

#### *Koncentrácie makroelementov v roztokoch*

Vzorky suspenzie (5 ml) určené na analýzu makroelementov boli hneď po odobratí prefiltrované cez celulóзовý filter (veľkosť pórov <0,45 μm). Stabilizované boli 2 kvapkami zriedenej HNO<sub>3</sub> (1:3), ktorá zamedzuje sorpcii kationov na steny PE skúmavky uchovávané v chlade. Koncentrácie makroelementov (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Si) boli stanovované pomocou ICP-EOS Iris Intrepid II (ThermoFisher Scientific). Prístroj bol kalibrovaný zmiešaným štandardným roztokom pripraveným zo štandardných roztokov 1000 ppm jednotlivých prvkov (Analytika, Praha) v 3% HNO<sub>3</sub>. Koncentrácie fosforu boli vo väčšine vzoriek z redukčných experimentov pod detekčným limitom, preto bola ich koncentrácia stanovená citlivejšou metódou ICP-MS ELEMENT 2 (ThermoFisher Scientific).

#### *Stanovenie Fe<sup>2+</sup>*

Množstvo vodorozpustného redukovaného Fe<sup>2+</sup> sa detekuje spektrofotometricky (Malát, 1973). Redukované železo sa stanovilo ako komplex s 1,10-fenantrolinom (phen), pretože farebný (intenzívne červený) komplex [Fe(phen)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> vzniká iba s iónmi Fe<sup>2+</sup>. V kyslom prostredí 1,10-fenantrolin s väčšinou iónov ďalších kovov netvorí farebné komplexy, preto je táto metóda dostatočne citlivá a špecifická. Meralo sa v 1 cm kvete pri konštantnej vlnovej dĺžke, ktorá zodpovedala maximu absorpcie stanovovanej látkou (v našom prípade 510 nm).

Zásobný roztok Fe<sup>2+</sup> (250 ppm) sa pripravuje vždy čerstvý z 0,1241 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (hexahydrát síranu amonno-železnatého, Mohrova soľ), 1 kvapky koncentrovanej HCl (približne 0,05 ml) a doplnil sa do 100 ml destilovanou vodou. Činidlom je roztok 1,10-fenantrolinu, ktorý sa pripravil z 0,28 g fenantrolinu monohydrátu, 1 ml 30% HCl a doplnil sa destilovanou vodou do 100 ml.

Kalibračné roztoky sa pripravujú do 25 ml baniek z 3 ml 0,05 M chelatonu (EDTA) a 2 ml roztoku 1,10-fenantrolinu. Blank sa doplnil vodou a pre koncentrácie 0,5; 1,0; 2,5; 5,0 a 10,0

ppm sa pridalo príslušné množstvo zásobného roztoku (50  $\mu$ l, 100  $\mu$ l, 250  $\mu$ l, 500  $\mu$ l, 1000  $\mu$ l) (Obr. 9.).



Obr. 9. Kalibračné roztoky pre spektrofotometrické stanovenie  $\text{Fe}^{2+}$ .

Na meranie koncentrácie  $\text{Fe}^{2+}$  vo vzorkách sa pripraví roztok chelatonu, fenantrolinu a vzorku pôdnej suspenzie v pomere 1,5 : 1 : 10 (teda 600  $\mu$ l : 300  $\mu$ l : 3000  $\mu$ l) a pomocný blank zo 600  $\mu$ l chelatonu, 300  $\mu$ l destilovanej vody a 3000  $\mu$ l vzorky.

#### *Stanovenie pH*

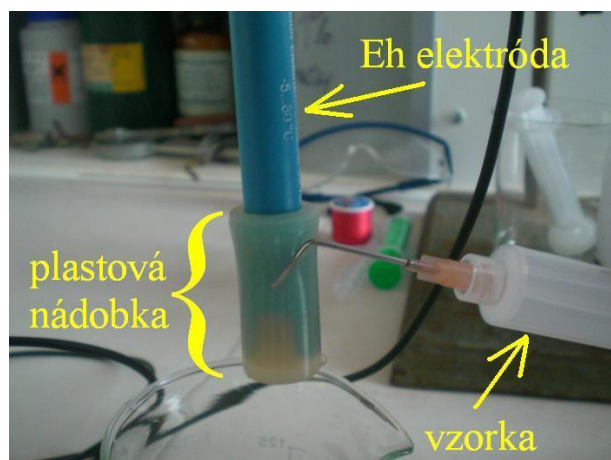
V pedológii hodnota pH charakterizuje roztok v póroch pôdy. Meria sa buď priamo in situ, alebo sa zisťuje tzv. aktívna reakcia vo výluhu destilovanej vody (Bloom, 2000), ktorá bola použitá aj v našom prípade. Hodnota pH pôd bola určená ako tzv. aktívna reakcia vo výluhu destilovanej vody sklenenou elektródou pH metru WTW330 nakalibrovanou v pufroch  $\text{pH}=4$  a  $\text{pH}=7$  nasledujúcim postupom. Do PE fľašiek sa navážilo 10 g na vzduchu vysušenej a preosiatej pôdy a pridalo sa 25 ml destilovanej vody, z ktorej bol prevarením odstránený oxid uhličitý. Fľašky sa uzatvorili a 1hodinu pretrepávali. Následne sa nechali 30 minút ustátiť. Zaznamenala sa ustálená hodnota pH po 5 minútach. Pre vylúčenie možnej chyby sa robili 3 opakovania pre každú vzorku pôdy.

Hodnota pH vo vzorkách z redukčných experimentov sa merala v skúmavkách s 3 ml odobratej suspenzie. Následne sa pH metrom WTW330 meralo pH. Po ustálení sa odčítala príslušná hodnota.

#### *Stanovenie Eh*

Aby boli odoberané vzorky suspenzie zo simulácie redukčných procesov čo najmenej vystavené pôsobeniu vzduchu (oxidácia  $\rightarrow$  nárast hodnôt Eh), odoberajú sa pomocou ihly a striekačky cez gumený uzáver trojhrdlých bánk alebo sklenených fliaš. Následne sa hodnoty Eh merajú v špeciálnej plastovej nádobke, ktorá tesne prilieha na elektródu (Obr. 10). Do nádobky sa

suspenszia vstrekovala priamo ihlou až do jej úplného zaplnenia, a teda vytlačenia vzduchu. Odčíta sa najnižšia nameraná hodnota.



Obr. 10. Meranie Eh bez prístupu vzduchu.

### *Sterilizácia*

Obmedzenie vplyvu mikroorganizmov na redukčné procesy v pôdach bolo urobené dvoma spôsobmi. Sušením pôdy v peci pri teplote 105 °C po dobu 90 minút a ožiarení pôdy  $\gamma$ -žiarením po dobu 70 minút ( $dD=0,95 \text{ Gy}\cdot\text{s}^{-1}$ ;  $D=2,4 \text{ Gy}$ ;  $E_{\gamma\text{max}}=11 \text{ MeV}$ ) v mikrotrónovom laboratóriu ústavu jadrovej fyziky akadémie vied ČR.

### *Stanovenie dehydrogenázovej aktivity (DHA)*

Princíp metódy je založený na teste toxicity materiálu voči pôdnym mikroorganizmom. Metóda nezaznamenáva abiotickú redukciu, ktorá v pôdach taktiež prebieha (von Mersi & Schinner, 1990). Podľa Švangra (2003) enzýmy skupiny dehydrogenázy sú enzýmami dýchacieho reťazca organizmov a sú prítomné v každej vrchnej vrstve zeminy. Oxidujú organické látky pomocou prenosu dvoch vodíkových atómov. Dehydrogenázová aktivita teda môže byť použitá ako indikátor biologických redoxných systémov a ako miera mikrobiálnej aktivity pôdy.

Pridaním vhodnej látky (TTC – trifenyltetrazolium chlorid) sa zvyšuje biodostupnosť endogénnych organických látok obsiahnutých v pôde pre mikroflóru. Zároveň dochádza k redukčnej hydrogenačnej reakcii chloridu na červený formazan, ktorý sa dá extrahovať do organického rozpúšťadla a spektrofotometricky stanoviť jeho množstvo. Von Mersi & Schinner (1990) vo svojej práci uvádzajú, že pri použití TTC látky ako dusičnany, dusitany,  $\text{Fe}^{3+}$  inhibujú aktivitu dehydrogenázy a naopak  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ , sulfáty, fosfáty a chloridy jej aktivitu stimulujú.

Postup podľa Švangra (2003) bol upravený. Kalibrácia spektrofotometra sa robila s kalibračným roztokom 0,2% TTC, ktorý sa pridával v koncentrácii 0  $\mu\text{l}$ , 25  $\mu\text{l}$ , 50  $\mu\text{l}$ , 75  $\mu\text{l}$  a 100  $\mu\text{l}$  k 3 ml

50% methanolu, 2 ml pufru (12,11g Tris(hydroxymetyl)aminometán v 600 ml dest. vody upravený na pH=7,8 pre kyslé pôdy a doplnené na 1000 ml destilovanou vodou ) a 1 ml roztoku KOH s 50% methanolom a kyselinou askorbovou. Absorbancia sa merala spektrofotometricky oproti vzduchu na vlnovej dĺžke 485 nm v 1 cm kyvete.

Na stanovenie množstva formazanu v pôdach sa použili výluhy z 39. dňa experimentov na zistenie účinkov svetla a teploty. Keďže k redukčným experimentom bola na začiatku pridávaná glukóza ako nutrient pre pôdne mikroorganizmy, jej spektrometrický signál bol od nameraných hodnôt odčítaný. V PE skúmavkách sa zmiešali 2 ml pôdneho výluhu s 2 ml 2% TTC a 2 ml pufru. Vzorok sa pretrepali a nechali 24 hod. inkubovať v tme pri izbovej teplote. Produkt hydrogenačnej redukčnej reakcie (formazan) sa následne extrahoval pridaním 10 ml methanolu. K 5 ml vzorky s extrahovaným formazanom sa pridal 1 ml roztoku KOH v 50% methanole (pre zaistenie rovnakých podmienok ako v kalibrácii). Absorbancia sa merala na vlnovej dĺžke  $\lambda = 485 \text{ nm}$  v 1 cm kyvete. Výsledky sa prepočítali na dehydrogenázovú aktivitu v  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  suchej pôdy.

## 4. VÝSLEDKY

### 4.1. Charakteristika pôd

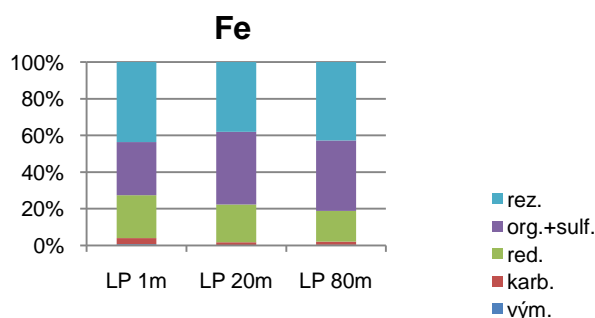
Všetky skúmané vzorky pôdy (LP 1m, LP 20m a LP 80m) vykazujú vo vodných výluhoch nízke pH (Tab. 4.) a podľa klasifikácie (Pansu & Gautheyrou, 2006) ich možno radiť medzi pôdy veľmi kyslé.

Pred samotnými redukčnými experimentmi bolo nutné zistiť, či sa použité vzorky pôd (LP 1m, LP 20m a LP 80m) vzájomne nelíšia v zastúpení foriem prvkov dôležitých pre redukčné procesy pomocou sekvenčnej extrakcie. Celkové koncentrácie extrahovaného Fe, Al, Mn a P v homogenizovaných pôdach zo sekvenčnej extrakcie sú v Tab. 4. Najnižšie koncentrácie Fe, Al, Mn a P boli vo vzorke LP 1m, ktorá je najbližšie pri potoku. Vzorka pôdy z lokality LP 20m obsahovala naopak najvyššie koncentrácie Fe, Al a Mn, konečná koncentrácia P bola najvyššia vo vzorke pôdy LP 80m. Hoci sekvenčná extrakcia bola robená za účelom zistenia distribúcie foriem Fe, ostatné analyty stanovené v jednotlivých krokoch extrakcie sú uvedené v Prílohe I.

Tab. 4. pH pôdných výluhov a celkové koncentrácie extrahovaného Fe, Al, Mn a P pri sekvenčnej extrakcii podľa metodiky Arunachalama et al., (1995).

	pH	Fe (ppm)	Al (ppm)	Mn (ppm)	P (ppm)
LP 1m	3,95	2527	3419	50,1	427
LP 20m	4,49	4744	4228	124	479
LP 80m	3,91	3875	4162	100	606

Na Obr. 11. sú rozdiely v obsahu Fe v pôdach LP 1m, LP 20m a LP 80m znázornené na základe frakcií, odpovedajúce jednotlivým krokom sekvenčnej extrakcie. Vo všetkých vzorkách tvorila najmenší podiel < 0.8% z celkového extrahovaného Fe výmenná frakcia. Podiel Fe viazaného na frakciu, ktorá má predstavovať karbonáty, dosahoval 1,5 – 3,3% z celkového extrahovaného Fe. Pri hodnotení tejto frakcie je ale nevyhnutné mať na zreteli, že prítomnosť karbonátov nebola v pôdach na povodí LP dokázaná.



Obr. 11. Percentuálne zastúpenie Fe v jednotlivých frakciách sekvenčnej extrakcie (podľa metodiky Arunachalama et al., 1995). Vým. = výmenná frakcia, karb. = frakcia viazaná na karbonáty, red. = redukovateľná frakcia, org.+sulf. = frakcia viazaná na organickú hmotu a vo forme sulfidov, rez. = reziduálna frakcia.



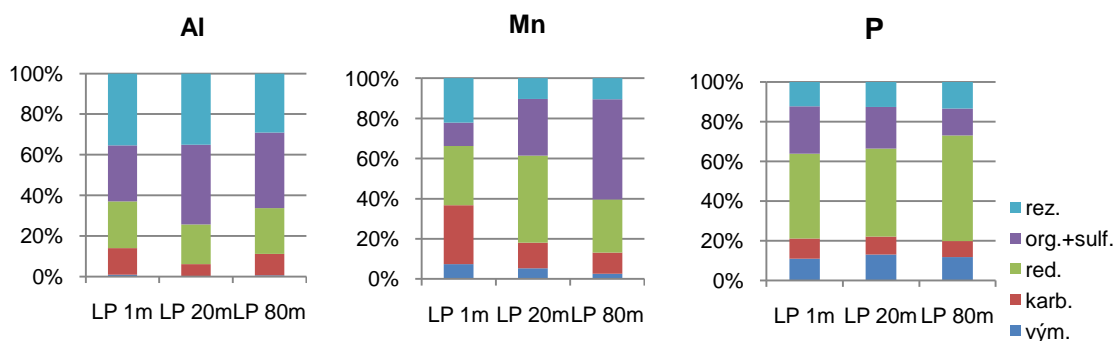
Najviac zastúpenými frakciami Fe vo vzorkách LP 1m, LP 20m a LP 80m boli redukovateľná, organicko-sulfidická a reziduálna frakcia. Redukovateľná frakcia, ktorá je z pohľadu tejto práce veľmi významná, tvorila 17 – 23% z celkového vyluhovateľného Fe. Organicko sulfidická frakcia Fe, ktorá tvorila 29 – 40% z celkového vyluhovateľného Fe, bude pravdepodobne reprezentovať hlavne organickú frakciu Fe, lebo prítomnosť sulfidov v pôdach na povodí LP nebola doposiaľ dokázaná. Najmenej dôležitou z pohľadu mobility je potom najviac zastúpená reziduálna frakcia Fe, ktorá tvorila v rozmedzí 38 do 43% z celkového vyluhovateľného Fe.

Percentuálne zastúpenia foriem Al, Mn a P vyplývajúce zo sekvenčnej extrakcie (Arunachalam et al., 1995) sú znázornené na Obr. 12. Hliník je vo všetkých vzorkách najviac zastúpený vo frakcii viazanej na organicko sulfidickú frakciu (28 – 39%) a v reziduálnej frakcii (29 – 35%). Hliník viazaný na redukovateľnú frakciu, teda pravdepodobne okludovaný Al na oxyhydroxidy Fe, predstavuje 20 – 23%, výmenná frakcia Al tvorí 0,3 – 0,8% a karbonátová 6 – 13% z celkového extrahovateľného Al. Relatívne vysoká rozpustnosť Al vo frakcii definovanej ako karbonátová asi vyplýva z použitia 0,1M kyseliny octovej, kedy dochádza v tomto kroku k extrakcii najrozpuštnějších foriem Al.

Výmenný mangán je v pôdach zastúpený 3 – 7%, teda v porovnaní s Al a Fe je výmenná frakcia Mn vyššia vzhľadom k celkovej koncentrácii extrahovateľného Mn. Vo vzorkách LP 1m je rovnaké zastúpenie redukovateľnej aj frakcie viazanej na karbonáty (30%). Percentuálne zastúpenie frakcie Mn viazanej na organickú hmotu a sulfidy stúpa so vzdialenosťou od potoka z 12% vo vzdialenosti 1 m až do 50% vo vzdialenosti 80 m. Naopak opačným smerom tzn. k potoku rastie percentuálne zastúpenie frakcie definovanej ako karbonátová a reziduálna. Redukovateľná frakcia predstavuje v LP 1m 30%, v LP 20m 43% a v LP 80m 26% z celkového extrahovateľného Mn.

Z výsledkov analýz P vyplýva, že najviac zastúpená frakcia P v pôdach z povodia LP je definovaná ako redukovateľná a tvorí v LP 1m 43%, v LP 20m 44% a v LP 80m 53% z celkového extrahovateľného P. Druhou najvýznamnejšou frakciou P extrahovanou pri použití metodiky bola frakcia definovaná ako organická, ktorej podiel tvorí od 14 do 24% z celkového extrahovateľného P. Menej významnými frakciami potom boli výmenná, reziduálna a karbonátová, ktoré tvorili v priemere 12, 13 a 9%.

Najviac fosforu vo všetkých vzorkách je viazaného na redukovateľnú frakciu, v LP 1m a LP 20m 43% a v LP 80m až 53%. Karbonátová frakcia predstavuje v priemere 20%, výmenná a reziduálna frakcia približne rovnako 12% a najmenší podiel 9% sa extrahoval v kroku 2, ktorý by mal uvoľňovať karbonátovú zložku.



Obr. 12. Percentuálne zastúpenie Al, Mn a P v jednotlivých frakciách sekvenčnej extrakcie (podľa metodiky Arunachalama et al., 1995). Vým. = výmenná frakcia, karb. = frakcia viazaná na karbonáty, red. = redukovateľná frakcia, org.+sulf. = frakcia viazaná na organickú hmotu a vo forme sulfidov, rez. = reziduálna frakcia.

## 4.2. Výsledky redukčných experimentov

Ako klasický chemický postup pre prácu v anaeróbných podmienkach sme zvolili pre prvé dva experimenty trojhrdlé sklenené banky. Vzhľadom k sedimentácii pôd v suspenzii obsahovali trojhrdlé banky magnetické miešadlá. Následné upravené experimenty zamerané na testovanie možného vplyvu svetla a zníženej teploty, boli robené v sklenených fľašiach (Obr. 8. hore). Zmena z trojhrdlých baniek na sklenené fľaše umožnila urobiť pokus s teplotnou manipuláciou. Usporiadanie pokusu s trojhrdlými bankami by vzhľadom k väčšiemu rozmerom nebolo možné umiestniť do chladiaceho zariadenia.

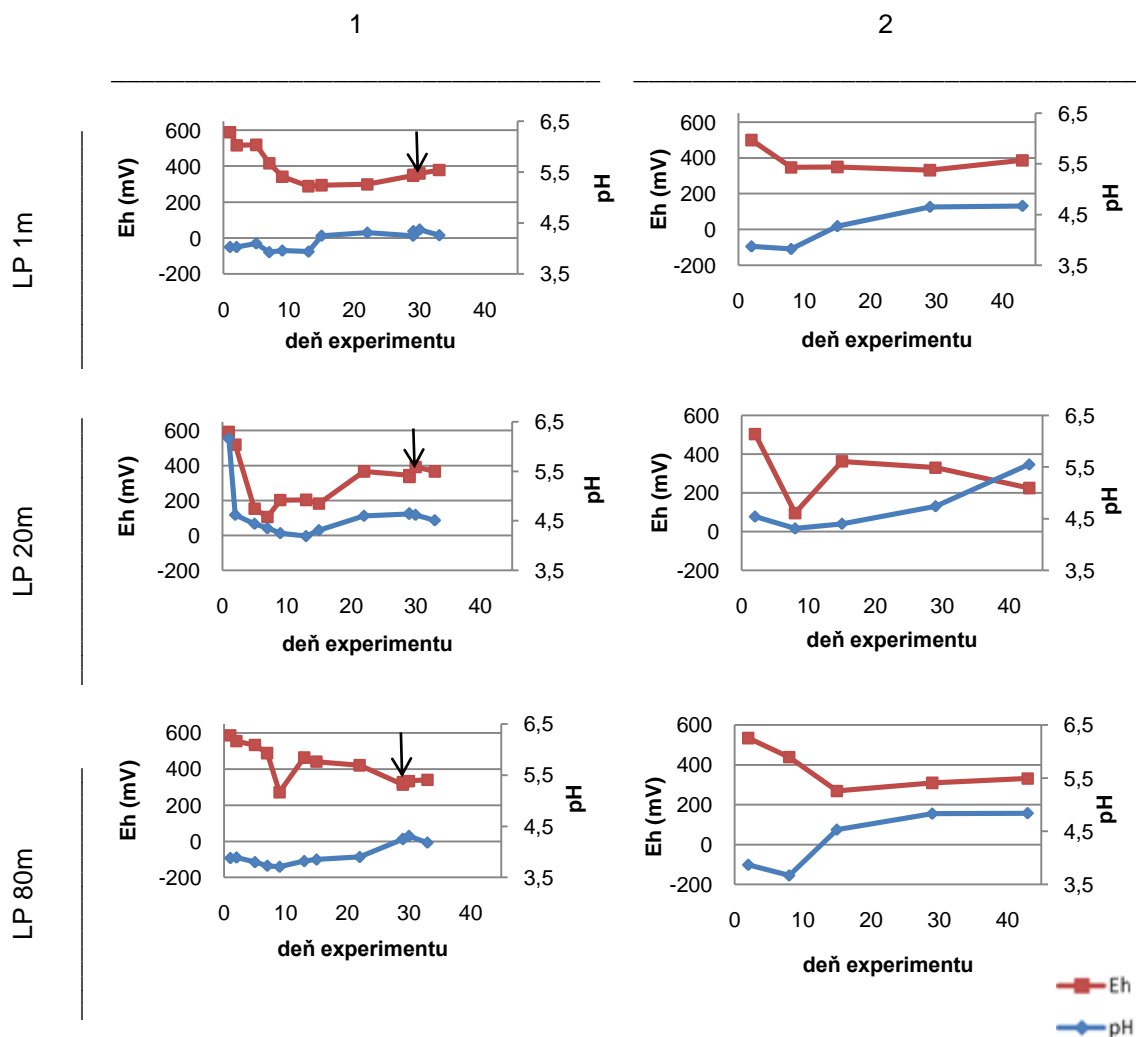
Hlavnými sledovanými parametrami pri redukčných pokusoch v trojhrdlých bankách aj v experimentoch vo fľašiach boli zmeny pH a Eh, koncentrácie Fe, Al, Mn, Ca, Mg, K, Na, S, Si a P. Vzhľadom k relevantnosti redukčných procesov a sorpcii P sú však vo výsledkovej časti práce uvedené iba zmeny pH, Eh, Fe, Al, Mn a P.

Koncentrácie  $\text{Fe}^{2+}$  a formazanu ako produktu redukcie sa stanovovali až v pokusoch v sklenených fľašiach, v ktorých bol objem pôdnej suspenzie prispôsobený odberu väčšieho množstva vzoriek na ich analýzu.

### 4.2.1. Zmeny pH, Eh

#### *Redukčné experimenty v trojhrdlých bankách*

Redukčné pokusy 1 a 2 v trojhrdlých bankách sa robili v dvoch opakovaníach za účelom zistenia reprodukovateľnosti redukčných experimentov. Na Obr. 13. je porovnanie zmien pH, Eh v pokusoch 1 a 2; šípka v pokuse 1 označuje následnú aeráciu (viď. ďalej). Výsledky zmien všetkých sledovaných parametrov sú v Prílohe II a III.



Obr. 13. Porovnanie zmien pH a Eh v redukčných experimentoch 1 a 2 v trojhrdlých bankách. V pokuse 1 zvislá šípka označuje začiatok aerácie na 29. deň zaplavenia. K aerácii v experimente pravdepodobne nedošlo. Os Y vľavo označuje Eh (mV), os Y vpravo označuje pH

Hodnoty pH pôdnej suspenzie najvýraznejšie klesali v prvom týždni zaplavenia. V pokuse 1 bola minimálna hodnota pre LP 1m 3,94; LP 20m 4,19 a pre LP 80m 3,71. V pokuse 2 bolo minimum pre LP 1m 3,82; LP 20m 4,31 a pre LP 80m 3,67. Po dlhšej dobe zaplavenia pH rastie a maxima dosahuje na konci redukčných experimentov: v pokuse 1 max. pH bolo 4,31 pre LP 1m; 4,64 pre LP 20m a 4,25 pre LP 80m. V pokuse 2 max. pH bolo 4,67 pre LP 1m; 5,55 pre LP 20m a 4,84 pre LP 80m.

V oboch pokusoch hodnota Eh najvýraznejšie klesala v prvých dvoch týždňoch zaplavenia, v pokuse 1v LP 1m z 588 na 289 mV; v LP 20m z 591 na 105 mV; v LP 80m z 587 na 272 mV. V pokuse 2 v LP 1m z 500 na 347 mV; v LP 20m z 503 na 95 mV a v LP 80m z 535 na 269 mV. Následné zmeny sú pozvoľnejšie a do konca experimentov sa Eh v pokuse 1 a 2 zmenili približne rovnako, v pokuse 1 vo vzorke LP 1m sa Eh do konca experimentu zvýšilo na 346

mV; v LP 20m na 345 mV a v LP 80m na 314 mV. V pokuse 2 mali hodnoty Eh na konci experimentu vo vzorke LP 1m hodnotu 387 mV, v LP 20m 225 mV a v LP 80m 332 mV.

Po mesiaci zaplavenia pôd sa z trojhrdlých baniek v pokuse 1 odstránili vzduchotesné gumené zátky, do experimentu bol vpustený vzduch tzn. pokus bol vystavený aeróbnym podmienkam. Po aerácii boli odoberané vzorky v intervaloch 1, 24 a 96 hodínach (Príloha II). Na Obr. 13. sú znázornené zmeny pH a Eh v celom priebehu experimentu 1, začiatok aerácie označuje zvislá šípka. Vo vzorkách LP 1m a LP 80m sa hneď po aerácii pH mierne zvýšilo zo 4,25 na 4,37 v LP 1m a zo 4,25 na 4,31 v LP 80m. Vzorka LP 20m nevykazovala nárast pH. Vo všetkých vzorkách hodnota pH po dlhšej dobe aerácie postupne klesá. Hodnota Eh sa vo všetkých vzorkách po aerácii pomaly zvyšovala, za 4 dni v priemere o 26 mV.

#### *Redukčné experimenty v sklenených fľašiach*

Vzhľadom ku skúsenostiam z experimentu v trojhrdlých bankách bol jedným z cieľov v pokuse v sklenených fľašiach zistiť, či redukciu alebo iné procesy prebiehajúce pri experimentoch neovplyvňuje prístup svetla, ku ktorému v prírodných podmienkach v zásade nedochádza. Jedna z potrebných informácií, ktoré sme chceli získať bolo taktiež, k akým procesom dochádza v experimentoch v dôsledku anorganických procesov tzn. bez prispenia mikrobiálnej redukcie. Pokusy o sterilizáciu pôdy, tzn. zničenie organizmov podieľajúcich sa na redukčných procesoch prostredníctvom teploty a gama žiarenia, boli neúspešné (Prílohy V a VI), preto bola ako ďalšia možnosť testovania znížená teplota.

Výsledky zmien pH a Eh v priebehu troch súbežných experimentov v sklenených fľašiach sú znázornené na Obr. 14. Výsledky všetkých sledovaných parametrov v tomto experimente sú v Prílohách VII, VIII a IX.

Hodnoty pH vo vzorke LP 1m na svetle a v tme pri laboratórnej teplote mali podobný priebeh. Po dosiahnutí maximálnej hodnoty pH 4,43 na svetle a 4,49 v tme po prvom týždni zaplavenia sa hodnoty pH postupne znižovali až na 4,23 na svetle a 4,32 v tme na konci experimentu. Maximálna hodnota pH v experimente za zníženej teploty bola v LP 1m 4,20 na 16. deň a najnižšia 3,86 na konci experimentu.

Rovnako aj hodnoty pH vo vzorke LP 20m na svetle a v tme pri laboratórnej teplote mali podobný priebeh. Z počiatočnej hodnoty 4,62 na svetle a 4,64 v tme postupne klesla na minimum 4,30 na svetle a 4,28 v tme v 16. deň a následne sa rovnomerne sa zvyšovali do konca experimentu na 5,25 na svetle a 5,26 v tme. Za zníženej teploty pH z počiatočnej hodnoty 4,70 stúpila na 4,79 v 9. deň a do konca experimentu klesla na 4,25.

Hodnota pH vo vzorke LP 80m na svetle z počiatočných 3,98 stúpila na maximum 4,23 v 16. deň zaplavenia a do konca pokusu klesla na 4,18. V tme pri laboratórnej teplote sa pH z 4,01

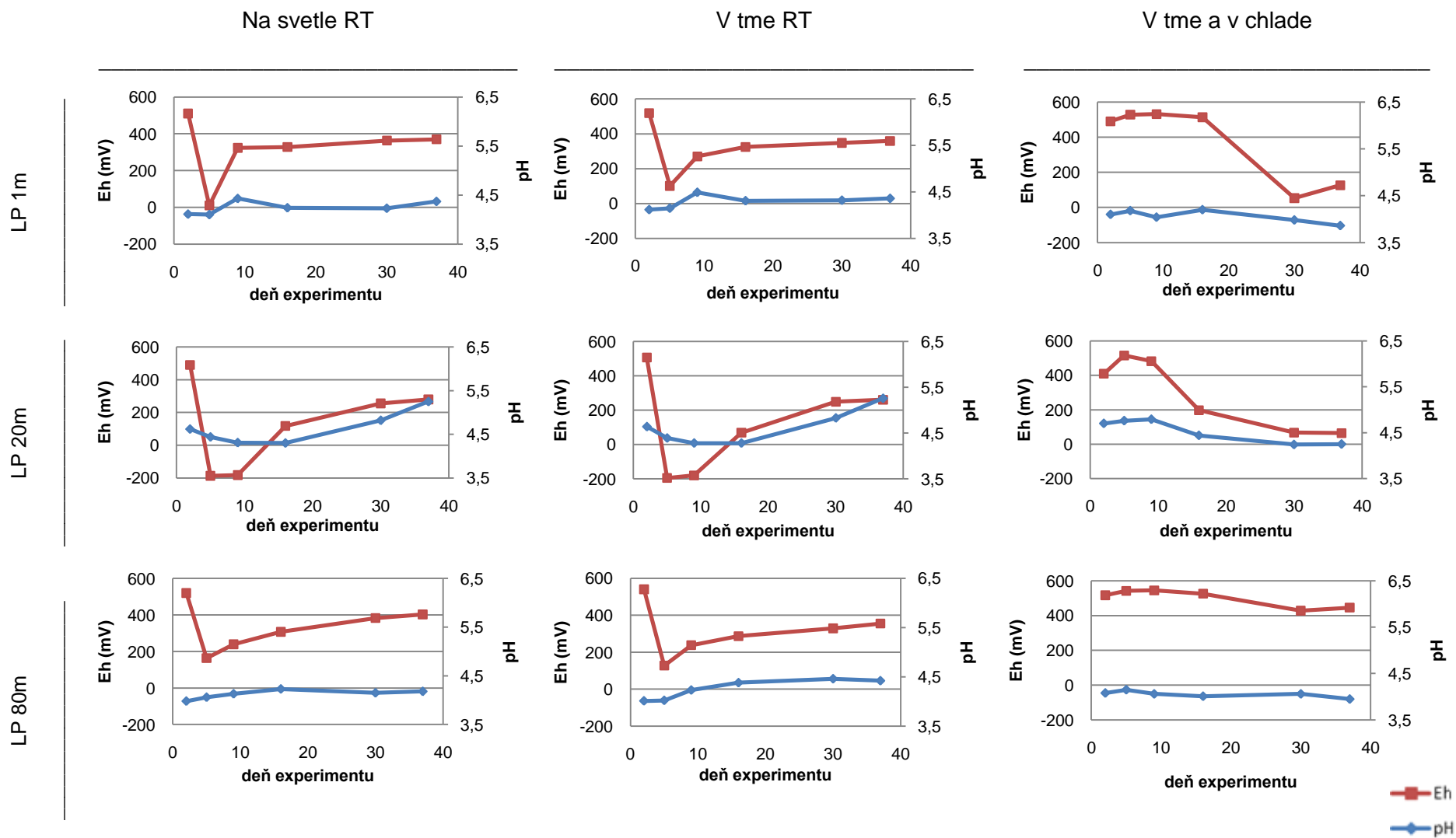
zvyšovalo na 4,46 v 30. deň a za posledný týždeň pokusu kleslo na 4,42. Zmeny pH pri zníženej teplote v priebehu experimentu nerovnomerne kolísali, zo začiatkovej hodnoty 4,08 cez najvyššiu 4,15 v 5. deň na hodnotu 3,95 na konci experimentu.

Po výraznom poklese Eh vzoriek LP 1m už v piaty deň zaplavenia pri izbovej teplote na svetle z 510 na 10,0 mV a v tme z 518 na 101 mV sa do konca experimentu Eh znova zvýšilo na 370 mV na svetle a 359 mV v tme. Za zníženej teploty k výraznému poklesu Eh došlo až ku koncu redukčného experimentu. Hodnota Eh sa za prvých 10 dní zvýšila zo 490 na 531 mV, do 30. dňa pokusu sa znížila na 53 mV a v priebehu ďalšieho týždňa znova stúpila na 126 mV.

Vo vzorke LP 20m sa Eh pri izbovej teplote za svetla za 10 dní zaplavenia znížila z 490 na -182 mV a do konca experimentu sa zvýšila na 279 mV. V tme pri laboratórnej teplote sa z počiatkovej hodnoty Eh 507 mV za 10 dní znížila na -180 mV a do konca experimentu stúpila na 261 mV. Zmena Eh za zníženej teploty mala odlišný charakter. V prvom týždni sa zvýšila zo 410 na 516 mV a do konca experimentu klesla na 64 mV.

Vzorky pôd LP 80m vykazovali rovnakú závislosť na teplote a svetle ako LP 1m aj LP 20m. Zmeny Eh pri izbovej teplote mali rovnaký priebeh s aj bez prístupu svetla. Po výraznom poklese v prvom týždni v priemere z 520 na 163 mV na svetle a z 540 na 127 mV v tme sa Eh do konca experimentu zvýšilo na 403 mV na svetle a 355 mV v tme. V pokuse so zníženou teplotou sa z počiatkových 517 mV v druhom týždni zaplavenia Eh zvýšilo na 545 mV a do konca experimentu kleslo na 446 mV.

Z Obr. 14. je zjavný hlavne vplyv zníženej teploty na pH aj Eh, pravdepodobne v dôsledku spomalenia mikrobiálnej aktivity. Vplyv svetla nie je taký výrazný.

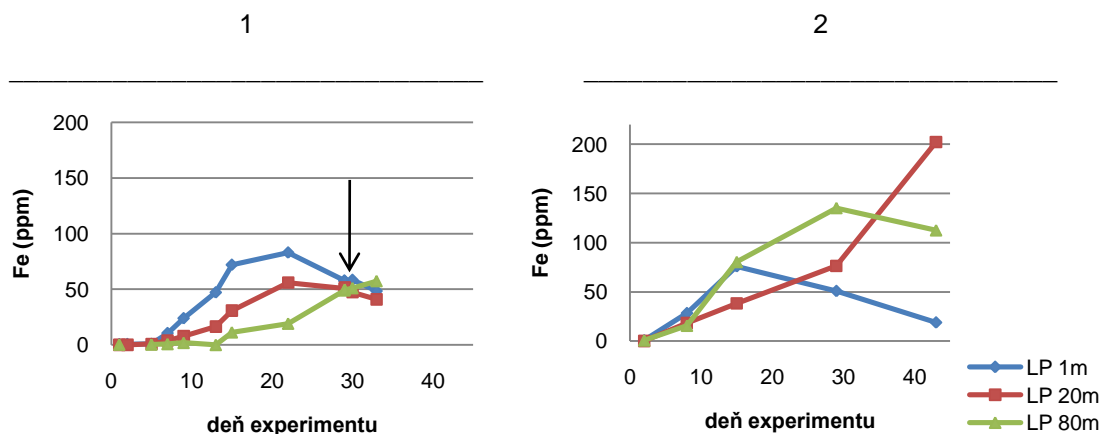


Obr. 14. Zmeny hodnôt pH a Eh v experimentoch v sklenených fľašiach. Os Y vľavo označuje Eh (mV), os Y vpravo označuje pH.

#### 4.2.2. Zmeny koncentrácií Fe

##### *Redukčné experimenty v trojhrdlých bankách*

Koncentrácie celkového Fe sa v čase v pokusoch 1 aj 2 zvyšujú (Obr. 16). V prvých dňoch zaplavenia je nárast minimálny, čo naznačuje, že k redukcii Fe dochádza až po dlhšej dobe zaplavenia, kedy sa koncentrácie Fe rovnomerne zvyšujú až do dosiahnutia maximálnych koncentrácií po treťom týždni trvania redukčných podmienok. Pre LP 1m v oboch pokusoch podobne - približne 80 ppm. Vo vzorke LP 20m v pokuse 1 koncentrácia Fe vzrástla na 56 ppm, zatiaľ čo pri pokuse 2 do konca až na 202 ppm. Vo vzorke LP 80m vzrástla koncentrácia Fe na 49 ppm v pokuse 1 a v pokuse 2 na 135 ppm. Vo väčšine experimentov koncentrácie rozpustného Fe po dosiahnutí maxima postupne klesajú. Výnimkou bola vzorka LP 20m v pokuse 2, kedy sa koncentrácie rozpustného Fe stúpa počas celého trvania experimentu až do 202 ppm (43. deň zaplavenia).



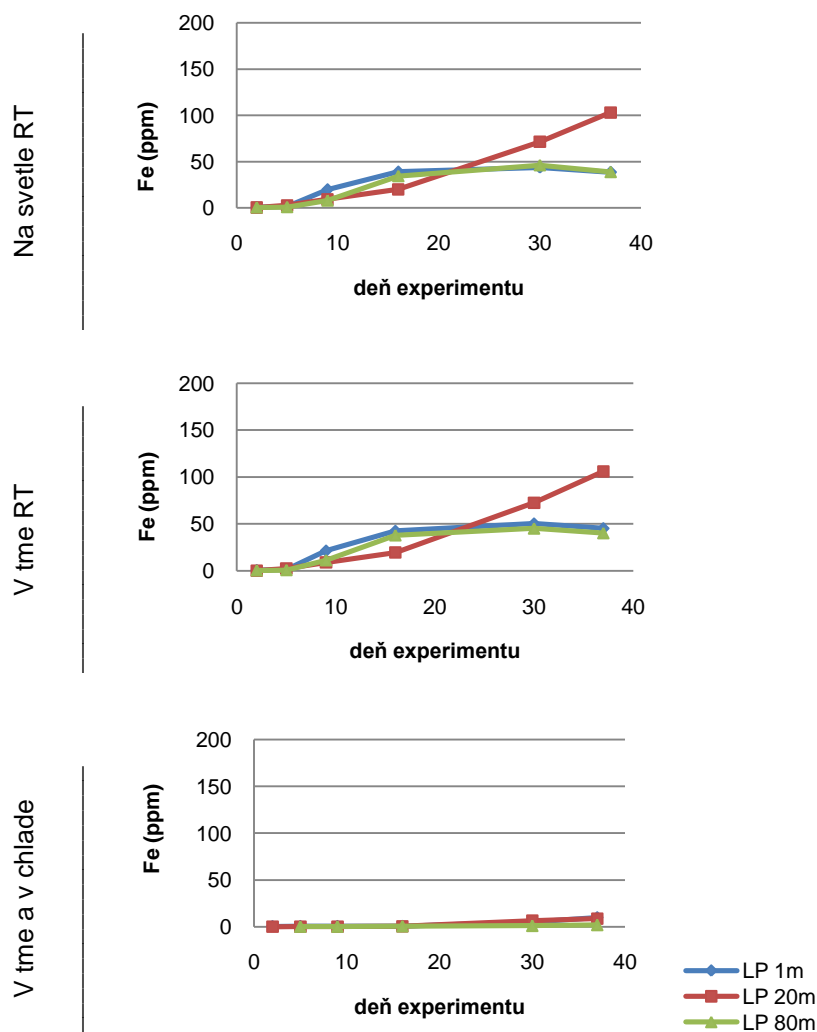
Obr. 15. Porovnanie zmien koncentrácií Fe v redukčných experimentoch 1 a 2 – trojhrdlé banky. V pokuse 1 zvislá šípka označuje začiatok aerácie na 29. deň zaplavenia. K aerácii v experimente pravdepodobne nedošlo.

Po umožnení prístupu vzduchu v experimentu 1 na 29. deň (Obr. 16. od šípky vpravo) klesla vo vzorke LP 1m koncentrácia celkového rozpustného Fe do 5 dňa klesla o 10 ppm a u LP 20m o 11 ppm, ale u vzorky LP 80m sa naopak zvýšila o 8 ppm.

##### *Redukčné experimenty v sklenených fľašiach*

V prvých dňoch sa koncentrácie Fe zvyšovali len mierne, maximálne hodnoty v priemere 46 ppm dosahovali vzorky LP 1m a LP 80m na 30. deň a do konca experimentu sa takmer nemenili. Vo vzorke LP 20m sa koncentrácie rovnomerne zvyšovali až na 106 ppm na konci pokusu.

Na Obr. 16. je vidieť, ako znížená teplota ovplyvňuje zmeny koncentrácií celkového Fe. Počas prvých troch týždňov sú koncentrácie vo všetkých vzorkách <1 ppm, do konca experimentu sa zvýšili v LP 1m na 9,81 ppm, LP 20m 8,73 ppm a v LP 80m len na 2,00 ppm. Výrazné spomalenie nárastu a všeobecne nižšie hodnoty koncentrácií celkového rozpustného Fe za zníženej teploty je pravdepodobne v dôsledku inhibície činnosti redukujúcich mikroorganizmov.



Obr. 16. Zmeny koncentrácií Fe v experimentoch v sklenených fľašiach. (Os Y je rovnaká ako na Obr. 15. pre ľahké porovnanie)

#### Zmeny koncentrácií rozpustného $Fe^{2+}$

Pri redukcii sa do roztoku uvoľňuje rozpustný železnatý kation ( $Fe^{2+}$ ). Zmeny v koncentrácii  $Fe^{2+}$  naznačujú mieru redukčných procesov. Spektrofotometricky namerané koncentrácie  $Fe^{2+}$  vo vzorkách pôdnej suspenzie z experimentov na zistenie vplyvu svetla a teploty sú v Tab. 5. Koncentrácie vo vzorkách LP 20m na konci experimentu boli vyššie, ako bol rozsah kalibrácie.



Tab. 5. Koncentrácie Fe<sup>2+</sup> (ppm) v redukčných experimentoch – sklenené fľaše.

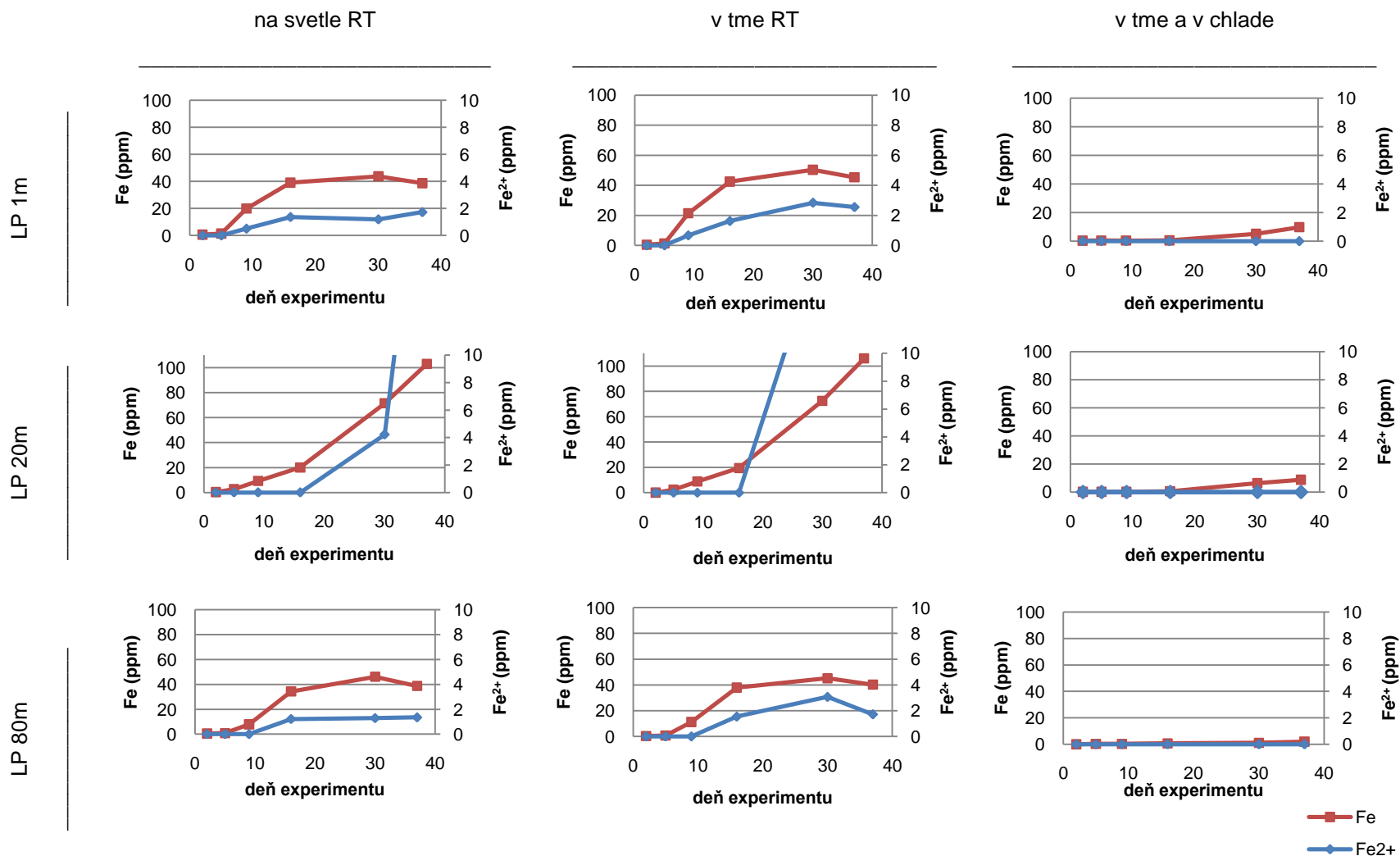
deň	na svetle			v tme			v tme a		
	RT			RT			v chlade		
	LP 1m	LP 20m	LP 80m	LP 1m	LP 20m	LP 80m	LP 1m	LP 20m	LP 80m
2	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
5	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
9	0,50	<0,05	<0,05	0,67	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
16	1,36	<0,05	1,22	1,62	<0,05	1,54	<0,05	<0,05	<0,05
30	1,19	4,22	1,29	2,84	>10	3,07	<0,05	<0,05	<0,05
37	1,72	>10	1,35	2,55	>10	1,72	<0,05	<0,05	<0,05

Nárast koncentrácií Fe<sup>2+</sup> vo všetkých vzorkách koreluje so zmenou koncentrácií celkového rozpustného Fe uvoľneného počas redukčných experimentov, ako vidno na Obr. 17. V prvom týždni zaplavenia sú koncentrácie Fe<sup>2+</sup> nulové vo všetkých vzorkách. Vo vzorke LP 1m s nárastom koncentrácie celkového rozpustného železa zároveň rastie aj koncentrácia Fe<sup>2+</sup>. Vo vzorke LP 20m je nárast Fe<sup>2+</sup> oproti celkovému rozpustnému Fe časovo posunutý o 10 dní, v LP 80m o 7 dní.

Najvyššia koncentrácia vodorozpustného kationu Fe<sup>2+</sup> vo vzorke LP 1m bola na konci pokusu s prístupom svetla za izbovej teploty 1,72 ppm. V tme pri izbovej teplote dosiahla maximum 2,84 ppm na 30. deň a do konca experimentu klesla o 0,30 ppm. V experimente s pôdou LP 1m prebiehajúcim pri zníženej teplote nebolo Fe<sup>2+</sup> detekované počas celej doby trvania pokusu.

Vzorky suspenzií zo zaplavených pôd LP 20m v pokuse za laboratórnej teploty na svetle mali maximálnu koncentráciu Fe<sup>2+</sup>>10 ppm na konci pokusu (37. deň). Vzorky uchovávané v tme pri laboratórnej teplote dosahovali koncentráciu Fe<sup>2+</sup>>10 ppm už na 30. deň od zaplavenia. V experimentu s pôdou LP 20m probíhajúcim za znížené teploty nebolo Fe<sup>2+</sup> detekované počas celej doby trvania pokusu.

Vzorky LP 80m vykazovali podobný charakter ako LP 1m. Pri laboratórnej teplote a prístupu svetla bola najvyššia nameraná koncentrácia 1,35 ppm na konci experimentu, v pokuse bez prístupu svetla pri izbovej teplote bolo maximum 3,07 ppm už v 30. deň pokusu a za ďalší týždeň klesla koncentrácia o 1,35 ppm. Rovnako ako v experimentoch prebiehajúcich pri zníženej teplote vo vzorkách LP 1m a LP 20m ani v experimente s pôdou LP 80m prebiehajúcim pri zníženej teplote nebolo Fe<sup>2+</sup> detekované počas celej doby trvania pokusu.



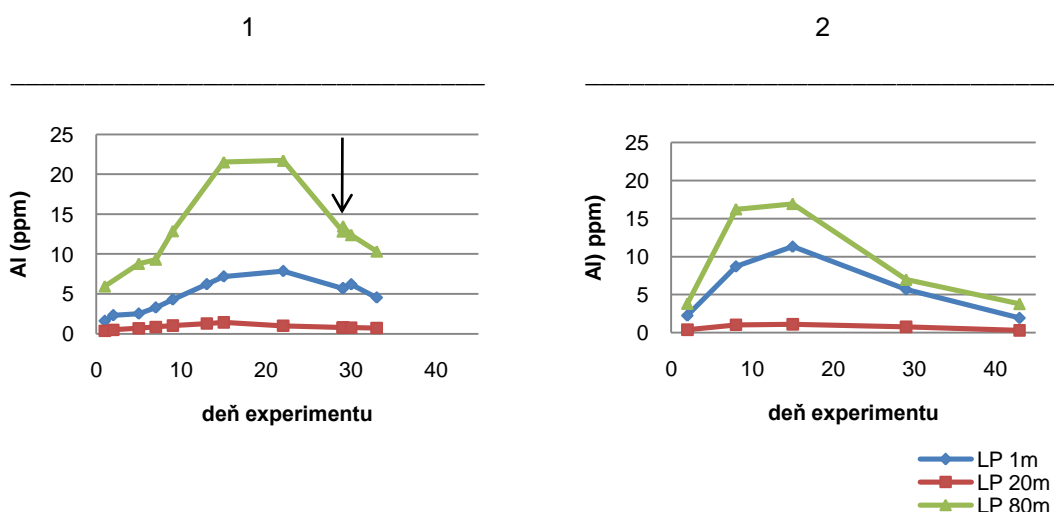
Obr. 17. Zmeny koncentrácií celkového Fe a Fe<sup>2+</sup> v redukčných experimentoch v sklenených fľašiach. Os Y vľavo predstavuje celkové Fe a os Y vpravo koncentrácie Fe<sup>2+</sup>. Koncentrácie Fe<sup>2+</sup> vo vzorke LP 20m (na svetle RT a v tme RT) sú mimo rozsah kalibrácie.

### 4.2.3. Zmeny koncentrácií Al

#### *Redukčné experimenty v trojhrdlých bankách*

Hoci Al je prvok, ktorý nereaguje na zmeny redoxných podmienok (Obr. 3), zmeny koncentrácie v redukčných experimentoch môžu vyplývať zo zmien pH, ktoré počas nich nastávajú. Jedným zo zdrojov Al uvoľňovaného počas redukčných procesov môžu byť prímеси Al v oxyhydroxidoch Fe. Sledovanie zmien koncentrácií Al je dôležité predovšetkým vzhľadom k sorpčným vlastnostiam hydroxidov Al s ohľadom na hlavnú formu P v pôdnom prostredí – fosforečnany.

Koncentrácie Al sa v čase postupne zvyšovali, maximum dosahovali po druhom týždni zaplavenia (Obr. 18.). Po dosiahnutí maximálnych hodnôt do konca experimentu pozvoľna klesali. Najvyššia koncentrácia vo vzorke LP 1m bola 6,19 ppm; v LP 20m 1,29 ppm a v LP 80m 21,72 ppm v pokuse 1. V pokuse 2 je maximálne koncentrácia Al v LP 1m 11,31 ppm; v LP 20m 1,10 ppm a v LP 80m 16,93 ppm. Po dosiahnutí maximálnych hodnôt koncentrácie Al klesajú na približne počiatkové hodnoty.



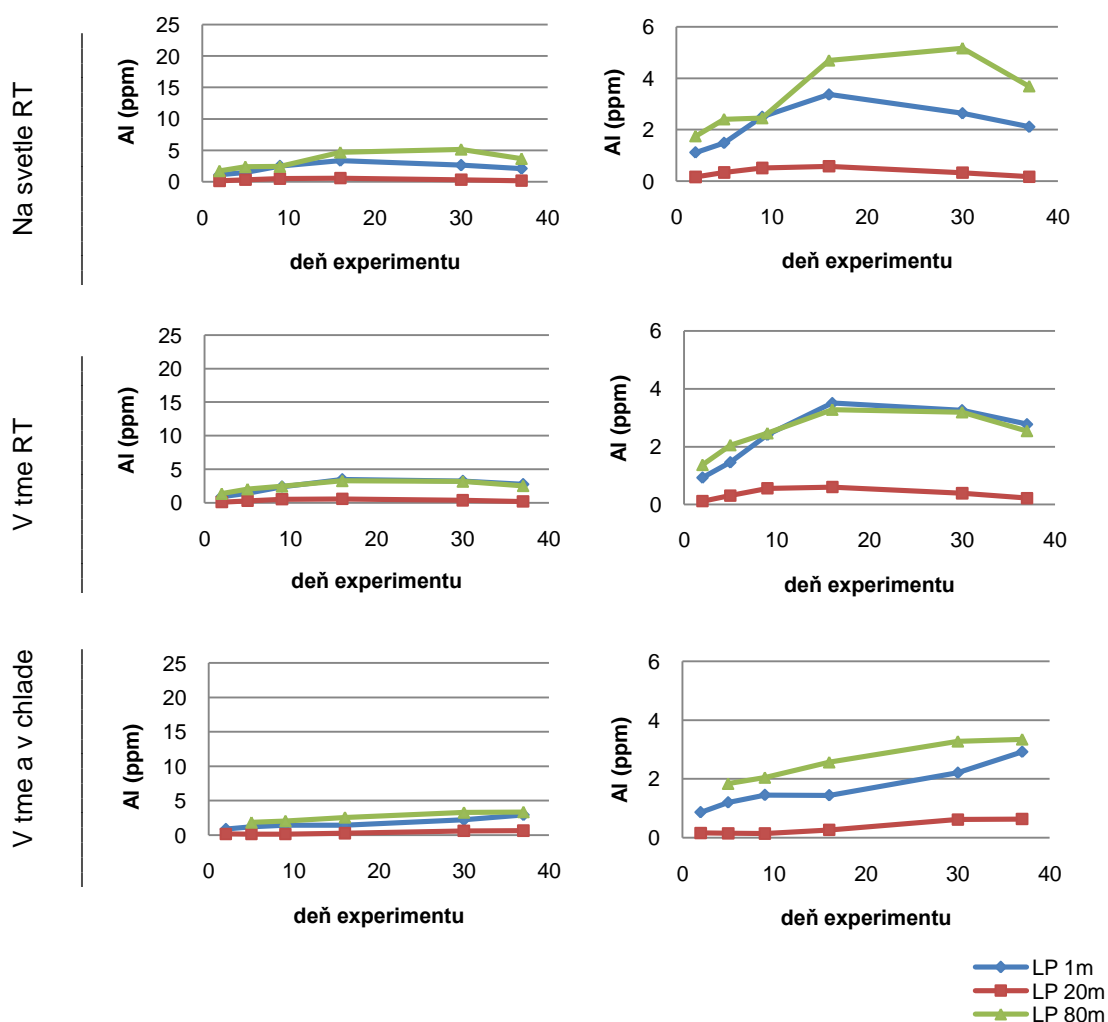
Obr. 18. Porovnanie zmien koncentrácií Al v redukčných experimentoch 1 a 2 – trojhrdlé banky.

Po aerácii na 29. deň experimentu (od šípky vpravo na Obr. 18.) sa koncentrácie Al naďalej znižovali vo všetkých vzorkách. Pravdepodobne nedošlo k dostatočne intenzívnej aerácii, ktorá by spôsobila oxidáciu  $Fe^{2+}$  na  $Fe^{3+}$ , preto zostal zachovaný klesajúci trend po dosiahnutí maxima.

### Redukčné experimenty v sklenených fľašiach

Najväčšie koncentrácie Al dosahovali vzorky z pôd z oblasti LP 80m, najnižšie z LP 20m. V pokusoch pri laboratórnej teplote bola maximálna koncentrácia Al nameraná v 16. deň, pre LP 1m 3,37 ppm na svetle a len o 0,14 ppm vyššia v tme; v LP 20m 0,58 ppm na svetle a o 0,60 ppm vyššia v tme; v LP 80m 5,17 ppm na svetle a o 1,82 ppm vyššia v tme.

Pri pokuse v laboratórnych teplotách sa koncentrácie Al v pokuse na svetle zvyšovali na najvyššie hodnoty v LP 1m 3,37 ppm, v LP 20m 0,58 ppm a v LP 80m 5,17 ppm a do konca experimentu klesali. V pokuse bez prístupu svetla pri laboratórnej teplote mali zmeny v koncentráciách Al rovnaký trend, ale maximálne hodnoty boli v LP 1m 3,51 ppm; v LP 20m 0,60 ppm a v LP 80m 3,28 ppm. V pokuse so zníženou teplotou sa koncentrácie vo všetkých vzorkách pôd zvyšovali v priebehu experimentu. Maximálna koncentrácia v LP 1m bola 2,92 ppm; v LP 20m 0,63 ppm a v LP 80m 3,34 ppm.



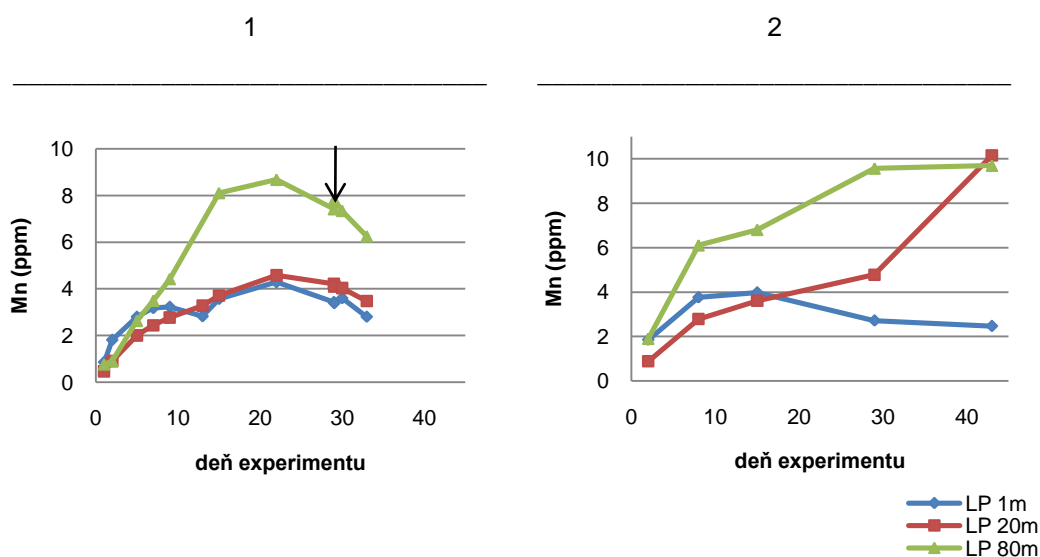
Obr. 19. Zmeny koncentrácií Al v experimentoch v sklenených fľašiach. Os Y v mierke pre porovnanie s Obr. 18. Panely vpravo: detailný náhľad.

#### 4.2.4. Zmeny koncentrácií Mn

##### *Redukčné experimenty v trojhrdlých bankách*

Mangán je prvok, ktorý môže podobne ako Al a Fe tvoriť oxyhydroxidy v pôde. V pôdach na povodí LP je však väčšina Mn prítomná vo výmennej frakcii (Navrátil, 2007) a prítomnosť oxyhydroxidov nebola dokázaná.

Pri redukčných experimentoch sa koncentrácie Mn sa rovnomerne zvyšovali počas celej doby zaplavenia (Obr. 23.). Najvyššie namerané hodnoty v pokuse 1 dosahovali 8,68 ppm v LP 80m a najmenej 4,21 v LP 1m po treťom týždni. V pokuse 2 vo vzorke LP 1m po dosiahnutí najvyššej hodnoty 3,98 ppm po druhom týždni, hodnoty postupne klesali. Vo vzorke LP 20m sa koncentrácie zvyšovali postupne až na hodnotu 10,15 ppm na konci pokusu. V LP 80m bol v prvom týždni nárast koncentrácie o 4,74 ppm a do konca pokusu sa ešte zvýšila o 3,51 ppm.



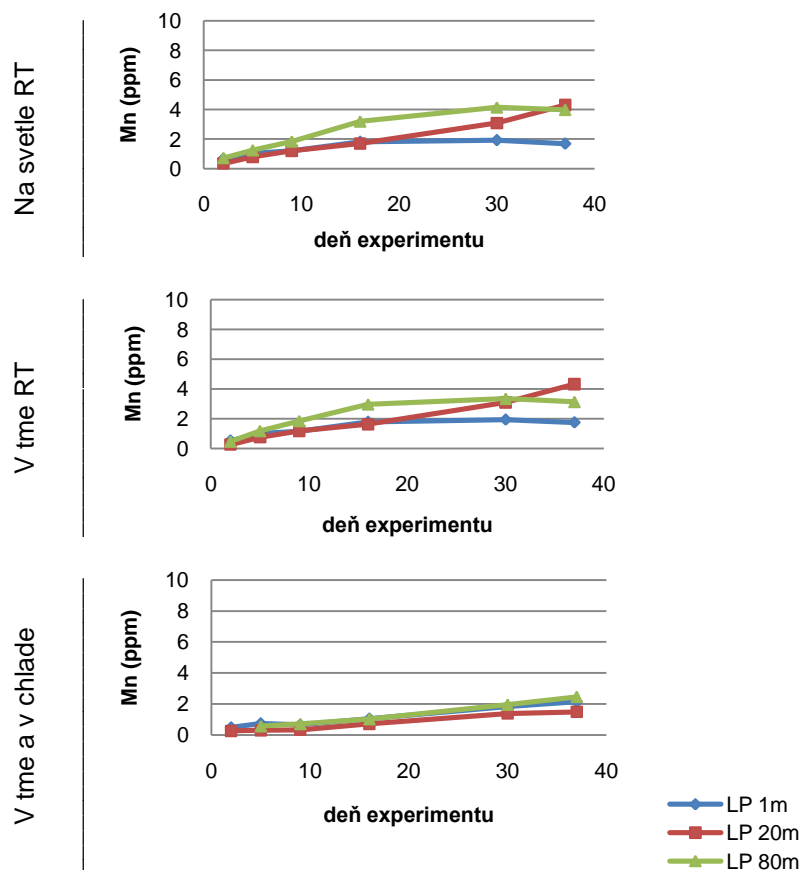
Obr. 20. Porovnanie zmien koncentrácií Mn v redukčných experimentoch 1 a 2 – trojhrdlé banky.

Po aerácii na 29. deň experimentu (od šípky vpravo na Obr. 20.) žiadna zo vzoriek po aerácii nevykazovala výraznú zmenu v predošlom klesajúcom trende (Obr. 20.). Koncentrácie Mn klesli na 5. deň po aerácii v LP 1m o 1,61 ppm, v LP 20m o 1,41 ppm a v LP 80m o 1,16 ppm.

##### *Redukčné experimenty v sklenených fľašiach*

Na vzorky LP 1m nemala absencia svetla vplyv, najvyššie hodnoty Mn boli 1,90 ppm po mesiaci zaplavenia a ďalej sa nezvyšovali. V chlade bola najvyššia hodnota v LP 1m 2,14 ppm zaznamenaná na konci pokusu. V LP 20m v pokuse pri laboratórnej teplote za svetla aj tmy boli najvyššie koncentrácie mangánu na konci experimentu a to 4,31 ppm; vzorky LP 20 uchovávané

v chlade dosahovali na konci pokusu iba 1,50 ppm. Vzorky LP 80m na svetle pri izbovej teplote mali maximum 4,15 ppm, v tme 3,35 ppm po mesiaci a ďalej sa nezvyšovali; vzorky LP 80m uchovávané v chlade mali maximum 2,50 ppm na konci experimentu. Porovnanie je znázornené na Obr. 21.



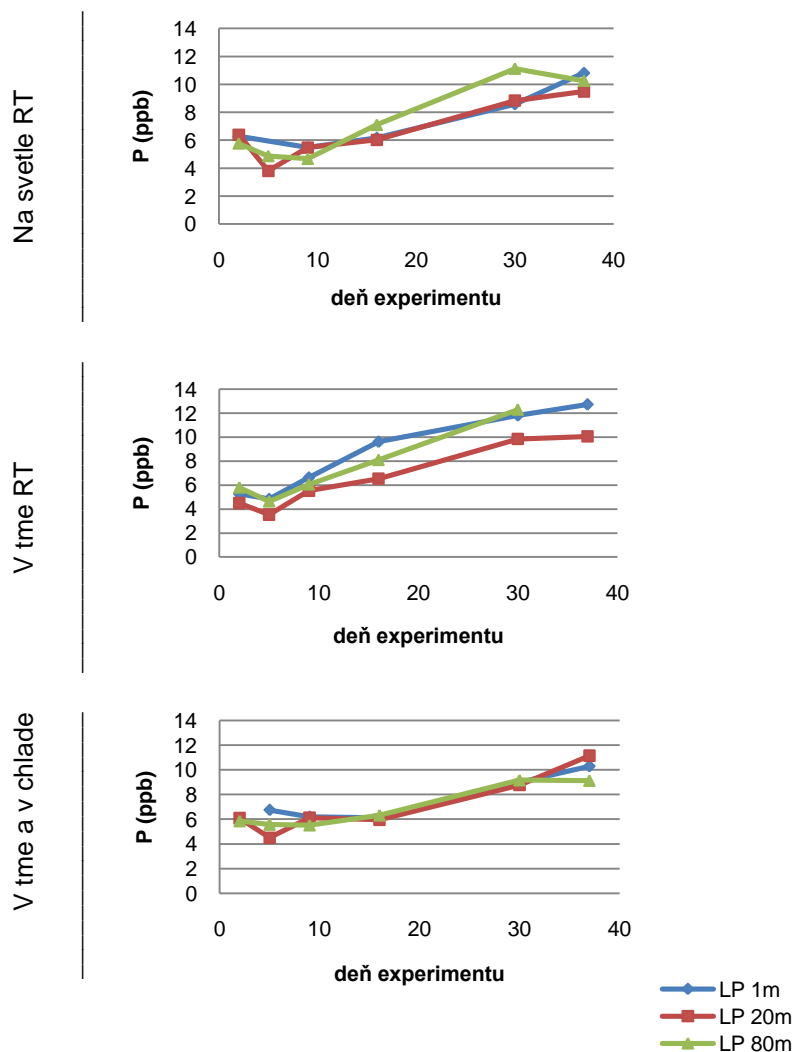
Obr. 21. Zmeny koncentrácií Mn v experimentoch v sklenených fľašiach. Os Y v mierke pre ľahké porovnanie s Obr. 20.

#### 4.2.5. Zmeny koncentrácií P

Vzhľadom k tomu, že prístroj ICP-MS s možnosťou stanovenia koncentrácie P nebol v priebehu prvých dvoch pokusoch na pracovisku GLÚ AV ČR dostupný, boli koncentrácie P v experimentoch stanovené pomocou ICP-EOS. Metóda ICP-EOS nedosahuje dostatočnú citlivosť pre stanovenie nízkych koncentrácií P ~10 ppb, preto k pokusom 1 a 2 neexistujú spoľahlivé údaje o koncentráciách P. K stanoveniu koncentrácií P v ďalších experimentoch v sklenených fľašiach bola použitá metodika ICP-MS s dostatočnou citlivosťou aj pri veľmi nízkych koncentráciách (Príloha X).

### Redukčné experimenty v sklenených fľašiach

Vo všetkých vzorkách pôd boli koncentrácie fosforu nízke a počas redukčných podmienok sa postupne zvyšovali až do konca experimentu (Obr. 22.).



Obr. 22. Zmeny koncentrácií P v experimentoch v sklenených fľašiach.

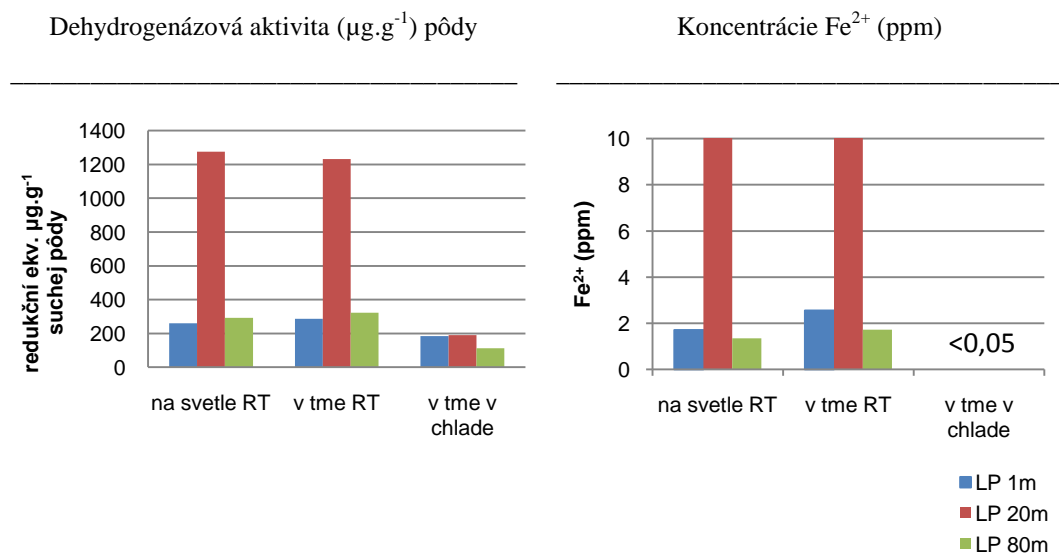
Koncentrácie P vo všetkých experimentoch v sklenených fľašiach vykazovali podobný trend. Po počiatocnom poklese sa ich koncentrácie zvyšovali až do ukončenia experimentov. Pri pokuse v laboratórnych teplotách s prístupom vzduchu mali najvyššie koncentrácie vo vzorke LP 1m 10,8 ppb; v LP 20m 9,48 ppb a v LP 80m 10,3 ppb. V pokuse bez prístupu svetla boli najvyššie koncentrácie v LP 1m 12,7 ppb; v LP 20m 10,1 ppb; vzorka LP 80m chýba. Pri pokusoch so zníženou teplotou boli najvyššie koncentrácie P v LP 1m 10,3 ppb; v LP 20m 11,2 ppb a v LP 80m 9,13 ppb a teda mikrobiálne sprostredkované redukčné procesy nemajú vplyv na rozpúšťanie fosforu.

#### 4.2.6. Dehydrogenázová aktivita

Množstvo extrahovaného formazanu, ktorý sa uvoľnil po pridaní TTC k vzorkám zo simulácie redukčných procesov je podľa Švangra (2003) mierou mikrobiálnej aktivity pôd (viď. Príloha XI.). Všetky vzorky boli odobraté na 40. deň redukčných experimentov v sklenených fľašiach.

Absencia svetla nemala výrazný vplyv na množstvo uvoľneného formazanu, a teda na biologickú aktivitu pri redukčných pokusoch. Experimenty v chlade po celú dobu trvania vykazovali pomerne nízke koncentrácie formazanu, a teda nižšiu biologickú aktivitu, hlavne vo vzorke LP 20m je rozdiel až  $1086 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  suchej pôdy.

Ako dobrý a citlivý indikátor zmeny redukčných procesov sa potvrdili koncentrácie katiónov železa  $\text{Fe}^{2+}$ . Porovnanie koncentrácií formazanu a  $\text{Fe}^{2+}$  na Obr. 23. ukazuje v obidvoch parametroch výrazne vyššie koncentrácie vo vzorke LP 20m a tlmiaci efekt zníženej teploty na produkty redukčných procesov.



Obr. 23. Porovnanie dehydrogenázovej aktivity (40. deň zaplavenia) a koncentrácií  $\text{Fe}^{2+}$  (36. deň zaplavenia) v experimentoch v sklenených fľašiach.



## 5. DISKUSIA

Redukčné procesy v pôdach sú súčasťou komplexných (bio)chemických dejov (Germina & Siciliano, 2000) a predovšetkým redukčné rozpúšťanie je v prírode zďaleka najdôležitejším rozpúšťacím mechanizmom, ktoré je ovplyvnené nielen geochemickými ale aj biotickými parametrami (Cornell & Schwermann, 2003). Preto je dôležitý komplexný a medziodborový náhľad pri sledovaní a hodnotení redukčných procesov. Doterajšie práce zamerané na zistenie vplyvu redukčných procesov na uvoľňovanie P z pôd boli robené prevažne na pôdach tropických pralesov (Chacon et al., 2005, 2006; Liptzin & Silver, 2009). V rámci tejto práce boli sledované účinky redukčných procesov na uvoľňovanie P v lesných pôdach z povodia LP, ktoré majú historicky rôzny režim zaplavenia a boli v nedávnej minulosti postihnuté kyslou depozíciou.

### 5.1. Vlastnosti pôd

Všetky tri pôdy odobraté z rôznej vzdialenosti od koryta potoka vykazovali nízke hodnoty pH v rozmedzí 3,91 – 4,49. Kyslý charakter pôd v povodí Lesný potok vyplýva hlavne z vlastností materskej horniny (Říčanský granit), v menšej miere z prirodzeného obsahu organických látok vo vrchnej časti B horizontu a v neposlednom rade zo záťaže kyslou depozíciou. Mierne vyššie pH v pôde LP 20m je spôsobené vyšším obsahom bazických katiónov v glejových kambizemiach, ku ktorým LP 20m patrí. Ďalším dôvodom sú aj vyššie extrahovateľné koncentrácie Ca vo vzorke LP 20m, hlavne vo výmennej a karbonátovej frakcii.

Celkový obsah Fe získaný zo sekvenčnej extrakcie bol najväčší vo vzorke LP 20m a to 4744 ppm, najnižší je pri koryte potoka (LP 1m) 2527 ppm. Distribúcia foriem Fe je vo všetkých vzorkách pomerne rovnaká, organická a sulfidická frakcia tvorí 29 – 40% a reziduálna frakcia 38% – 43% z celkového Fe. Zastúpenie redukovateľnej frakcie Fe sa vo vzorkách znižuje so vzdialenosťou od potoka od 23% v LP 1m, cez 21% v LP 20m až k 17% v LP 80m pravdepodobne preto, že vplyv redukčného prostredia sa smerom od potoka znižuje.

Koncentrácie Mn v pôdach z povodia LP sú v porovnaní s Fe nízke. Schulze (2002) uvádza, že aj keď je Mn v pôdach často prítomný v asociáciách s Fe, jeho množstvo tvorí obvykle 2% koncentrácie Fe. Tento pomer platí aj pre pôdy z povodia LP, kde podľa výsledkov sekvenčnej extrakcie Mn tvorí 2,0 – 2,6% koncentrácie Fe. Najviac je extrahovateľný Mn zastúpený v redukovanej frakcii a vo vzorkách tvorí 27 – 43%, frakcia viazaná na organickú hmotu sa so vzdialenosťou od potoka zvyšuje z 12% v LP 1m, cez 28% v LP 20m až na 50% v LP 80m.

Celkové koncentrácie extrahovateľného fosforu sa so vzdialenosťou od potoka zvyšujú od 427 ppm v LP 1m, cez 478 ppm v LP 20m až na 606 ppm v LP 80m. Výsledky sekvenčnej extrakcie

vo vzorkách naznačujú, že najväčšia časť fosforu je viazaná v redukovateľnej frakcii (Obr. 12). Avšak SanClements (2009) s použitím extrakčnej metodiky podľa Psennera et al., (1988) určenou na stanovenie foriem väzby P v pôdach zistil, že v B horizontoch povodia LP je z celkového extrahovateľného fosforu 60% viazaného na hydroxidy Al a len 10% na redukovateľné formy hydroxidov Fe. S prihliadnutím k použitiu HCl v kroku pre stanovenie redukovateľnej frakcie v metodike sekvenčnej extrakcie použitej v tejto práci možno predpokladať, že zároveň s extrakciou redukovateľných foriem Fe dochádza aj k rozpúšťaniu hydroxidov Al. Sekvenčná extrakcia podľa metodiky Arunachalama et al., (1995) je vhodná skôr na zistenie foriem Fe a Mn, ale nie je príliš vhodná pre stanovenie foriem P v pôde.

Hliník bol najviac zastúpený vo frakcii extrahujúcej organickú hmotu a sulfidy (27 – 39%) a pevne viazaný v reziduálnej frakcii tvoriacej 29 – 35%. Hliník zastúpený v redukovateľnej frakcii tvorí len 19 – 23%, avšak vzhľadom k použitej metodike sa nedá zo zistenej distribúcie foriem Al usudzovať na to, aké koncentrácie Al sa budú uvoľňovať počas redukčných experimentov.

Výsledky sekvenčnej extrakcie teda naznačujú, že počas pokusu v redukčnom prostredí by vzhľadom k prítomnosti redukovateľných foriem Fe a s nimi asociovaným P mohlo dôjsť k jeho uvoľneniu. Avšak z predchádzajúcich výsledkov (SanClements, 2009) možno predpokladať, že väčšie množstvo extrahovateľného P metodikou Arunachalama et al. (1995) bolo asociované oxyhydroxidmi Al. K uvoľneniu P asociovaného s oxyhydroxidmi Al by počas redukčných podmienok nemalo dôjsť vo zvýšenej miere, pretože jednou z vlastností oxyhydroxidov Al je zvýšená schopnosť sorbovať anióny ako napr.  $H_x(PO_4)^{x-3}$  hlavne v rozmedzí nízkych hodnôt pH (3,9 – 4,5). Pri nízkych hodnotách pH~4,2 proces zvýšenej sorpcie aniónov dominuje nad zmenšovaním sorpčného povrchu spôsobeného rozpúšťaním Al oxyhydroxidov (Navrátil et al., 2009).

## 5.2. Redukčné experimenty

### *Redukčné experimenty v sklenených fľašiach*

Dva na sebe nezávislé redukčné experimenty s tromi vzorkami pôd LP 1m, LP 20m a LP 80m v trojhrdlých bankách boli robené s polročným odstupom z rovnakých vzoriek pôd a rovnako pripravených roztokov za účelom zistenia reprodukovateľnosti výsledkov redukčných experimentov. Prvý experiment trval 29 dní a následne bol vystavený pôsobeniu aeróbnym podmienok, zatiaľ čo druhý experiment trval o desať dní dlhšie a nebol na konci vystavený aeróbnym podmienkam. Priebeh zmien sledovaných parametrov pH, Eh, koncentrácií Fe, Al a Mn bol podobný ako v ďalších štúdiách zaoberajúcimi sa laboratórnymi simuláciami redukčných procesov (Reynoldsa et al., 1999; Rochette et al., 1998). Po počiatocnom poklese

pH v prvých dňoch zaplavenia pôd, pravdepodobne v dôsledku biotickej transformácie ľahko rozložiteľného organického materiálu na organické kyseliny a CO<sub>2</sub>, nasledoval v oboch pokusoch pozvoľný nárast pH až do ich ukončenia. Nárast pH v anaeróbnom prostredí je pravdepodobne v dôsledku redukcie Mn a Fe oxidov (Ponnamperuma, 1972). Priebeh zmien Eh pre jednotlivé vzorky pôd bol v oboch pokusoch relatívne podobný (Obr. 13.). Koncentrácie celkového rozpustného Fe (Obr. 15), ktoré sa uvoľňuje v dôsledku pôsobenia redukčných podmienok, sa výrazne zvyšovali až po 10 dňoch zaplavenia. Po dosiahnutí maximálnej koncentrácie Fe postupne klesali v oboch pokusoch vo všetkých vzorkách, okrem LP 20m v druhom experimente. Koncentrácia Fe uvoľňovaného v experimente 2 sa zvyšovala až do jeho ukončenia. Koncentrácie Al (Obr. 18.) aj Mn (Obr. 20.) v oboch opakovaníach vykazovali relatívne podobné trendy. Reprodukovateľnosť redukčných experimentov v trojhrdlých bankách teda k relatívne značným rozdielom v koncentráciách Fe nebola uspokojivá. Ďalším problémom týchto experimentov bolo značné zmenšenie objemu roztoku v experimente, možné rozdiely v teplotnom režime v laboratóriu alebo príprava popr. sterilita roztoku so vstupnými činidlami.

Pred koncom experimentu 1 boli zámerne porušené anaeróbne podmienky. Preto bol obsah trojhrdlých baniek vystavený pôsobeniu okolitého vzduchu. Hodnoty Eh sa po aerácii mierne zvyšovali, pH klesalo (Obr. 13.). Avšak k výrazným zmenám v koncentráciách Fe, Al ani Mn nedošlo. Očakával sa pomerne strmý pokles koncentrácií Fe vzhľadom k oxidácii Fe<sup>2+</sup> na málo rozpustný Fe<sup>3+</sup>. Pravdepodobne sa k vzorkám nedostalo dostatočné množstvo vzduchu, aby sa redukčné podmienky výraznejšie zmenili.

Vo vzorkách pôdnych suspenzií z experimentov 1 a 2 v trojhrdlých bankách boli stanovené koncentrácie P metódou ICP-EOS, avšak táto metóda je pri relatívne nízkych koncentráciách ~10 ppb málo citlivá. Väčšina koncentrácií P vo vzorkách bola pod detekčným limitom prístroja ICP-EOS, a preto nie sú v práci uvedené.

#### *Redukčné experimenty v sklenených fľašiach*

Výsledky redukčných experimentov v sklenených fľašiach nie je možné priamo porovnávať s výsledkami experimentov v trojhrdlých bankách vzhľadom k tomu, že v nich nebol zachovaný pomer objemu roztoku voči návažke pôdy (V/m).

Zmeny hodnôt pH neboli pre všetky experimenty v sklenených fľašiach rovnaké. Naopak vo všetkých experimentov v sklenených fľašiach za laboratórnej teploty sa počas prvého týždňa experimentu prejavil prudký pokles hodnôt Eh v dôsledku vzniku redukčného prostredia. Koncentrácie Fe nereagovali na úvodný pokles Eh v experimentoch, ale začali stúpať až po ďalších štyroch dňoch tzn. 10. deň experimentu. Oneskorenie v náraste koncentrácií Fe za hodnotami Eh je asi spôsobené úvodnou redukciami látok napr. O<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> atd. (vid'. Tab. 1).

Nárast koncentrácií Fe vo vzorke LP 1m a LP 80m trval až do 28. dňa experimentu, vo vzorke LP 20m trval až do konca experimentu. Pokles koncentrácie Fe vo vzorke LP 1m a LP 80m pred ukončením experimentu môže mať niekoľko dôvodov (1) došlo k vyčerpaniu redukovateľných foriem Fe, (2) činnosť pôdných mikroorganizmov bola inhibovaná splodinami ich metabolizmu alebo (3) došlo k vyčerpaniu D-glukózy.

Koncentrácie Al sa zvyšovali vo všetkých vzorkách a po dosiahnutí maximálnych hodnôt, po druhom týždni zaplavenia, sa v pokuse pri laboratórnej teplote znižovali. Pri zníženej teplote sa koncentrácie Al zvyšovali až do ukončenia experimentu. Vo všetkých pokusoch vzorka LP 20m vykazovala najnižšie koncentrácie Al. Koncentrácie Mn sa zvyšovali vo všetkých experimentoch od začiatku, koncentrácie vo vzorkách LP 1m a LP 80m sa po dosiahnutí navyššej hodnoty ďalej nemenili, v LP 20m stúpali až do ukončenia pokusov. Koncentrácie P po úvodnom poklese vo všetkých pokusoch stúpali až do ukončenia experimentu

Na rozdiel od predchádzajúcich experimentov s trojhrdlými bankami prebiehali všetky tri experimenty v sklenených fľašiach súčasne. To je pravdepodobne jedným z dôvodov, prečo reprodukovateľnosť redukčných experimentov s použitím sklenených fliaš bola vyššia. Prvé dva experimenty v sklenených fľašiach za laboratórnej teploty sa líšili iba prístupom svetla. Reprodukovateľnosť meraní parametrov pH a Eh bola relatívne značná. Významnejšie rozdiely boli zaznamenané v meraní pH vo vzorke LP 80m. Aj keď zo začiatku experimentu vzorky LP 80m boli hodnoty pH podobné, po druhom týždni experimentu sa začali významne líšiť. Nižšie hodnoty pH boli zaznamenané v prípade experimentu s prístupom svetla a spôsobili taktiež rozdiely v koncentráciách Al a Mn. Reprodukovateľnosť koncentrácií Fe bola vysoká vo všetkých experimentoch, drobné rozdiely bolo možné pozorovať vo vzorke LP 1m. Koncentrácie Fe v experimente so vzorkou LP 80m neboli ovplyvnené rôznymi hodnotami pH, čo môže znamenať, že rôzne hodnoty pH v jednotlivých experimentoch nesúviseli s redukčnými procesmi. Konečne reprodukovateľnosť koncentrácií P bola taktiež pomerne dobrá aj s ohľadom na ich veľmi nízke hodnoty (4,5 – 12,5 ppb). Rozdielne koncentrácie P boli zistené v experimente so vzorkou LP 1m. Je treba konštatovať, že čo sa týka trendu vývoja jednotlivých parametrov a koncentrácií prvkov, panuje medzi porovnávanými experimentmi zhoda. Zistené rozdiely v hodnotách pH či v koncentráciách Al, Fe a P v jednotlivých vzorkách možno označiť ako nepodstatné hlavne s prihliadnutím k štandardnej odchylke jednotlivých meraní.

Pre kvalifikované zhodnotenie účinku mikrobiálnej redukcie bolo najvhodnejšie urobiť súbežný experiment, v ktorom by mikrobiálne procesy boli úplne inhibované. Pokusy o sterilizáciu vzorkov v pôdach (tzn. dosiahnutie úplnej inhibície činnosti pôdných mikroorganizmov) pôsobením teploty (105°C) a gamma žiarením boli neúspešné. Súbežný experiment v sklenených fľašiach, ktorý prebiehal za zníženej teploty mal dokázať, k akým zmenám hodnôt pH, Eh a koncentrácií sledovaných prvkov dochádza pri zaplavení pôd bez redukčného

pôsobenia mikroorganizmov. Inhibícia činnosti pôdných mikroorganizmov však prebiehala v experimente so vzorkami LP 1m a LP 80m do 14. dňa experimentu, vo vzorke LP 20m dokonca len do 7. Dňa experimentu. Táto inhibícia činnosti mikroorganizmov podieľajúcich sa na tvorbe redukčného prostredia sa prejavila hlavne malými zmenami hodnôt Eh a pomalým nárastom koncentrácií Fe. Rozdiely v priebehu koncentrácií Al a Mn v jednotlivých začiatkových týždňoch experimentov indikujú vplyv redukčného prostredia aj pri týchto prvkoch. U Mn nie je vplyv redukčného prostredia na jeho mobilizáciu nijak prekvapivý naopak je tomu pri Al, ktorý vzhľadom ku svojim chemickým vlastnostiam na redukčné podmienky nereaguje. Tento mobilizovaný Al môže byť vyluhovaný z výmenného komplexu alebo môže dochádzať k rozpúšťaniu oxyhydroxidov Al pôsobením protónov  $[H^+]$  vznikajúcich pri oxidácii organickej hmoty. Druhou možnosťou je, že tento mobilizovaný Al bol ako prímes v redukovaných oxyhydroxidoch Fe a uvoľňuje sa v dôsledku ich rozpustenia.

Porovnaním koncentrácií P uvoľneného pri redukčných experimentoch za laboratórnej teploty a v experimentoch za zníženej teploty je evidentné, že k mobilizácii P nedochádza v dôsledku redoxných zmien prostredia. Značná podobnosť koncentrácií P a trendov mobilizácie v experimentoch za laboratórnej teploty a v chlade napovedá, že mobilizácia P pravdepodobne nesúvisí s redukciami Fe. Mobilizovaný P je pravdepodobne pomaly uvoľňovaný z výmenného komplexu alebo z adsorpčných pozícií na oxyhydroxidoch. Avšak k uvoľňovaniu určitého množstva P by malo dochádzať pri rozpúšťaní redukovateľného Fe tzn. pri vzniku redukčných podmienok, ako bolo zjavné z výsledkov sekvenčnej extrakcie. Pokiaľ teda došlo k uvoľneniu P z redukovaných foriem Fe, je možné, že v prostredí nízkych hodnôt pH došlo k jeho re-adsorpcii na prítomné hydroxidy Al, ktoré pri nízkych pH majú veľkú sorpčnú kapacitu.

#### *Koncentrácie $Fe^{2+}$*

Zatiaľ čo hodnoty parametru Eh charakterizujú redoxnú rovnováhu celého systému, koncentrácia  $Fe^{2+}$  vypovedá o redoxnej rovnováhe z pohľadu jediného systému tzn.  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ . Nárast koncentrácií  $Fe^{2+}$  kopíroval nárast celkového rozpustného Fe a indikuje posun rovnováhy  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  v prospech  $Fe^{2+}$ . Absencia formy  $Fe^{2+}$  v experimentoch so zníženou teplotou znamená, že ani na konci týchto experimentov zatiaľ nedošlo k začiatku redukcii Fe. Účinok zníženej teploty sa prejavil rovnako intenzívne na  $Fe^{2+}$  ako aj na celkové rozpustné Fe.

#### *Dehydrogenázová aktivita*

Koncentrácia uvoľneného Fe vo vzorke LP 20m bola obvykle pri redukčných experimentoch vyššia ako v ostatných vzorkách (Obr.15, Obr. 16). Celkový obsah extrahovaného Fe bol síce v tejto vzorke najvyšší, ale distribúcia foriem Fe v jednotlivých vzorkách bola podobná, preto

sme testom na dehydrogenázovú aktivitu chceli overiť, či dôvodom nie sú rozdiely v počte aktívnych mikroorganizmov (baktérií) v jednotlivých vzorkách.

Najvyššie hodnoty dehydrogenázovej aktivity vo vzorke LP 20m (Obr. 23) potvrdili, že na zvýšené koncentrácie Fe v tejto vzorke pôdy má pravdepodobne vplyv vyššia mikrobiálna aktivita. Absencia svetla nemala na dehydrogenázovú aktivitu vplyv, znížená teplota sa prejavila výrazne predovšetkým vo vzorke LP 20m, kedy bola jej hodnota šesťkrát nižšia. Je to jasný dôkaz zníženia biologickej aktivity pri nízkych teplotách. Porovnanie s koncentraciami  $\text{Fe}^{2+}$  ukazuje koreláciu medzi týmito dvoma parametrami a ich výraznými zmenami pri zníženej teplote, a teda potvrdzuje výrazné spomalenie redukčných procesov pri nízkych teplotách v dôsledku inhibície mikrobiálnej činnosti, ktorá má na priebeh redukčných dejov zásadný vplyv.

## 6. ZÁVER

Redukčné procesy v B horizonte pôd z povodia Lesného potoka vo vzdialenosti 1 m, 20 m, a 80 m od koryta potoka, a teda s rôznym režimom zaplavovania, boli v tejto diplomovej práci sledované na základe laboratórnych experimentov s cieľom popísať deje prebiehajúce za anaeróbných podmienok s ohľadom na uvoľňovanie a sorpciu fosforu, ktorý je limitujúci makronutrient. Ďalšími sledovanými parametrami boli koncentrácie Fe, Al a Mn, ktoré geochemické správanie cyklu P priamo ovplyvňujú.

Z metodického hľadiska sa ako zostava osvedčili najlepšie experimenty v sklenených fľašiach, aj keď možno že hlavným dôvodom pre rozdiely medzi pokusmi v trojhrdlých bankách boli okolité podmienky. Jedným z dôležitých predpokladov pre podobné redukčné experimenty je teda ich súbežné prevedenie.

Výsledky redukčných experimentov v sklenených fľašiach sa nedajú priamo porovnávať s výsledkami v trojhrdlých bankách vzhľadom k tomu, že v nich nebol zachovaný pomer objemu roztoku voči navážke pôdy, avšak je možné porovnávať vývoj trendov meraných veličín. Vo všetkých experimentoch dochádzalo na začiatku ku zníženiu hodnôt Eh, pre hodnoty pH bol naopak charakteristický stúpajúci trend.

Manipuláciou okolitých podmienok v experimentoch v sklenených fľašiach bolo dokázané, že vplyv svetla neovplyvňuje priebeh redukčných procesov. Zatiaľ čo znížená teplota mala na priebeh redukcie zásadný vplyv, čo sa prejavilo v znížených koncentráciách celkového rozpustného Fe aj  $\text{Fe}^{2+}$  a aj v zníženej aktivite mikroorganizmov.

Porovnaním výsledkov experimentov pri laboratórnej teplote a v chlade bolo dokázané, že k uvoľňovaniu fosforu pri redukčných procesoch zo vzoriek pôd z povodia LP nedochádza. Dehydrogenázová aktivita a koncentrácie  $\text{Fe}^{2+}$  sa potvrdili ako dobrý indikátor aktivity mikroorganizmov v redukčnom prostredí.

## 7. ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

- Adriano C. D., 2001. Trace elements in terrestrial environments; Biogeochemistry, bioavailability and risks of metals. Springer-Verlag New York 2001, 546-580
- Ambrožová J., 2004. Mikrobiologie v technologii vod. 1. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2004, 160-164
- Appelo C. A. J., Postma D., 2005. Geochemistry, groundwater and pollution. 2<sup>nd</sup> edition, A.A. Balkema Publisher, Leiden, The Netherlands, 415-478
- Arrieta L., Grez R., 1971. Solubilization of Iron-Containing Minerals by Soil Microorganisms. Applied microbiology, 487-490
- Arunachalam J., Emons H., Krasnodebska B. Mohl C. 1995. Sequential extraction on homogenized forest soil samples. The Science of the Total Environment 181, 147-159
- Barabasz W., Albińska D., Jaškowska M., Lipiec J., 2002. Ecotoxicology of aluminium. Polish Journal of Environmental Studies Vol. 11, No. 3, 199-203
- Beneš S., 1994. Obsahy a bilance prvků ve sférach životního prostředí. II část, Ministerstvo zemědělství České republiky, Praha, 94-96
- Bigham J. M., Fitzpatrick R.W., Schulze D. G., 2002. Iron Oxides. In: Dixon J. B., Schulze D. G.(ed.), Soil Mineralogy with Environmental Applications. Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, USA, 324-365
- Bloom P. R., 2000. Soil pH and pH Buffering. In: Sumner M. E., Handbook of soil science. CRC Press LLC, B-333-346
- Calvert J. B., 2004. Date accessed: 29/9/2005 Chromium and Manganese.  
<http://www.du.edu/~jcalvert/phys/chromang.htm>, 19. 5. 2010
- Cornell R. M., Schwertmann U., 2003. The Iron Oxides; Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. 2<sup>nd</sup> edition, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
- Dixon J. B., White G. N., 2002. Manganese Oxides. In: Dixon J. B., Schulze D. G., (eds.), Soil Mineralogy with Environmental Applications. Soil Science Society of America, Inc. Madison, Wisconsin, USA, 367-388
- Dobříková E., 2004. Možnosti znižovania fytotoxicity kadmia vplyvom kationov  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  a  $Mn^{2+}$ . Dizertačná práca, SPU v Nitre
- Dohányos M., Šmejkalová P., 2006. Biotechnologie v ochraně životního prostředí. Přípravné texty pro skripta Vysoké školy chemicko technologické v Praze. 3, 10



- Germida J. J., Siciliano S. C., 2000. Microbially Mediated Processes. In: Sumner M. E. (ed.), Handbook of soil science. CRC Press LLC, C-95-104
- Hruška J., Cienciala E., (eds.) 2001. Dlouhodobá acidifikace a nutriční degradace lesních půd – limitující faktor současného lesnictví. Ministerstvo životního prostředí, Praha 2001
- Hsu P. H., 1977. Aluminu Hydroxides and Oxyhydroxides. In: Dixon J. B. and Weed S. B. (eds.), Minerals in Soil Environments. Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, USA, 99-138
- Huang P. M., Wang M. K., Kämpf N., Schulze D. G., 2002. Aluminum Hydroxides. In: Dixon J. B., Schulze D. G. (eds.), Soil Mineralogy with Environmental Applications. Soil Science Society of America, Inc. Madison, Wisconsin, USA, 261-289
- Chacon N., Dezzio N., Flores S., 2005. Effect of particle-size distribution, soil organic carbon content and organo-mineral aluminium complexes on acid phosphatase of seasonally flooded forest soils. *Biology of fertility of Soils* 41, 69-72
- Chacon N., Flores S., Gonzalez A., 2006. Implications of iron solubilization on soil phosphorus release in seasonally flooded forests of the lower Orinoco River, Venezuela. Elsevier, *Soil Biology & Biochemistry* 38 (2006) 1494-1499
- James B. R., Bartlett R. J., 2000. Redox Phenomena. In: Sumner M. E. (ed.), Handbook of soil science. CRC Press LLC, B-169-189
- Kalčík J., 2001. Koloběh fosforu v lesních půdách. *Lesnická práce-časopis pro lesnickou vědu a praxi*. Ročník 80(2001), číslo 11(2001)
- Larssen T., Vogt R. D., Seip H. M., Furuberg G., Liao B., Xiao J., Xiong J., 1999. Mechanisms form aluminum release in Chinese acid forest soils. *Geoderma* 91, 65-86
- Liptzin D., Silver W. L., 2009. Effects of carbon additions on iron reduction and phosphorus availability in humid tropical forest soil. Elsevier, *Soil Biology & Biochemistry* 41(2009) 1969-1702
- Malát M., 1973. Absorpční anorganická fotometrie. Skriptum, Academia, Praha
- Matúš P., Kubová J., 2002. Špeciácia hliníka vo vodách a pôdnych roztokoch. *Chemické Listy* 96, 2002, 174-181
- Martínek J., Žigová A., Skřivan P., 1999. Factors affecting the trace element distribution in a soil developed on granite bedrock in central Bohemia (Czech republic). *Scientia agriculturae Bohemica*, 30, 1999 (I) 55-71
- McDaniel P. A., 2005. Anaerobic Processes. In: Lal R., Encyclopedia of Soil Science. 2<sup>nd</sup> edition, Volume 1, Taylor & Francis Group, A-97-99

- McKenzie R. M., 1977. Manganese Oxides and Hydroxides. In: Dixon J. B. and Weed S. B. (eds.), Minerals in Soil Environments. Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, USA, 181-191
- Mládková L., Minařík L., Skřivan P., 2002. Chování hliníku a fluoru v povodí Lesního potoka. Pedologické dny 2002, Sborník z konference na téma Degradace půdy, 75
- Mortvedt J. J., 2000. Bioavailability of Micronutrients. In: Sumner M. E., Handbook of soil science, CRC Press LLC, D-71-74
- Navrátil T., Shanley B. J., Skřivan P., Krám P., Mihaljevič M., Drahotka P., 2007. Manganese Biogeochemistry in a Central Czech Republic Catchment. Water Air Soil Pollut, 2007, 186, Springer Science + Business Media, 149-165;
- Navrátil T., Rohovec J., Amirbahman A., Norton S. A., Fernandez I. J., 2009. Amorphous Aluminum Hydroxide Control on Sulfate and Phosphate in Sediment-Solution Systems. Springer, Water Air Soil Pollut (2009) 201:87-98
- Němeček J., Smolíková L., Kutílek M., 1990. Pedologie a paleopedologie. Academia, 336-338
- Pansu M., Gautheyrou J., 2006. Handbook of soil analysis; mineralogical, organic and inorganic methods. Springer, 551-582
- Paul E. A., 2007. Soil Microbiology, Ecology, and Biochemistry. Third edition. Academic Press Elsevier, Canada, 389 - 432
- Pendias A. K., 2000. Trace Elements in Soils and Plants. Third edition, CRC Press, 44
- Ponnamperuma F. N., 1972. The chemistry of submerged soil. Adv. Agron. 24: 29-96
- Psenner R., Bostrom B., Dinka M., Petterson K., Pucsko R. Sager M., 1988. Fractionation of phosphorus in suspended matter and sediment. Arch. Hrdobiol. Bieh. Ergebn. Limnol. 30:98-103
- Reynolds J. G., Naylor D. V., Fendorf S. E., 1999. Arsenic Sorption in Phosphate-Amended Soils during Flooding and Subsequent Aeration, Soil Sci. Soc. Am. J. 63, 1149-1156
- Richter R., 2003. Multimediální učební texty z výživy rostlin. Agrochemie půdy – živinný režim půd – mikroelementy v půdě – železo; Makroelementy v půdě – fosfor. Ústav agrochemie a výživy rostlin, MZLU v Brně, Zemědělská 1, 613 00 Brno [http://web2.mendelu.cz/af\\_221\\_multitext/vyziva\\_rostlin/html/agrochemie\\_pudy/a\\_index\\_agrochem.htm](http://web2.mendelu.cz/af_221_multitext/vyziva_rostlin/html/agrochemie_pudy/a_index_agrochem.htm), 9.3.2010
- Rochette E. A., Li G. C., Fendorf S. E., 1998. Stability of Arsenate Minerals in Soil under Biotically Generated Reducing Conditions. Division of Soil Science, Univ. Of Idaho, Moscow, ID 83844-2339; published in Soil Sci. Soc. Am. J. 62:1530-1537 (1998)

- Říhová-Ambrožová J., 2006. Encyklopedie hydrobiologie. verze 1.0, (2006) Vysoká škola chemicko-technologická v Praze
- SanClements M., 2009. The chemistry of acidic soils in humid, temperate forested watersheds with emphasis on phosphorus, aluminum and iron. The University of Main.
- Singh S. N., 2001. Exploring correlation between redox potential and other edephic factors in field and laboratory conditions in relation to methane efflux. *Environment International* 27 , Elsevier, 265-274
- Schulte E.E., Keeling K.A., 1996. Soil and applied phosphorus. Understanding plant nutrients; University of Wisconsin
- Schulze D. G., 2002. An Introduction to soil Mineralogy. In: Dixon J. B., Schuze D. G. (ed.) Soil Mineralogy with Environmental Applications. Soil Science Society of America, Inc. Madison, Wisconsin, USA, 1-34
- Schwertmann U., Taylor R. M., 1977. Iron Oxides. In: Dixon J. B. and Weed S. B. (eds.), Minerals in Soil Environments. Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, USA,
- Strumecká A., Patočka J., 2001. Nové poznatky o toxických účincích fluoru a hliníku. *Interní medicína pro praxi* 2001/5, 205
- Šoltysová B., 2007. Fosfor v přírode a půde. *Poľnohospodársky rok*, číslo 15, Ústav agroekológie Michalovce, web: Slovenské centrum poľnohospodárskeho výskumu
- Švangr A. 2003. Určení dehydrogenasové aktivity (DHA) v půdě. Laboratorní návod č. 8, Laboratoř ekotoxikologie a LCA, Ústav chemie ochrany prostředí, VŠCHT v Praze [www.vscht.cz/uchop/ekotoxikologie/dokumenty/DHA.htm](http://www.vscht.cz/uchop/ekotoxikologie/dokumenty/DHA.htm) 15.6.2010
- Tan K. H., 1998. Principles of soil chemistry. 3rd ed., Headquarters: Marcel Dekker, Inc., New York,
- van Bodegom P.M., van Reeven J., van der Gon H.A.C., 2003. Prediction of reducible soil iron content from iron extraction data. *Biochemistry* 64, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 231-245
- von Mersi W., Schinner F., 1990. An iproved and accurate method for determining the dehydrogenase acrivity of soils with idonitrotetrazolium chloride. *Springer-Verlag, Biology and Rertility of Soils* (1991) 11, 216-220
- Walbridge M. R., Richardson, C. J., Swank W.T., 1991. Vertical distribution of biological and geochemical phosphorus subcycles in two southern Appalachian forest soils. *Biogeochemistry* 13, 61–85.

Wood T., Bormann F. H., Voigt G. K., 1984. Phosphorus cycling in an northern hardwood forest: Biological and chemical control. *Science* 223: 391-393

Yanai R. D., 1997. The effect of whole-tree harvest on phosphorus cycling in a northern hardwood forest. *Forest Ecology and Management* 104 (1998) 281-295

Zipperian D., 2003. Chemical Etching. *Quality Matter Newsletter*, PACE Technologies, Volume II, Issue 5, 1-3

Zobell C. E., 1946. Studies on redox potential of marine sediments. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.* 30, 477-513

<http://www2.gli.cas.cz/lesnipotok/default.htm>, 27.7. 2010

[http://www.answers.com/topic/pourbaix-diagram#cite\\_note-0](http://www.answers.com/topic/pourbaix-diagram#cite_note-0), 21. 7. 2010

[http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Pourbaix\\_diagram\\_for\\_Manganese.svg](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Pourbaix_diagram_for_Manganese.svg), 22.7.2010

# PRÍLOHY

Príloha I. Výsledky sekvenčných extrakcií podľa metódy Arunachalama et al., (1995).

		Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	Si
	krok	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
LP 1m	1	28,22	430,50	18,37	264,03	270,41	3,69	179,41	46,73	10,68	139,33
	2	448,45	585,83	83,63	84,97	327,52	14,70	101,82	43,69	49,14	294,58
	3	791,00	458,63	589,33	114,83	165,12	14,79	167,00	182,57	792,67	80,78
	4	940,54	474,12	734,27	235,93	505,61	5,86	158,67	102,06	148,06	1053,09
	5	1210,70	163,57	1101,20	331,30	597,70	11,07	59,72	52,33	33,91	120,19
	Σ	3418,91	2112,65	2526,80	1031,06	1866,35	50,11	666,62	427,38	1034,46	1687,98
LP 20m	1	11,33	561,73	7,91	161,97	278,91	6,69	131,50	62,24	227,37	102,11
	2	246,43	673,17	71,83	72,75	337,12	15,80	81,28	43,76	75,30	304,93
	3	828,67	496,10	983,00	88,22	182,53	54,06	115,36	212,55	871,67	115,48
	4	1657,42	462,80	1878,68	193,57	737,23	35,19	204,11	100,10	171,98	1787,03
	5	1483,80	153,44	1802,80	137,50	518,10	12,77	53,65	60,24	28,53	96,91
	Σ	4227,65	2347,23	4744,22	654,00	2053,89	124,51	585,90	478,89	1374,84	2406,46
LP 80m	1	24,47	381,26	13,73	142,39	214,88	2,62	156,53	71,17	214,74	76,42
	2	439,55	513,53	69,80	54,30	297,97	10,53	82,45	48,90	74,80	225,67
	3	940,83	494,75	643,17	82,58	182,73	26,63	185,40	322,30	853,33	73,28
	4	1549,01	475,49	1490,18	215,73	795,13	50,08	210,25	82,79	137,55	1380,17
	5	1207,70	139,20	1657,80	211,88	476,00	10,53	50,58	80,60	104,63	76,91
	Σ	4161,56	2004,23	3874,67	706,89	1966,71	100,39	685,22	605,76	1385,05	1832,45

Príloha II. Výsledky redukčných experimentov 1 s následnou aeráciou – trojhrdlé banky.

	deň	pH	Eh (mV)	Al (ppm)	Ca (ppm)	Fe (ppm)	K (ppm)	Mg (ppm)	Mn (ppm)	Na (ppm)	P (ppm)	S (ppm)	Si (ppm)
LP 1m	1	4,03	588	1,60	6,12	0,50	55,00	2,00	0,86	1,23	0,05	0,96	0,42
	2	4,03	516	2,31	7,42	0,70	60,00	2,32	1,81	1,67	0,05	1,36	1,27
	5	4,10	518	2,51	8,74	0,82	59,00	2,62	2,80	1,87	<	1,46	1,79
	7	3,93	416	3,28	6,60	10,55	55,00	2,17	3,18	1,76	0,03	1,59	2,16
	9	3,96	341	4,29	5,99	23,91	52,00	1,94	3,23	1,71	<	1,84	2,63
	13	3,94	289	6,21	5,27	47,14	50,00	1,71	2,83	3,10	<	2,29	4,13
	15	4,25	294	7,18	6,89	72,00	51,00	1,97	3,57	2,66	<	2,84	5,56
	22	4,31	299	7,86	7,94	83,00	52,00	2,39	4,29	2,48	<	2,89	6,87
	29	4,25	347	5,68	5,88	57,81	>	2,02	3,43	2,03	<	2,14	6,63
	29+1h	4,34	352	5,72	5,87	57,25	>	1,98	3,39	2,25	<	2,04	6,40
	30	4,37	360	6,19	6,36	58,41	>	2,12	3,60	2,63	<	2,34	6,90
	33	4,26	378	4,53	5,06	48,40	40,88	1,69	2,81	1,93	<	2,51	6,23
	LP 20m	1	6,16	592	0,37	23,52	0,10	52,00	6,02	0,47	3,64	0,04	2,45
2		4,62	519	0,49	26,52	0,08	53,00	6,71	0,91	4,27	0,02	2,93	2,80
5		4,44	152	0,69	29,47	0,86	53,00	7,68	2,01	4,61	<	3,17	3,89
7		4,35	105	0,86	31,62	3,96	53,00	8,23	2,44	4,80	<	3,38	4,63
9		4,25	202	1,03	32,48	7,87	56,00	8,60	2,77	4,89	<	3,45	2,97
13		4,19	203	1,29	36,82	16,50	59,00	9,58	3,28	5,60	<	3,75	7,07
15		4,31	182	1,43	43,11	30,87	56,00	10,31	3,72	5,51	<	5,01	9,70
22		4,60	366	1,01	45,98	56,00	58,00	11,06	4,58	5,98	<	5,19	11,62
29		4,64	345	0,78	41,15	50,64	>	11,00	4,21	5,58	<	4,47	10,72
29+1h		4,65	335	0,79	39,98	51,55	>	10,45	4,10	5,31	<	4,41	10,89
30		4,62	391	0,78	39,36	47,37	>	10,23	4,03	5,20	<	4,36	10,84
33		4,51	366	0,72	33,19	40,98	47,67	9,29	3,48	4,10	<	4,94	10,09
LP 80m		1	3,88	587	5,95	4,06	0,42	87,00	1,32	0,77	1,97	0,05	0,05
	2	3,89	555	0,49	26,52	0,08	53,00	6,71	0,91	4,27	0,02	2,93	2,80
	5	3,80	534	8,80	3,48	0,48	85,00	1,33	2,63	2,44	<	0,81	2,26
	7	3,73	489	9,32	4,26	0,91	83,00	1,31	3,49	2,45	<	0,94	2,73
	9	3,71	272	12,88	3,58	1,98	88,00	1,37	4,42	2,78	<	0,91	2,97
	13	3,82	463	0,32	0,09	0,12	2,15	0,02	0,15	0,28	<	0,02	0,09
	15	3,85	441	21,52	4,06	11,40	88,00	1,34	8,10	3,45	<	1,71	4,98
	22	3,90	421	21,72	3,36	19,20	81,00	1,23	8,68	3,43	<	1,86	5,86
	29	4,25	315	12,84	2,30	48,94	>	0,92	7,41	3,33	<	2,09	6,31
	29+1h	4,25	327	13,48	2,61	49,69	>	1,06	7,82	3,59	<	2,25	6,36
	30	4,31	333	12,39	2,18	50,98	>	0,87	7,34	3,09	<	2,31	6,57
	33	4,18	341	10,33	1,78	57,29	72,54	0,76	6,25	2,66	<	2,86	6,45

Príloha III. Výsledky redukčných experimentov 2 – trojhrdlé banky.

	deň	pH	Eh (mV)	Al (ppm)	Ca (ppm)	Fe (ppm)	K (ppm)	Mg (ppm)	Mn (ppm)	Na (ppm)	P (ppm)	S (ppm)	Si (ppm)
LP 1m	2	3,87	500	2,25	6,50	0,71	41,79	2,21	1,85	1,66	0,03	1,73	1,65
	8	3,82	347	8,71	7,84	28,46	43,42	2,26	3,76	1,82	<	2,44	3,05
	15	4,27	350	11,31	7,32	76,02	37,08	2,25	3,98	1,58	0,05	2,63	5,46
	29	4,65	332	5,70	5,31	50,94	32,10	1,56	2,72	1,81	0,03	3,08	6,93
	43	4,67	387	1,93	5,29	18,97	30,08	1,54	2,47	1,67	0,12	2,75	7,28
LP 20m	2	4,54	504	0,37	20,56	0,05	26,13	5,29	0,88	3,84	<	3,70	3,01
	8	4,31	95	1,02	32,20	18,28	26,70	8,18	2,79	3,46	0,04	4,11	6,19
	15	4,40	363	1,10	39,60	38,28	27,18	9,84	3,61	3,41	<	4,70	8,66
	29	4,74	330	0,75	45,22	76,38	24,26	11,48	4,78	3,79	<	5,65	11,86
	43	5,55	225	0,29	54,40	202,20	19,38	14,04	10,15	3,78	<	6,20	14,69
LP 80m	2	3,87	535	3,82	3,23	0,67	41,68	1,37	1,90	2,15	0,03	1,15	1,55
	8	3,67	439	16,23	3,67	15,64	40,52	1,20	6,11	1,98	0,05	1,42	3,34
	15	4,53	269	16,93	2,65	80,40	25,26	0,96	6,81	1,93	0,06	2,91	5,55
	29	4,83	309	6,97	3,18	135,20	24,26	1,24	9,57	2,31	<	2,09	7,73
	43	4,84	332	3,78	2,86	112,56	23,54	1,04	9,70	2,52	<	1,70	8,34



Príloha IV. Výsledky redukčných experimentov s prístupom vzduchu – umelohmotné fľaše.

	deň	pH	Eh (mV)	Al (ppm)	Ca (ppm)	Fe (ppm)	K (ppm)	Mg (ppm)	Mn (ppm)	Na (ppm)	P (ppm)	S (ppm)	Si (ppm)
LP 1m	1	4,01	429	2,22	6,44	0,60	>	2,21	1,25	1,27	<	1,57	1,21
	5	3,74	445	3,00	7,50	1,40	34,30	2,30	2,60	1,10	<	2,00	2,13
	8	3,80	25	6,11	6,89	15,20	32,71	2,35	3,40	1,29	0,04	2,06	2,91
	16	4,30	320	11,33	6,09	48,34	32,87	1,91	3,88	1,80	0,08	3,62	5,08
	22	4,52	282	7,78	5,06	53,47	24,14	1,67	3,21	1,49	0,10	3,16	3,06
	29	4,73	287	5,73	4,56	60,36	21,20	1,44	3,00	1,41	0,09	4,28	3,20
	36	4,63	287	6,00	5,34	52,93	30,87	1,70	3,24	2,23	0,17	3,55	5,27
LP 20m	1	4,62	676	0,29	16,95	0,04	>	4,58	0,51	3,05	<	3,35	2,69
	5	4,33	415	0,44	20,48	0,80	19,18	5,57	1,28	3,29	<	4,25	4,22
	8	4,36	180	0,72	26,39	4,25	20,33	7,03	1,95	3,78	<	4,08	6,32
	16	4,48	341	1,42	41,23	36,19	26,12	9,84	3,85	5,17	<	5,69	10,76
	22	4,67	321	0,79	39,48	51,42	21,08	10,44	3,90	4,72	<	4,86	11,38
	29	4,95	292	0,52	43,88	67,81	17,34	11,36	5,00	4,11	<	8,16	14,28
	36	5,00	276	0,56	39,40	63,40	21,37	11,11	4,56	5,44	<	7,03	13,80
LP 80m	1	3,95	619	4,26	2,93	0,35	>	1,26	1,01	1,54	<	0,91	1,60
	5	3,77	555	4,33	2,87	0,51	33,50	1,21	2,07	1,72	<	1,28	2,46
	8	3,62	191	6,58	3,12	1,92	32,61	1,29	3,71	1,69	<	1,14	3,51
	16	4,38	305	12,20	2,16	66,48	24,85	0,87	7,53	1,94	0,04	3,18	5,65
	22	4,50	282	9,63	1,77	67,60	20,05	0,82	6,86	1,70	0,05	2,77	3,66
	29	4,65	291	6,76	1,84	69,47	20,40	0,76	6,98	1,90	0,03	4,55	3,50
	36	4,69	299	5,80	1,52	63,44	21,63	0,67	5,84	2,26	0,05	3,29	3,45

Príloha V. Výsledky redukčných experimentov – sterilizácia pôd teplom.

	deň	pH	Eh (mV)	Al (ppm)	Ca (ppm)	Fe (ppm)	K (ppm)	Mg (ppm)	Mn (ppm)	Na (ppm)	P (ppm)	S (ppm)	Si (ppm)
LP 1m	1	3,98	456	3,77	5,64	6,76	19,21	2,01	1,75	1,39	0,38	5,13	1,03
	2	3,90	445	4,96	5,73	8,16	20,14	2,07	2,61	1,69	0,38	5,51	2,38
	5	3,99	429	5,24	5,11	8,81	18,62	1,93	2,69	1,70	0,28	5,96	3,57
	9	3,78	414	8,76	6,83	15,00	38,00	2,39	3,64	2,40	0,13	6,80	4,64
	14	3,65	368	13,01	7,22	22,27	20,23	2,69	3,78	2,09	0,18	5,30	6,37
	21	3,91	220	15,95	7,12	31,41	19,58	2,59	3,96	2,14	0,18	8,49	7,83
	28	4,17	340	12,01	5,13	27,13	18,87	1,97	2,01	2,40	0,18	6,36	8,01
LP 20m	1	4,32	482	0,33	14,44	0,73	11,95	3,22	0,89	3,00	0,18	6,01	2,07
	2	4,20	467	0,47	15,67	0,94	13,17	3,48	1,16	3,55	0,15	7,02	5,18
	5	4,37	453	0,53	15,35	1,41	11,51	3,55	1,29	3,38	0,13	7,66	7,65
	9	4,33	444	1,03	19,28	3,04	12,63	4,15	1,98	3,98	0,07	9,07	9,55
	14	4,81	305	0,79	33,92	85,62	11,37	7,95	4,74	3,81	0,06	7,58	14,12
	21	4,23	453	0,42	31,23	27,52	12,90	7,09	4,98	3,87	<	9,82	17,81
	28	4,17	490	0,63	29,42	4,62	16,10	6,81	4,45	4,80	0,02	6,78	17,45
LP 80m	1	3,87	462	5,23	2,03	5,19	17,95	1,32	2,05	1,78	0,07	2,39	1,14
	2	3,86	460	6,20	2,17	7,14	17,03	1,46	3,40	1,92	0,18	3,03	2,71
	5	3,93	453	6,85	2,53	8,43	18,04	1,65	4,86	2,31	0,17	3,60	4,54
	9	4,03	-38	7,22	2,34	10,18	15,38	1,53	5,11	2,40	0,14	4,02	5,47
	14	3,89	271	11,53	2,68	20,43	15,97	1,88	6,16	2,44	0,14	2,95	6,11
	21	4,06	376	11,35	2,34	21,61	13,31	1,66	5,92	2,27	0,07	5,04	8,08
	28	4,27	380	9,56	1,84	16,93	14,12	1,34	4,52	2,94	0,07	3,79	7,98

Príloha VI. Výsledky redukčných experimentov –sterilizácia pôd ožiarením.

	deň	pH	Eh (mV)	Al (ppm)	Ca (ppm)	Fe (ppm)	K (ppm)	Mg (ppm)	Mn (ppm)	Na (ppm)	P (ppm)	S (ppm)	Si (ppm)
LP 1m	2	3,97	417	0,27	15,19	0,04	31,94	4,19	0,43	3,66	0,04	2,27	1,69
	5	3,88	374	3,23	3,70	1,26	44,79	1,42	0,97	0,61	0,04	0,88	0,79
	9	3,68	360	4,86	3,15	2,78	41,74	1,31	1,14	0,53	<	0,80	1,03
	16	3,79	68	9,53	3,29	10,32	44,46	1,35	1,42	0,64	<	0,78	1,61
	23	3,76	69	8,68	5,94	17,30	37,91	1,92	3,65	2,38	0,08	2,25	3,93
	30	3,95	28	0,55	30,99	22,39	38,09	8,05	4,85	5,36	0,02	3,79	11,06
	37	4,18	70	6,21	6,41	22,04	36,95	1,98	3,60	3,15	0,01	3,11	8,56
LP 20m	2	4,53	721	1,67	5,13	0,49	49,97	1,78	0,94	1,45	0,07	1,19	0,83
	5	4,42	213	0,50	11,82	0,42	27,46	3,44	0,50	1,60	<	2,15	2,17
	9	4,34	313	0,90	11,91	16,33	26,88	4,13	0,82	1,39	<	2,14	3,39
	16	4,85	348	0,75	17,63	53,20	26,52	5,86	1,80	1,51	<	1,99	6,04
	23	4,11	463	0,49	31,47	13,99	38,11	8,32	4,95	5,18	0,03	3,74	10,68
	30	4,12	465	10,90	2,03	23,78	34,05	8,29	6,07	3,40	0,08	1,91	5,16
	37	4,46	425	0,27	28,56	6,96	26,01	4,88	3,40	8,00	<	4,56	18,49
LP 80m	2	3,89	667	3,18	2,24	0,36	44,54	1,02	0,76	1,53	0,05	0,72	1,11
	5	3,83	557	4,21	1,31	0,39	43,36	0,70	0,70	0,65	<	0,36	1,01
	9	3,74	298	6,21	1,25	0,99	42,25	0,68	1,13	0,66	<	0,46	1,49
	16	3,83	234	12,01	1,26	5,54	41,37	0,64	2,10	0,70	<	0,49	2,01
	23	3,93	385	11,05	2,06	25,31	33,82	0,85	6,13	3,17	0,06	1,86	5,09
	30	4,18	375	23,67	1,79	124,40	28,76	0,88	27,06	1,81	0,18	5,61	7,18
	37	4,43	348	7,11	1,98	35,13	28,48	0,86	6,53	4,59	<	3,16	11,00

Príloha VII. Výsledky redukčných experimentov vo vzorke LP 1m – sklenené fľaše.

	deň	pH	Eh (mV)	Al (ppm)	Ca (ppm)	Fe (ppm)	K (ppm)	Mg (ppm)	Mn (ppm)	Na (ppm)	P (ppm)	S (ppm)	Si (ppm)
na svetle RT	2	4,11	510	1,11	2,85	0,60	32,63	0,64	0,67	0,64	<	1,14	
	5	4,10	9,50	1,48	3,16	1,38	30,60	0,72	1,04	0,86	<	1,42	
	9	4,43	323	2,50	2,48	19,86	25,70	0,43	1,20	0,64	<	1,74	0,84
	16	4,24	327	3,37	3,31	38,96	27,49	0,82	1,81	0,67	<	1,76	2,02
	30	4,23	363	2,64	3,45	43,73	29,65	1,07	1,92	0,77	<	1,70	2,97
	37	4,37	370	2,11	3,02	38,60	26,25	0,91	1,69	0,66	<	1,60	3,23
v tme RT	2	4,12	518	0,93	2,54	0,47	32,36	0,52	0,53	0,59	<	1,02	
	5	4,15	101	1,46	3,14	1,31	33,03	0,67	1,02	0,71	<	1,37	
	9	4,49	270	2,41	2,45	21,40	24,68	0,47	1,18	0,60	<	1,75	0,86
	16	4,31	324	3,51	3,31	42,51	26,97	1,01	1,79	0,67	<	1,80	2,13
	30	4,32	348	3,26	3,46	50,38	26,92	0,96	1,94	0,75	<	1,80	3,23
	37	4,36	359	2,78	3,21	45,34	27,19	0,87	1,75	0,70	<	1,81	3,58
v tme a v chlade	2	4,10	490	0,86	2,45	0,37	32,44	0,49	0,48	0,54	<	0,94	
	5	4,18	528	1,19	3,08	0,47	29,35	0,73	0,74	0,56	<	1,08	
	9	4,04	531	1,45	3,37	0,46	30,36	0,97	0,65	0,61	<	1,25	
	16	4,20	513	1,44	3,13	0,58	29,51	0,82	1,05	0,60	<	1,28	
	30	3,98	53,0	2,21	3,90	5,12	29,46	0,94	1,83	0,61	<	1,33	0,21
	37	3,86	126	2,92	4,24	9,81	31,18	1,05	2,13	0,65	<	1,41	0,49

Príloha VIII. Výsledky redukčných experimentov vo vzorke LP 20m – sklenené fľaše.

	deň	pH	Eh (mV)	Al (ppm)	Ca (ppm)	Fe (ppm)	K (ppm)	Mg (ppm)	Mn (ppm)	Na (ppm)	P (ppm)	S (ppm)	Si (ppm)
na svetle RT	2	4,62	490	0,16	8,96	0,39	19,36	2,53	0,35	1,49	<	2,07	
	5	4,44	-186	0,34	12,94	2,70	19,71	2,86	0,79	1,65	<	2,47	1,22
	9	4,31	-182	0,51	16,81	9,27	20,86	3,80	1,20	1,78	<	2,79	2,57
	16	4,30	117	0,58	20,20	20,04	22,11	4,87	1,70	1,87	<	2,97	4,37
	30	4,82	255	0,33	22,86	71,47	17,95	5,86	3,08	1,81	<	2,64	7,67
	37	5,25	279	0,17	24,64	103	16,93	6,42	4,31	1,70	<	2,06	9,64
v tme RT	2	4,64	507	0,12	7,40	0,11	23,47	1,46	0,27	1,43	<	1,76	
	5	4,39	-195	0,31	11,94	2,38	18,90	2,67	0,76	1,54	<	2,33	1,01
	9	4,28	-180	0,56	16,29	8,87	20,58	3,74	1,18	1,73	<	2,70	2,46
	16	4,28	69,0	0,60	19,66	19,5	21,38	4,74	1,64	1,84	<	2,90	4,22
	30	4,83	249	0,39	23,24	72,5	17,52	6,60	3,10	1,76	<	2,48	7,39
	37	5,26	261	0,22	24,63	106	17,37	6,50	4,32	1,72	<	1,83	9,46
v tme a v chlade	2	4,70	410	0,16	7,63	0,10	22,69	1,43	0,26	1,50	<	1,54	
	5	4,76	516	0,15	8,29	0,11	22,30	1,76	0,30	1,54	<	1,89	
	9	4,79	483	0,14	8,46	0,10	18,26	1,83	0,33	1,58	<	2,11	0,02
	16	4,44	197	0,26	12,22	0,54	17,62	2,84	0,72	1,58	<	2,35	0,76
	30	4,24	67,0	0,61	19,33	6,37	20,92	4,73	1,39	1,76	<	2,52	2,66
	37	4,25	64,0	0,63	19,56	8,73	19,37	4,76	1,49	1,69	<	2,42	3,18

Príloha IX. Výsledky redukčných experimentov vo vzorke LP 80m – sklenené fľaše.

	deň	pH	Eh (mV)	Al (ppm)	Ca (ppm)	Fe (ppm)	K (ppm)	Mg (ppm)	Mn (ppm)	Na (ppm)	P (ppm)	S (ppm)	Si (ppm)
na svetle RT	2	3,98	520	1,75	1,21	0,51	28,85	0,34	0,71	0,71	<	0,72	
	5	4,06	163	2,40	1,38	0,86	28,59	0,31	1,24	0,79	<	0,86	0,10
	9	4,13	239	2,45	1,05	7,89	23,24	0,11	1,84	0,74	<	1,01	0,58
	16	4,23	307	4,69	1,00	34,33	22,85	0,26	3,19	0,83	<	1,27	1,73
	30	4,15	383	5,17	1,27	46,10	25,26	0,46	4,15	0,91	<	1,12	2,81
	37	4,18	403	3,69	1,17	38,75	22,98	0,34	3,98	0,81	<	0,98	3,19
v tme RT	2	4,01	540	1,37	1,00	0,35	33,40	0,23	0,48	0,68	<	0,59	
	5	4,02	127	2,06	1,21	0,71	28,47	0,23	1,19	0,78	<	0,81	
	9	4,23	238	2,47	0,97	11,20	23,03	0,13	1,85	0,74	<	1,11	0,70
	16	4,38	287	3,28	0,91	37,88	20,80	0,30	2,97	0,77	<	1,23	1,75
	30	4,46	329	3,19	0,90	45,17	21,74	0,30	3,35	0,82	<	0,88	2,59
	37	4,42	355	2,54	0,77	40,18	19,70	0,30	3,14	0,75	<	0,84	2,89
v tme a v chlade	2	4,08	517										
	5	4,15	542	1,84	1,04	0,33	28,16	0,60	0,57	0,65	<	0,66	
	9	4,06	545	2,04	1,08	0,34	26,64	0,21	0,71	0,68	<	0,77	
	16	4,01	526	2,56	1,26	0,68	27,17	0,38	1,03	0,73	<	0,78	
	30	4,06	428	3,28	1,25	1,14	24,58	0,37	1,96	0,71	<	0,87	0,57
	37	3,95	446	3,34	1,27	2,00	24,30	0,31	2,46	0,70	<	0,85	0,82

Príloha X. Koncentrácie P (ppb) v redukčných experimentoch – sklenené fľaše.

deň	na svetle RT			v tme RT			v tme a v chlade LP		
	LP 1m	LP 20m	LP 80m	LP 1m	LP 20m	LP 80m	LP 1m	20m	LP 80m
2	62,8	63,9	57,7	52,7	45,0	58,0		60,9	58,5
5	99,8	38,1	48,7	48,5	35,4	46,4	67,5	45,0	55,7
9	54,8	54,8	46,7	66,4	55,4	60,6	61,8	61,3	55,2
16	61,8	60,3	71,0	96,2	65,4	80,9	61,2	59,6	63,3
30	85,9	88,4	111	118	98,5	123	89,9	87,7	91,7
37	108	94,8	103	127	101		103	112	91,3

Príloha XI. Koncentrácie redukčných ekvivalentov formazanu ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) v redukčných experimentoch na 40. deň zaplavenia – sklenené fľaše.

	na svetle RT	v tme RT	v tme a v chlade
LP 1m	260	288	186
LP 20m	1276	1232	191
LP 80m	292	323	112