

METODY ANALÝZ FOREM HLINÍKU V LESNÍCH PŮDÁCH, PŮDNÍM ROZTOKU A KOŘENECH DŘEVIN



doc. Ing. VÍT ŠRÁMEK, Ph.D.
prof. Dr. Ing. LUBOŠ BORŮVKA
Ing. ONDŘEJ DRÁBEK, Ph.D.
Ing. VĚRA FADRHONSOVÁ
Ing. RADEK NOVOTNÝ, Ph.D.
RNDr. VÁCLAV TEJNECKÝ, Ph.D.
Ing. LUCIE VORTELOVÁ

METODY ANALÝZ FOREM HLINÍKU V LESNÍCH PŮDÁCH, PŮDNÍM ROZTOKU A KOŘENECH DŘEVIN

Certifikovaná metodika

doc. Ing. Vít Šrámek, Ph.D.
prof. Dr. Ing. Luboš Borůvka
Ing. Ondřej Drábek, Ph.D.
Ing. Věra Fadrhonsová
Ing. Radek Novotný, Ph.D.
RNDr. Václav Tejnecký, Ph.D.
Ing. Lucie Vortelová

Strnady 2011

Lesnický průvodce 8/2011

Výzkumný ústav lesního hospodářství a myslivosti, v. v. i.

Strnady 136, 252 02 Jíloviště

<http://www.vulhm.cz>

Vedoucí redaktorka: Šárka Holzbachová, DiS.; e-mail: holzbachova@vulhm.cz

Výkonná redaktorka: Miroslava Valentová; e-mail: valentova@vulhmop.cz

Grafická úprava a zlom: Klára Šimerová; e-mail: simerova@vulhm.cz

ISBN 978-80-7417-054-6

ISSN 0862-7657

METHODS FOR ALUMINIUM SPECIES CHEMICAL ANALYSES IN FOREST SOILS, SOIL SOLUTION AND TREE ROOTS

Abstract

Aluminium is a common element in the pedosphere. In the acidified forest stands, however, some species of aluminium could be potentially toxic for the tree roots and the ecosystem stability. There are usually only basic forms of aluminium analysed within the forest soil monitoring surveys as the total and exchangeable Al. Such results do not provide the information about the potential aluminium toxicity. The presented methodology summarizes the methods used in the assessing of different aluminium species in the forest soils, soil solution and fine roots of forest trees.

Key words: forest soils, acidification, aluminium species, toxicity, analytical methods

Oponenti: Dr. Ing. Přemysl Fiala, ÚKZÚZ, Brno
prof. Ing. Jiří Kulhavý, CSc., Mendelova univerzita v Brně

Adresy autorů:

doc. Ing. Vít Šrámek, Ph.D., Ing. Věra Fadrhonsová, Ing. Radek Novotný, Ph.D.,
Ing. Lucie Vortelová

Výzkumný ústav lesního hospodářství a myslivosti, v. v. i.,
Strnady 136, 252 02 Jíloviště
www.vulhm.cz

prof. Dr. Ing. Luboš Borůvka, Ing. Ondřej Drábek, Ph.D.,
RNDr. Václav Tejnecký, Ph.D.

Česká zemědělská univerzita v Praze, Fakulta agrobiologie, potravinových
a přírodních zdrojů, Katedra pedologie a ochrany půd
Kamýcká 129, 165 21 Praha 6 – Suchbát
www.czu.cz

Obsah:

Úvod.....	7
Cíl metodiky.....	7
Vlastní popis metodiky.....	8
Hliník v půdě.....	8
Průzkumy lesních půd	9
Stanovení forem hliníku v lesních půdách	11
Odběry vzorků půd	11
Analytické stanovení hliníku v lesních půdách	12
Odběr a analýzy půdního roztoku.....	19
Odběry půdního roztoku	19
Analýzy hliníku v půdní vodě	21
Odběr a analýzy kořenů dřevin	21
Odběry kořenů	21
Analýzy hliníku v jemných kořenech	23
Přínos metodiky.....	24
Srovnání novosti postupů.....	24
Popis uplatnění metodiky.....	24
Ekonomické aspekty	25
Dedikace	25
Literatura	26
Seznam použité související literatury	26
Seznam předcházejících publikací autorů	30
Summary	32

ÚVOD

Jedním z nejvýznamnějších faktorů, které v minulosti negativně ovlivňovaly zdravotní stav lesních porostů ve střední Evropě, bylo znečištění ovzduší. Od konce osmdesátých let dvacátého století míra imisní zátěže výrazně poklesla (HŮNOVÁ et al., 2004), přesto nedošlo k zásadnímu zlepšení zdravotního stavu lesů. V současné době vykazuje více než polovina porostů (56,2 %) vyšší než čtvrtinovou ztrátu olistění (FABIÁNEK, 2010). Přitom koncentrace hlavních škodlivin – oxidu siřičitého a oxidů dusíku – již dlouhodobě nepřekračují kritické limity. Jedinou plynnou škodlivinou, která dosahuje hodnot potenciálně rizikových pro vegetaci, je ozon, který ovšem působí negativně především v horských polohách (ASHMORE, 2003).

Jedním z hlavních faktorů, který plošně ovlivňuje zdravotní stav lesů, jsou vlastnosti lesních půd (LOMSKÝ, ŠRÁMEK, 2004). Ty byly v uplynulých 150 letech výrazně ovlivňovány kyselými srážkami a došlo v nich ke znatelným změnám chemických vlastností, biologických procesů i jejich struktury. Změny půdních parametrů byly na jednotlivých lokalitách ovlivněny úrovní depozic, vlastnostmi sorpčního komplexu i druhovým složením a prostorovou strukturou lesních porostů (KLIMO et al., 2006). V řadě oblastí ČR byl doložen výrazný deficit bazických prvků v sorpčním komplexu lesních půd (ŠRÁMEK et al., 2011). Kromě nedostatečného obsahu živin je vážnou příčinou chřadnutí rostlin zvýšená koncentrace fyto toxických forem hliníku. Pro hodnocení působení toxických forem hliníku v lesních půdách dosud nebyla k dispozici obecně použitelná metodika, která by byla uplatňována v průzkumech vlastností lesních půd.

CÍL METODIKY

Cílem předkládané práce je poskytnout přehled metod pro stanovení různých forem hliníku v lesních půdách využitelných pro posouzení toxicity Al v lesních ekosystémech.

VLASTNÍ POPIS METODIKY

Hliník v půdě

Hliník je nejrozšířenějším kovem na Zemi, tvoří 7,5 – 8,5 % zemské kůry. V půdě se hliník vyskytuje v anorganické i organické podobě.

Hliník v anorganické formě se vyskytuje ve 250 minerálech, např. v oxidech (korund – Al_2O_3) nebo hydroxidech (gibbsit – $\text{Al}(\text{OH})_3$) (ESSINGTON 2004; POLAŇSKI, SMULIKOWSKI, 1978). Jinými zdroji Al jsou např. diaspor – AlOOH nebo kryolit – Na_3AlF_6 . Asi 40 % celkového množství minerálů obsahujících Al tvoří alumosilikáty – např. živce, slídy či jílové minerály (ESSINGTON 2004; POLAŇSKI, SMULIKOWSKI, 1978; BATYSTA, 2011).

V silně kyselých roztocích se Al vyskytuje jako třímocný komplexní kationt, v němž je každý Al^{3+} obklopen 6 molekulami vody v šesterečné koordinaci, vytvářející $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ – tento iont se nazývá aluminohexahydroniový. V rozsahu pH 3,5 – 10 se sloučeniny Al rozpouštějí za odštěpování $[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$.

Výskyt organických forem Al v půdě souvisí především s přítomností organických kyselin. Nejvýznamnějšími sloučeninami schopnými poutat hliník jsou kyseliny s vysokou molekulovou hmotností, tedy huminové kyseliny a fulvokyseliny. Poměr huminových kyselin a Fulvokyselin i uvolňování iontů Al^{3+} do půdního roztoku jsou významně ovlivňovány půdní reakcí (ADAMS et al. 2000).

Přestože je hliník nejrozšířenějším kovem na Zemi, je v některých formách škodlivý pro živé organismy – jako jediný z běžných prvků není součástí enzymů ani stavebních prvků rostlinných pletiv a živočišných tkání. Obecně se předpokládá, že hlavní toxickou formou v lesních půdách je Al^{3+} a jeho fytotoxicita je závislá na koncentraci v bezprostřední blízkosti kořenového systému. Podle některých autorů byl prokázán srovnatelný toxický vliv iontů $[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}$, respektive $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$, se kterými jsou ionty Al^{3+} v půdním roztoku v rovnováze (HORÁK et al., 1995). Příspěvek iontů $[\text{AlSO}_4]^+$ k fytotoxicitě je pravděpodobně zanedbatelný. BOUDOT et al. (1994a) a Sposito (1996) udávají, že toxicita hliníku pro rostliny klesá v této řadě: polymerní Al_{13} (ne však v podobě křemičitanů nebo fosforečnanů), monomerní Al^{3+} , $[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ a $[\text{AlSO}_4]^+$. Hliník vázaný v organických a fluoridových komplexech se pro rostliny neprojevuje toxicky (BOUDOT et al., 1994b).

Hlavními mechanismy fytotoxicity hliníku jsou zejména (HORÁK et al. 1995; MASAYUKI, CHISATO 2001; PROCHÁZKA et al. 1998):

- kompetice s Ca^{2+} a Mg^{2+} a tím jejich omezený příjem,

- inhibice replikace DNA,
- inhibice syntézy cytokininu,
- nedokonalá funkce kořenů,
- inhibice aktivity některých enzymů,
- snížení fotosyntetické aktivity aj.

Toxicita hliníku při nízkém pH, její vliv na kořenový systém a na zdravotní stav dřevin, je dobře prokázána zejména pro sazenice či semenáčky dřevin, a to především pro smrk (např. SCHOLL et al., 2004; SCHLEGEL, GOLDBOLD, 1991). Méně přesné jsou interpretace ve středně starých (NYGAARD, DE WITT 2004) či dospělých porostech (VANGUELOVA et al., 2007) či v porostech buku (RICHTER et al. 2007). Situace je navíc komplikovaná tím, že standardní metody analýz půd používané v rámci půdních průzkumů a monitoringu (UNECE 2006a) neumožňují odlišit toxickou formu Al^{3+} od ostatních forem a neposkytují tak informaci o riziku poškození kořenového systému.

Pro hodnocení ohrožení porostů lze využít například molární poměr Al k sumě bazických kationů ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^{+}$) v kořenovém vlášení (VANGUELOVA et al. 2007) nebo molární poměr Al ku Ca v půdním roztoku (SVERDRUP et al., 1992). CRO-NAN a GRIGAL (1995) předpokládají počátek fyziologického stresu při molárním poměru Ca/Al v půdním roztoku pod hodnotu 1, pokud tato situace nastane je pravděpodobnost odumření stromu 50%. Tyto typy analýz však nejsou při půdních průzkumech standardně prováděny, analýza půdního roztoku je navíc časově i finančně velmi náročná.

Průzkumy lesních půd

Lesní půda je dynamický organismus, který je spjatý celou řadou vazeb s dalšími složkami ekosystému. Je úzce provázána s atmosférou, klimatem a biotickou složkou ekosystémů – nejen se dřevinami, ale i s veškerými živými organismy, které půdy pomáhají vytvářet a přispívají k jejich změnám. Ovlivňování biotických i abiotických složek lesních ekosystémů se projevuje i na půdních vlastnostech a naopak změny půdních vlastností mohou ovlivnit strukturu i funkci lesních porostů (FISHER, BINKLEY, 2000).

Hodnocení půdních vlastností je jednou ze součástí typologického průzkumu a bývá zařazeno do většiny projektů z oblasti ekologie lesa, produkce lesa či hodnocení vitality lesních porostů. Přestože existuje celá řada údajů o vlastnostech lesních půd v České republice, jsou často vázány pouze na konkrétní plochy, regiony či oblasti.

Přenos poznatků či společné zpracování různých typů průzkumů je problematické vzhledem k odlišným metodám odběru i analýz půdních vzorků. Ne vždy lze beze zbytku výsledná data převést, či společně hodnotit (např. ZÁHORNADSKÁ, 2002). Mezi nejvýznamnější zdroje dat půdních vlastností, které se vztahují k větším územním celkům, lze zmínit:

- typologický průzkum Ústavu pro hospodářskou úpravu lesů (ÚHÚL) – většinou jsou k dispozici data od 60. let dvacátého století. Půdy jsou popsány a vzorky odebrány podle genetických horizontů. Výsledky nejsou dostupné pro všechny oblasti a průzkum není prostorově homogenní. Tato historická data jsou např. pro oblast Jizerských hor zpracována v publikaci SLODIČÁKA (2005), v Krušných horách naopak nebylo možné údaje ze starších šetření dohledat. Metody analýz vzorků u starších průzkumů nejsou v současné době již většinou používány.
- půdní průzkum na tzv. trvalých zkusných plochách (TZP) – plochy spravuje ÚHÚL, analýzy v současné době provádí Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský (ÚKZÚZ).
- půdní průzkum v rámci Národní inventarizace lesů – je prováděn v síti 2 x 2 km (ÚHÚL, 2007) a představuje nejhustší síť dat. V rámci inventarizace byly popsány půdní sondy, stanoveny půdní typy a formy humusu. Chemická analýza se prováděla pouze pro svrchní vrstvu minerální půdy 0 – 10 cm. Výluhy pro stanovení přístupných živin byly prováděny v 1% výluhu kyseliny citronové.
- průzkum půd jednotlivých přírodních lesních oblastí – na základě zákona o hnojivech, provádí ÚKZÚZ. Odebírány jsou vzorky nadložního humusu, svrchní humusem ovlivněné minerální půdy a vzorky spodního minerálu cca do hloubky 30 cm. Obsahy přístupných živin jsou stanovovány po výluhu v činidle Mehlich III, obsahy celkových živin v kyselině dusičné. Obdobný průzkum provádí ÚKZÚZ i v genových základnách lesních dřevin, výsledky jsou publikovány ve zprávách (např. FIALA et al., 2000, 2004), z nichž některé jsou dostupné i na internetu.
- průzkum půd v rámci přípravy vápnění – provádí v oblastech postižených acidifikací ÚKZÚZ a Výzkumný ústav lesního hospodářství a myslivosti, v. v. i. (VÚLHM). Odběry probíhají stejně jako u průzkumů ÚKZÚZ, analytické metody se ve VÚLHM odlišují – výluh pro stanovení přístupných prvků se provádí ve výluhu chloridu amonného, celkový (pseudototální) obsah živin je stanoven ve výluhu lučavkou královskou.
- průzkum půd v rámci mezinárodního monitoringu zdravotního stavu lesních ekosystémů – provádí VÚLHM na základě spolupráce v mezinárodním kooperativním programu ICP Forests.

Stanovení forem hliníku v lesních půdách

Odběry vzorků půd

Pro odběry vzorků lesních půd je možné používat různé metody, které jsou většinou definovány typem prováděného půdního průzkumu. Základem pedologických šetření bývá obvykle výkop půdní sondy či alespoň zákopku do hloubky cca 50 cm, důkladný popis půdního profilu a okolního stanoviště (NĚMEČEK et al., 2011; FAO 2006) s následnou klasifikací humusové vrstvy a půdního typu (NĚMEČEK et al., 2011; IUSS Working Group WRB 2006). Odběr půdních vzorků se provádí přímo z půdní sondy nebo systémem jednoho či více směsných vzorků podle předem stanoveného principu náhodného, systematického či kombinovaného výběru. V případě lesních půd je nutné zvlášť odebrat vrstvu povrchového humusu – buď podle jednotlivých horizontů (OL, OF, OH), nebo jako směs fermentačního a humusového horizontu (FH). V některých typech průzkumů se humusové horizonty odebírají odděleně pouze v případě, pokud celková výška nadložního humusu dosáhne určité definované mocnosti (např. FH > 10cm). Pro reprezentativní stanovení vlastností povrchového humusu se doporučuje směsný odběr z více míst v rámci porostu – v optimálním případě z 10 (MUUKKONEN et al., 2008). Odběry minerální půdy jsou prováděny buď podle diagnostických horizontů, nebo podle konstantních hloubek. Odběry podle diagnostických horizontů přesněji charakterizují daný půdní typ a umožňují podrobnější charakteristiku stavu vývoje půdního profilu. Někdy jsou určité typy analýz předpokladem přesné klasifikace půdního typu. Odběry podle konstantních hloubek jsou preferovány u rozsáhlejších průzkumů, neboť umožňují snadné vytváření směsných vzorků (lze využít i odběr půdním vrtákem) a jednodušší srovnání výsledků mezi jednotlivými lokalitami. Často jsou oba dva způsoby odběru vzorků kombinovány – odběr vzorků podle diagnostických horizontů z půdní sondy pro přesné určení půdního profilu + odběr směsných vzorků z několika míst vrtáním pro pokrytí variability půdního prostředí.

Vzhledem k tomu, že odběry lesních půd jsou časově, technicky i finančně náročnou činností, bývají vzorky obvykle využity ke komplexním analýzám, kdy stanovení obsahu různých forem hliníku představuje pouze část laboratorních zkoušek. Technické postupy jsou tedy totožné. Je zřejmé, že při odběrech nelze používat hliníkové nářadí. Pro vyhodnocení rizika poškození kořenových systémů dřevin považujeme za nutnou dostupnost minimálně následujících informací: Půdní reakce (aktivní a výměnné pH), obsahy přístupných bazických živin (Ca, K, Mg) a celkový obsah dusíku.

Analytické stanovení hliníku v lesních půdách

Z hlediska analytického stanovení lze rozlišovat:

- celkový Al, resp. pseudototální Al (extrakce roztokem Aqua regia – lučavkou královskou)
- výměnný Al (nejčastěji získaný extrakcí roztokem BaCl_2 , NH_4Cl , KCl),
- vodorozpustný Al,
- extrahovatelný Al – extrakce např. roztokem $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, CuCl_2 (DRÁBEK et al., 2003). $\text{Al}_{(\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7)}$ potom představuje organicky poutané formy Al (včetně výměnných forem Al).

STANOVENÍ PSEUDOTOTÁLNÍHO OBSAHU HLINÍKU

Stanovení pseudototálního obsahu hliníku po rozkladu lučavkou královskou (Aqua regia) - UNECE 2006

Výluh v lučavce královské rozpouští většinu minerálních vazeb – jde o tzv. pseudototální obsah, který přibližuje potenciální zásobu prvků v půdě

Potřeby:

Laboratorní váhy, 150 cm³ varná baňka, suchým filtrační papír plošné hmotnosti 84 g/m², hodinové sklo, topná deska, 100 cm³ odměrná baňka, 100 cm³ PE lahvička

Reagencie:

Deionizovaná voda,

Aqua regia: do odměrné baňky o objemu 1000 ml se přidá asi 400 ml deionizované vody a odměří se 70 ml 67% kyseliny dusičné a 200 ml 36% kyseliny chlorovodíkové, po ochlazení roztoku na laboratorní teplotu se baňka doplní po rysku deionizovanou vodou.

Příprava půdního extraktu roztokem Aqua regia:

Do varné baňky o objemu 150 ml se naváží cca 3 g vzorku minerální půdy nebo cca 2 g vzorku organické půdy, zvlhčí se 2 – 3 cm³ deionizované vody a přidá se 7 ml koncentrované kyseliny dusičné. Po ukončení vývinu plynů se po částech přidá 20 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové, varná baňka se přikryje filtračním papírem a nechá se stát v digestoři při laboratorní teplotě nejméně 12 hodin (nejlépe přes noc). Druhý den se varná baňka přikryje hodinovým sklíčkem a umístí na topnou desku, kde se vaří 2 hodiny při teplotě 200°C (teplota se postupně zvyšuje - čím déle se nechá vzorek reagovat s kyselinami za studena a čím pomaleji se vzorek zahřívá, tím menší je nebezpečí, že při zahřívání vzorek překypí). Po ukončení rozkladu a po zchladnutí na laboratorní teplotu se obsah varné baňky kvantitativně převede do odměrné baňky o objemu 100 cm³, doplní se po rysku deionizovanou vodou a po promíchání se zfiltruje suchým filtrem plošné hmotnosti 84 g/m² do suché 100 cm³ PE lahvičky – prvních 10 – 15 cm³ filtrátu se odstraní. Takto připravený extrakt je využit pro stanovení pseudototálního obsahu Al metodou AAS. Pro stanovení AAS by měl být extrakt zpracován do 1 měsíce od přípravy.

STANOVENÍ CELKOVÉHO HLINÍKU

Celkový hliník lze stanovit rentgenovou fluorescenční metodou, spektroskopicky, po rozkladu tavením nebo kyselinou fluorovodíkovou klasickými analytickými metodami na mokré cestě. Znalost celkového obsahu hliníku nám umožňuje např. charakterizovat půdu vzhledem k půdotvornému substrátu nebo zvětrávání atd.

Stanovení celkového hliníku fluorescenční metodou - ČSN EN 15390

Tato evropská norma určuje postup pro kvantitativní stanovení koncentrací hlavních a stopových prvků v homogenních pevných odpadech, půdách a půdách podobných materiálech energiově disperzní rentgenovou fluorescenční spektrometrií (EDXRF) nebo vlnově disperzní rentgenovou fluorescenční spektrometrií (WDXRF) s použitím kalibračních standardů s odpovídajícími maticemi. Norma se může kromě Al použít rovněž pro následující prvky: Na, Mg, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, I, Cs, Ba, Ta, W, Hg, Tl, Pb, Bi, Th a U. V závislosti na prvku a použitém přístroji se mohou stanovit koncentrace v rozsahu 0,0001 % a 100 %. Kvalita získaných výsledků je velmi závislá na typu použitého přístroje, např. bench top nebo na výkonnosti energiově disperzních nebo vlnově disperzních přístrojů. Při výběru speciálního přístroje bereme v úvahu několik faktorů, jako je např. druh analyzované matrice, stanovované prvky, požadované meze detekce nebo časová náročnost měření. Kvalita výsledku závisí na stanovovaném prvku a na prostředí matrice.

Stanovení celkového hliníku spektroskopicky - ISO 14869

Metoda zaměřená na rozklad vzorků alkalickým tavením, používaná pro stanovení celkového obsahu Na, K, Mg, Ca, Ti, Mn, Fe, Al, Si v půdách. Přehled prvků není vyčerpávající, postup může být použit i pro ostatní prvky za předpokladu, že:

- netěkají při tavení,
- $w > (3d \cdot V/m)$,

kde w = obsah prvku vyjádřený v mg/kg,

d = detekční limit v mg/l pro prvek a uvažovanou analytickou metodu stanovení,

V = objem finálního roztoku s rozpuštěným prvkem (v litrech),

m = hmotnost analyzovaného vzorku (kg).

Metoda je použitelná za předpokladu, že obsah prvků není ovlivňován vysokou koncentrací solí v roztoku určeném k analýze.

Stanovení celkového hliníku po mikrovlnně asistovaném rozkladu - U.S. EPA method 3052

Jedná se o celkový rozklad, který se používá při analýze popílků, půd, sedimentů a kalů. Metoda je vhodná pro stanovení následujících prvků: Al, Sb, As, B, Be, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Hg, Mo, Ni, Se, Ag, Na, Sr, V a Zn. Rozložený vzorek může být analyzován FLAA, CVAA, GFAA, ICP-OES, ICP-MS. Celkový rozklad silikátů je umožněn přidávkou HF.

K 0,5 g vzorku se přidá 9 ml HNO_3 a 3 ml HF, vzorek se zahřívá v mikrovlnném zařízení při teplotě $180^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ po dobu 15 minut. Alternativně se může přidávat HCl a H_2O_2 . Po ochlazení a filtraci je vzorek doplněn na požadovaný objem a analyzován.

STANOVENÍ VÝMĚNNÉHO HLINÍKU

Výměnné formy hliníku lze považovat za potenciálně nebezpečné v případě, že by došlo k vytěsnění těchto iontů ze sorpčního komplexu do roztoku, což by vedlo ke zvýšení mobility hliníku a jeho biologické dostupnosti, tedy potenciálně i toxicity. Výměnný hliník se získává extrakcí jemnozerně roztokem soli silné kyseliny. Adsorbovaný hliník se oproti jiným kationtům vyznačuje tím, že je pevněji vázán a je aktivní při nižším pH. Za normálních zvětrávacích podmínek je na permanentní náboj sorpčního komplexu sorbován více Al^{3+} než H^+ . Výměnný hliník je extrahován roztoky BaCl_2 nebo KCl . Hliník v půdním výluhu se stanovuje na základě charakteristické absorpce záření na rezonančních čarách těchto prvků v plameni acetylen - oxid dusný, metodou kalibrační křivky. Ionizační interference se odstraňují přidávkou nadbytku vhodného ionizačního činidla ($\text{KCl} - c(\text{K}) = 2\text{g/l}$).

Stanovení výměnného hliníku ve výluhu BaCl_2 - UNECE 2006

Výluh minerální půdy chloridem barnatým (případně chloridem amonným) se běžně používá pro stanovení přístupných živin v lesních půdách. Obsahy Al zjištěné těmito analýzami jsou součástí sorpčního komplexu a mohou se tedy přímo účastnit interakcí s kořeny dřevin.

Reagencie:

Deionizovaná voda,

0,1 M BaCl_2 : naváží se 24,43 dihydrátu chloridu barnatého ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), kvantitativně se převede do odměrné baňky o objemu 1000 ml, přidá se asi 500 ml demineralizované vody, po rozpuštění se baňka doplní po rysku demineralizovanou vodou.

Příprava půdního extraktu roztokem 0,1 M BaCl_2 :

15 g vzorku minerální půdy, popřípadě 7,5 g organické půdy, se naváží do polyethylenové nádoby o objemu 250 ml, z dávkovače se odměří 150 ml roztoku 0,1 M BaCl_2 a nádoba se uzavře. Suspenze se ručně protřepe a nechá se stát přes noc. Druhý den se polyethylenové nádoby s půdní suspenzí umístí na horizontální třepačku a nechají se třepat po dobu 2 hodin, poté se suspenze zfiltruje přes filtr střední hustoty do suché polyethylenové nádoby o objemu 100 ml, přičemž se prvních 10 – 15 ml filtrátu odstraní. Takto připravené vzorky jsou připraveny pro stanovení výměnného Al metodou ICP OES či AAS. Vzorky se uchovávají v lednici, před analýzou se nechají ustálit na laboratorní teplotu. Půdní extrakty by měly být zpracovány do 48 hodin.

Stanovení výměnného hliníku ve výluhu 0,5M KCl – DRÁBEK et al. (2003, 2005)

Potřeby:

Laboratorní váhy, laboratorní třepačka, kapalinový chromatograf s iontovou kolonou, centrifuga, diskové filtry s velikostí o velikosti pórů 45 μm , vialky, 1000 a 100 cm^3 odměrné baňky, 100 cm^3 polyethylenová lahvička, automatické pipety, filtrační zařízení umožňující filtraci za sníženého tlaku.

Reagencie:

0,5 M KCl: 37,27 g KCl se rozpustí v deionizované vodě, pH se upraví na 5,8 a roztok se doplní deionizovanou vodou na 1000 cm^3 .

Pracovní postup:

Do 100 cm^3 PE lahvičky se naváží 5 g jemnozeme a přidá se 50 cm^3 0,5 M KCl. Vzniklá suspenze se nechá za laboratorní teploty 24 hodin intenzivně protřepávat, poté se odstředí (12 000 ot/ min, 30 min) a přefiltruje přes diskový filtr do čisté a suché PE vialky. Výměnný Al se stanoví na ICP-OES nebo atomovou absorpcí (AAS). Podrobnou speciaci forem Al lze stanovit pomocí kapalinové chromatografie s iontovou kolonou (HPLC/IC), jak je popsáno dále.

STANOVENÍ VODOROZPUSTNÉHO HLINÍKU

Stanovení vodorozpuštěného hliníku – Guo et al. (2006), DRÁBEK et al. (2003, 2005)

Hlavním zdrojem vodorozpuštěného Al silně organicky vázaný Al. Vodorozpuštěný Al představuje oproti výměnnému Al aktuální riziko pro rostliny. Vodorozpuštěný hliník se získá extrakcí vzorku jemnozeme deionizovanou vodou.

Potřeby:

Laboratorní váhy, laboratorní třepačka, kapalinový chromatograf s iontovou kolonou, centrifuga, diskové filtry s velikostí pórů 45 µm, vialky, 1000 a 100 cm³ odměrné baňky, 100 cm³ polyethylenová lahvička, automatické pipety.

Reagencie:

Deionizovaná voda, mobilní fáze – 1 mM Na₂SO₄ v 7,5 mM H₂SO₄, derivatizační činidlo 3.10-4 M roztok tironu v 1M NH₄Ac, základní roztok standardu Al.

Pracovní postup:

Extrakce probíhá po dobu 24 h (při laboratorní teplotě 20°C) deionizovanou vodou, poměr vzorku k roztoku je 1:10 (w/v). Extrakt je centrifugován (při 4000 rpm po dobu 10 minut) a filtrován přes filtr 0,45 µm.

V extrahovaném roztoku lze stanovit následující parametry:

- rozpuštěný organický uhlík (DOC) podle upravené metodiky dle ZBÍRALA (2004) a YAKOVCHENKA a SIKORY (1998),
- hlavní organické (HCOO⁻, CH₃COO⁻, (COO)₂²⁻) a anorganické anionty (F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, Br⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻) pomocí IC (ICS-90, Dionex, USA),
- celkový Al a další sledované prvky (např.: Ca, Mg, K, Na, Pb, Fe, Si, Mn) pomocí ICP-OES,
- speciace Al za použití HPLC/IC (podle DRÁBEK et al., 2003, 2005).

Parametry metody HPLC/IC jsou uvedeny dále.

SPECIACE HLINÍKU METODOU HPLC

– DRÁBEK et al. (2003, 2005), BORŮVKA et al. (2009) a TEJNECKÝ et al. (2010)

Pro zjištění potenciálně rizikových forem Al se provádí speciace Al pomocí HPLC/IC v extraktu 0,5 M KCl a ve vodném extraktu. Použitá metoda umožňuje separaci Al forem do tří skupin, hlavně podle Al formami neseného náboje:

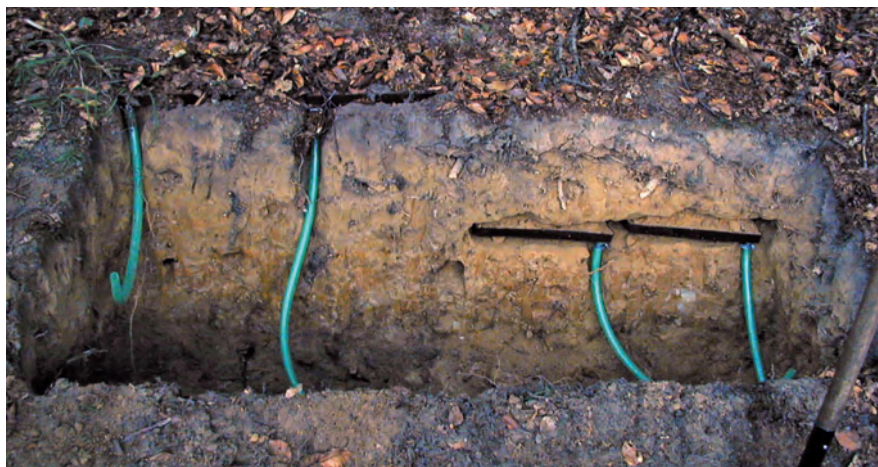
- $\text{Al(X)}\leq 1^+ \{ \text{Al(OH)}_2^+, \text{Al(SO}_4\text{)}^+, \text{AlF}_2^+, \text{Al(org.)}\leq 1^+, \text{etc.}\}$;
- $\text{Al(Y)}^{2+} \{ \text{Al(OH)}^{2+}, (\text{AlF})^{2+}, \text{etc.}\}$;
- Al^{3+} $\{\text{Al}^{3+}$ a transformované Al hydroxy-polymery $\}$.

Hliníkové formy $\text{Al(X)}\leq 1^+$ a Al(Y)^{2+} můžeme pokládat za relativně netoxické, nicméně velice mobilní. Forma Al^{3+} představuje pro rostliny toxickou formu hliníku, která je navíc v kyselých roztocích stabilní a vysoce mobilní (DRÁBEK et al., 2003, 2005; BORŮVKA et al., 2009). Jednotlivé formy hliníku jsou separovány na iontové koloně. Kvalitativní a kvantitativní identifikace je provedena instrumentálně pomocí postkolonové derivatizace a následné spektroskopické detekce.

Reagencie:

1 mM Na_2SO_4 v 7,5 mM H_2SO_4 : 20g Na_2SO_4 se rozpustí v deionizované vodě, přidá se 0,4 cm³ konc. H_2SO_4 a roztok se doplní deionizovanou vodou na 1000 cm³. Výsledný roztok se přefiltruje za pomoci vakua přes nylonový filtr s velikostí pórů 0,45 μm, derivatizační činidlo 3.10-4 M roztok tironu v 1M NH_4Ac : 77,08 g NH_4Ac se rozpustí v deionizované vodě přidá se 0,189 g tironu a roztok se doplní deionizovanou vodou na 1000 cm³. Výsledný roztok se přefiltruje za pomoci sníženého tlaku přes nylonový filtr s velikostí pórů 0,45 μm. Standardy Al: základní standardní roztok Al se pomocí 0,5 M KCl zředí tak, aby vznikly minimálně čtyři roztoky v koncentračním intervalu 0,5 až 20 ppm, deionizovaná voda.

Metoda HPLC/IC je využita pro zjištění speciace Al při řízené teplotě 25°C. Přístroj je složen z gradientové pumpy GP50, termostatované kolony TCC 100 a PC řízené tlakové kontroly pro postkolonovou derivatizaci (Dionex, USA), UV/VIS detektoru Deltachrom UVD200 (Watrex, CZ) a automatického dávkovače vzorků Triathlon (Sparks Ltd., NL). Použita je Alltech cation R (USA) IC kolona, stará kolona je použita jako předkolona. Jako mobilní fáze je použit 100 mM Na_2SO_4 (pH 2,40) v 7,5 mM H_2SO_4 . Pro post-kolonovou derivatizaci je použit 3.10-4 M roztok tironu v 1 M octanu amonném (pH 7,05). Detekce Al - tiron komplexů se provádí spektrofotometricky při vlnové délce 310 nm. Ke kvantitativní a kvalitativní analýze se využije příslušný chromatografický software a metoda kalibrační křivky.



Obr. 1: Instalace gravitačních lyzimetrů v půdním profilu – pod horizontem FH a v hloubce 30 cm (foto T. Čihák)

Fig. 1: Installation of zero tension lysimeters in the soil pit – lysimeters are located under the humus FH horizon and in the depth of 30 cm (photo T. Čihák)



Obr. 2: Příprava k instalaci sukčních lyzimetrů (foto T. Čihák)

Fig. 2: Setting up of the suction cap system (photo T. Čihák)

Odběr a analýzy půdního roztoku

Odběry půdního roztoku

Půdní roztok pro analýzy je možné odebírat několika způsoby:

Gravitační lyzimetry – odběrovými částmi jsou plastové (PE, PP) desky nebo trychtýře, které svádějí gravitační půdní vodu do zásobních nádob umístěných v půdních sondách. Výhodou této metody odběru je jednoduchost a nenáročnost odběrového zařízení, nevýhodou značné narušení půdního profilu při instalaci, které může i dlouhodobě ovlivnit výsledné hodnoty. Gravitační lyzimetry nejsou vhodné pro suché půdy (UNECE 2011).

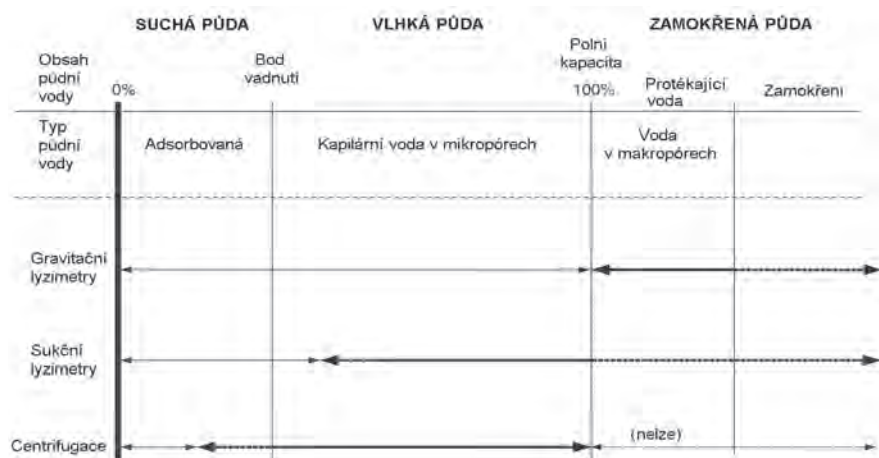
Sukční lyzimetry – odběrovými zařízeními jsou porézní polopropustné hlavy či desky, které mohou být vyrobeny z různých materiálů (keramické, skleněné, teflonové a další). Voda je odebírána podtlakem, který je buď konstatně udržován čerpadlem (je přibližně konstatní po celé odběrové období), nebo je manuálně či automaticky vyvíjen pouze v době těsně po odběru vzorku (v průběhu odběrového období klesá). Vzorky jsou tlakovými hadicemi odváděny do odběrových nádob. Odběrová technika je náročnější z hlediska pořizovací ceny i údržby, než je tomu u gravitačních lyzimetrů, umožňuje však odběry vzorků i ze sušších půd a v případě použití odběrových hlav (obvykle o průměru několika cm) i minimální narušení půdního prostředí. Celkový objem odebraného vzorku a do jisté míry i jeho vlastnosti jsou závislé na velikosti použitého podtlaku (UNECE 2011).

Odběr vzorků půdní vody centrifugováním – je určena pro odběr vzorků půdní vody ze suchých půd, nebo z organických půd, kde nelze použít sukční lyzimetry. Vzorky půdy jsou odebírány vrtáky či odběrovými sondami. Co nejdříve po odběru jsou vzorky centrifugovány při 14.000 ot/min po dobu nejméně 30 minut. Metoda je destrukční a pro dlouhodobější měření nevhodná. (LUSTER, FINLAY, 2006)

Vlastnosti vzorků odebraných různými metodami nejsou stejné. Při porovnávání výsledků analýz půdního roztoku je tedy nutné vždy přihlížet k metodice odběrů (např. MARQUES et al., 1996; GIESLER et al., 1996).

Pro odběry vzorků půdního roztoku je zásadní umístění odběrových lyzimetrů. V případě lesních půd bývá obvyklé umístění jedné sady lyzimetrů těsně pod povrchovou vrstvou organického humusu a další opakování v jedné až dvou hloubkách maximálního prokořenění, případně ještě pod zónou prokořenění. U sukčních lyzimetrů je nutné vzít v úvahu jejich zhoršenou funkčnost v organických vrstvách půdy. Dosažení reprezentativního vzorku pro lesní půdy lze dosáhnout pouze velmi

vysokým počtem lyzimetrů (10 – 20) – v závislosti na jejich odběrové ploše, systému rozmístění a stanovovaném parametru (GROSSMAN, KLOSS, 1994). Pro stanovení dlouhodobějších trendů se jako minimální počet odběrových zařízení uvádí 3 opakování v každé vrstvě půdy (FÖLSTER et al. 2003; UNECE 2011).



Obr. 3: Vhodnost využití metod odběru půdní vody různými metodami. Siroké linie ohraničené šipkami ukazují možné využití jednotlivých metod. Odběry při přerušované tlusté čáře jsou omezeny dalšími podmínkami (např. hladina spodní vody u gravitačních lyzimetrů). Upraveno podle UNECE 2011

Fig. 3: Suitability of different methods for the soil water sampling. Range of the methods is displayed by thick lines. Sampling by the dashed thick lines is limited by other environmental factors (e.g. high water table by zero tension lysimeters). Adapted according to UNECE 2011

Analýzy hliníku v půdní vodě

Pro stanovení koncentrace hliníku v půdním roztoku lze postupovat obdobně jako při jeho stanovení ve vodném výluhu půdy, které bylo popsáno v předchozí kapitole. Vzorky mohou být po odběru fixovány přidáním kyseliny dusičné. V případě hliníku obvykle nebývá nutné zahuštění vzorku za předpokladu použití přístrojů s nízkým detekčním limitem (0,02 mg/l). Vzhledem k nízkým koncentracím je nutno vyloučit jakoukoliv kontaminaci vzorku a pravidelné zařazování slepého vzorku – blanku do sérií vzorků. Stanovení labilního hliníku je možné několika různými metodami popsanými např. WICKSTRÖMEM et al. (2000). Pro stanovení labilních forem Al je zcela zásadní rychlé zpracování vzorků, případně jejich fixace (DEROME et al., 1998).

Tab. 1: Základní přehled referenčních metod pro stanovení hliníku v půdní vodě
Reference methods for aluminium analyses in the plant material

Metoda	Reference/Standard
AAS (plamen)	EN ISO 12020
ICP – OES	EN ISO 11885
ICP – MS	EN ISO 17294-2

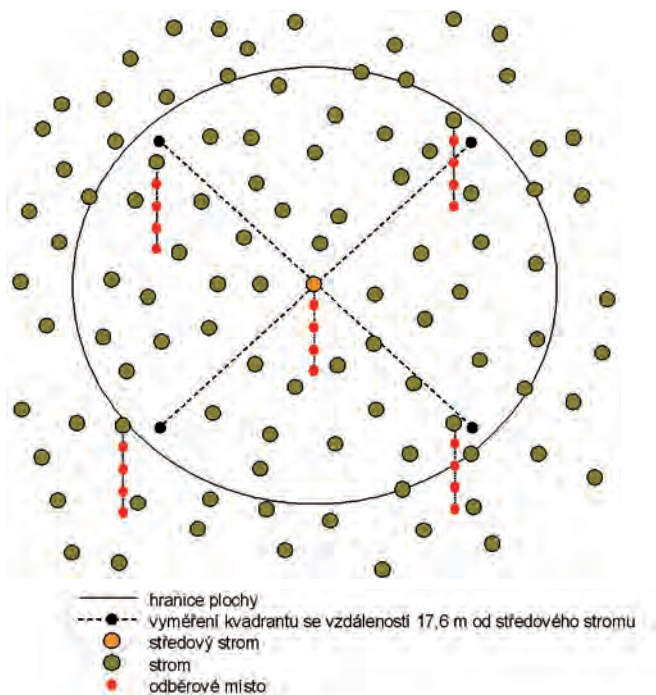
Odběr a analýzy kořenů dřevin

Kromě hodnocení analýz lesních půd či půdního roztoku lze rizikovost působení volných forem hliníku posuzovat i podle poměru hliníku a bazických prvků v jemných kořenech dřevin (VANGUELOVA et al., 2007).

Odběry kořenů

Pro hodnocení chemismu jsou využívány jemné kořeny o průměru do 2 mm. Pro jejich odběr z lesních půd lze využít různé typy vrtáků, sondýrek nebo médií, do kterých kořeny postupně prorůstají (MAKKONEN, HELMISAARI, 1999; OSTONEN et al., 2005). Pro stanovení chemismu se obvykle používají kořenové sondýrky s odběrem konstantního množství zeminy v definované hloubce půdy. Variabilita kořenů je velmi vysoká, proto je nutné věnovat pozornost výběru odběrových míst pro dosažení dostatečné reprezentativnosti odběru. Vhodné je využití kombinace systematického a náhodného výběru, které použili např. ŠRÁMEK a FADRHOŇSOVÁ (2011): na každé odběrové ploše bylo vybráno 5 vzorníkových stromů – středový

strom a další čtyři stromy v pravoúhlých kvadrantech ve vzdálenosti 17,6 m. Od vzorníkových stromů byly odebrány vzorky kořenů z bodů ve vzdálenosti 1 m, 3 m, 5 m a 7 m od kmene. Na většině ploch byla zároveň zaznamenána vzdálenost odběrového místa k nejbližšímu stromu. Směr odběru od jednotlivých kmenů byl shodný – rovnoběžný se stranou plochy a po svahu, případně k severu. Na každé ploše bylo takto zvoleno dvacet odběrových míst (obr. 4).



Obr. 4: Schéma systému odběru vzorků kořenů na plochách monitoringu ICP Forests

Fig. 4: Sampling design for fine roots collection on the ICP Forests plots

Hloubku odběru kořenů je vhodné stanovit podle dřeviny, jejíž kořeny se odebírají a odběry přizpůsobit hloubkám, ze kterých jsou na šetřených plochách odebrány vzorky půdy. Pro smrkové porosty je obvyklá hloubka maximálního prokořenění 0 – 30 (- 40) cm, pro listnaté dřeviny 0 – 50 (80) cm. Vždy však záleží na lokálních podmínkách stanoviště. Proto je dobré kromě odběru vzorků pro analýzy

také získat informace o vertikální distribuci kořenů v konkrétním lesním porostu. Co nejdříve po odebrání vzorků je nutné oddělit jemné kořeny od minerální půdy a fixovat je vysušením.

Analýzy hliníku v jemných kořenech

Pro chemické analýzy kořenů lze využít standardní metodiky používané pro analýzy rostlinného materiálu (např. UNECE 2010). Kromě obsahu hliníku v sušině je nutné analyzovat obsahy bazických prvků – vápníku, hořčíku a draslíku. Pro celkové vyhodnocení stavu kořenů jsou pak užitečné informace o obsazích některých dalších prvků – např. železa a manganu.

Tab. 2: Základní přehled referenčních metod pro stanovení hliníku v rostlinném materiálu

Reference methods for aluminium analyses in the plant material

Metoda	Reference/Standard
ICP – OES	ČSN EN ISO 11885, ČSN 46 57 35

PŘÍNOS METODIKY

Metodika soustřeďuje informace o analytických metodách stanovení různých forem hliníku v lesních ekosystémech s hlavním zaměřením na lesní půdy. Představuje význam jednotlivých typů stanovení Al pro hodnocení funkcí tohoto prvku v lesních ekosystémech a pro hodnocení rizik spojených acidifikací prostředí a toxickým působením některých specií hliníku na lesní dřeviny.

SROVNÁNÍ NOVOSTI POSTUPŮ

Metodika přináší kombinaci standardních analýz zachycených v platných národních i mezinárodních normách s nově vyvinutými postupy ověřenými výzkumnými projekty vědeckých pracovišť v zahraničí i vlastním řešitelským kolektivem. Představuje tak komplexní a ucelený soubor metod, které lze využít pro stanovení acidifikace lesních ekosystému a hodnocení rizika toxicity hliníku pro lesní dřeviny.

POPIS UPLATNĚNÍ METODIKY

Metodika je určena pro organizace zabývající se průzkumem půdního prostředí lesních porostů ve vztahu ke zdravotnímu stavu dřevin, produkci a plnění mimoprodukčních funkcí lesních ekosystémů. Bude využita především výzkumnými pracovišti, univerzitami a rezortními organizacemi odvětví lesního hospodářství. Přináší ovšem cenné informace i pro vlastníky a správce lesních majetků, na kterých se projevují narušení zdravotního stavu či ztráta na produkci vlivem acidifikace půdního prostředí a zvýšených koncentrací toxických forem Al v půdním roztoku.

EKONOMICKÉ ASPEKTY

Ekonomické aspekty využití této certifikované metodiky jsou nepřímé a nevyplývají přímo pro její přímé uživatele, ale následně pro vlastníky a správce lesů v oblastech s narušeným půdním prostředím. Cílené analýzy půd, případně půdního roztoku či jemných kořenů, které poskytnou informace o výskytu toxických specií Al v lesních porostech umožní efektivnější plánování zásahů chemické meliorace i volbu vhodných pěstebních postupů na postižených lokalitách. Při odhadu silně až extrémně acidifikovaných půd na cca 380.000 ha a ročním rozsahu chemické meliorace 1 500 – 5 000 ha by se ekonomický přínos spočívající ve snížení ztráty na lesních porostech a zefektivnění melioračních zásahů mohl pohybovat v rozmezí 2 – 3 mil. Kč ročně.

DEDIKACE

Metodika byla vypracována v rámci řešení projektu NAZV QI92A216 „Obsahy sloučenin hliníku v lesních půdách – identifikace problémových lokalit, metody omezení degradačních změn v půdách, možnosti hospodaření pro udržení produkční a ostatních funkcí lesa“ a s využitím podkladů poskytnutých řešením výzkumného záměru MZE0002070203 „Stabilizace funkcí lesa v antropogenně narušených a měnících se podmínkách prostředí“.

LITERATURA

Seznam použité související literatury

- ADAMS M. L., HAWKE D. J., NILSSON N. H. S., POWELL K. J., 2000: The relationship between soil solution pH and Al^{3+} concentration in range of South Island (New Zealand) soils. *Aust. J. Soil. Res.*, 38, 141-153.
- ASHMORE, M., 2003: Air pollution impacts on vegetation in Europe. In: Emberson, L., Ashmore, M., Murray, F.: Air pollution impacts on crops and forests. Imperial College Press, 59-88.
- BATYSTA, M., 2011: Interakce půda-rostlina z hlediska transportu prvků prostředí lesních půd ovlivněných acidifikací. Disertační práce. Praha, ČZU. 73 s.
- BORŮVKA, L., NIKODEM, A., DRÁBEK, O., VOKURKOVÁ, P., TEJNECKÝ, V., PAVLŮ, L., 2009. Assessment of soil aluminium pools along three mountainous elevation gradients. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 103, 1449-1458.
- BOUDOT, J. P., BECQUER, T., MERLET, D., ROUILLER, J., 1994a: Aluminium toxicity in declining forests: a general overview with a seasonal assessment in a silver fir forest in the Vosges mountains (France). *Annales des Sciences Forestieres*, 51, 27-51.
- BOUDOT, J. P., MERLET, D., ROUILLER, J., MAITAT, O., 1994b: Validation of an operational procedure for aluminium speciation in soil solutions and surface waters. *Science of the Total Environment*, 158, 237-252.
- DEROME, K., DEROME, J., LINDROOS, A. J., 1998: Techniques for preserving and determining aluminium fractions in soil solution from podzolic forest soils. *Chemosphere*, 36, 1143-1148.
- DRÁBEK, O., BORŮVKA, L., MLÁDKOVÁ, L., KOČÁREK, M., 2003: Possible method of aluminium speciation in forest soils. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 97, 8-15.
- DRÁBEK, O., MLÁDKOVÁ, L., BORŮVKA, L., SZÁKOVÁ, J., NIKODEM, A., NĚMEČEK, K., 2005. Comparison of water-soluble and exchangeable forms of Al in acid forest soils. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 99, 1788-1795.
- ESSINGTON M. E., 2004: Soil and water chemistry: an integrative approach. CRC Press. 534 s.

- FABIÁNEK, P., 2010: Monitoring zdravotního stavu lesa. In: Knížek, M., Pešková, V. (eds.): Výskyt lesních škodlivých činitelů v roce 2009 a jejich očekávaný stav v roce 2010. Zpravodaj ochrany lesa, Supplementum, 44-50.
- FAO, 2006: Guidelines for soil description. FAO Rome. 97 s.
- FIALA, P., REININGER, D., TRÁVNÍK, K., 2000: Výsledky průzkumu stavu výživy lesa v lesní přírodní oblasti č. 01 Krušné hory. Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský v Brně. 67 s.
- FIALA, P., REININGER, D., SAMEK, T., 2004: Výsledky průzkumu stavu výživy lesa na území lesní správy Vyšší Brod. Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský v Brně. 46 s.
- FISHER, R. F., BINKLEY, D., 2000: Ecology and management of forest soils. John Wiley & Sons. 489 s.
- FÖLSTER, J., BRINGMARK L., LUNDIN, L., 2003: Temporal and spatial variability in soil water chemistry at three acid forest sites. Water, Air and Soil Pollution, 146, 171-195.
- GIESLER, R., LUNDSTRÖM, U. S., GRIP, H., 1996: Comparison of soil solution chemistry assessment using zero-tension lysimeters or centrifugation. European Journal of Soil Science, 47, 395-405.
- GROSSMANN, J., KLOSS, R., 1994: Variability of water quality in a spruce stand. Zeitschrift fuer Pflanzenernaehrung und Bodenkunde, 157, 47-51.
- GUO J., VOGT R. D., ZHANG Y., SEIP H. M., XIAO J., TANG H. 2006: Aluminium mobilization from acidic forest soils in Leigongshan area, southwestern China: Laboratory and Field study. Arch. Environ. Con. Tox., 51, 321-328.
- HORÁK, V., DOLEJŠKOVÁ, J., HEJTMÁNKOVÁ, A., 1995: Toxicita hliníku v rostlinách. Rostlinná výroba, 41, 239-245.
- HŮNOVÁ, I., ŠANTROCH, J., OSTATNICKÁ, J., 2004: Ambient air quality and deposition trends at rural stations in the Czech Republic during 1993-2001. Atmospheric Environment, 38, 887-898.
- IUSS Working Group WRB, 2006: World reference base for soil resources 2006. World Soil Resources Reports No. 103. FAO, Rome.
- KLIMO, E., MATERNA, J., LOCHMAN, V., KULHAVÝ, J., 2006: Forest soil acidification in the Czech Republic. Journal of Forest Science, 52, 14-22.
- LOMSKÝ, B., ŠRÁMEK, V., 2004: Different types of damage in mountain forest stands of the Czech Republic. Journal of Forest Science, 50, 533-537.

- LUSTER, J., FINLAY, R., (eds.) 2006: Handbook of methods used in rhizosphere research. Swiss Federal Research Institute WSL, Birmensdorf. 536 s.
- MAKKONEN, K., HELMISAARI, H., S., 1999: Assessing Scots pine fine-root biomass comparison of soil core and root ingrowth core methods. *Plant and Soil*, 210, 43-50.
- MASAYUKI, A., CHISATO, T. 2001: Effect of aluminium stress on photosynthesis of *Quercus glauca*. *Tumb. Plant Soil*, 237, 137-146.
- MUUKKONEN, P., HÄKKINEN, P., MÄKIPÄÄ, R., 2008: Spatial variation in soil carbon in the organic layer of boreal forest soil – implications for sampling design. *Environmental Monitoring and Assessment*, 158, 67-76.
- NĚMEČEK J. et al., 2011: Taxonomický klasifikační systém půd České republiky. Praha, Česká zemědělská univerzita. 94 s.
- NYGAARD P. H., DE WIT H. A., 2004: Effects of elevated soil solution Al concentrations on fine roots in a middle-aged Norway spruce (*Picea abies* (L.) Karst.) stand. *Plant and Soil*, 265, 131-140.
- OSTONEN, I., LÖHMUS, K., PAJUSTE, K., 2005: Fine root biomass, production and its proportion of NPP in a fertile middle-aged Norway spruce forest: comparison of soil core and ingrowth core methods. *Forest Ecology and Management*, 212, 264-277.
- POLAŇSKI, A., SMULIKOWSKI, K., 1978: *Geochémia*. SPN, Bratislava. 607 s.
- PROCHÁZKA, S., MACHÁČKOVÁ, I., KREKULE, J. ŠEBÁNEK, J., 1998: *Fyziologie rostlin*. Academia, Praha. 488 s.
- SCHLEGEL, H., GOLDBOLD, D. L., 1991: The influence of Al on the metabolism of spruce needles. *Water Air and Soil Pollution*, 57, 131-138.
- SCHOLL, L. VAN, KELTJENS, W. G., HOFFLAND, E., BREEMEN, N. VAN, 2004: Aluminium concentration versus the base cation to aluminium ratio as predictors for aluminium toxicity in *Pinus sylvestris* and *Picea abies* seedlings. *Forest Ecology and Management*, 195, 301-309.
- ŠLODIČÁK, M., (ed.) 2005: *Lesnické hospodaření v Jizerských horách*. Hradec Králové, Lesy České republiky; Jíloviště-Srnady, VÚLHM. 232 s.
- SPOSITO, G., 1996: *The environmental chemistry of aluminum*. Lewis Publishers, CRC Press LLC, Boca Raton. 464 s.
- ŠRÁMEK, V., FADRHOŇSOVÁ, V., 2011: Životnost a množství kořenů smrku ztepilého na plochách mezinárodního monitoringu ICP Forests v České republice. *Zprávy lesnického výzkumu*, 56, 58-67.

- ŠRÁMEK, V., VORTELOVÁ, L., FADRHOŇSOVÁ, V., HELLEBRANDOVÁ, K., 2011: Výsledky výzkumu lesních půd v rámci programu Biosoil v České republice – zajištění výživy dřevin základními živinami. In: Sobocká J.: Diagnostika, klasifikácia a mapovanie pôd. Výskumný ústav pôdozvedectva a ochrany pôdy, Societas pedologica slovac, Bratislava, 182-190 s.
- TEJNECKÝ, V., DRÁBEK, O., BORŮVKA, L., NIKODEM, A., KOPÁČ, J., VOKURKOVÁ, P., ŠEBEK, O., 2010: Seasonal variation of water extractable aluminium forms in acidified forest organic soils under different vegetation cover. *Biogeochemistry*, 101, 151-163.
- UNECE 2006: Sampling and analysis of soil. In: Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests. UNECE, CLRTAP, ICP Forests. 161 s.
- UNECE 2010: Sampling and analysis of needles and leaves. In: Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests. UNECE, CLRTAP, ICP Forests. 19 s.
- UNECE 2011: Soil solution collection and analysis. In: Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests. UNECE, CLRTAP, ICP Forests. 30 s.
- VALLA, M., KOZÁK, J., NĚMEČEK, J., MATULA, S., BORŮVKA, L., DRÁBEK, O., 2000: Pedologické praktikum. ČZU Praha. 148 s.
- VANGUELOVA, E. I., HIRANO, Y., ELDHUSET, T. D., SAS-PASZT, L., BAKKER, M. R., PUTTSEPP, U., BRUNNER, I., LOHMUS, K., GOLDBOLD, D., 2007: The fine root Ca/Al ratio – indicator of Al and acidity stress. *Plant Biosystems*, 141, 460-480.
- WICKSTRØM, T., CLARKE, N., DEROME, K., DEROME, J., RØGEBERG, E., 2000: Comparison study of five analytical methods for the fractionation and subsequent determination of aluminium in natural fresh water samples. *Journal of Environmental Monitoring*, 2, 171-181.
- YAKOVCHENKO, V. P., SIKORA, L. J., 1998: Modified dichromate method for determining low concentrations of extractable organic carbon in soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 29, 421-433.
- ZAHORNADSKÁ, J., 2002: Srovnávací studie analytických metodik pro rozborů půd VŮLHM a ŮKZUZ (Ůstřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský), Brno. VŮLHM. 17 s.
- ZBÍRAL, J., 2004. Analýza půd III-jednotné pracovní postupy. Ůstřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský, Brno. 199 s.

Seznam předcházejících publikací autorů

- BORŮVKA, L., DRÁBEK, O., 2004: Heavy metal distribution between different fractions of humic substances in a heavily polluted soil. *Plant, Soil and Environment*, 50 (8): 339-345.
- BORŮVKA, L., MLÁDKOVÁ, L., DRÁBEK, O., 2005: Factors controlling spatial distribution of soil acidification and Al forms in forest soils. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 99: 1796-1806.
- BORŮVKA, L., VACEK, O., JEHLIČKA, J., 2005: Principal component analysis as a tool for the indication of the origin of potentially toxic elements in soils. *Geoderma*, 128 (3-4): 289-300.
- BORŮVKA, L., NIKODEM, A., DRÁBEK, O., VOKURKOVÁ, P., TEJNECKÝ, V., PAVLŮ, L., 2009: Assessment of soil aluminium pools along three mountainous elevation gradients. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 103, 1449-1458.
- DRÁBEK, O., BORŮVKA, L., MLÁDKOVÁ, L., KOČÁREK, M., 2003: Possible method of aluminium speciation in forest soils. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 97: 8-15.
- DRÁBEK, O., MLÁDKOVÁ, L., BORŮVKA, L., SZÁKOVÁ, J., NIKODEM, A., NĚMEČEK, K., 2005: Comparison of water-soluble and exchangeable forms of Al in acid forest soils. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 99: 1788-1795.
- LOCHMAN, V., ŠRÁMEK, V., FADRHOŇSOVÁ, V., LACHMANOVÁ, Z., 2008: Změny zásoby sledovaných prvků v lesních půdách na plochách Moldava v Krušných horách. *Zprávy lesnického výzkumu*, 53: 165-178.
- MLÁDKOVÁ, L., BORŮVKA, L., DRÁBEK, O., 2004: Distribution of aluminium among its mobilizable forms in soils of the Jizera Mountains region. *Plant, Soil and Environment*, 50 (8): 346-351.
- MLÁDKOVÁ, L., BORŮVKA, L., DRÁBEK, O., 2005: Soil properties and toxic aluminium forms in acid forest soils as influenced by the type of stand factors. *Soil Science and Plant Nutrition*, 51 (5): 741-744.
- MLÁDKOVÁ, L., BORŮVKA, L., DRÁBEK, O., VAŠÁT, R., 2006: Factors influencing distribution of different Al forms in forest soils of the Jizerské hory Mts. *Journal of Forest Science*, 52 (Special Issue): 87-92.

- NOVOTNÝ, R., LACHMANOVÁ, Z., ŠRÁMEK, V., VORTELOVÁ, L., 2008: Air pollution load and stand nutrition in the forest district Jablunkov, part Nýdek. *Journal of Forest Science*, 54: 49-54.
- NOVOTNÝ, R., ČERNÝ, D., ŠRÁMEK, V., 2010: Nutrition of silver fir (*Abies alba* Mill) growing at the upper limit of its occurrence in the Šumava National Park and Protected Landscape Area. *Journal of Forest Science*, 56: 381-388.
- ŠRÁMEK, V., VORTELOVÁ, L., LOMSKÝ, B., 2008: BIOSOIL – Evropský projekt monitoringu lesních půd – průběh v České republice. In: Půda v moderní informační společnosti. Bratislava, Výsk. ústav pôdoznectva a ochrany pôdy – 1. konference České pedologické společnosti a Societas pedologica slovac – sborník příspěvků (na CD): 287-297.
- ŠRÁMEK, V., LOMSKÝ, B., NOVOTNÝ, R., 2009: Hodnocení obsahu a zásoby živin v lesních porostech – literární přehled. *Zprávy lesnického výzkumu*, 54: 307-315.
- ŠRÁMEK, V., NOVOTNÝ, R., LOMSKÝ, B., MAXA, M., NEUMAN, L., FADRHOŇSOVÁ, V., 2009: Změny obsahu prvků v porostech smrku, buku, jeřábu a břízy v průběhu roku. Hradec Králové, Lesy České republiky. 110 s.
- ŠRÁMEK, V., VORTELOVÁ, L., FADRHOŇSOVÁ, V., HELLEBRANDOVÁ, K., 2011: Výsledky výzkumu lesních půd v rámci programu Biosoil v České republice – zajištění výživy dřevin základními živinami. In: Sobocká J.: Diagnostika, klasifikácia a mapovanie pôd. Výskumný ústav pôdoznectva a ochrany pôdy, Societas pedologica slovac, Bratislava: 182-190.
- ŠRÁMEK, V., FADRHOŇSOVÁ, V., 2011: Životnost a množství kořenů smrku ztepilého na plochách mezinárodního monitoringu ICP Forests v České republice. *Zprávy lesnického výzkumu*, 56: 58-67.
- TEJNECKÝ, V., DRÁBEK, O., BORŮVKA, L., NIKODEM, A., KOPÁČ, J., VOKURKOVÁ, P., ŠEBEK, O., 2010: Seasonal variation of water extractable aluminium forms in acidified forest organic soils under different vegetation cover. *Biogeochemistry*, 101: 151-163.

METHODS FOR ALUMINIUM SPECIES CHEMICAL ANALYSES IN FOREST SOILS, SOIL SOLUTION AND TREE ROOTS

Summary

Air pollution and acid atmospheric deposition represented a significant threat to forest ecosystems of Central Europe during the second half of 20th century. Due to environmental policy the pollution has significantly decreased during the last 20 years (HŮNOVÁ et al., 2004), the critical loads for acidification are, however, still exceeded especially in mountain regions. One of indirect effects of acidification is enhanced activity of aluminium ions in the sorption complex of forest soils and soil solution which can be potentially toxic for roots of trees. Aluminium is a common element in the pedosphere and only some forms can cause adverse effects. The toxicity of Al ions is reported to decrease in the following order: Al_{13} (not in silicates or phosphates), monomeric Al^{3+} , $[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ a $[\text{AlSO}_4]^+$. Aluminium in the organic or fluoride complexes is not toxic (BOUDOT et al. 1994a; BOUDOT et al. 1994b; SPOSITO 1996). Aluminium toxicity is increasing with lower pH and has several effects (HORÁK et al. 1995; MASAYUKI, CHISATO 2001; PROCHÁZKA et al. 1998):

- Competition with basic cations and lowered uptake of Ca^{2+} a Mg^{2+} by roots,
- Inhibition of DNA replication,
- Inhibition of cytokininu formation,
- Malfunction of tree roots,
- Decreased activity of enzymatic systems,
- Decreased photosynthetic activity.

The systematic soil surveys in the Czech Republic are provided by ÚHÚL (Forest Management Institute) – soil properties representing different forest types and some soil parameters assessed in the national forest inventory; by VÚLHM (Forestry and Game Management Research Institute) – monitoring within the European network ICP Forests and EC BIOSOIL project; regional surveys in areas in limed forest areas and by ÚKZÚZ (Central Institute for Supervising and Testing in Agriculture) – surveys of forest soil in polluted regions and regional surveys limed forest areas. There are analysed only basic forms of aluminium within all above mentioned surveys as the total and exchangeable Al which do not provide the information about the potential aluminium toxicity.

From the point of the chemical analyses we can distinguish several groups of aluminium content or concentration:

- Total Al, or respective pseudototal Al (Aqua regia extraction),
- Exchangeable Al (e.g. extracted by the BaCl_2 ; NH_4Cl or KCl solution),
- Water soluble Al,
- Extractable Al – extracted e.g. by the $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ or CuCl_2 solution ($\text{Al}_{(\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7)}$ represents organic + exchangeable form of Al).

For different forms individual chemical methods are proposed and described in more details:

- Total Al – fluorescence (ČSN EN 15390) spectroscopic (ISO 14869) method after decomposition by melting or extraction by hydrogen fluoride acid or the U.S. EPA method 3052 with microwave decomposition.
- Pseudototal Al – after extraction by Aqua regia (UNECE 2006)
- Exchangeable Al – after extraction by 0.1M BaCl_2 (UNECE 2006) or 0,5M KCl (DRÁBEK et al. 2003, 2005)
- Water soluble Al – by methods of GUO et al. (2006) and DRÁBEK et al. (2003, 2005)
- Individual Al species – by methods of DRÁBEK et al. (2003, 2005), BORŮVKA et al. (2009) and TEJNECKÝ et al. (2010)

Further attention is also paid to sampling and analysing of soil water. Suitable methods for collecting of different types of soil water (zero-tension lysimeters, suction caps and centrifugation) are discussed (fig 3.) as well as the location of sampling equipment at the plot. For the soil water analyses the “standard” methods are proposed in tab. 1. The last chapter describes shortly the sampling design (fig 4.) and chemical methods (tab. 2) for the survey of fine roots in forest stands.

LESNICKÝ PRŮVODCE



Výzkumný ústav lesního hospodářství a myslivosti, v. v. i.
www.vulhm.cz