

# POROVNÁNÍ METOD PRO STANOVENÍ PŘÍSTUPNÝCH A PSEUDOTOTÁLNÍCH FOREM ŽIVIN A PRVKŮ V LESNÍCH PŮDÁCH

## COMPARISON OF DIFFERENT METHODS FOR DETERMINATION OF EXCHANGEABLE AND PSEUDOTOTAL NUTRIENTS AND ELEMENTS CONCENTRATIONS IN FOREST SOILS

JARMILA ČECHMÁNKOVÁ<sup>1</sup>✉ - VÍT ŠRÁMEK<sup>2</sup> - MILAN SÁŇKA<sup>3</sup> - ONDŘEJ DRÁBEK<sup>4</sup> - VĚRA FADRHOŇSOVÁ<sup>2</sup> - JAN SKÁLA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Výzkumný ústav meliorací a ochrany půdy, v. v. i., Žabovřeská 250, 156 00, Praha 5 - Zbraslav, Czech Republic

<sup>2</sup>Výzkumný ústav lesního hospodářství a myslivosti, v. v. i., Strnady 136, 252 02 Jíloviště, Czech Republic

<sup>3</sup>Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, RECETOX, Kamenice 753/5, pavilon A29, 625 00 Brno, Czech Republic

<sup>4</sup>Česká zemědělská univerzita v Praze, Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů, Kamýcká 129, 165 00, Praha 6 - Suchbátka, Czech Republic

✉ e-mail: cechmankova.jarmila@vumop.cz

### ABSTRACT

Soil testing methods for determination of exchangeable and pseudototal forms of nutrients and elements that are currently used in the Czech Republic were compared. Results of different methods were investigated by parallel analysis of forest soil samples. The aim of the analyses was to determine exchangeable content of calcium, potassium, magnesium, aluminium, iron, manganese, sodium (Ca, K, Mg, Al, Fe, Mn a Na) and pseudototal content of calcium, potassium, magnesium, phosphorus, aluminium, iron, manganese, lead and zinc (Ca, K, Mg, P, Al, Fe, Mn, Pb, Zn). Hundred forest soil samples were analysed for the study using Mehlich III extracting solution, barium chloride, aqua regia and nitric acid extraction. Statistical parameters of the data and differences between methods were determined. The extraction methods were evaluated based on a correlation analysis of the element concentration. For Ca, K, Mg and Mn the results with Mehlich III extracting solution were highly correlated with the barium chloride. Aqua regia was highly correlated with nitric acid in case of Ca, P, Mn and Pb. The largest concentrations in general were obtained mostly with aqua regia. For proved correlating methods Single linear model of regression analysis could be used for recalculations between individual pairs of methods.

For more information see Summary at the end of the article.

**Klíčová slova:** přístupné obsahy; pseudototální obsahy; lesní půda; prvky; živiny; metody analýz; korelace; regresní analýza

**Key words:** exchangeable concentrations; pseudototal concentrations; forest soil; elements; nutrients; analytical methods; correlation; regression analysis

### ÚVOD

Produkcí a zdravotní stav lesních ekosystémů ovlivňují četné proměnné, přičemž vlastnosti půd spolu s klimatem představují dvě základní dlouhodobé charakteristiky (FISHER, BINKLEY 2000; SVERDRUP, STJERNQUIST 2002). Posouzení kvality lesních půd je jedním ze základů lesnické typologie a má přímý vliv na postupy lesnického managementu. Vzhledem k tomu, že chemické vlastnosti lesních půd se v dlouhodobém horizontu vyvíjejí (MATĚJKA et al. 2010; SCHMITZ et al. 2019; NOVOTNÝ et al. 2020), je jejich hodnocení z hlediska zajištění výživy lesních porostů i výskytu rizikových prvků důležitým úkolem

půdních průzkumů. Determinace živin v půdě je také významným krokem k zajištění vhodného doplnění živin v případě jejich vážné deficiencie (JONES 1998; ŠRÁMEK et al. 2006; KUNEŠ et al. 2007). Příjem prvků rostlinou není lineárně závislý na celkovém obsahu prvku v půdě, ale na jeho fytopřístupnosti (SCHWARTZ et al. 2001). Obsahy živin i rizikových prvků v rostlinách korelují s jeho mobilním (rostlinám přístupným) podílem v půdě. Oproti tomu tzv. pseudototální obsah prvku dává informaci o možnosti využití živin v delším časovém horizontu, rovněž funguje jako ukazatel celkového zatížení lokality a v minerálních a organominerálních horizontech může indikovat i následný přestup či využití rostlinou v případě změny chemismu půdy v dané

lokalitě. Pro stanovení různých forem prvků je používáno množství extrakčních činidel, které se liší způsobem působení a silou extrakce (MCBRIDE et al. 2009).

Z hlediska výživy lesních porostů patří k důležitým biogenním prvkům K, Ca a Mg spolu s P a Fe (KABATA-PENDIAS, PENDIAS 2001). Pozornost lesních průzkumů je také směřována ke sledování obsahu Mn a Na, spolu se sledováním vybraných rizikových prvků, jako jsou Pb a Zn, jejichž zvýšené koncentrace mohou indikovat určité ohrožení půdního ekosystému, přičemž nejsou stanoveny závazné limitní hodnoty obsahu těchto prvků v lesních půdách. Specifickým problémem v lesních půdách je výskyt zvýšených koncentrací fyto toxických forem Al, které jsou přímou příčinou chřadnutí lesních porostů (ŠRÁMEK et al. 2013).

Posuzováním analytických metod pro stanovení různých forem živin a prvků v půdě se zabývá řada prací, ať se jedná o metody používané celosvětově (SARTO et al. 2011), nebo spíše regionálně, jak uvádí např. ZBÍRAL, NĚMEC (2000), SOBRAL et al. (2013) či GEDIGA et al. (2015). Pozornost studií je často zaměřena spíše na půdy zemědělské (ZBÍRAL 2016), nicméně sledování výživy lesních porostů na základě možné harmonizace používaných laboratorních metod je podstatnou součástí úkolů organizací, jakými jsou Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský (ÚKZÚZ) (FIALA et al. 2013), Ústav pro hospodářskou úpravu lesů (ÚHUL) (KUČERA, ADOLT 2019) i výzkumných institucí (VÚLHM) (VEJPUŠTKOVÁ 2019).

Chemické analýzy lesních půd v rámci České republiky jsou aktuálně prováděny především čtyřmi metodami. Metody zaměřené na přístupné obsahy živin a prvků jsou založené na výluhu v činidlo Mehlich III a výluhu přístupných živin 0,1M (0,1 molárním) chloridem barnatým ( $\text{BaCl}_2$ ). V minulosti se pro lesní půdy používal rovněž výluh v kyselině citronové, který však neposkytoval dostatečně přesné výsledky pro některé prvky sorpčního komplexu a dnes je někdy využíván pro hodnocení dostupnosti fosforu (FÄTH et al. 2019). Posuzování pseudototálních obsahů prvků je založeno na výluhu lučavkou královskou (směs kyseliny dusičné a kyseliny chlorovodíkové) a stanovení výluhem 2 molární kyseliny dusičné ( $2\text{M HNO}_3$ ).

Extrakční metoda Mehlich III, používaná v řadě zemí jako oficiální půdní test, byla vyvinuta v USA (MEHLICH 1984). Extrakce půd metodou Mehlich III je pro svou jednoduchost vhodná pro rutinní používání v laboratořích. Metoda zároveň disponuje potenciálem využití nejen pro obsah základních živin, ale je vhodná i pro stanovení celé řady dalších prvků v půdách (MEHLICH 1984; ZBÍRAL 2016; SHAHANDEH et al. 2017). V České republice je extrakční postup Mehlich III oficiální analytickou metodou, používanou aktuálně v rámci systému agrochemického zkoušení zemědělských půd a pro zjišťování půdních vlastností lesních pozemků, zejména pro stanovení obsahu přístupného P, K, Mg a Ca (vyhláška č. 275/1998 Sb., o agrochemickém zkoušení zemědělských půd a zjišťování půdních vlastností lesních pozemků, ve znění pozdějších předpisů). Další metodou, běžně využívanou pro určení přístupných živin v lesních půdách, je výluh chloridem barnatým ( $\text{BaCl}_2$ ), který je stanoven mezinárodními normami ISO 11260 a ISO 14254. Jde o metodu využívanou mj. pro průzkum půdních vlastností v rámci programu mezinárodního monitoringu zdravotního stavu lesů ICP Forests (ŠRÁMEK et al. 2013; COOLS, DE VOS 2016).

Extrakce lučavkou královskou (ISO 11466) ke zjištění pseudototálního obsahu prvků je rovněž metodou používanou v rámci půdních průzkumů programu ICP Forests. Je využívána i v rámci české legislativy a hodnocení půdy dle limitních hodnot (vyhláška č. 153/20016 Sb. o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy a o změně vyhlášky č. 13/1994 Sb.) Extrakce kyselinou dusičnou je metodou využívanou především pro hodnocení půd zemědělských a dříve byla, obdobně jako extrakce lučavkou královskou, součástí vyhlášky č. 13/1994 Sb. V aktuální legislativě bylo použití této extrakce ve vy-

braných případech hodnocení zemědělské půdy nahrazeno použitím výluhu dusičnanem amonným ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), vzhledem k lepší indikaci transferu prvků do potravního řetězce (VÁCHA, SÁŇKA 2009; VÁCHA et al. 2016). Stanovení vybraných živin a prvků ve výluhu 2M kyseliny dusičné je rovněž součástí metod používaných pro chemické, fyzikální a mikrobiologické rozborů zemědělských půd a lesních pozemků ve vyhlášce č. 275/1998 Sb. Použití výluhu  $\text{HNO}_3$ , resp. poměru obsahu v tomto výluhu/obsahu po extrakci lučavkou královskou, může být použito k posouzení různého typu zátěže půd rizikovými prvky stanovením hodnot rozpustnosti pro jednotlivé prvky (NĚMEČEK et al. 1996; VÁCHA et al. 2013).

Předkládaný příspěvek je zaměřen na hodnocení srovnatelnosti výstupů analýz obsahů prvků zmíněnými metodami, které jsou využívány v různých typech plošných průzkumů, jako je Národní inventarizace lesů (ÚHÚL), program ICP Forests (VÚLHM) či průzkum výživy lesa (ÚKZÚZ). V případě fosforu se věnujeme pouze pseudototálním obsahům. Fosfor není součástí sorpčního komplexu, ve výluhu chloridem barnatým se nestanovuje a na určení jeho přístupných forem jsou v odborné komunitě rozdílné názory.

## METODIKA

### Výběr vzorků pro analýzy

Pro analýzy a porovnání metod byly využity archivované vzorky minerálních horizontů lesních půd z výzkumných projektů. Jednalo se zejména o vzorky projektu „Metody hodnocení zátěže lesních půd rizikovými látkami a identifikace ekologických rizik kontaminace lesních půd“, odebrané v letech 2011–2014. Způsob odběru vzorků v terénu byl metodicky v souladu s příslušnými normami (ČSN 01 5110 Vzorkování materiálu a ČSN 01 5111 Vzorkování sypkých a zrnitých materiálů). Vzorky lesních půd byly v projektu odebírány podle schválené metodiky v rámci kategorií dle lesních vegetačních stupňů (LVS) a podle druhového složení porostu (BORŮVKA et al. 2015). Na předem vygenerovaných lokalitách byly odebírány směsné vzorky z jednotlivých horizontů: nadložní horizont F+H v jeho celé mocnosti, horizont A konstantně v mocnosti 0–2 cm, horizont 2–10 cm a horizont 10–20 cm. Předmětem analýz a srovnávací studie byly vzorky z minerálních vrstev půdy.

Pro porovnání analytických metod bylo vybráno 100 vzorků tak, aby rovnoměrně pokrylo distribuční křivku četností hodnot  $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ , která byla stanovena ze souboru všech minerálních a organominerálních vzorků půdních databází ÚHÚL, ÚKZÚZ a VÚLHM (minimum 2,95, průměr 4,51, maximum 8,95, počet vzorků v souboru 21 457).  $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$  bylo vybráno z toho důvodu, že jde o jednu ze základních charakteristik půdního chemismu, která je v průběhu času i ve všech zúčastněných laboratořích stanovována jednotnou metodikou (na rozdíl od dalších parametrů, jako je obsah C, N atd.). Aby bylo možné pokrýt odpovídajícím způsobem celý rozsah  $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ , byly do analýzy zařazeny rovněž vzorky z projektu ICP Forests BIOSOIL (ŠRÁMEK et al. 2013). Základní charakteristiky distribuce  $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$  souboru analyzovaných vzorků byly následující: minimum 3,15, průměr 4,59, maximum 8,60, počet vzorků v souboru 100.

### Analytické metody

#### Extrakce roztokem Mehlich III

Extrakce metodou Mehlich III byla realizována v akreditovaných laboratořích Výzkumného ústavu meliorací a ochrany půdy, v. v. i. (VÚMOP, v. v. i.) za použití standardního operačního postupu dle jednotných pracovních postupů ÚKZÚZ (ZBÍRAL 2002; ZBÍRAL et al.

2016). Složení činidla Mehlich III: 0,2 mol/L  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 0,015 mol/L  $\text{NH}_4\text{F}$ , 0,013 mol/L  $\text{HNO}_3$ , 0,25 mol/L  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 0,001 mol/L EDTA.

**Příprava extrakčního činidla:** V asi 6000 ml demineralizované vody se rozpustí 200,0 g dusičnanu amonného, přidá se 40,0 ml roztoku fluoridu amonného – EDTA. Dále se přidá 115 ml koncentrované kyseliny octové ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\rho = 1,0498 \text{ g/cm}^3$ ) a 8,25 ml koncentrované kyseliny dusičné ( $\text{HNO}_3$ ,  $\rho = 1,420 \text{ g/cm}^3$ ). Upraví se na výsledný objem 10 000 ml. pH připraveného extrakčního roztoku je  $2,5 \pm 0,1$ .

**Pracovní postup:** Do uzavíratelné PE nádoby o objemu 200–400 ml se naváží 10,0 g upraveného půdního vzorku (jemnozern  $< 2\text{mm}$ ). Dávkovacím zařízením se přidá  $100 \pm 0,5$  ml extrakčního činidla podle Mehlicha a po uzavření se extrahuje na rotační třepačce 10 min. Po extrakci se suspenze ihned filtruje přes hustý filtrační papír. Těsně před filtrací se obsah promíchá. Analytická koncovka: ICP-OES.

### Extrakce roztokem 0,1M $\text{BaCl}_2$

Extrakce roztokem 0,1M  $\text{BaCl}_2$  (ČSN ISO 11260, ČSN EN 13346, ISO 11260, ISO 14254) byla realizována v laboratořích Výzkumného ústavu lesního hospodářství, v. v. i. (VŮLHM, v. v. i.).

**Pracovní postup:** 15,0 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 mol/l  $\text{BaCl}_2$  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 filtruje přes filtr střední hustoty do suché polyethylenové nádoby o objemu 100 ml, přičemž se prvních 10–15 ml filtrátu odstraní. Analytická koncovka: AAS.

### Extrakce 2M $\text{HNO}_3$

Výluh a stanovení prvků kyselinou dusičnou byl realizován v laboratořích VŮMOP, v. v. i., standartním operačním postupem „Extrakce půd 2M  $\text{HNO}_3$  za studena“ vycházejícím z interní metodiky.

**Pracovní postup:** Do 250ml PE lahvi se naváží 10,0 g vzorku (jemnozern I) s přesností na dvě desetinná místa a dávkovačem se přidá 100 ml 2M  $\text{HNO}_3$ . Po uzavření se vzorek třepe na horizontální třepačce po dobu 6 hodin při  $200 \pm 10$  kmitech za minutu při laboratorní teplotě. Suspenze se zfiltruje hustým filtrem do 100ml PE nádobek, přičemž prvních 10–15 ml se vylije. Takto připravený extrakt je stálý několik měsíců. Stejným způsobem se připraví 2–3 slepé pokusy. Analytická koncovka: ICP – OES.

### Extrakce lučavkou královskou

Extrakce lučavkou královskou (ČSN ISO 11260, ČSN EN 13346, ISO 11466) byla realizována v laboratořích VŮLHM, v. v. i.

**Pracovní postup:** Do varné baňky o objemu 150 ml se naváží cca 3 g vzorku minerální půdy s přesností  $+ 0,001$  g, nebo cca 2 g vzorku organické půdy s přesností  $+ 0,001$  g, zvlhčí se 2–3 ml demineralizované vody a přidá se 7 ml koncentrované  $\text{HNO}_3$ . Po ukončení vývinu plynů se po částech přidá 20 ml koncentrované  $\text{HCl}$ . 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 zahřívá, tím menší je nebezpečí, že při zahřívání překypí). Po ukončení rozkladu a po zchlazení na laboratorní teplotu se obsah varné baňky kvantitativně převede do odměrné baňky o objemu 100 ml, doplní se po rysku

demineralizovanou vodou a po promíchání se zfiltruje suchým filtrem plošné hmotnosti 84 g/m<sup>2</sup> do suché 100ml PE lahvičky, přičemž prvních 10–15 ml filtrátu se odstraní. Analytická koncovka: AAS.

### Zpracování výsledků

Výsledky analýz pro jednotlivé prvky byly porovnány regresní analýzou, byly zjištěny korelační koeficienty mezi metodami a pro dvojice vysoce korelujících metod pro dané prvky stanoveny rovnice přepočtu na základě lineární regresní analýzy. Zpracování výsledků analýz bylo realizováno v prostředí MS Excel a Statistica 10.

## VÝSLEDKY A DISKUSE

### Přístupné obsahy

Výsledky analýz z metod extrakce Mehlich III a extrakce chloridem barnatým, určených pro stanovení přístupných obsahů živin a prvků, jsou uvedeny v tab. 1., grafické zobrazení pro informaci o výtěžnosti metod je znázorněno na obr. 1. Průměrné hodnoty obsahu vápníku ve sledovaném souboru (Mehlich III,  $\text{BaCl}_2$ ) jsou 630, resp. 640 mg.kg<sup>-1</sup>, průměrná hodnota Ca v daném souboru tak spadá do úrovně středního zásobení půdy touto živinou (ŠRÁMEK et al. 2013). Rozdělení hodnot je však výrazně levostranné, což vyplývá z porovnání hodnoty průměru a mediánu, takže při posouzení individuálních vzorků vykazuje 56 % výsledků analýz velmi nízké obsahy Ca. Statistické ukazatele vypočítané pro obsah vápníku jsou pro obě metody velmi podobné, čemuž odpovídá i zjištěný Pearsonův korelační koeficient 0,971 (obr. 2; tab. 2 A). V případě testovaného souboru dat z půdních průzkumů lesních půd můžeme hovořit o lineárním vztahu extrakcí metodou Mehlich III a  $\text{BaCl}_2$ . Metody se jeví jako volně zaměnitelné, po vyjádření podílu mezi nimi byla zjištěna průměrná výtěžnost metody extrakce Mehlich III oproti metodě extrakce chloridem barnatým 98 %. Výsledky různých extrakčních metod, kdy se ukázala vysoká korelace mezi metodami v případě stanovení vápníku, uvádějí ALVA (1993) a RAIJ (1994), přičemž se projevila korelace mezi metodou extrakce Mehlich III a extrakcí 0,2 M chloridem amonným. Vápník patří mezi vyměnitelné kationty, jejichž přístupné formy přijatelné rostlinami se velmi dobře stanoví různými extrakčními činidly (RAIJ 1994).

Pro přístupný draslík jsou hodnoty obsahu zjištěné po extrakci metodou Mehlich III v průměru o 6 % vyšší než obsahy extrakcí chloridem barnatým. Korelační koeficient pro přístupný obsah draslíku = 0,983 odpovídá velmi těsné korelaci mezi metodami (obr. 2).

Obdobných výsledků bylo dosaženo v případě Mg, kdy byl vypočítán vysoký korelační koeficient = 0,995, přičemž vyšší hodnoty byly v průměru dosaženy po analýze chloridem barnatým. Zjištěna byla průměrná výtěžnost metody extrakce Mehlich III oproti metodě extrakce chloridem barnatým 89 % (obr. 1). Vysoké korelace pro obsahy výměnného K a Mg detekované ve výluzech Mehlich III a 1M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  uvádí rovněž ZÁHORNADSKÁ (2002). Pro hodnocení dostupnosti hlavních živin v lesních půdách pro výživu dřevin se obvykle využívají širší kategorie oddělené empiricky stanovenými limitními hodnotami. Z tohoto pohledu je významné posouzení limitů výrazného nedostatku bazických živin: Ca 140 mg.kg<sup>-1</sup>; K 30 mg.kg<sup>-1</sup>; Mg 20 mg.kg<sup>-1</sup> (např. ŠRÁMEK et al. 2014) a jejich dosažení aplikovanými metodami chemické analýzy. U vápníku byla v našem souboru vzorků dosažena vysoká shoda: u 55 vzorků byl při použité hodnotě limitu hodnocen obsah vápníku jako deficitní oběma metodami, u jednoho vzorku pouze ve výluhu  $\text{BaCl}_2$  a u tří vzorků pouze ve výluhu Mehlich III. U draslíku byl oběma metodami detekován výrazný nedostatek K u 25 vzorků, v dalších 7 případech pouze ve výluhu  $\text{BaCl}_2$ , v případě hořčíku bylo shodné hodnocení výrazného nedostatku u 30 vzorků, v pěti pří-

padech pouze ve výluhu BaCl<sub>2</sub> a v jednom případě pouze ve výluhu Mehlich III. Pro dosažení lepší shody by bylo vhodné používat pro hodnocení výsledků analýz v činidle Mehlich III následující hodnoty: Ca 100 mg.kg<sup>-1</sup>; K 40 mg.kg<sup>-1</sup>; Mg 30 mg.kg<sup>-1</sup>. Z dalších analyzovaných přístupných forem prvků se projevila silná korelace (tab. 2 A) v případě manganu (obr. 2.) s korelačním koeficientem = 0,960. ZBÍRAL (2016) hodnotí obdobné korelace mezi metodami stanovení jako spolehlivé pro přepočty mezi metodami a návrhy kritérií doporučených obsahů přístupných živin v půdě.

Analyzovány byly rovněž prvky Al, Fe a Na. Statistické ukazatele výsledků analýz uvádí tab. 1. Vyšší hodnoty obsahu hliníku i železa byly zjištěny po extrakci Mehlich III (obr. 1). Monitorování výskytu hliníku v lesních půdách je podstatné vzhledem k toxickému vlivu některých jeho forem na rostliny, nicméně při komplexních průzkumech běžně používané metody analýz nedokáží rozlišit toxickou formu Al<sup>3+</sup> od dalších forem, a komplikovanější a ekonomicky náročné analýzy jsou předmětem pouze dílčích výzkumných projektů. V případě Al a Fe

byly mezi metodami pro stanovení přístupných prvků nalezeny významné rozdíly a přepočty mezi metodami Mehlich III a BaCl<sub>2</sub> by za použití lineární regresní závislosti nebyly zcela akceptovatelné, mohlo by se jednat pouze o hrubý odhad.

Průměrné obsahy sodíku v analyzovaných vzorcích jsou o 32 % vyšší extrakcí Mehlich III, přičemž korelační koeficient mezi metodami = 0,779 (tab. 2 A). ZBÍRAL (2016) pracuje s obdobnými statistickými ukazateli v rámci návrhů kritérií pro přístupné živiny. RAIJ (1994) uvádí dobrou stanovitelnost sodíku různými metodami, obdobně jako u dalších bazických živin.

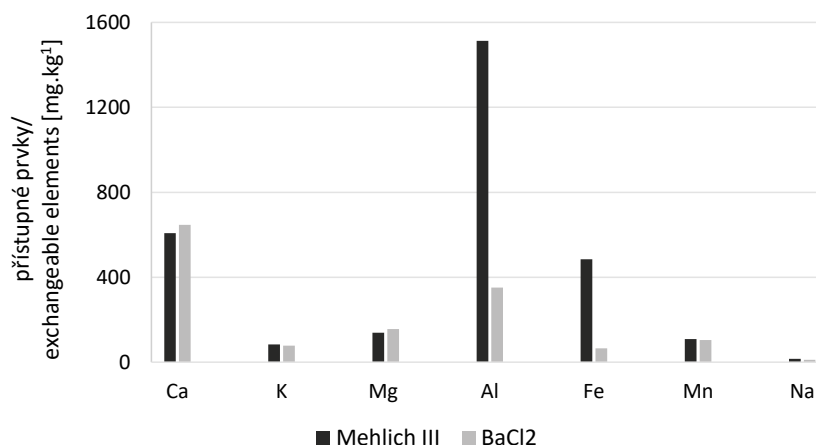
### Pseudototální obsahy

Výsledky stanovení celkových (pseudototálních) obsahů výluhem v lučavce královské a 2M HNO<sub>3</sub> uvádí tab. 3, grafické zobrazení pro informaci o výtěžnosti metod je znázorněno na obr. 3. Z porovnání výtěžnosti metod vyplývá, že výrazně vyšší obsahy prvků byly zjištěny

**Tab. 1.**

Statistické ukazatele výsledku analýz obsahů přístupných prvků [mg.kg<sup>-1</sup>]  
Descriptive statistics of analyse results for available content of elements [mg.kg<sup>-1</sup>]

Extrakční činidlo/Extractant		Ca	K	Mg	Al	Fe	Mn	Na
Mehlich III	Průměr/Average	630	83,3	139	1513	484	109	15,2
	Medián/Median	87,8	58,0	48,0	1506	493	39,0	10,5
	Směrodatná odchylka/ Standard deviation	1139	87,7	248	553	195	197	13,3
	Minimum	4,20	8,52	1,09	130	47,0	1,00	0,14
	Maximum	5488	543	1336	2956	1172	1204	62,5
BaCl <sub>2</sub>	Průměr/Average	641	78,3	156	351	65,7	104	11,5
	Medián/Median	95,1	43,7	37,7	283	22,3	24,9	8,92
	Směrodatná odchylka/ Standard deviation	1107	101	317	242	97,7	225	7,52
	Minimum	11,2	5,80	1,52	44,35	2,37	0,66	3,26
	Maximum	5109	668	1726	1195	527	1318	34,0



**Obr. 1.**

Porovnání výtěžnosti metod pro analýzu přístupných obsahů prvků  
Comparison of methods efficiency for available content of elements

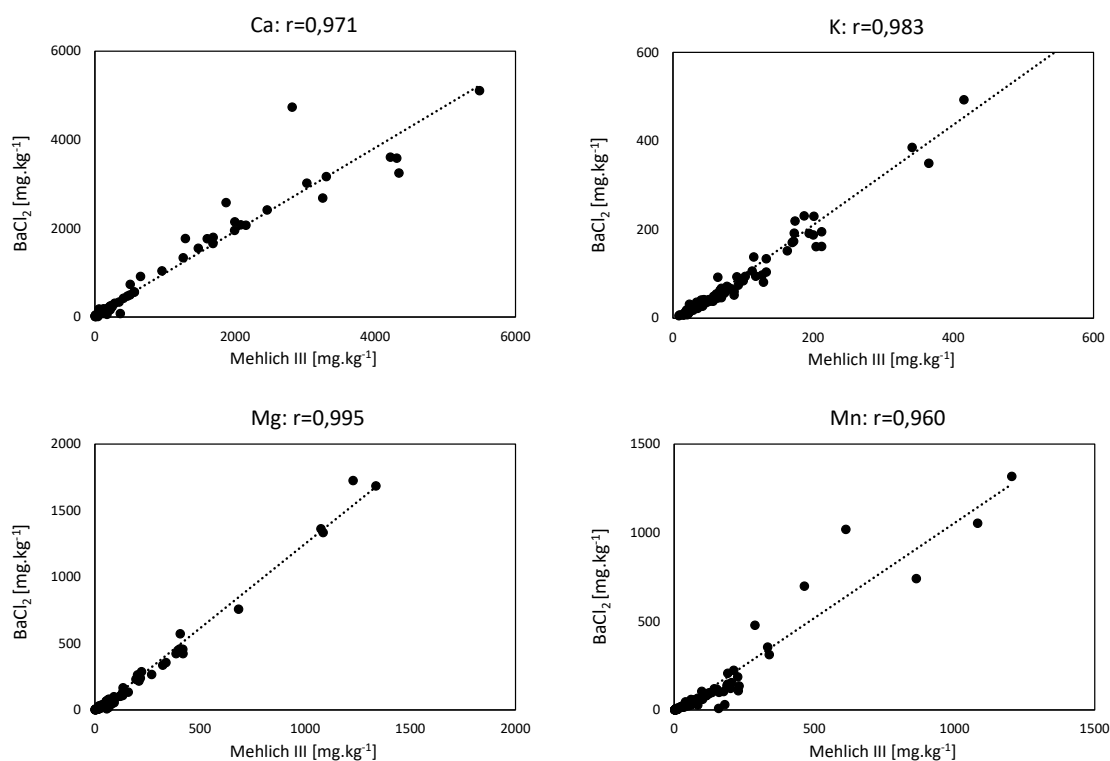
**Tab. 2.**  
Korelace mezi metodami  
Correlation between methods

Metody/Methods	Prvek/Element	Korelační koeficient/Correlation coefficient
Mehlich III/BaCl <sub>2</sub>	Ca	0,971*
	K	0,983*
	Mg	0,995*
	Al	0,312
	Fe	0,533
	Mn	0,960*
	Na	0,778
Lučavka královská Aqua regia/HNO <sub>3</sub>	Ca	0,996*
	K	0,770
	Mg	0,715
	P	0,926*
	Al	0,599
	Fe	0,635
	Mn	0,955*
	Pb	0,857*
Zn	0,675	

\*statistická významnost p = 0,01/significant at the 99% level

Metody/Methods	Prvek/Element	Korelační koeficient/Correlation coefficient
Mehlich III/HNO <sub>3</sub>		0,951*
Mehlich III/lučavka královská – aqua regia	Ca	0,887*
BaCl <sub>2</sub> /HNO <sub>3</sub>		0,923*
BaCl <sub>2</sub> /lučavka královská – aqua regia		0,862*
Mehlich III/HNO <sub>3</sub>		0,945*
Mehlich III/lučavka královská – aqua regia	Mn	0,909*
BaCl <sub>2</sub> /HNO <sub>3</sub>		0,871*
BaCl <sub>2</sub> /lučavka královská – aqua regia		0,835*

\*statistická významnost p = 0,01/significant at the 99% level



**Obr. 2.**  
Grafické porovnání metod stanovení přístupných obsahů prvků (mg.kg<sup>-1</sup>) a stanovení koeficientu korelace – výluh Mehlich III/BaCl<sub>2</sub>  
Comparison of methods for available elements determination, determination of correlation coefficient for Mehlich III/BaCl<sub>2</sub> extraction

u draslíku, hořčíku, hliníku a olova po extrakci lučavkou královskou. Hodnoty obsahu vápníku, fosforu, manganu a zinku byly mírně vyšší po extrakci lučavkou královskou, případně srovnatelné mezi oběma metodami.

Pro hodnoty pseudototálního obsahu vápníku byl zjištěn vysoký koeficient korelace mezi extrakcí lučavkou a  $\text{HNO}_3$  = 0,996 (obr. 4). Rozmezí zjištěných hodnot obsahu Ca v testovaných vzorcích je široké, obsah Ca v půdách se může pohybovat rozmezí od 0,15 % na kyselých písčitých půdách až do 10 % na půdách karbonátových. Velká část celkového obsahu Ca v půdě bývá tvořena nerozpustnými, pro rostliny nepřístupnými formami, což odpovídá i zjištěnému poměru mezi metodami stanovení přístupných a pseudototálních obsahů. Naopak pohyblivost vápníku půdním profilem je vysoká a v případě změny chemismu půdy může snadno docházet ke ztrátám živin vlivem vyplavení. Obě metody stanovení pseudototálních obsahů Ca spolu dobře korelují = 0,996 (tab. 2 A). Obsah vápníku extrahovatelný Meh-

lich III dobře koreluje s výluhy kyselinami, = 951 pro výluh  $\text{HNO}_3$  a = 0,887 pro výluh lučavkou, u  $\text{BaCl}_2$  = 0,923 a = 8 62 (tab. 2 B).

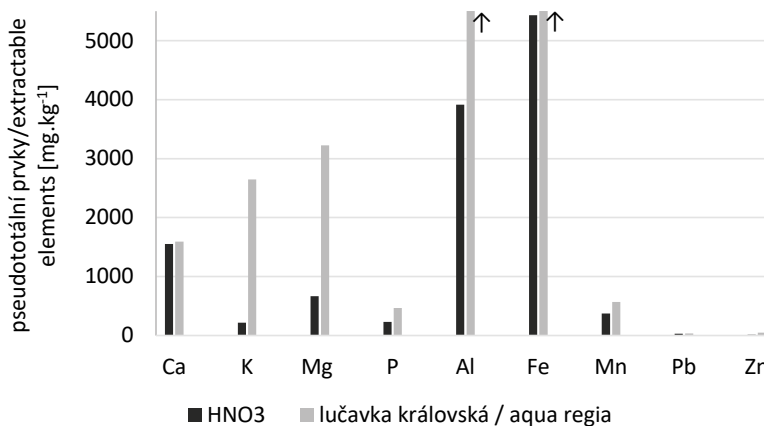
Jiná situace je v případě stanovení pseudototálního obsahu draslíku (obr. 4), kdy koeficient korelace mezi kyselinami = 0,770, mezi analytickými metodami je stanoven rozdíl a hodnoty zjištěné výluhem lučavkou královskou jsou významně vyšší než hodnoty po extrakci 2M  $\text{HNO}_3$ . Metody pro stanovení přístupného/pseudototálního obsahu prvku spolu nekorelují. Obdobně obsah hořčíku stanovený lučavkou královskou je významně vyšší než obsah určený extrakcí 2M  $\text{HNO}_3$  a stanovený korelační koeficient = 0,715.

Zjišťován byl rovněž pseudototální obsah fosforu, přestože nebyla stanovena jeho přístupná forma. Vzhledem k využívání jiné metody stanovení oproti Mehlich III a chloridu barnatému a v rámci přepočtů metod pro stanovení přístupných živin těmito metodami by data nebyla využitelná. Pro stanovení pseudototálního obsahu byla zjištěna korelace = 0,927 mezi metodami, průměrné hodnoty obsahu

Tab. 3.

Statistické ukazatele výsledků analýz pseudototálních obsahů prvků [ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]  
Descriptive statistics of analyse results for pseudototal content of elements [ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]

Extrakční činidlo/Extractant	Ca	K	Mg	P	Al	Fe	Mn	Pb	Zn	
Lučavka královská/ Aqua regia	Průměr/Average	1592	2645	3223	466	15921	21507	571	34,4	46,8
	Medián/Median	361	2102	2695	361	12722	19531	412	19,8	40,5
	Směrodatná odchylka/ Standard deviation	5575	2289	2777	378	11054	13829	600	53,0	36,5
	Minimum	7,0	133	58,3	60,4	398	781	47,6	2,25	0,65
	Maximum	53980	11939	12430	2818	48643	59354	4091	368	210
$\text{HNO}_3$	Průměr/Average	1551	219	668	230	3913	5429	372	32,6	14,2
	Medián/Median	189	165	424	129	3026	3935	223	22,9	11,0
	Směrodatná odchylka/ Standard deviation	6004	248	818	358	2754	4896	599	33,6	14,8
	Minimum	22,2	16,7	3,76	2,56	401	252	14,0	1,60	1,90
	Maximum	58780	1776	3852	2847	19580	28730	4261	273	111



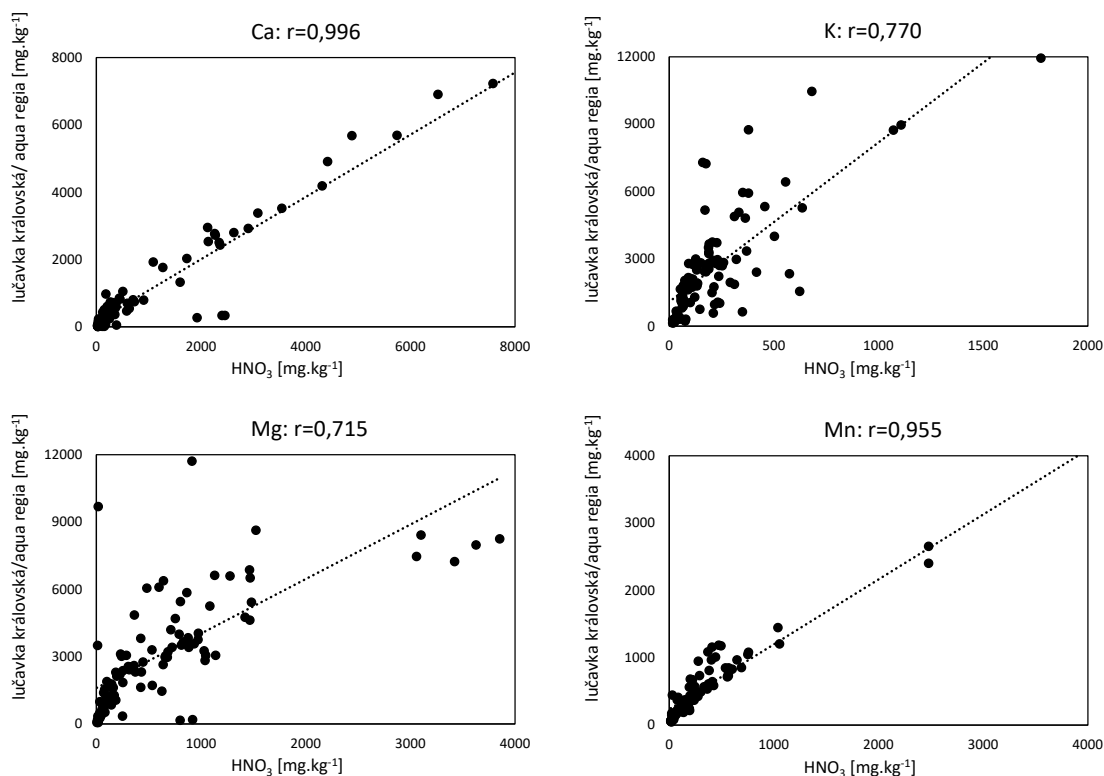
Obr. 3.

Porovnání výtěžnosti metod pro analýzu pseudototálních obsahů prvků  
Comparison of methods efficiency for pseudototal content of elements

P jsou vyšší po extrakci lučavkou královskou. Vzhledem k tomu, že hlavním zdrojem fosforu v lesních půdách jsou humusové horizonty, pseudototální obsah v minerálních horizontech může dávat informaci o rychlosti rozkladu, mineralizaci. Vzhledem k absenci hnojení je obsah fosforu v lesních půdách nižší než v půdách zemědělských (BAHN, AN 2020), a zjištěné pseudototální obsahy tak odpovídají obsahu v přirozeném ekosystému.

Vyšší průměrné pseudototální obsahy manganu byly zjištěny extrakcí lučavkou královskou oproti kyselině dusičné (obr. 4), s vysokou hod-

notou korelačního koeficientu mezi metodami = 0,955. Zajímavé vztahy vykazují metody v rámci extrakce výměnného a pseudototálního obsahu manganu vzájemně, jak uvádí tab. 2 A, B (korelační koeficient srovnání extrakce Mn metodou Mehlich III a lučavkou královskou = 0,909, korelační koeficient srovnání extrakce Mn chloridem barnatým a lučavkou královskou = 0,835, korelační koeficient srovnání extrakce Mn chloridem barnatým a kyselinou dusičnou = 0,871 a korelační koeficient srovnání extrakce Mn metodou Mehlich III a kyselinou dusičnou = 0,945) a pro mangan lze všechny čtyři metody stanovení uznat jako vhodné pro vzájemný přepočet.



**Obr. 4.** Grafické porovnání metod stanovení pseudototálních obsahů Ca, K, Mg a Mn [mg.kg<sup>-1</sup>] a stanovení koeficientu korelace – výluh HNO<sub>3</sub>/lučavka královská  
Comparison of methods for pseudototal elements determination, determination of correlation coefficient for HNO<sub>3</sub>/aqua regia extraction

**Tab. 4.** Návrh přepočtu mezi metodami pro stanovení pseudototálních obsahů prvků  
Proposal of conversion between methods for determining pseudototal content of elements

	Prvek/Element	a	b
x=HNO <sub>3</sub>	Ca	158,3	<b>0,9249</b>
y=lučavka královská aqua regia	P	248,3	<b>0,9929</b>
	Mn	251,4	<b>1,0367</b>
<b>y = a + b.x</b>	Pb	-10,7	<b>1,4035</b>

a – absolutní člen (*intercept*)  
b – regresní koeficient (*slope*)

**Tab. 5.** Návrh přepočtu mezi metodami pro stanovení přístupných obsahů prvků  
Proposal of conversion between methods for determining available content of elements

	Prvek/Element	a	b
x=Mehlich III	Ca	45,6	<b>0,944</b>
y=BaCl <sub>2</sub>	K	-16,0	<b>1,1310</b>
	Mg	-20,9	<b>1,2712</b>
<b>y = a + b.x</b>	Mn	-17,9	<b>1,0677</b>

a – absolutní člen (*intercept*)  
b – regresní koeficient (*slope*)

Obdobně jako pro výměnné formy, také v případě extrakce železa kyselinami byla zjištěna nízká korelace mezi metodami (tab. 2 A). Obsahy po extrakci lučavkou byly násobně vyšší než obsahy po extrakci kyselinou dusičnou, resp. výměnné formy Fe tvoří malou část obsahů zjištěných po extrakci lučavkou královskou. Toto zjištění odpovídá faktu, že celkový obsah železa v půdě je poměrně vysoký, oproti výrazně nižšímu obsahu biodostupného – výměnného železa obsaženého v sorpčním komplexu, kde může být výměnně vázáno, avšak vazba je pevná a jeho podíl je nízký (ZHANG et al. 2020). Rovněž srovnání metod pro stanovení pseudototálního obsahu Al vykázalo nižší korelaci mezi metodami (tab. 2 A), přičemž po extrakci lučavkou královskou byly zjištěny v průměru cca čtyřikrát vyšší obsahy Al.

Z porovnání metod pro stanovení výměnných forem a pseudototálního obsahu Al byla zjištěna nejvyšší korelace mezi extrakcí chloridem barnatým a kyselinou dusičnou při průměrně desetinásobném obsahu Al v kyselině dusičné oproti chloridu barnatému.

### Potenciálně rizikové prvky

Extrakci kyselinami byly také zjišťovány pseudototální obsahy olova a zinku, obsahy přístupných forem těchto potenciálně rizikových prvků zjišťovány nebyly. Nicméně údaje o obsazích vybraných potenciálně toxických prvků v lesních půdách jsou důležitou informací stran možného ovlivnění režimu živin v lesním ekosystému a rovněž možnému ohrožení transferové cesty půda – voda či mikrobiální aktivity v humusových horizontech, přestože mobilita Pb v půdě je nízká (BORŮVKA et al. 2005) a zvýšený obsah Zn nepředstavuje v lesním ekosystému větší problém (SÁŇKA, MATERNA 2004). V případě olova byly extrakci kyselinami zjištěny obdobné průměrné hodnoty s korelací = 0,857 (tab. 2 A) a pro porovnání metod lze stanovit přepočtovou rovnici (tab. 4). V případě zinku byly zjištěny vyšší průměrné obsahy po extrakci lučavkou královskou s hodnotou koeficientu korelace = 0,675. Silnou korelaci mezi výluhy lučavkou královskou a  $\text{HNO}_3$  pro olovo prokázala rovněž ZÁHORNADSKÁ (2002).

### Souhrn

Výsledky analýz ukazují, že z extrakčních činidel používaných k analýzám obsahů přístupných živin se postup Mehlich III jeví jako více výtěžný (obr. 1.) pro stanovení prvků K, Al, Fe a Na, naopak chlorid barnatý pro Ca a Mg, přičemž obsahy získané oběma metodami v případě Mn jsou obdobné. Lučavka královská vykázala vyšší výtěžnost v případě většiny analyzovaných prvků (K, Mg, P, Al, Fe, Mn, Zn), výsledky pro Ca a Pb byly pro oba výluhy kyselinami obdobné (obr. 3). Toto zjištění odpovídá i poznatkům LAVADO, PORCELLI (2000) o vyšší extrakční účinnosti lučavky královské oproti 2M kyselině dusičné (ZBÍRAL 2006), která extrahuje všechny frakce kovů kromě obtížně rozpustných (reziduálních) a koresponduje s řadou prací kolektivu Němeček, Podlešáková a Vácha, např. NĚMEČEK et al. (1996), VÁCHA et al. (2013), zabývajících se stanovením hodnot rozpustnosti potenciálně rizikových prvků.

Pro stanovení přepočtů mezi metodami (tab. 4 a 5) byly pro jednotlivé prvky vybrány dvojice metod korelující s koeficientem > 0,8. Tento postup byl zvolen na základě literárních údajů, kdy s obdobnými čísly pracují ZBÍRAL (2001, 2016), ZBÍRAL, NĚMEC (1998, 2000), SOBRAL et al. (2013), GEDIGA et al. (2015) a další. Pro přepočty byla použita lineární regrese.

## ZÁVĚR

Porovnány byly čtyři analytické metody, běžně používané v rámci České republiky i celosvětově, pro analýzu půd. Analytické metody byly aplikovány na soubor vzorků lesních půd, ve kterých byly zjištěny obsahy přístupných (výměnných) prvků a živin spolu s obsahy pseudototálními. Výsledky jednotlivých metod spolu v řadě případů korelují s vysokým stanoveným korelačním koeficientem, zejména v případě přístupných obsahů bazických živin. Pro přístupné obsahy byly stanoveny korelační koeficienty snižující se v řadě  $\text{Mg}>\text{K}>\text{Ca}>\text{Mn}>\text{Na}>\text{Fe}>\text{Al}$ , a pro pseudototální obsahy prvků  $\text{Ca}>\text{Mn}>\text{P}>\text{Pb}>\text{K}>\text{Mg}>\text{Zn}>\text{Fe}>\text{Al}$ . Metody se stanoveným korelačním koeficientem > 0,8 byly vyhodnoceny jako akceptovatelné pro stanovení přepočtových rovnic metodou lineární regrese. Výsledky metod jednotlivě mohou u některých prvků, jako jsou obsah přístupného Ca, K, Mn, Mg a pseudototální obsah Ca, rovněž poskytnout orientační představu o obsahu prvků a živin, aniž by došlo k přepočtu metod mezi sebou, zejména pokud se jedná o porovnání limitů pro výživu rostlin. Pro hodnocení výrazného nedostatku přístupných živin doporučujeme pro vyluh v Mehlich III využívat následující hodnoty limitů: Ca 100  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; K 40  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; Mg 30  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , které zajistí velmi dobrou srovnatelnost s výsledky dosaženými při výluhu  $\text{BaCl}_2$ . V případě vápníku a manganu byly zjištěny silné korelační vztahy i mezi metodami stanovení přístupných a pseudototálních obsahů vzájemně, u manganu lze stanovit přepočet mezi všemi metodami.

Získané výsledky se shodují s již publikovanými údaji a zároveň přináší nové, dosud nepublikované informace. Výsledky zjištěné metodami regresní analýzy ukazují, že korelace mezi metodami pro některé prvky jsou velmi dobré a přepočty mezi metodami reálné a akceptovatelné.

### Poděkování:

Publikace byla vypracována v rámci řešení projektu Národní agentury pro zemědělský výzkum QK1920163 a s využitím institucionální podpory Ministerstva zemědělství MZE-RO0118 a MZE-RO0218.

## LITERATURA

- ALVA A.K. 1993. Comparison of mehlich 3, mehlich 1, ammonium bicarbonate-DTPA, 1.0M ammonium acetate, and 0.2M ammonium chloride for extraction of calcium, magnesium, phosphorus, and potassium for a wide range of soils. *Communications in Soil Sciences and Plant Analysis*, 24: 603–612. DOI: 10.1080/00103629309368826
- BAHN G-S., AN B-CH. 2020. Analysis of environmental purification effect of riparian forest with poplar trees for ecological watershed management: a case study in the floodplain of the Dam Reservoir in Korea. *Sustainability*, 12: 6871. DOI: 10.3390/su12176871
- BORŮVKA L., MLÁDKOVÁ L., DRÁBEK O., VAŠÁT R. 2005. Factors of spatial distribution of forest floor properties in the Jizera Mountains. *Plant, Soil and Environment*, 51: 447–455.
- BORŮVKA L., SÁŇKA M., ŠRÁMEK V., ČECHMÁNKOVÁ J., ČUPR P., DRÁBEK O., FADRHOŇOVÁ V., FRAŇKOVÁ A., HOFMAN J., HORVÁTHOVÁ V., HOUŠKA J., ROTTER P., SÁŇKA O., SKÁLA J., SLAVÍKOVÁ AMEMORI A., NOVOTNÝ R., ŠINDELÁŘOVÁ L., ŠUDOMA M., TEJNECKÝ V., VÁCHA R. VAŠÍČKOVÁ J., JURKOVSKÁ L. 2015. Srovnávací hodnoty pro hodnocení kontaminace lesních půd. Certifikovaná metodika. Strnady, VÚLHM: 58 s. Lesnický průvodce 5/2015.



- COOLS N., DE VOS B. 2016. Part X: 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. Eberswalde, Thünen Institute of Forest Ecosystems: 99 s. Dostupné na/Available on: [https://www.icp-forests.org/pdf/manual/2016/ICP\\_Manual\\_2016\\_01\\_part10.pdf](https://www.icp-forests.org/pdf/manual/2016/ICP_Manual_2016_01_part10.pdf)
- ČSN 01 5110. Vzorkování materiálu. Základní ustanovení. Praha, Úřad pro normalizaci a měření 1974: 88 s.
- ČSN 01 5111. Vzorkování sypkých a zrnitých materiálů. Praha, Úřad pro normalizaci a měření 1974: 52 s.
- ČSN ISO 11260. Kvalita půdy – Stanovení kationtové výměnné kapacity při pH půdy a výměnných kationtů za použití roztoku chloridu barnatého. Praha, Český normalizační institut 1998: 16 s.
- ČSN EN 13346. Charakterizace kalů – Stanovení stopových prvků a fosforu – Metody extrakce lučavkou královskou. Praha, Český normalizační institut 2001: 24 s.
- FÄTH J., MELLERT K., BLUM U., GÖTTLEIN A. 2019. Citric acid extraction-An underestimated method in forest nutrition? *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 182: 691–693. DOI: 10.1002/jpln.201900056
- FIALA P., REININGER D., SAMEK T., NĚMEC P., SUŠIL P. 2013. Průzkum výživy lesa na území České republiky 1996–2011. Brno, ÚKZÚZ: 148 s.
- FISHER R.F., BINKLEY D. 2000. Ecology and management of forest soils. New York, Wiley: 489 s.
- GEDIGA K., SPIAK Z., PISZCZ U., BIELECKI K. 2015. Suitability of different soil extractants for determination of available Cu and Mn contents in Polish soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 46 (Sup. 1): 81–93. DOI: 10.1080/00103624.2014.988579
- ISO 11260:2018 Soil quality – Determination of effective cation exchange capacity and base saturation level using barium chloride solution.
- ISO 14254: 2018 Soil quality – Determination of exchangeable acidity using barium chloride solution as extractant.
- ISO 11466: 1995. Soil quality – Extraction of trace elements soluble in aqua regia.
- JONES J.B. JR. 1998. Soil test methods: Past, present, and future use of soil extractants. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 29: 1543–1552. DOI: 10.1080/00103629809370048
- KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H. 2001. Trace elements in soils and plants. Boca Raton, CRC Press: 413 s.
- KUČERA M., ADOLT R. (eds.) 2019. Národní inventarizace lesů v České republice. Výsledky druhého cyklu 2011–2015. Brandýs nad Labem, Ústav pro hospodářskou úpravu lesů: 439 s.
- KUNEŠ I., BALCAR V., ZAHRADNÍK D. 2007. Influence of a planting hole application of dolomitic limestone powder and basalt grit on the growth of Carpathian birch (*Betula carpatica* W. et K.) and soil chemistry in the air-polluted Jizerské hory Mts. *Journal of Forest Science*, 53: 505–515.
- LAVADO R.S., PORCELLI C.A. 2000. Contents and main fractions of trace elements in Typic Argiudolls of the Argentinean Pampas. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 12: 67–70. DOI: 10.3184/095422900782775553
- MATĚJKA K., VACEK S., PODRÁZSKÝ V. 2010. Development of forest soils in the Krkonoše Mts. in the period 1980–2009. *Journal of Forest Science*, 56: 485–504.
- MCBRIDE M.B., PITIRANGGON M., KIM B. 2009. A comparison of tests for extractable copper and zinc in metal-spiked and field-contaminated soil. *Soil Science*, 174: 439–444. DOI: 10.1097/SS.0b013e3181b66856
- MEHLICH A. 1984. Mehlich 3 soil test extractant: A modification of Mehlich 2 extractant. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 15: 1409–1416. DOI: 10.1080/00103628409367568
- NĚMEČEK J., PODLEŠÁKOVÁ E., VÁCHA R. 1996. Geochemické a antropogenní zatížení půd. *Rostlinná výroba*, 42: 535–541.
- NOVOTNÝ R., FADRHOŇSOVÁ V., ŠRÁMEK V. 2020. Stav lesních půd, úroveň minerální výživy a vývoj zdravotního stavu smrkových mlazín v Orlických horách v období 2002–2018. *Zprávy lesnického výzkumu*, 65: 175–189.
- RAIJ B. 1994. New diagnostic techniques, universal soil extractants. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 25: 799–816.
- SÁŇKA M., MATERNA J. 2004. Indikátory kvality zemědělských a lesních půd ČR. Praha, Ministerstvo životního prostředí: 84 s.
- SARTO M.V.M., STEINER F., LANA M.C. 2011. Assessment of micronutrient extractants from soils of Paraná, Brazil. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 35: 2093–2103. DOI: 10.1590/S0100-06832011000600024
- SHAHANDEH H., HONS F.M., PROVIN T.L., PITT J.L., WASKOM J.S. 2017. Factors affecting Mehlich III soil test methodology for extractable P. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 48: 423–438. DOI: /10.1080/00103624.2016.1269805
- SCHMITZ A., SANDERS T.G.M., BOLTE A., BUSSOTTI F., DIRNBOCK T., JOHNSON J., PEÑUELAS J., POLLASTRINI M., PRESCHER A-K., SARDANS J., VERSTRAETEN A., DE VRIES W. 2019. Responses of forest ecosystems in Europe to decreasing nitrogen deposition. *Environmental Pollution*, 244: 980–994. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.09.101
- SCHWARTZ C., GÉRARD E., PERRONNET K., MOREL J.L. 2001. Measurement of in situ phytoextraction of zinc by spontaneous metallophytes growing on a former smelter site. *The Science of the Total Environment*, 279: 215–221. DOI: 10.1016/S0048-9697(01)00784-7
- SOBRAL L.F., SMYTH J.T., FAGERIA N.K., STONE L.F. 2013. Comparison of copper, manganese, and zinc extraction with Mehlich 1, Mehlich 3, and DTPA solutions for soils of the Brazilian coastal tablelands. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 44: 2507–2513. DOI: 10.1080/00103624.2013.812731
- SVERDRUP H., STJERNQUIST I. (eds.) 2002. Developing principles and models for sustainable forestry in Sweden. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers: 480 s.
- ŠRÁMEK V., MATERNA J., NOVOTNÝ R., FADRHOŇSOVÁ V. 2006. Effect of forest liming in the Western Krušné hory Mts. *Journal of Forest Science*, 52: 58–64.
- ŠRÁMEK V., JURKOVSKÁ L., FADRHOŇSOVÁ V., HELLEBRANDOVÁ-NEUDERTOVÁ K. 2013. Chemismus lesních půd ČR podle typologických kategorií – výsledky monitoringu lesních půd v rámci projektu EU „BioSoil“. *Zprávy lesnického výzkumu*, 58: 314–323.

- ŠRÁMEK V., FADRHOŇSOVÁ V., JURKOVSKÁ L. 2014. Metodika výběru ploch pro vápnění lesních půd. Certifikovaná metodika. Strnady, Výzkumný ústav lesního hospodářství a myslivosti: 32 s. Lesnický průvodce 7/2014.
- VÁCHA R., SÁŇKA M. 2009. Podklady pro kvalitativní ochranu půdy a vypracování návrhu vyhlášky o stanovení preventivních a indikačních hodnot rizikových látek v půdě. Studie pro MŽP ČR: 38 s.
- VÁCHA R., SÁŇKA M., SÁŇKA O., SKÁLA J., ČECHMÁNKOVÁ J. 2013. The Fluvisol and sediment trace element contamination level as related to their geogenic and anthropogenic source. *Plant, Soil and Environment*, 59: 136–142.
- VÁCHA R., ČECHMÁNKOVÁ J., SKÁLA J., HORVÁTHOVÁ V. 2016. The state of contamination of agricultural soils in the Czech Republic. In: *Proceedings from international conference Soil – the non-renewable environmental resource*. Brno, 7. – 9. 9.2015. Brno, Mendel University in Brno: 326–332.
- VEJPUŠTKOVÁ M. (ed.) 2019. Monitoring zdravotního stavu lesa v České republice v rámci programu ICP Forests a navazujících projektů. Data do roku 2018. Strnady, Výzkumný ústav lesního hospodářství a myslivosti: 92 s.
- Vyhláška č. 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu ze dne 29. prosince 1993. Ministerstvo životního prostředí.
- Vyhláška č. 275/1998 Sb., o agrochemickém zkoušení zemědělských půd a zjišťování půdních vlastností lesních pozemků ze dne 12. listopadu 1998, ve znění pozdějších předpisů. Ministerstvo zemědělství.
- Vyhláška č. 153/2016 Sb., o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy a o změně vyhlášky č. 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu ze dne 9. května 2016. Ministerstvo životního prostředí.
- ZÁHORNADSKÁ J. 2002. Srovnávací studie analytických metodik pro rozborů půd VÚLHM a ÚKZÚZ prováděného v roce 2002. Jíloviště-Strnady, Výzkumný ústav lesního hospodářství a myslivosti: 17 s.
- ZBÍRAL J., NĚMEC P. 1998. Comparison of some methods for determination of copper, zinc, manganese and iron in soils. *Rostlinná výroba*, 44: 443–447.
- ZBÍRAL J., NĚMEC P. 2000. Integrating of Mehlich 3 extractant into the Czech soil testing scheme. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 31: 2171–2182.
- ZBÍRAL J. 2001. Porovnání metod stanovení pH půd. *Rostlinná výroba*, 47: 463–466.
- ZBÍRAL J. 2002. Analýza půd I. Jednotné pracovní postupy. Brno, ÚKZÚZ: 197 s.
- ZBÍRAL J. 2006. Effect of grinding on soil extraction by aqua regia, 2 M Nitric Acid, and Mehlich 3. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 37: 2289–2297. DOI: 10.1080/00103620600817861
- ZBÍRAL J. 2016. Determination of plant-available micronutrients by the Mehlich 3 soil extractant – a proposal of critical values. *Plant, Soil and Environment*, 62: 527–531. DOI: 10.17221/564/2016-PSE
- ZBÍRAL J., ČIŽMÁROVÁ E., OBDRŽÁLKOVÁ E., RYCHLÝ M., VILAMOVÁ V., SRNKOVÁ J., ŽALMANOVÁ A. 2016. Jednotné pracovní postupy. Analýza půd I. Brno, ÚKZÚZ.
- ZHANG H., SHI L., FU S. 2020. Effects of nitrogen deposition and increased precipitation on soil phosphorus dynamics in a temperate forest. *Geoderma*, 380: 114650. DOI: 10.1016/j.geoderma.2020.114650

## COMPARISON OF DIFFERENT METHODS FOR DETERMINATION OF EXCHANGEABLE AND PSEUDOTOTAL NUTRIENTS AND ELEMENTS CONCENTRATIONS IN FOREST SOILS

### SUMMARY

The production and health of forest ecosystem are influenced by numerous variables (FISHER, BINKLEY 2000; SVERDRUP, STJERNQUIST 2002). Currently, assessing forest soil quality is one of the foundations of forest typology and has a direct impact on forest management practices. According to long-term development of chemical properties in forest soils (MATĚJKA et al. 2010; SCHMITZ et al. 2019; NOVOTNÝ et al. 2020), their determination due to ensuring the nutrition of forest stands as well as the occurrence of risky elements is an important task of soil surveys. Presented article compares soil testing methods currently in common use in the Czech Republic for determination of forest soil properties, such as exchangeable and pseudototal forms of nutrients and elements. Hundred forest soil samples were analysed for the study using Mehlich III extracting solution, barium chloride, aqua regia and nitric acid extraction. Single linear model of regression analysis was used for recalculations between individual pairs of methods.

The aim of analyses was to determine exchangeable content of calcium, potassium, magnesium, aluminium, iron, manganese, sodium (Ca, K, Mg, Al, Fe, Mn a Na) using Mehlich III and barium chloride extraction, and pseudototal content of calcium, potassium, magnesium, phosphorus, aluminium, iron, manganese, lead and zinc (Ca, K, Mg, P, Al, Fe, Mn, Pb, Zn) using aqua regia and nitric acid extraction. The analytical results of exchangeable and pseudototal concentrations of nutrients and elements are presented in Tab. 1 and 3.

Fig. 1 and 3 demonstrate that Mehlich III was more efficient than barium chloride in extracting K, Al, Fe and Na, respectively higher concentrations Ca and Mg and Na were obtained by barium chloride. Aqua regia was more efficient for most of analysed elements except Ca and Mn, while pseudototal concentrations of these elements were equal.

Extraction methods were evaluated based on a correlation analysis of the element concentration. Strong correlations between methods used for extraction of exchangeable form were observed for Ca, K, Mg and Mn, as shown in Fig. 2 and Tab. 2 A. Aqua regia was highly correlated with nitric acid in case of Ca, P, Mn and Pb (Fig. 4; Tab. 2 A). All correlation values show Tab. 5 A and B. Strong relationships were determined also between methods for determining exchangeable and pseudototal concentration of Ca and Mn (Tab. 2 A). For proved correlating methods Single linear model of regression analysis could be used for recalculations between individual pairs of method, as shown in Tab. 3 and 4. The correlation with coefficient  $> 0.8$  was also corresponding with literary data (ZBÍRAL, NĚMEC 1998, 2000; ZBÍRAL 2001, 2016; SOBRAL et al. 2013; GEDIGA et al. 2015 etc.) selected as acceptable for determination of conversion between analytical methods.

Four current methods used in the Czech Republic and worldwide for determination of exchangeable and pseudototal forms of nutrients and elements were compared. Results of different methods were investigated by parallel analysis of forest soil samples. Correlation coefficients decreasing in  $Mg > K > Ca > Mn > Na > Fe > Al$  were determined for the exchangeable concentrations, and for the pseudototal concentrations in  $Ca > Mn > P > Pb > K > Mg > Zn > Fe > Al$ . Single linear model of regression analysis could be used for recalculations between methods for some elements. The results of the methods may also provide a picture of some element concentrations, such as the exchangeable Ca, K, Mn, Mg and pseudototal Ca concentration, without recalculating the methods, particularly regarding to comparison of the limits for plant nutrition. To evaluate the significant lack of accessible nutrients, we recommend using the following limit values for Mehlich III extraction: Ca  $100 \text{ mg.kg}^{-1}$ ; K  $40 \text{ mg.kg}^{-1}$ ; Mg  $30 \text{ mg.kg}^{-1}$ , which ensures very good comparability with the results obtained by  $\text{BaCl}_2$  extraction.

Presented results confirm the data already published, and at the same time bring new information. The results obtained by the regression analysis show that correlations between methods for some elements are high and the conversions are real and acceptable.

*Zasláno/Received: 19. 11. 2020*

*Přijato do tisku/Accepted: 03. 12. 2020*