

**Přírodovědecká fakulta**

**Ústav pro životní prostředí**

Studijní program: **Ekologie a ochrana prostředí**

Studijní obor: **Ochrana životního prostředí**



Vypracovala: **Barbora Hanzlová**

**Atmosférická depozice dusíku – využití stabilních izotopů**

Atmospheric deposition of nitrogen – application of stable isotopes

Vedoucí závěrečné práce: **doc. RNDr. Iva Hůnová, CSc.**

**Praha**

**2019**

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze 7. 1. 2019

.....

Barbora Hanzlová

## **Poděkování**

Touto cestou bych ráda poděkovala své školitelce, doc. RNDr. Ivě Hůnové, CSc., za odborné vedení a cenné rady při zpracovávání bakalářské práce.

## Abstrakt

Vliv člověka na jednotlivé části ekosystémů je v dnešní době velmi diskutovaným tématem. Dusík má rozdílné izotopové hodnoty, díky kterým lze pomocí izotopových měření vyhodnotit, jakou měrou člověk zasahuje do přirozeného cyklu dusíku. Měření pomocí stabilních izotopů našla uplatnění v různých vědních oborech po celém světě. V této práci byly shrnuty poznatky o atmosférické depozici a následném využití stabilních izotopů dusíku. Cílem práce bylo shrnout informace o využití stabilních izotopů a navrhnout jejich využití ke studiu atmosférické depozice. Na základě literární rešerše bylo zjištěno, že ve srovnání se světem, se v České republice neprovádí měření dusíkatých látek jako jsou např.  $\text{NH}_3$  a  $\text{HNO}_3$ , čímž dochází ke zkreslování dat o produkovaném dusíku. Využití stabilních izotopů je vhodnou metodou měření jak pro dosud nekvantifikované látky, tak pro pravidelně měřené látky přispívající k atmosférické depozici. Metoda měření pomocí stabilních izotopů představuje zlepšení pro celkový odhad atmosférické depozice a poskytuje tak realističtější hodnoty ve srovnání se současně používaným přístupem.

Klíčová slova: atmosférická depozice, dusík, stabilní izotopy

## **Abstract**

Human impact on particular parts of ecosystems has become a highly discussed topic. Due to different isotopic values of nitrogen, it is possible to evaluate the extent to which human influences the natural nitrogen cycle, using isotope measurements. Stable isotope measurement has been used in various scientific disciplines around the world. This thesis summarizes the findings about atmospheric deposition and the subsequent use of stable nitrogen isotopes. The objective of this work was to gather the information about the use of stable isotopes in the study of the atmospheric deposition and how to make better use of the information obtained from the measurements. Based on the literature review, it has been found that, unlike other countries, nitrate substances such as  $\text{NH}_3$  and  $\text{HNO}_3$  are not measured in the Czech Republic, which distorts the data on the nitrogen produced. The use of stable isotopes is a convenient method of measuring both not yet quantified substances as well as already measured substances contributing to atmospheric deposition. The stable isotope measurement method represents an improvement for the overall estimation of atmospheric deposition to provide more realistic values compared to the current approach.

Key words: atmospheric deposition, nitrogen, stable isotopes

# Obsah

Slovník pojmů .....	7
Úvod .....	8
1 Atmosférická depozice.....	10
1.1 Pojem atmosférická depozice .....	10
1.2 Mokrú depozice .....	10
1.3 Suchá depozice .....	11
2 Atmosférická depozice dusíku .....	12
2.1 Sloučeniny přispívající k depozici dusíku .....	12
2.1.1 Redukované sloučeniny dusíku .....	12
2.1.2 Oxidované sloučeniny dusíku .....	13
3 Kvantifikace atmosférické depozice v ČR.....	14
4 Stabilní izotopy .....	17
4.1 Analýza stabilních izotopů .....	17
4.1.1 Stabilní izotopy dusíku .....	18
5 Empirické studie .....	19
5.1 Voda.....	19
5.2 Lesy a ovzduší .....	23
5.3 Půda, mechy a lišejníky .....	28
6 Doporučení.....	33
Závěr.....	35
Zdroje .....	36
Rejstřík obrázků.....	40

## Slovník pojmů

Acidifikace – proces okyselování (snižování pH) půdního nebo vodního prostředí

Bulk – metoda pro odhad mokré depozice, odběrové zařízení je exponováno nepřetržitě, odebraný vzorek obsahuje příspěvek suché depozice

Denitrifikace – biochemická redukce dusičnanů na plynný dusík

Eutrofizace – proces zvyšování obsahu živin v povrchových vodách a půdách

Fracionace – změna izotopového poměru mezi zdrojem a produktem

Gradientová metoda (gradient method) – metoda suché depozice pro výpočet vertikálních turbulentních toků látek

Komorová metoda (chamber method) – metoda suché depozice pro měření výměny plynu mezi půdou a atmosférou

Metoda eddy kovariance (eddy correlation method) – metoda suché depozice pro měření výměny plynu, energie a hybnosti mezi ekosystémy a atmosférou

Mineralizace – rozklad organických látek činností mikroorganismů na látky anorganické

Nitrifikace – biochemická oxidace amoniakálního dusíku na dusičnany

Ombrotrofie – získávání živin pouze z atmosférické depozice

Throughfall – metoda pro odhad mokré atmosférické depozice, odběrové zařízení je exponováno pod lesním porostem

Wet only – metoda pro odhad mokré depozice, odběrové zařízení je exponováno pouze po dobu srážkové činnosti, neobsahuje příspěvek suché depozice

# Úvod

Příznivý stav atmosféry je nezbytný pro existenci života na Zemi. Své stabilní složení si atmosféra zachovává již po miliony let, a právě díky těmto podmínkám je možná existence veškerých živých organismů, včetně zvířat a lidí (Kopáček & Bednář, 2005).

Během posledních dvou století se však koncentrace některých složek v atmosféře značně proměnila. Do jisté míry je to způsobeno i činností člověka, která má za následek mnohé změny v životním prostředí. Jedním z příkladů může být i schopnost člověka vytvářet reaktivní formy dusíku. Tato činnost má za následek to, že se vstup dusíku do zemského koloběhu přinejmenším zdvojnásobil, postindustriální cyklus dusíku je tak oproti původnímu cyklu zásadně odlišný. Výsledná zvýšená produkce dusíku má dopad na biogeochemický cyklus dusíku. Dusík se v různých formách může transportovat na dlouhé vzdálenosti, přes říční systém se tak může dostat až do podzemních vod či do oceánu (Hastings et al., 2013).

Na snížení kvality ovzduší se mohou podílet nejen cizorodé látky unikající do ovzduší jako produkty lidské činnosti, ale zároveň také látky vyskytující se v prostředí v takových množstvích a koncentracích, které nejsou považovány za přirozené (Braniš, 2011).

Atmosférická depozice neboli přenos znečišťujících příměsí z atmosféry k zemskému povrchu je nezbytná pro udržitelný stav planety Země. Pomocí atmosférické depozice dochází k odstraňování látek emitovaných do atmosféry nebo v ní vznikajících v důsledku chemických reakcí. Negativním důsledkem tohoto procesu je například vznik takzvaných kyselých dešťů, které způsobují zvyšování kyselosti půdy, poškození vegetací a znečištění povrchové vody (Vysoudil, 2002).

Pomocí měření koncentrací a toku dusíku lze objasnit některé aspekty dusíkového cyklu, nicméně rozsah těchto měření je v čase a místě omezený. Přesto je v dnešní době možné pomocí stabilních izotopů sledovat tvorbu, transport a dopad jednotlivých látek dusíku na životní prostředí (Hastings et al., 2013).

Bakalářská práce je pojata jako teoretická rešerše a je rozdělena do 6 kapitol. Úvodní část se nejprve věnuje teoretickému popisu atmosférické depozice a jejímu rozdělení na mokrou a suchou depozici. Následující části se věnují atmosférické depozici dusíku, včetně popisu sloučenin přispívajících k depozici dusíku, stručnému představení kvantifikace atmosférické depozice dusíku v České republice a popisu stabilních izotopů.



Hlavní část práce spočívá v rešerši dostupné literatury zabývající se studii využívající stabilní izotopy dusíku pro měření atmosférické depozice ve světě a následného doporučení pro měření atmosférické depozice dusíku v České republice.

Cílem práce je za pomoci provedené rešerše navrhnout, jakým způsobem lze v České republice využít stabilních izotopů ke studiu atmosférické depozice dusíku.

# 1 Atmosférická depozice

## 1.1 Pojem atmosférická depozice

Atmosférická depozice je pojem označující proces přestupu (transportu) látek v plynném, kapalném nebo tuhém skupenství z atmosféry k povrchu Země. Její množství je vyjádřeno jako hmotnost sledované látky na jednotku plochy za určitou časovou jednotku (Hůnová & Janoušková, 2004). Atmosférická depozice je významným činitelem při odstraňování znečišťujících látek z ovzduší a výraznou měrou se podílí na samočištění atmosféry (Seinfeld & Pandis, 1998). Zároveň však umožňuje látkám obsažených v ovzduší přecházet z atmosféry do jiných složek prostředí, jako je např. hydrosféra, litosféra, pedosféra nebo biosféra. Do životního prostředí je touto cestou emitováno značné množství znečišťujících látek. Díky tomu lze odhadnout míru dopadu znečištění na jednotlivé ekosystémy a studium atmosférické depozice má tak zásadní význam při vyhodnocení škod na životním prostředí (Vysoudil, 2002).

Atmosférická depozice je úzce spjata s pojmem kritická zátěž (Hůnová & Janoušková, 2004). Pojem kritická zátěž udává nejvyšší možnou hodnotu acidifikující látky, která by pro ekosystém byla stále ještě únosná a nedocházelo by k poškození stavu a funkce ekosystému (Hruška et al., 2001).

## 1.2 Mokrá depozice

Mokrá atmosférická depozice je svou podstatou vázaná epizody atmosférických srážek. Nejdůležitější roli při ní proto hrají srážky, a to jak vertikální (sníh, déšť, kroupy), tak horizontální, někdy též zvané jako usazené či okultní (ledovka, jinovatka, mlha) (Moldan, 1983).

Při procesu mokré depozice se do vody obsažené ve srážkách dostávají znečišťující příměsi buďto již při samotném vzniku vodních kapiček či ledových krystalků uvnitř oblaku, nebo při jejich následném transportu atmosférou směrem k zemskému povrchu (Braniš & Hůnová, 2009).

Dusík pocházející ze srážek (déšť, sníh) je pomocí monitorovacích programů velmi dobře kvantifikovatelný. Mokrá depozice je charakterizována jako součin koncentrace a srážkového úhrnu a je možné ji uvádět v jednotkách  $[g \cdot m^{-2} \cdot rok^{-1}]$ , častěji je však možné se

setkat s jednotkami [ $\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$ ]. Při monitorování jsou sledovány trendy a roční chod mokré depozice (Amodio et al., 2014).

Měření mokré vertikální depozice je v porovnání s ostatními typy technicky nejméně obtížné a provádí se pomocí několika různých metod. Používanými metodami jsou tzv. metoda *wet-only*, *bulk* a *throughfall*. Tyto metody využívají koncentrací iontů  $\text{NH}_4^+$  a  $\text{NO}_3^-$  ve srážkách. Zatímco koncentrace  $\text{NO}_3^-$  jsou sledovány pomocí iontové chromatografie, koncentrace  $\text{NH}_4^+$  je sledována metodou spektrofotometrie (Hůnová & Janoušková, 2004).

Naopak měření mokré horizontální depozice se řadí k nejobtížněji kvantifikovatelné složce atmosférické depozice. Její měření obecně probíhá spíše jen výjimečně (ČHMÚ, 2016).

Konečným výsledkem měření jsou mapy mokré depozice. Ty se konstruují z pole koncentrací iontů ve srážkách a z pole srážkových úhrnů vytvořených na stanicích měřících srážky. Při vyhodnocování se zohledňuje i vliv nadmořské výšky na množství srážek. Na jednotlivých stanicích se pak ve výsledcích dává přednost analýzám z čistých srážek oproti srážkám s prašným spadem *bulk*. Preferován je také spíše týdenní interval odběru před intervalem měsíčním (ČHMÚ, 2016).

### 1.3 Suchá depozice

K suché depozici dochází v období beze srážek. V tomto období přecházejí plyny a aerosol přímo z ovzduší na vegetaci, zemský povrch nebo hydrosféru. Suchá depozice převládá ve městech a v průmyslových aglomeracích, tedy v blízkosti největších emisních zdrojů (Hůnová & Janoušková, 2004).

Suchá depozice je oproti depozici mokré pomalejším dějem, na druhou stranu však probíhá neustále. Během dlouhodobě nízkých srážek tak může mít suchá depozice v konečném důsledku větší dopad, než depozice mokrá (Závodský, 1985).

Kvantifikace suché depozice je obtížná, neboť ji nelze přímo měřit. Ke sledování je nutné využití leckdy komplikovaných postupů. Jednou z možností kvantifikace suché depozice jsou tzv. interferenční metody. Ty využívají známé hodnoty koncentrace sledované látky a její depoziční rychlost v ovzduší (Wesely & Hicks, 2000). Mezi další metody se řadí například *metoda eddy kovariance*, *komorová metoda* nebo *gradientová metoda* (Jia et al. 2016).

## 2 Atmosférická depozice dusíku

Zvýšená produkce emisí  $\text{NH}_3$  a  $\text{NO}_x$  za posledních 150 let vedla ke zvýšenému množství dusíku v atmosféře. Tento nárůst ohrožuje kvalitu vzduchu, vody a funkci suchozemských a vodních ekosystémů na celém světě. Zvýšení atmosférické depozice dusíku představuje důležitou ekologickou hrozbu. Škodlivost acidifikujících látek byla dokázána již na stockholmské konferenci roku 1972 (Holland et al., 2005).

Vlivem rozvinutého průmyslu jsou nejvíce ovlivněny regiony severní polokoule, Evropa a kontinentální část USA. S postupnou rozvíjející industrializací po celém světě se přenos  $\text{NO}_x$  zvyšuje i v rámci zbylých částí planety (Moldan, 2015). Nejmarkantněji je tento trend pozorovatelný v regionech jihovýchodní Asie, zejména na příkladu Číny a Indie, kde růst populace, společně s rozvojem průmyslu, zemědělství a dopravy způsobují extrémní hodnoty depozice dusíku (Vet et al., 2014).

### 2.1 Sloučeniny přispívající k depozici dusíku

Molekula dusíku obsahuje dva atomy N, které spojuje pevná trojná vazba. Díky tomu  $\text{N}_2$  reaguje s jinými sloučeninami pouze za podmínek vysokých teplot a tlaku. Zároveň je chemicky velmi stálá (Šantrůček & Šantrůčková, 2018).

Sloučeniny dusíku se mohou vyskytovat v atmosféře v rozpětí oxidačních čísel od negativně třívalentního  $\text{NH}_3$  až po pozitivně pětivalentní oxidy a dusičnany. Nejvíce zastoupenou formou dusíku je plynná forma  $\text{N}_2$ . Přestože je v atmosféře plynné formy dusíku velké množství, zredukovat ji jsou schopny pouze určité druhy mikroorganismů. Většina mikroorganismů přijímá především dusíkaté ionty ve formě nitrátů ( $\text{NO}_3^-$ ), nitritů ( $\text{NO}_2^-$ ) a amonných iontů ( $\text{NH}_4^+$ ) (Moldan, 2015).

#### 2.1.1 Redukované sloučeniny dusíku

Redukovanou formou dusíku je amoniak  $\text{NH}_3$ , vznikající bakteriálním rozkladem bílkovin a organických látek obsahující dusík. Z půdy se do atmosféry dostává procesem fixace a z části i denitrifikací dusíku. Jako plyn zásaditého charakteru vytváří kationty  $\text{NH}_4^+$ , které tvoří přirozenou složku aerosolů. Dusík se v amonné formě zabuduje do biomasy a po odumření se opět uvolňuje mineralizací. Poté je opět využit buď jako živina, vyplavuje se z půdy, dochází k redukci na amoniak, anebo se denitrifikací přeměňuje na oxid dusný ( $\text{N}_2\text{O}$ ) a molekulární dusík ( $\text{N}_2$ ). Ve formě  $\text{N}_2\text{O}$  nebo  $\text{N}_2$  je dusík vrácen zpět do atmosféry (Pitter, 1999).

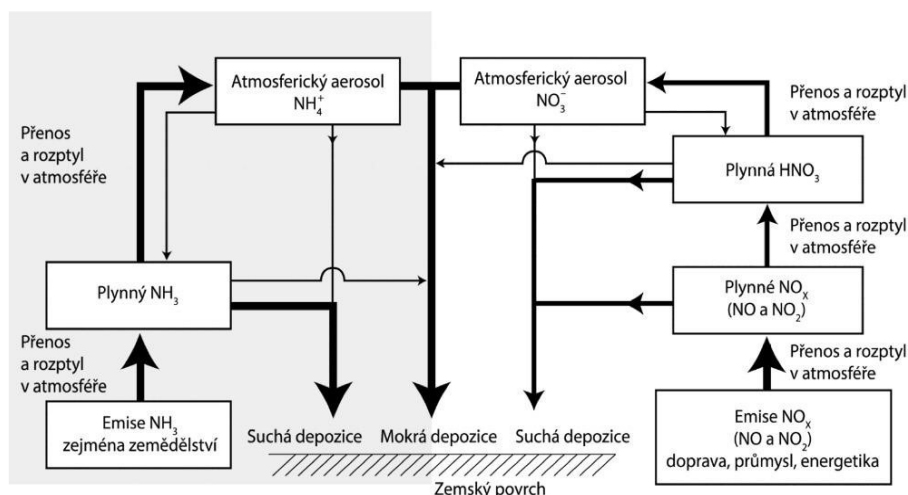
## 2.1.2 Oxidované sloučeniny dusíku

Mezi  $\text{NO}_x$  v atmosférické chemii patří  $\text{NO}$  a  $\text{NO}_2$ . Obecně vznikají oxidy dusíku ( $\text{NO}_x$ ) při spalování fosilních paliv a biomasy, nebo mikrobiálním rozkladem. Primárním zdrojem jsou i přes využívání katalyzátorů motorová vozidla. Mezi další možné antropogenní zdroje oxidů dusíku je nutné zařadit veškeré chemické procesy, kde se tyto oxidy vyskytují a může dojít k jejich uvolnění, jako například při výrobě kyseliny dusičné, amoniaku, hnojiv apod. (ČHMÚ, 2017). Kromě činnosti člověka může oxid dusnatý ( $\text{NO}$ ) vznikat i přírodními procesy. Největší množství  $\text{NO}$  vzniká hořením či bouřkovou činností (Doušová & Bůzek, 2016).

Oxid dusičitý ( $\text{NO}_2$ ) je společně s oxidy síry součástí takzvaných kyselých dešťů, které mají negativní vliv např. na vegetaci a stavby, a dále mohou způsobovat okyselování vodních ploch a toků. Oxid dusičitý ( $\text{NO}_2$ ) společně s kyslíkem a těkavými organickými látkami (VOC) přispívá ke tvorbě přízemního ozonu a vzniku tzv. fotochemického smogu (IRZ, 2018).

Oxid dusnatý ( $\text{NO}$ ) je v atmosférických podmínkách dráždivý plyn, přispívající ke znečišťování ovzduší (Kelm, 1999). Oxid dusnatý může procházet oxidačními a fotochemickými reakcemi na  $\text{NO}_2$ , který má následně vyšší míru toxicity než ostatní oxidy dusíku. Finálním produktem reakcí je silně anorganická kyselina dusičná ( $\text{HNO}_3$ ).

Ta se ve vodném prostředí disociuje a uvolňuje  $\text{H}^+$ , přičemž je následně atmosférickou depozicí vymyta z atmosféry. To má za následek negativní vliv na okolní ekosystémy (Doušová & Bůzek, 2016).



Obr. 1. Koloběh dusíku (Hůnová, 2016), publikováno se souhlasem držitele autorských práv

### 3 Kvantifikace atmosférické depozice v ČR

Severní část České republiky, jihovýchodní část Německa a jihozápadní část Polska se souhrnně označují jako oblast Černého trojúhelníku. Tato oblast patří k nejvíce znečištěným průmyslovým oblastem (Cerny & Paces, 1995).

Mezi nejvýznamnější environmentální problémy se dlouhodobě řadí znečištění ovzduší. Ještě kolem roku 1850 bylo znečištění ovzduší oxidy dusíku relativně nízké ( $6 \text{ kg.N.ha}^{-1}.\text{rok}^{-1}$ ), avšak s tím, jak, zejména v poválečném období, docházelo k rozvoji těžkého průmyslu a začala se významně zvyšovat spotřeba energií domácností a firem, emise dusíku postupně narůstaly. Během 20. století tento nárůst způsobil více než ztrojnásobení objemu vypouštěných emisí oxidů dusíku, kdy absolutně nejvyšších hodnot ( $25 \text{ kg.N. ha}^{-1}.\text{rok}^{-1}$ ) bylo dosaženo v 80. letech (Hruška & Kopáček, 2005).

První právní normy na ochranu ovzduší byly v Československu přijaty v 60. letech 20. století, v důsledku čehož se na našem území následně začaly zřizovat monitorovací sítě (Hůnová & Janoušková, 2004). K systematickému sledování hodnot imisí, emisních údajů a chemických složení srážek dochází na našem území ale až od roku 1974. Pro tyto účely byla vytvořena a dále rozvíjena soustava nástrojů, které mají za cíl objektivní hodnocení stavu a vývoje znečišťování ovzduší (Moldan, 1991).

Kvantifikace jednotlivých složek atmosférické depozice se výrazně liší jak spolehlivostí výsledků měření, tak i náročností zvolené metody, přičemž konečná volba metody odběru je závislá na budoucím účelu naměřených dat (Krupa, 2002).

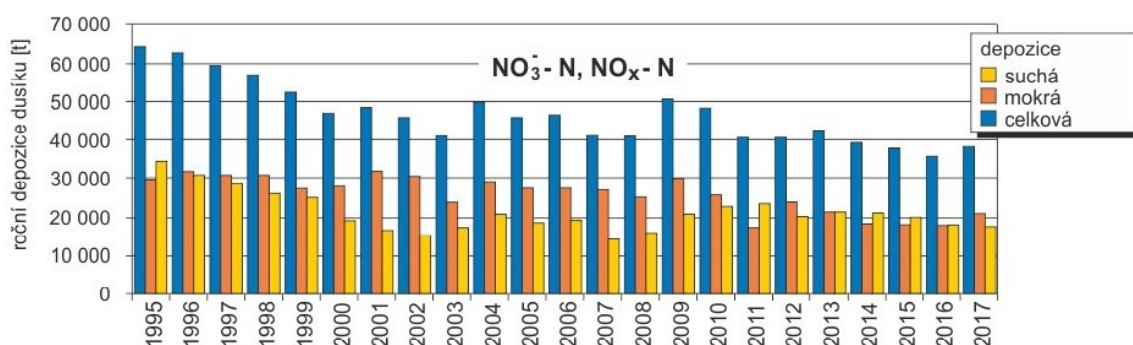
Pro kvantifikaci mokré depozice se používá měření srážek. Aktuálně, ke konci roku 2017, jsou do databáze Informačního systému kvality ovzduší (ISKO) shromažďovány výsledky chemického měření atmosférických srážek z celkem 37 lokalit v České republice. Z toho ve 14 lokalitách zajišťuje měření Česká geologická služba (ČGS), ve 14 Český hydrometeorologický ústav (ČHMÚ), v 7 Výzkumný ústav lesního hospodářství a myslivosti (VÚLHM) a ve zbývajících 2 Hydrobiologický ústav akademie věd (HBÚ AV ČR). Sledována jsou také data z německých a polských příhraničních oblastí. Data z celkově 4 německých příhraničních lokalit dodává organizace LfULG a data z celkem 6 polských příhraničních lokalit dodává organizace GIOS (ČHMÚ, 2017). Všechna nashromážděná data jsou následně uchovávána v národní imisní databázi ISKO (Hůnová, 2016).

Pro výpočet suché depozice se v České republice používá měření koncentrací oxidů dusíku a jejich depozičních rychlostí. Celkové hodnoty suché depozice mohou být ale výrazně vyšší, než udávají naměřené výsledky. Důvodem je fakt, že při tomto způsobu výpočtu nejsou zohledňovány některé složky přispívající k suché depozici, jako např.  $\text{NH}_3$ , plynné  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$  a  $\text{NO}_3^-$  (Hůnová et al., 2016).

Na měřicích stanicích v několika lokalitách dochází také k měření atmosférické depozice z mlhy a námrazy.

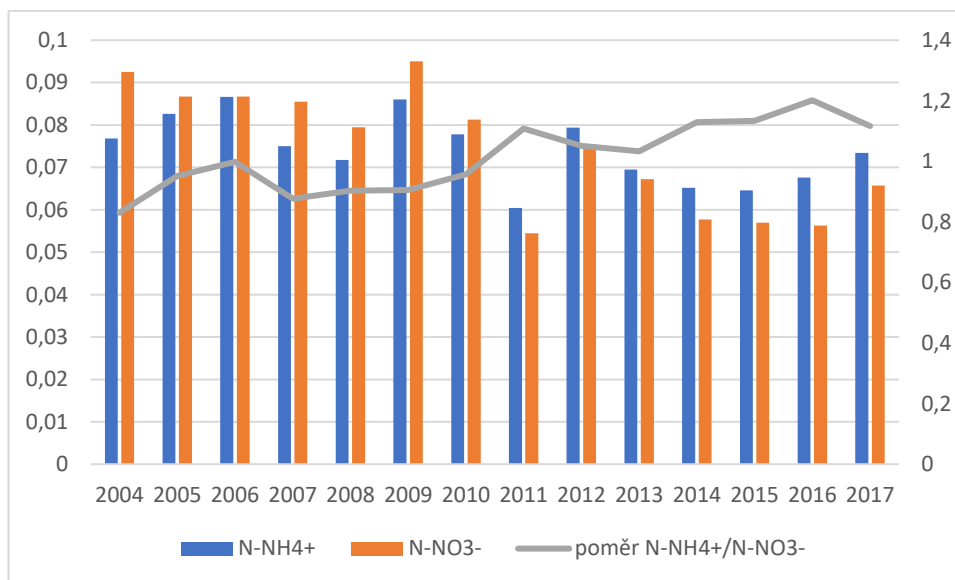
Výsledky měření mokré depozice ( $\text{NH}_4^+$  a  $\text{NO}_3^-$ ) a suché depozice ( $\text{NO}_x$ ) jsou dále zpracovávány a pomocí systému GIS jsou vytvářeny mapy, které prezentují prostorovou variabilitu jednotlivých znečišťujících látek (Hůnová, 2016). Sledování změn v prostorové variabilitě depozice dusíku, časové trendy a modelové výpočty neměřených složek depozice dusíku dlouhodobě provádí ČHMÚ (Hůnová et al., 2016).

Na základě aktuálních výsledků vykazuje celková depozice dusíku postupně klesající trend, oproti jiným pozorovaným látkám však není tento pokles tak výrazný (Hůnová et al., 2004).



Obr. 2. Trend celkové depozice dusíku v České republice (ČHMÚ, 2017), publikováno se souhlasem držitele autorských práv

Dalším pozorovatelným trendem, a to jak v České republice, tak i ve světě, je postupně se měnící poměr iontů dusíku ve srážkách. Pomalu, ale přesvědčivě roste podíl  $\text{N-NH}_4^+/\text{N-NO}_3^-$  (Hůnová et al., 2016).



Obr. 3. Poměr amonných kationtů a dusičnanových aniontů, vlastní zpracování, zdroj dat: databáze ČHMÚ



## 4 Stabilní izotopy

V případě, že mají atomy stejné protonové, nukleonové a neutronové číslo, nazývají se nuklidy. Pokud mají tyto atomy navíc stejný počet protonů, ale liší se počtem neutronů, označují se jako izotopy, případně jako izotopické nuklidy. Má-li určitý prvek odlišný počet neutronů v jádře atomů, mění se následně jaderné a fyzikálně-chemické vlastnosti daného prvku. Elektrony v elektronovém obalu prvku jsou pak zodpovědné za vznik jednotlivých sloučenin a průběh chemických reakcí (Kovačiková & Brůžek, 2008).

Radioaktivní prvky jsou typické tím, že u nich dochází k samovolnému rozpadu jader a následnému uvolnění radioaktivního záření. Jádra stabilních izotopů se však samovolně nepřeměňují a jejich spontánní rozpad je prakticky nemožné měřit. Kritériem pro určování stability izotopů je poločas rozpadu, což je doba, za níž dojde k rozpadu poloviny počtu všech jader. Pokud je tato doba delší než  $10^{18}$  roků, je možné daný prvek označit za stabilní, v opačném případě se jedná o nestabilní izotop. Uvedená doba je v současnosti technickým limitem pro detekci radioaktivního rozpadu (Šantrůček & Šantrůčková, 2018).

V dnešní době se přirozeně vyskytuje 329 nuklidů, z toho 273 tvoří stabilní nuklidy a 56 je radioaktivních nuklidů, se známým poločasem rozpadu. Jednotlivé prvky mohou obsahovat stabilní i nestabilní izotopy (Fry, 2006).

### 4.1 Analýza stabilních izotopů

Stabilní izotopy jsou nástrojem pro pochopení a kvantifikování jednotlivých procesů v přírodě, a jejich analýza patří k často využívaným vědeckým metodám. S metodou měření stabilních izotopů přišel v první polovině 30. let minulého století fyzikální chemik Harold Urey, který následně za svůj objev stabilního izotopu vodíku (deuterium) obdržel v roce 1934 i Nobelovu cenu za chemii (Šantrůček & Šantrůčková, 2018).

Po svém objevení začaly být izotopové techniky postupně využívány v širokém spektru vědních oborů. Z hlediska biologie lze například pomocí zastoupení poměru izotopů uhlíku v rostlinách určit typ fotosyntézy, jaký rostlina využívá. Stromy archivují izotopové informace ve svých letokruzích, díky čemuž je následně možné rozpoznat podmínky, ve kterých rostly. Dalším příkladem jsou tkáně organismů, uchovávající izotopové informace o prostředí, kde jedinec pobýval. Na základě těchto informací je možné určit jak původ jedince, tak například i složení jeho potravy (Smrčka, 2005).

Rozvoj izotopových technik vedl k mnoha novým metodickým přístupům. Díky změnám v izotopovém signálu lze získat jasnější informace o procesech probíhajících na Zemi, lépe tyto procesy detekovat a také je měřit. V současnosti je možné rozlišit různá izotopová složení, která jsou závislá na původu látky, na jejímž základě izotopy do dané chemické reakce vstoupily (Kovačiková & Brůžek, 2008).

Pro kvantifikaci stabilních izotopů je vhodné využít poměr četnosti výskytu minoritního (obvykle těžšího) izotopu ku četnosti majoritního (obvykle lehčího) izotopu. Tato veličina je definována jako izotopový poměr. Vzhledem k velmi malému zastoupení přirozeně se vyskytujících minoritních izotopů se však v praxi využívá vyjádření izotopového zastoupení oproti mezinárodnímu standardu:

$$\delta = \left[ \frac{R_{vz} - R_s}{R_s} \right] * 1000 [‰]$$

Tento vztah znázorňuje izotopový poměr zkoumané látky oproti izotopového poměru mezinárodně uznaného standardu.  $R_{vz}$  označuje izotopový vzorek a  $R_s$  označuje izotopový standard (Peterson & Fry, 1987).

$\delta > 0$  - vzorek obsahuje více minoritního izotopu a v porovnání se standardem je obohacen

$\delta < 0$  - vzorek obsahuje méně minoritního izotopu a v porovnání se standardem je ochuzen

$\delta = 0$  - vzorek obsahuje stejné množství minoritního izotopu jako standard

Standardem jsou přírodní látky nepodléhající chemickým změnám a zároveň izotopově homogenní (Šantrůček & Šantrůčková, 2018).

#### 4.1.1 Stabilní izotopy dusíku

Dusík má dva stabilní izotopy  $^{14}\text{N}$  (99,64%) a  $^{15}\text{N}$  (0,36%). Výsledky izotopických měření dusíku se vztahují k mezinárodnímu standardu, za který je považován atmosférický dusík a označuje se jako AIR (Katzenberg, 1992).

## 5 Empirické studie

### 5.1 Voda

Účinky atmosférického dusíku se sledují již celá desetiletí. Činností člověka došlo především k nárůstu látek  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  a peroxyacetylnitrátu. Tyto látky mají schopnost transportu na dlouhé vzdálenosti. Na vzdálených kontinentech nebo v oceánech se následně ukládají ve formě  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{HNO}_3$  nebo  $\text{NO}_3^-$ . Zde pak mohou ovlivnit i dosud nedotčené ekosystémy (Holtgrieve et al., 2011).

Typické hodnoty  $\delta^{15}\text{N}$  pro atmosférickou depozici dusíku jsou -13 ‰ až 13 ‰. Amoniakální hnojivo,  $\text{NO}_3^-$  hnojiva a organická a anorganická močovina patří mezi hnojiva, která dlouhodobě vykazují rozsah hodnot  $\delta^{15}\text{N}$  mezi -6 ‰ až 6 ‰. Hnůj a odpadní vody jsou ve srovnání s ostatními zdroji obohaceny o  $\delta^{15}\text{N}$ , hnůj má rozmezí hodnot od 5 ‰ do 25 ‰ a odpadní vody od 4 ‰ do 19 ‰. Typické hodnoty  $\delta^{15}\text{N}$  půdy se pohybují od 0 ‰ do 8 ‰, což souvisí s relativní mírou mineralizace a nitrifikace. Na hodnoty  $\delta^{15}\text{N}$  půdy mohou mít vliv také další faktory jako jsou hloubka půdy, vegetační pokryv, klima a historie dané lokality (Xue et al., 2009).

Kontaminace povrchových a podzemních vod dusičnany je problémem životního prostředí, se kterým se potýká mnoho oblastí světa. Nejvíce se tento problém projevuje v místech s vysokou hustotou zalidnění nebo v místech s intenzivní zemědělskou činností. Pro lepší řízení kvality vody je tak důležitá identifikace zdrojů dusičnanů ve vodě (Piatek et al., 2005).

Izotopové složení dusíku je ve formě  $\text{NO}_3^-$  odlišné podle svého zdroje. Tímto zdrojem může být atmosférický  $\text{N}_2$ , půda, chemická hnojiva nebo hnůj. Při určování původu  $\text{NO}_3^-$  se musí zohlednit celý dusíkový cyklus, neboť hodnoty  $^{15}\text{N}$  mohou být ovlivněny mícháním různých zdrojů  $\text{NO}_3^-$  (Xue et al., 2009).

Stabilní izotopy dokáží sloužit jako ukazatele zdrojů živin ve vodních ekosystémech. Jako takové lze stabilní izotopy vyhodnotit z nalezených sedimentů, organických látek a tkání organismů. Poměrem daných izotopů lze zjistit a kvantifikovat změny dusíku antropogenního původu, který je transportován do řek. Různé typy zdrojů dusíku se pohybují v různém rozsahu  $\delta^{15}\text{N}$ . S rostoucím vlivem lidské populace, rozvojem obytných ploch a odpadními vodami se zvyšuje zatížení dusíkem. Přímým následkem nárůstu hodnot dusíku je zvýšení hodnot  $\delta^{15}\text{N}$  ve vodních organismech. Výše popsaným vztahem se zabývala studie z roku 2005, která

vyhodnocovala provedená měření ze států New York a Massachusetts (Bannon & Roman, 2008). Autoři v rámci této studie měřili na tkáních organismů poměry izotopů, jejich cílem přitom bylo určit míru citlivosti na změny dusíku produkovaného do vodních ekosystémů člověkem. Ze závěrů studie vyplývá, že v oblastech s vyšším působením člověka na danou lokalitu vzrostla i hodnota  $\delta^{15}\text{N}$ . Jak ale sami autoři přiznávají, přestože poměr izotopů u měřených vzorků se zvyšujícím se vlivem člověka na danou lokalitu narůstal, nebyl tento nárůst nijak statisticky významný.

Nadbytek dusíku je zřejmý také z vysokohorských oblastí, které se nacházejí poblíž průmyslových, městských nebo zemědělských ploch. Důkazem ekologické změny v cyklu dusíku je studie z USA, která zkoumala izotopové hodnoty dusíku v sedimentech dvou vysokohorských jezer (Wolfe et al., 2001). Autoři studie přitom vycházejí z faktu, že sedimenty uchovávají informace o reakcích jezer na nadměrné množství dusíku ze zemědělských a průmyslových zdrojů. Míra nedávných ekologických změn však výrazně překračuje přirozenou variabilitu. Ze závěrů studie vyplývá, že ukládání dusíku do těchto zdánlivě nedotčených přírodních oblastí mělo dopad na limnologické vlastnosti vody. Ještě v roce 1900 byly hodnoty  $\delta^{15}\text{N}$  v odebíraných vzorcích stabilní, nicméně od roku 1940 se hodnoty začaly postupně zvyšovat. To je spojeno se zvýšenou produkcí  $\text{NO}_x$ . Výsledky izotopového měření vykazovaly hodnoty  $\delta^{15}\text{N}$   $\text{NO}_3^-$  od -2 ‰ do + 6 ‰. Oxidy dusíku z emisí automobilů a výroba elektřiny průměrně produkují  $\text{NO}_x$  s hodnotami  $\delta^{15}\text{N}$  v rozmezí od -7 ‰ do + 12 ‰., hnojivo  $\text{NH}_3$  a  $\text{NO}_x$  má rozsah hodnot od přibližně  $0 \pm 3$  ‰ a emise  $\text{NH}_3$  ze zvířat mezi -15 ‰ a -9 ‰. Variabilita hodnot  $\delta^{15}\text{N}$  tak naznačuje, že formy dusíku v jezerech vysokohorských oblastí mají svůj původ ve vícero zdrojích. Podle výsledků měření je zřejmý antropogenní vliv (Wolfe et al., 2001).

Sledováním dusíkatých látek v sedimentech v jezerech v oblasti severní polokoule se zabýval ve své studii i Holtgrieve et al. (2011). Hodnoty v jezerech mohou být obecně ovlivněny vegetací, klimatem, geologickými nebo hydrologickými podmínkami. Sedimenty v jezerech mohou být způsobeny zároveň i sněhovou pokrývkou. Podle předpokladů autorů existuje i možnost, že byly sedimenty ze stejného časového období způsobeny rozdílnou biogeochemickou nebo klimatickou změnou, případně i člověkem nezpůsobeným procesem. Izotopová měření vzorku odebraného v Grónsku prokázala vyčerpání  $\delta^{15}\text{N}$ , což odpovídá nárůstu koncentrací  $\text{NO}_3^-$  v posledních více než 150 letech. Výsledky měření však v jednom odebraném vzorku vykazovaly nedávnou změnu  $\delta^{15}\text{N}$  v řasách. Jelikož ale leží všechna jezera v téměř identických klimatických podmínkách, je vliv klimatu na tuto změnu

nepravděpodobný. Provedená analýza tedy naznačuje, že izotopová změna je způsobena spíše antropogenním dopadem. Dle výsledků se zdroj dusíku na severní polokouli výrazně změnil. Ačkoli se většina detekovatelných změn v geochemii jezer projevila až v posledních desetiletích, ukládání do sedimentů započalo již se začátkem využívání fosilních paliv v první polovině 20.století. V dnešní době je vliv atmosférické depozice na odlehlých oblastech méně výrazný, avšak změny od předindustriální doby jsou již patrné a nelze vyloučit případný dopad na biosféru (Holtgrieve, 2011).

Vzorky ze sedimentů, ale i ze suspendovaných látek ve vodních plochách, byly předmětem studie Vosse et al. (2005), která sledovala zdroj a pohyb antropogenně dodávaného dusíku do ekosystému. V rámci této studie provedli autoři měření ve 353 oblastech Baltského moře, přičemž tato měření probíhala mezi lety 1993 a 2003. Testován byl předpoklad, že zemědělské praktiky vedou k přímým a rozptýleným zdrojům živin vstupujících do ekosystémů a představují největší zdroj živin pro Baltské moře. Provedená statistická analýza dlouhodobých údajů (1969-2001) nezaznamenala zvýšení koncentrací dusíku. Zaznamenáno bylo pouze zvýšené množství fosfátů v analyzovaných oblastech. Izotopové údaje tedy naznačují, že dusík dodaný eutrofizací do vody je účinně odstraňován denitrifikací (Voss et al., 2005).

Jinou metodu izotopového měření použila studie Deutsch et al. (2006), která pro svůj výzkum využila duální izotopové měření, tzn. stabilní izotopy dusíku v kombinaci se stabilními izotopy kyslíku. Studie se zabývala měřením dusičnanů v německých řekách. Sběr vzorků probíhal během let 2002 až 2003 a vzorky byly odebírány z drenážní vody z hnojených polí, podzemních vod a atmosférické depozice. Následná analýza koncentrace dusičnanů vykazala, že výsledné hodnoty  $\delta^{15}\text{N}$  dusičnanů mají pro všechny zkoumané zdroje překrývající rozsah hodnot. Pro možnost lepší klasifikace zdroje byla použita kombinace dvou izotopových měření,  $\delta^{15}\text{N}$  a  $\delta^{18}\text{O}$ . Souhrnné výsledky studie uvádějí, že největší měrou dodaných dusičnanů do řek přispěly vody z hnojených polí, a to až z 86 %. Příspěvek podzemní vody byl 11 % a příspěvek atmosférické depozice 3 %. Nízké hodnoty  $\delta^{18}\text{O}$  dále naznačují, že většina dusičnanů z těchto zdrojů byla vytvořena během nitrifikačních procesů v půdě. Izotopové složení dusičnanů v odvodňovacích nádržích neodráží přesné izotopové hodnoty použitého hnojiva, tyto hodnoty jsou pozměněny v důsledku procesů izotopové frakcionace. Použití kombinovaných izotopových měření dusíku a kyslíku lze v případě určení zdrojů dusičnanů vyhodnotit jako vhodné pro kvantifikaci a zpřesnění získaných informací (Deutsch et al., 2006).

Tento přístup využila i studie Mayera et al. (2002), ve které autoři prezentují výsledky svého průzkumu, prováděného od ledna do prosince roku 1999 v severovýchodní části USA.

V této studii byly porovnávány vzorky z 16 povodí a stanovovaly se hodnoty koncentrací  $\delta^{15}\text{N}$  a  $\delta^{18}\text{O}$  v dusičnanech. Naměřené hodnoty poskytovaly informace o zdrojích dusičnanů ve vodách a sledovala se aktivita mikrobiální denitrifikace. Získané hodnoty  $\delta^{15}\text{N}$  byly rozdílné u atmosférické depozice, odpadních vod a u půdních dusičnanů. Vzhledem k širokému rozpětí výsledných hodnot, které se často vzájemně překrývají, se k jejich vyhodnocení využívá izotopů kyslíku  $\delta^{18}\text{O}$ . Kombinace hodnot  $\delta^{15}\text{N}$  a  $\delta^{18}\text{O}$  v praxi obecně poskytuje nástroj pro určení zdroje dusičnanů v řekách. Tyto zdroje mohou pocházet z atmosférické depozice nebo z hnojiv obsahujících dusičnany. Mezi další zdroje patří také dusičnany pocházející z nitrifikace (například v půdě) či dusičnany z hnoje nebo odpadních vod. Z výsledků studie vyplývá, že v povodí, které je charakteristické velkým vlivem zemědělství a významným využitím půdy člověkem, jsou hlavním zdrojem dusičnanů odpadních vod a hnojiva obsahující dusičnany. Výsledky pro zalesněná povodí naznačují, že ve většině případů pocházejí dusičnany především z procesu nitrifikace půdy. Celkově tak, podle studie, mají na nárůst koncentrací a hodnot dusíku největší dopad odpadní vody a hnojiva. Atmosférická depozice nebyla v této studii považována za významný zdroj. Využití izotopového poměru dusíku a kyslíku je obecně považováno za důvěryhodný nástroj k určování zdroje dusičnanů v říčních tocích. Ačkoli denitrifikace byla dokázána ve všech říčních lokalitách, izotopové složení nevykazovalo zvýšené hodnoty pro  $\delta^{15}\text{N}$  a  $\delta^{18}\text{O}$ . Využití izotopových technik v transformačních procesech dusíku tak nelze v tomto případě považovat za vhodnou metodu (Mayer et al., 2002).

Duální izotopové měření lze využít i pro analýzu sněhové pokrývky, kterou prezentovala studie od autorů Piatek et al. (2005). Konkrétním cílem autorů bylo zjistit, jak ovlivňuje tání sněhové pokrývky koncentrace dusičnanů ve vodách. Vzorky pro tuto studii byly získávány ve státě New York a sběr probíhal mezi lety 2001 a 2002. Autoři ve své analýze navazují na předchozí výzkumy, ze kterých vyplývá, že největší přísun  $\text{NO}_3^-$  ze zalesněných území je v jarních obdobích, tedy v době, kdy dochází k největšímu tání sněhu a mikrobiální příjem je naopak nízký. Zdroje dusičnanů v povrchové vodě mohou být různé. K určení, jestli jsou koncentrace  $\text{NO}_3^-$  v povrchové vodě v jarním období zvýšené vlivem tání sněhové pokrývky, se využilo měření hodnot  $\delta^{15}\text{N}$  a  $\delta^{18}\text{O}$ . Použitá izotopová analýza indikovala nitrifikaci a zároveň dokázala indikovat průtok vody v minerální půdě. Na základě těchto zjištění dospěli autoři k závěru, že hlavním zdrojem  $\text{NO}_3^-$  ve vodě během jarních období byla nitrifikace v minerální půdě v lesních patrech. Sněhová vrstva, bez ohledu na velikost nebo

dynamiku tání, nehrála v toku  $\text{NO}_3^-$  významnou úlohu. Tyto poznatky dokazují, že většina atmosférické depozice je zadržována a cyklována v lesích (Piatek et al., 2005).

Další prezentovaná studie se zabývala zdrojem plošného znečištění dusíkem. Tuto studii prezentoval Kaushal et al. (2011), výzkumná část studie probíhala na východě USA mezi lety 1999 a 2005. V rámci dané studie se využívaly stabilní izotopy pro zkoumání cyklu dusíku ve třech rozdílných prostředích: v nepoškozeném lese, zemědělské oblasti a v urbanizované oblasti. Jak autoři studie uvádějí, plošné zdroje dusíku jsou považovány za hlavní příčinu znehodnocení kvality vody v USA. Původ těchto zdrojů však, vzhledem k rozmanitosti a různému využití půdy v daných oblastech, nelze jednoznačně určit. Do vodních toků mohou dusičnany vstupovat různými způsoby, zdroji tak mohou být například hnojiva na zahradě, zemědělské plodiny, atmosférická depozice, podzemní septické systémy nebo hygienické úniky v kanalizacích. Výsledky měření izotopů ze zalesněných ploch naznačily zdroj dusičnanů z mikrobiální absorpce, mineralizace a nitrifikace. Půda a povodí jsou zároveň schopny se podílet na přeměně dusíku pocházejícího z atmosféry. Podle očekávání výsledky studie prokázaly vyšší hodnoty dusičnanů v proudu řeky v urbanizované oblasti než v proudu ze zalesněných území. Ačkoli v tocích docházelo k denitrifikaci, určení rychlosti procesu nebylo možné. Jako další nejvýznamnější zdroje dusičnanů vyhodnotilo izotopové měření atmosférickou depozici a odpadní vody. Korelace mezi  $\delta^{15}\text{N}$  a  $\delta^{18}\text{O}$  naznačovala míšení zdrojů z atmosférické depozice s odpadními vodami, s tím že zdroje dusíku se měnily v závislosti na bouřkové činnosti. Jak studie uvádí, velký vliv na říční tok může mít také nedokonalá infrastruktura dané oblasti. V obdobích zvýšených srážek dochází ze zastavěných oblastí k odtoku do řek a ke zvýšenému proplachu podzemní vody. Jako zdroj dusičnanů byla označena i zahradní hnojiva, avšak vzhledem k podobným izotopovým hodnotám půdy nelze určit, jak velkou měrou se na obohacení řek dusíkem celkově podílejí (Kaushal et al., 2011).

## 5.2 Lesy a ovzduší

Dusík je nezbytnou živinou pro rostliny, zvířata a půdní mikroorganismy. Ve velkém množství je obsažen v lesních ekosystémech, kde dochází k saturaci dusíku. Saturace dusíku je proces, při kterém se dusík hromadí a jeho nadbytek se vylučuje z ekosystémů. Atmosférická depozice dusíku ovlivňuje funkce a procesy ekosystému, proto se jí a jejímu vlivu na lesní ekosystémy věnuje značná pozornost (Aber et al., 1998).

Znečišťující látky se v ovzduší transportují přes atmosféru a potenciálně se mění v závislosti na velikosti částic, tlaku, hodnotě pH a meteorologických podmínkách. Velkou část

těchto částic zachycují koruny stromů. V období srážek následně dochází k transportu daného materiálu z korun stromů k půdě. Rozklad rostlinného materiálu a vyplavení živin srážkami vede k akumulaci dusíku. V důsledku toho je akumulace dusíku pod korunami stromů větší než v méně zalesněných oblastech (De Schrijver et al., 2007).

Srážková voda v oblastech pod korunami stromů má jiné složení než srážková voda v nezalesněné oblasti. Složení srážek pod korunami stromů je obohacené o suché usazené částice na povrchu stromů. Studium ekosystémů a jejich schopností ukládat a zpracovávat dusík umožní vědcům zaměřit svou pozornost na lesní porosty nebo lokality nejvíce náchylné k saturaci dusíkem (Vanguelova et al., 2010).

Sledováním korun stromů v lesích s různou úrovní atmosférické depozice dusíku v oblasti Skotska se zabývala studie od autorů Guerrieri et al. (2015). Průzkum probíhal v roce 2011 a zkoumány byly dvě oblasti, oblast s nízkou mírou depozice ( $9 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ rok}^{-1}$ ) a oblast s vysokou mírou depozice ( $13\text{--}19 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ rok}^{-1}$ ). Tyto oblasti byly tvořeny porosty borovic a buků. Zvoleny byly na základě podobného stáří, hustoty, historie hospodaření a klimatických a půdních podmínek. Lišily se naopak rozdílnou úrovní depozice dusíku. Předmětem pozorování byly dešťové srážky a throughfall srážky, u nichž se měřily koncentrace  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NH}_4^+$ . Ze závěrů studie je patrné, že lesy pod vysokou depozicí vykazovaly oproti místům s nízkou depozicí vyšší koncentrace  $\text{NH}_4^+$  a  $\text{NO}_3^-$  v dešťových srážkách. Blízké naměřené hodnoty  $\delta^{15}\text{N}$  a  $\delta^{18}\text{O}$  dále naznačují podobný zdroj atmosférického  $\text{NO}_3^-$ , za který autoři považují místní dopravu. V případě oblasti nízké depozice mělo, podle autorů, na suchou depozici a příspěvek  $\text{NH}_x$  pravděpodobně vliv místní zemědělství. Výsledky též vykazovaly obohacení  $\delta^{15}\text{N}$  u  $\text{NH}_4^+$  v throughfall oproti srážkám ve všech oblastech. Další výstupy studie poukazují na to, že izotopové hodnoty se změnily po vzájemném působení s korunami stromů. Měření dokázala, že i při nízkém atmosférickém zatížení dusíkem hrály koruny stromů důležitou roli nejen při zachycení, udržení a transportu látek, ale i celkově pro celý dusíkový cyklus. Studie zpracovávala, mimo stabilních izotopů dusíku, také izotopy kyslíku. Využití více izotopových měření vedlo k lepšímu pochopení procesu transportu dusíku v lesních ekosystémech (Guerrieri et al., 2015).

Zdroje dusičnanů v lesních ekosystémech se obecně liší v závislosti na ročním období a druhovém složení porostu. Do jaké míry sezónní a druhová variabilita ovlivňuje hodnoty dusíku v příměstských lesích si dala za cíl zjistit studie (Yeon et al., 2015) probíhající v letech 2012 – 2013 v Jižní Koreji. V rámci této studie bylo zkoumáno několik samostatných lesních lokalit, přičemž výběr lokalit byl prováděn tak, aby zahrnovaly zástupce kaštanů, borovice



a smíšené lesy. Výsledky měření ukazují, že izotopové hodnoty se mění v závislosti na ročním období. Hodnoty  $\delta^{15}\text{N}$  a  $\delta^{18}\text{O}$  dusičnanů byly při srážkách v období od listopadu do března vyšší než v období od dubna do října, což, jak autoři dodávají, bylo předpokládáno vzhledem k cyklu dusičnanů v atmosféře. Izotopové složení podzemních dusičnanů se také lišilo v závislosti na vegetačních typech. To naznačuje různý příjem a uvolnění dusičnanů v lesním ekosystému. V období srážek docházelo, dle autorů, k uvolnění suchých usazených látek na listech a zároveň k jejich vyplavení. Následkem tohoto procesu došlo ke zvýšení koncentrace dusičnanů v podzemní vrstvě. Nejvyšší koncentraci izotopů pak měly obecně jehličnaté lesy, a to zejména kvůli vysokému indexu plochy listů po celý rok. Izotopové složení dusičnanů srážek se měnilo v závislosti na sezonních cyklech. Nicméně sezónní variabilita v izotopových složkách podzemních dusičnanů naznačila, že zde dochází ke složitějším procesům. Izotopová kompozice podzemní vrstvy tak mohla být ovlivněna procesy spojenými s příjmem a uvolněním dusičnanů, které se vyskytují v korunách lesního porostu. Výsledky studie tedy poskytly podpůrné důkazy obecného předpokladu, že izotopové účinky jsou specifické pro jednotlivé druhy lesů (Yeon et al., 2015).

Cyklem dusíku, i tentokrát v lesech mírných pásem, se zabývala studie autorů Templer et al. (2007). Průzkum probíhal mezi lety 1999 až 2000 na severovýchodě USA. Na základě průzkumu autoři studie zjišťují, že navzdory podobným množstvím přijatého dusíku v lesních ekosystémech se cyklus dusíku u různých druhů stromů značně liší. Hodnoty podpovrchového měření  $\delta^{15}\text{N}$  jsou přitom, podle poznatku autorů, lepším ukazatelem relativních rychlostí cyklu dusíku v půdě než nadzemní hodnoty. Vyšší poměr  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  znamená, že les je blíže k nasycení dusíkem. Faktory jako je změna klimatu, škůdci, využívání půdy vedou ke změnám ve složení dřevin v mírném pásmu. Výsledky studie uvádí, že využití nadzemních a podzemních vzorků lze využít k vyhodnocení cyklu dusíku a lépe porozumět interakcím v lesních ekosystémech (Templer et al, 2007).

Stanovením dlouhodobých vlivů globálních změn na cyklus dusíku a dopadem těchto změn na lesní ekosystémy se zabývala studie od McLauchlana et al. (2017). V rámci této studie byly stabilní izotopy dusíku měřeny ve dřevě stromů, a to celkem ve 49 oblastech napříč USA. Důvodem pro volbu této metody je fakt, že hodnota  $\delta^{15}\text{N}$  získaná rostlinami se zaznamenává ve dřevě, které slouží jako dlouhodobý a stabilní uchovatel informací o dostupnosti dusíku, vyskytujícího se ve stromech. Ačkoli mnoho vodních a některých suchozemských ekosystémů v USA vykazuje důkazy o eutrofizaci, předpokládá se, že lesy postupně ztrácí důležité živiny. Z dat, která analyzovali autoři vyplývá, že dostupnost dusíku v lesích obecně klesala od roku

1850, přičemž největší pokles byl zaznamenán v chladných a vlhkých lesích. Tyto výsledky jsou v souladu se snižujícími se hodnotami  $\delta^{15}\text{N}$  v jiných ekosystémových složkách. Autoři také dodávají, že klesající hodnoty  $\delta^{15}\text{N}$  dřeva vykazují průměrně všechny stromy v měřených lokalitách, nicméně přiznávají, že příčinu poklesu daných hodnot nelze ze získaných dat jednoznačně určit (McLauchlan et al., 2017).

Dlouhodobé účinky na lesní ekosystémy v okolí švýcarských dálnic zkoumala i studie od Saurer et al. (2004). Měření probíhalo pomocí izotopových hodnot v letokruzích stromů smrku ztepilého. Z provedené analýzy vyplývá, že zatímco vývoj letokruhů nebyl výstavbou dálnice ovlivněn, hodnoty  $\delta^{15}\text{N}$  se po roce 1965 zvýšily až na 7,9 ‰ v místě, kde dálnice měla největší vliv na vegetaci. Tyto výsledky naznačují, že zvýšení hodnot je způsobeno emisemi  $\text{NO}_x$ , pocházejících z výfuků osobních a nákladních automobilů. Obdobné výsledky byly pozorovány na stejném místě již ve dřívějších studiích. Místa, která byla od dálnice vzdálenější, byla dopravou ovlivněna daleko méně, což dokládá i rozdílný naměřený poměr izotopů v těchto oblastech. Signál znečišťujících látek byl evidentní pouze v bezprostřední blízkosti dálnice, ale již ve vzdálenosti 150 m zmizel. Autory provedená izotopová měření dále naznačují, že za posledních 35 let nenastala v dané oblasti žádná významná změna v poměrech izotopů u  $\text{NO}_2$ . Jak vyplývá z provedené studie, měření izotopového složení ve stromech může představovat slibný nástroj pro porozumění transportu dusíku v lesních ekosystémech (Saurer et al., 2004).

Jak pobřežní, tak i suchozemské ekosystémy jsou ovlivněny depozicí dusíku. U pobřežních oblastí obecně převládá vliv mořských vzduchových hmot, vnitrozemské oblasti jsou naopak více ovlivněny zdroji dusíku kontinentálního původu. Dané předpoklady se snažila ověřit studie z Německa (Beyn et al., 2015), probíhající mezi lety 2012 a 2013. Jak uvádějí autoři studie, elektrárny, silniční provoz a emise z lodí představují v Německu téměř 90 % z celkového množství  $\text{NO}_x$ . Regionální zdroj dusíkových emisí ovlivňuje nejen danou lokalitu, ale zvýšení  $\text{NO}_x$  emisí se odráží celkově i na změně  $\text{NO}_3^-$  depozice v Evropě. Za účelem porovnání, byly měřeny koncentrace  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  a  $\delta^{15}\text{N}$   $\text{NO}_3^-$  v každé zkoumané lokalitě. Dané lokality se lišily potenciálním zdrojem dusíku a vlivem okolního prostředí. Výsledky studie prokazují, tak, jak bylo autory předpokládáno, že zvýšené emise pocházejí z průmyslu, dopravy a zemědělství. Kolísání hodnot  $\delta^{15}\text{N}$  bylo způsobeno vícero zdroji dusičnanů během roku, ty se skládaly z izotopově obohacených emisí  $\text{NO}_x$  z uhelného paliva, izotopově lehčích emisí  $\text{NO}_x$  ze silniční dopravy a také přírodních emisí. Autoři studie prokázali, že vyšší zatížení  $\text{NH}_4^+$  se objevovalo v případě vnitrozemských oblastí. Výrazný nárůst naměřených hodnot amoniaku

byl zachycen v období hnojení, naopak zákaz použití hnojiv v určitých měsících byl doprovázen silným poklesem emisí  $\text{NH}_4^+$ . Snížení emisí  $\text{NO}_x$  bylo zaznamenáno při snížení spotřeby energie pro vytápění. Dále ze studie vyplývá, že na méně znečištěné pobřežní lokalitě, byly naměřeny překvapivě vysoké hodnoty  $\text{NO}_3^-$  a  $\delta^{15}\text{N}$ . Tento stav je pravděpodobně důsledkem působení aerosolů mořských solí, vedoucích k reakci s dusičnany, které jsou následně ukládány. Lodní doprava tak, podle autorů, může způsobovat vyšší hodnoty izotopů v mokré a suché depozici u pobřežních oblastí. Z toho lze vyvodit, že emise z lodí jsou nejpravděpodobnějším vysvětlením vyšších hodnot  $\delta^{15}\text{N}$  dusičnanů v oblastech ovlivněných mořem (Beyn et al., 2015).

Měření suché depozice je vzhledem ke své obtížnosti při měření často podceňovaným příspěvkem k atmosférické depozici. Studie z roku 2004 (Elliott et al., 2009), jejíž měření byla prováděna v New Yorku, analyzovala  $\text{HNO}_3$  za pomoci kombinace izotopů  $\delta^{15}\text{N}$  a  $\delta^{18}\text{O}$  pasivním vzorkovačem. Cílem této studie bylo porovnat hodnoty izotopů ve vzorcích suché depozice s hodnotami dusičnanů mokré depozice, a to v prostředí v okolí zdrojů emisí  $\text{NO}_x$ . Z výsledků provedené analýzy vyplývá, že naměřené hodnoty  $\delta^{15}\text{N}$  a  $\delta^{18}\text{O}$  nejsou v roce konstantní, ale vykazují určité výkyvy v závislosti na roční době. Jak autoři studie dodávají, nejpravděpodobnějším vysvětlením tohoto jevu jsou sezónní změny teploty vzduchu a rozdíly v slunečním záření. Získané výsledky tedy naznačují, že izotopová kompozice suché expozice může být použita jako dodatečný nástroj, který pomáhá porozumět zdrojům  $\text{NO}_x$ , přispívajících k tvorbě aerosolu a plynného dusíku. Ačkoli hodnoty  $\delta^{18}\text{O}$  vykazují určitý rozptyl mezi aktivně a pasivně odebranými vzorky, lze se spolehnout na obě metody odběru vzorků. Pasivní odběr vzorků přitom představuje obecně úspornější řešení pro rozvinutí poznatků o ukládání suché depozice (Elliott et al., 2009).

Suchou depozicí měřila i další studie, v tomto případě byl předmětem měření  $\text{NH}_3$ . Koncentrace  $\text{NH}_3$  je důležité sledovat za účelem snižování jeho nežádoucích účinků. Zvýšená koncentrace částic je typická pro přetrvávající smogová období. Tyto zvýšené koncentrace následně vyvolávají obavy ohledně regionálních i globálních dopadů na lidské zdraví, životní prostředí a klimatické změny jako takové (Pan et al., 2016). V městských oblastech, kde se vyskytují kyselé sloučeniny  $\text{HNO}_3$  a  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , může  $\text{NH}_3$  reagovat za vzniku jemných částic. Tyto částice následně způsobují zhoršení zákalu v ovzduší. Studie, kterou prezentovali Pan et al. (2016), shrnuje výsledky měření provedených v roce 2013 v Pekingu, kde jsou emise amoniaku výrazným přispěvatelem v období smogové situace. Izotopové měření aerosolů zjistilo, že množství  $\delta^{15}\text{N}$  se liší v závislosti na stavu ovzduší. Hodnota  $\delta^{15}\text{N}$   $\text{NH}_3$  v mlhavých

dnech byla od -14,5 % do -1,6 %, což ukazuje na to, že hlavním zdrojem  $\text{NH}_3$  byly emise z fosilních paliv. Podle provedených měření tyto emise, produkované během smogových situací v Pekingu, přispívají až k 90 % celkového množství  $\text{NH}_3$ . V období bez smogového zákalu jsou to naopak zemědělské zdroje, které jsou dle provedených měření hlavním zdrojem amoniaku ve vzduchu. Mezi další zdroje  $\text{NH}_3$  mohou patřit také oceány, odpady z lidské činnosti, vegetace a půda. Tyto zdroje jsou však zanedbatelné vzhledem k množství emisí z dopravy (Pan et al., 2016).

### 5.3 Půda, mechy a lišejníky

Dostupnost živin je zásadním faktorem pro strukturu a procesy v rostlinách na různých úrovních ekosystému a krajiny. Nutriční rovnováhu jednotlivých druhů rostlin, komunit a ekosystémů lze analyzovat na základě poměru živin v rostlinách. Mezi nejdůležitější nutriční látky přitom patří dusík a fosfor, neboť jejich množství ovlivňuje růst rostlin. Vzhledem k tomu, že rostlinné tkáně odráží dlouhodobou dostupnost živin a vody, lze tím navíc i sledovat toky živin v konkrétních obdobích (Bragazza et al., 2004).

Globální environmentální změny, které jsou v současné době způsobovány člověkem, mohou mít dopad na stabilitu přirozených ekosystémů. Tato změna může výrazně narušit přirozenou rovnováhu mezi rostlinnými komunitami (Bragazza et al., 2004). Jako taková může mít atmosférická depozice dusíku pozitivní nebo negativní vliv na růst rostlin a průduchy listů. Pozitivní vliv představuje například pro rostliny, které jsou omezené nedostatkem dusíku a dodáním dusíku do ekosystému dochází k rozvoji jejich růstu. Negativní účinky se naopak týkají nerovnováhy živin, jako je například změna v C / N poměru.

Obzvláště velkému riziku jsou vystaveny ekosystémy, jejichž nutriční bilance je zcela závislá na atmosférické depozici, což jsou takzvané ombrotrofické rostliny. Příkladem jsou mechy sphagnum (rašeliník). Ty hromadí živiny přes přímý příliv atmosférických zatížení do živých buněk, což má za následek, že jsou tyto mechy extrémně citlivé, a proto jsou spolehlivými biomonitory současných a minulých atmosférických podmínek (Bragazza et al., 2004). Tím jestli, a do jaké míry, je rovnováha v ombrotrofických rostlinách omezena množstvím atmosférické depozice dusíku v Evropě, se zabývali ve své studii autoři Bragazza et al. (2004). Výzkumná část této studie probíhala mezi lety 2001 a 2003 a shromažďovány byly vzorky z 11 evropských zemích. Z výsledků měření vyplývá, že rostoucí množství depozice atmosférického dusíku se jeví jako zodpovědné za pokles objemové hmotnosti rostlin. Naměřené hodnoty a koncentrace živin v rostlinách ukázaly, že poměry N / P jsou velmi úzce

spjaty s reakcemi rostlin na dusík. Podle autorů studie se dále předpokládá, že při postupném zvyšování atmosférické depozice se mechy sphagnum přizpůsobí proměňujícím se atmosférickým chemickým vlastnostem. Tímto přizpůsobením může být například zvýšení obsahu dusíku ve tkáních, snížení celkového příjmu dusíku, snížená aktivita nitrátové reductázy nebo zvýšená koncentrace volných aminokyselin v tkáni (Bragazza et al., 2004).

Ombrotrofické rostliny sledovala i další studie (Millet et al., 2015). Tato studie analyzovala data získaná z masožravých rostlin na 16 lokalitách v Evropě. Autoři studie zvolili jako předmět zkoumání masožravé rostliny proto, protože jsou citlivé vůči změnám v dostupnosti živin, jako je například vliv zvýšené atmosférické depozice. Nejvíce se tato citlivost projevuje při růstu masožravých rostlin, který je zpravidla omezen dostupností dusíku. Cílem měření bylo získat informace o výživě masožravých rostlin a jejich ukládání atmosférického dusíku. Přestože je obecně obtížné určit rozdíly mezi jednotlivými populacemi, autorům se přesto v provedené studii podařilo zjistit, že rozdílné hodnoty živin byly zapříčiněny depozicí dusíku. Celosvětově probíhající změny životního prostředí mají vliv na biotické interakce, které mohou ovlivnit stabilitu ekosystémů. V dané studii bylo dokázáno, že ukládání dusíku snižuje interakce mezi rostlinou a její potravou, a to má za následek snížení přenosu živin mezi jednotlivými trofickými úrovněmi. Komplexní pochopení daných dopadů je klíčové kvůli tomu, že tyto dopady mohou mít za následek změnu druhové abundance, složení rostlinné komunity a snížení biologické rozmanitosti (Millet et al., 2015).

V půdách a v podzemních vodách se izotopové složení dusíku mění nejen podle svého původu, ale také podle mikrobiálních a fyzikálních procesů – denitrifikace, nitrifikace a iontová výměna (Ostrom et al., 1998). Ostrom et al. (1998) si ve své studii dal za cíl stanovit původ a transformaci dusičnanů v povrchu půdy a podzemních vodách v zemědělských oblastech. Měření probíhala v Michiganu a analýza spočívala v použití stabilních izotopů dusíku. Široký rozsah hodnot  $\delta^{15}\text{N}$  naměřený ve vzorcích této studie (konkrétně 3.9 ‰ až 9.6 ‰) byl, jak sami autoři přiznávají, mnohem větší, než se očekávalo. Z nízkých hodnot  $\delta^{15}\text{N}$ , získaných na jaře a na podzim autoři usuzují, že zdrojem dusičnanů byla organická hmota, ovlivněná frakcionací během rozkladu organických látek mikroorganismy (mineralizace). Naopak z vysokých hodnot, získaných z měření v pozdním létě, autoři usuzují, že dusičnany pocházejí z půdy, která byla v malém rozsahu ovlivněna frakcionací během denitrifikace. Ze závěrů uvedené studie vyplývá, že mezi hlavní zdroje dusičnanů by mohla patřit půdní organická hmota a nepatřila by sem naopak hnojiva, tak jak bylo obecně udáváno. Nicméně sami autoři dodávají, že široké rozmezí hodnot dusičnanů v půdních vzorcích snižuje

vypovídající schopnost studie, a že tyto informace tak nejsou dostatečně průkazné k posouzení původu dusičnanů v půdě. Analýza také ukázala, že izotopové změny v  $\delta^{15}\text{N}$  mohou poskytnout informace o převládajících mikrobiálních procesech probíhajících v půdě. Výsledky zároveň ukazují, že s rostoucí hloubkou odběru vzorku dochází k většímu vyčerpání lehkého izotopu, což je dáno procesem mineralizace (Ostrom et al., 1998).

Rostliny mohou reagovat na různé zdroje dusíku rozdílnými izotopovými hodnotami, avšak rozsah těchto hodnot je omezený. Hodnoty  $\delta^{15}\text{N}$  lišejníků a mechorostů v zemědělských oblastech nabývají obecně více záporných hodnot. Naopak v místech bez výrazných vlivů zdrojů znečištění jsou hodnoty kladné. Monitorovací sítě, použití fyzikálně-chemických metod a využití biologických indikátorů, jako je mech a lišejník, umožňují lepší kvantifikaci atmosférické depozice (Meyer et al., 2015). Tyto předpoklady potvrdily i výsledky studie od autorů Meyer et al. (2015). Sledování probíhalo v 7 evropských zemích, s tím, že porovnávány byly oblasti, ve kterých hrály stromy významnou roli v akumulaci dusíku v mechových porostech a půdě. Závěry provedené studie vyhodnotily obsah dusíku v mechových porostech jako vhodný ukazatel pro odhad atmosférické depozice, a to jak v lesích, tak i na nezalesněných územích. Autoři studie zároveň dodávají, že ačkoliv hlavní příčinou acidifikace v minulosti byla síra, v současné době je tento proces ovlivněn především  $\text{NH}_3$  (Meyer et al., 2015).

Další studii, zabývající se lišejníky, jakožto indikátory pro znečištění dusíkem, prezentoval Pinho et al. (2017). V této studii byla analyzována izotopová složení lišejníků a lokalitou odběru byla pobřežní oblast Portugalska, s typicky středomořským klimatem. Ze závěrů autorů vyplývá, že největší vliv na znečištění mělo intenzivní zemědělství a určitý vliv na znečištění měly i městské oblasti. Provedená měření vykazovala, že intenzivní zemědělství a městské oblasti byly spojené s negativními hodnotami  $\delta^{15}\text{N}$ , naopak vzorky z oblastí, kde dominoval vliv oceánu se vyznačovaly pozitivními hodnotami  $\delta^{15}\text{N}$  (Pinho et al., 2017).

Podzemní mechanismy řídící cykly dusíku a uhlíku jsou často obtížně rozpoznatelné. Nejvýznamnější procesy probíhající v půdním systému lze nicméně zachytit pomocí izotopů (Billings & Richter, 2006). Kombinací měření, tentokrát dusíku a uhlíku ( $\delta^{15}\text{N}$  a  $\delta^{13}\text{C}$ ), se zabývala studie autorů Billingse a Richtera (2006). Vzorky z různých vrstev půdy, které byly použity ve studii, se odebíraly po dobu čtyř desetiletí v borovicových lesích na jihovýchodě USA. Tato oblast byla vybrána proto, protože je ve zvolené oblasti cyklus dusíku ovlivněn bývalým zemědělským hnojením a s ním spojenou masivní akumulací dusíku. Z provedené studie vyplývá, že se hodnoty  $\delta^{15}\text{N}$  zvyšovaly s rostoucí hloubkou půdy, ze které byly vzorky

odebrány. Mikrobiální procesy jsou tedy, podle autorů, pravděpodobně zodpovědné za změnu  $\delta^{15}\text{N}$  v těchto půdách. Dle studie, vedla výrazná mineralizace za posledních 40 let obecně k významnému obohacení  $^{15}\text{N}$  ve větších hloubkách půdního profilu. Izotopové hodnoty odráží jednotlivé transformace v půdní organické hmotě spojené s rozvojem lesa (Billings & Richter, 2006).

V porovnání s ostatními suchozemskými ekosystémy jsou rašeliniště největší zásobárnou dusíku v průměru na jednotku plochy. Rozklad organických látek v rašelině zpomalují anoxické podmínky, což vede nejen k akumulaci dusíku, ale také k akumulaci uhlíku. Lze tedy konstatovat, že cyklus dusíku a uhlíku je proto v rašelině úzce propojen. Daný vztah ve své studii využil Novak et al. (2014). Vzorky pro průzkum byly odebírány na dvou lokalitách v České republice, s tím, že každá z lokalit byla charakteristická jinou úrovní atmosférické depozice. Tyto lokality byly vybrány pro své ustálené hodnoty koncentrací měřených látek a  $\delta^{15}\text{N}$  za delší časové období. Z výsledků studie vyplývá následující: Při nízké depozici je většina dusíku vázána ve svrchní vrstvě mechu, zatímco při vyšší depozici prosakuje dusík až do hlubších vrstev rašeliny. V hlubších vrstvách rašeliny se postupně s hloubkou zvyšoval i poměr  $\delta^{15}\text{N}$ . Tento trend je způsoben rozkladem molekul obsahujících dusík během zrání rašeliny. Při mikrobiálním rozkladu je nejdříve odstraňován lehčí izotop  $^{14}\text{N}$ . To může být důsledkem narůstajících hodnot  $\delta^{15}\text{N}$ . Následně dochází ke zvýšenému mikrobiálnímu rozkladu, což má za následek vyšší emise. Přestup dusíku do starších vrstev rašeliny může také způsobovat invazi cévnatých rostlin a tím přispět k degradaci rašeliny (Novak et al., 2014).

Rašelinnými ekosystémy se zabýval Novak et al. (2015) i ve své další studii, provedené v roce 2014. Zaměřil se na dvě oblasti v České republice, které byly ovlivňovány atmosférickou depozicí dusíku po dobu více než 100 let. Obě rašeliniště byla navíc shodně obklopena smrkovými porosty. Jako základní předpoklad si autor studie stanovil, že zvýšené příjmy dusičnanů z dešťových srážek by měly způsobit zvýšené emise  $\text{N}_2\text{O}$ . Podle stanoveného předpokladu následně autor studie sledoval, jak hodnoty dusičnanů v rašeliništi ovlivňují hodnoty  $\text{N}_2\text{O}$ . Izotopové měření prokázalo zvýšení hodnot  $\delta^{15}\text{N}$ . Tento pozorovaný jev je, podle autora, důsledkem nižších koncentrací  $\text{N}_2\text{O}$ , neboť rašelina dokázala část vzniklého  $\text{N}_2\text{O}$  redukovat na  $\text{N}_2$ . Vysoký stupeň biologické spotřeby  $\text{N}_2\text{O}$  v rašelině byl v empirické části studie potvrzen také velmi nízkými hodnotami naměřených emisí  $\text{N}_2\text{O}$ . Z průzkumu také vyplývá to, že byl  $\text{N}_2\text{O}$  obohacen v těžkém izotopu  $^{15}\text{N}$  vzhledem k atmosférické depozici a rašelina na obou lokalitách měla vysoký denitrifikační potenciál. Jak tedy autor shrnuje, výsledky

provedené studie dokazují, že znečištění rašelinišť v mírném pásmu není významným přispěvatelem ke globálnímu oteplování (Novak et al., 2015).

Silniční doprava má nepochybně velký vliv na stav ovzduší, ale i na okolní ekosystémy. Tím, jak silniční doprava přispívá k depozici dusíku, se zabývala studie, kterou představili Redling et al. (2013). Průzkum probíhal v metropolitních oblastech na severovýchodě USA a studie sledovala sloučeniny  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  a  $\delta^{15}\text{N}$ , za účelem určení příspěvku k suché depozici. Jelikož emise vozidel zahrnují přibližně polovinu všech emisí  $\text{NO}_x$  v dané oblasti USA, bylo důležité vyhodnotit dopad na krajinu a ekosystémy v blízkosti silnic. Zatímco se obecně předpokládá, že rostliny asimilují dusík přes kořeny, atmosférický  $\text{NO}_x$ ,  $\text{HNO}_3$  a  $\text{NH}_3$  může sloužit také jako zdroj živin (Redling et al., 2013). Výsledky měření prezentované ve studii udávají, že jak tok  $\text{NO}_2$ , tak hodnoty  $\delta^{15}\text{N}$  byly v místě emisního zdroje (dálnice) výrazně vyšší než v oblastech, které byly od emisního zdroje vzdálenější. Vyšší byly také naměřené hodnoty  $\delta^{15}\text{N}$  v rostlinných tkáních, což naznačuje přímý vliv emisí automobilů na jejich složení. Celkově bylo podle měření množství ukládaného dusíku z depozice v blízkosti dálnice čtyřikrát vyšší než ve vzdálenějších oblastech. Depozice má důsledky pro stav krajiny v blízkosti silnice, a to včetně nepříznivých účinků na rostlinná společenstva. Dále se může suchá depozice přenášet do kanalizace a povrchových vod, zvýšené množství dusičnanů může přispět k okyselení a eutrofizaci (Redling et al., 2013).



## 6 Doporučení

V současnosti se pro odhad celkové atmosférické depozice v České republice využívá výpočet atmosférické depozice dusíku v ČR jako suma dusíku v mokré depozici a suché depozici. Měření mokré depozice probíhá pravidelně a odebrání vzorků ze srážek není technicky náročné. V České republice se měří  $\text{NH}_4^+$  a  $\text{NO}_3^-$ . K atmosférické depozici však můžou přispívat i horizontální srážky, jako je mlha či námraza. Je dokázáno, že ionty  $\text{NH}_4^+$  a  $\text{NO}_3^-$  jsou v těchto složkách obohaceny oproti srážkám dešťovým. Měření horizontální depozice se provádí pouze výjimečně, ale v určitých oblastech jejich koncentrace mohou být velmi vysoké (Hůnová et al., 2011).

Koncentrace  $\text{NO}_x$  se v České republice měří pravidelně, důvodem je požadavek legislativy. Imisní limit pro ochranu lidského zdraví je stanoven pro  $\text{NO}_2$ , limit pro ochranu ekosystémů a vegetace je stanoven pro  $\text{NO}_x$  (ČHMÚ, 2017). Pro výpočet suché depozice se v České republice používá pouze měření průměrných ročních koncentrací  $\text{NO}_x$  a jejich depozičních rychlostí.

Významným nedostatkem v České republice jsou ale neúplné emisní inventury. Emisní inventury zahrnují pouze primární zdroje znečištění. Jednotlivé zdroje znečištění vykazují celkové emise částic, ne jejich jednotlivé frakce. Příspěvek jednotlivých látek k atmosférické depozici tak není v současné době zcela popsán. Používané metody v současné době poskytují pouze omezené informace o znečišťujících látkách (Hůnová, 2016).

Navíc v České republice se zcela podceňuje vliv dalších polutantů, jako je například amoniak ( $\text{NH}_3$ ) a kyselina dusičná ( $\text{HNO}_3$ ). Ačkoli je uváděno, že do roku 2020 bude polovina poškození ekosystémů v Evropě spojena s emisemi amoniaku (Zapletal, 2017), v České republice probíhá pouze měření amonných iontů  $\text{NH}_4^+$  ve srážkách. To považuji za velký nedostatek, vzhledem k velkému vstupu amoniaku do prostředí a jeho dopadům.

Kyselina dusičná ( $\text{HNO}_3$ ), na rozdíl od jiných zemí, není v České republice měřena vůbec, přestože její dopad na stav ekosystémů může být významný. Tento fakt považuji také za nedostatek, protože nejsou evidovány informace o tom, jaké množství  $\text{HNO}_3$  je v rámci atmosférické depozice deponováno z atmosféry na zemský povrch (Elliott et al., 2009).

Řešení současného stavu, podle mého doporučení, by mohlo spočívat ve využití stabilních izotopů. To by umožnilo identifikovat zdroj znečištění, transport a transformaci

znečišťujících látek. Stabilní izotopy lze navíc využít i pro dosud neměřené složky, jako je  $\text{NH}_3$  a  $\text{HNO}_3$ .

Využití stabilních izotopů v souvislosti s  $\text{NH}_3$  demonstruje například studie, kterou provedl Pan et al. (2016). Díky použití stabilních izotopů dusíku kvantifikoval hlavní zdroje znečištění  $\text{NH}_3$ , jelikož se jednotlivé zdroje liší izotopovými hodnotami. Podle výsledných izotopových hodnot tak mohl vyhodnotit míru příspěvku  $\text{NH}_3$  z dopravy, zemědělství, lidské činnosti, vegetace a půdy.

V případě  $\text{HNO}_3$  lze uvést studii Elliotta et al. (2009). V této studii použili autoři ke sledování  $\text{HNO}_3$  kombinaci izotopů  $\delta^{15}\text{N}$  a  $\delta^{18}\text{O}$ . Díky stabilním izotopům mohli následně vyhodnotit například to, že se hodnoty  $\text{HNO}_3$  mění v závislosti na roční době.

Z mého doporučení vyplývá, že využití stabilních izotopů je cenný nástroj k získání nových informací o dosud měřených látkách při studiu atmosférické depozice. Zároveň využití stabilních izotopů lze využít ke sledování dosud neměřených látek obsahujících dusík. To by mělo zlepšit konečný odhad roční atmosférické depozice dusíku a poskytnout tak realističtější hodnoty ve srovnání s aktuálně používaným přístupem. Izotopová měření navíc umožňují identifikovat zdroje znečištění, transport a transformaci znečišťujících látek (Hastings et al., 2013).

## Závěr

Atmosférická depozice představuje proces transportu látek z atmosféry do různých částí ekosystému. Je to velmi důležitý proces samočištění atmosféry. Díky atmosférické depozici nedochází k hromadění řady látek v ovzduší, ale zároveň představuje významný zdroj znečišťujících látek pro jiné složky prostředí. Ačkoli v posledních dvou uplynulých dekadách došlo k výraznému snížení emisí, atmosférická depozice stále představuje důležitý vstup znečišťujících látek do životního prostředí.

Pravidelné měření a sledování atmosférické depozice dusíku je důležité pro vyhodnocení dopadu jednotlivých dusíkatých látek na životní prostředí. V České republice probíhá měření atmosférické depozice pouze pro některé znečišťující látky, celkové množství depozice tak je pravděpodobně mnohem vyšší. Využití stabilních izotopů dusíku pomáhá lépe odhadnout toky látek v prostředí a také lépe interpretovat získané výsledky. Díky využití stabilních izotopů lze získat lepší informace o osudu, transportu a přeměně látek. Stabilní izotopy umožňují prohloubení dosavadních informací o atmosférické depozici dusíku.

Práce měla za cíl navrhnout, jakým způsobem lze v České republice využít stabilních izotopů ke studiu atmosférické depozice dusíku. Na základě provedené rešerše bylo zjištěno, že v České republice se pravidelné měření provádí pouze pro  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NH}_4^+$  a  $\text{NO}_3^-$ . Vzhledem ke studiím provedených ve světě, mohou příspěvky dalších dusíkatých látek, jako je například  $\text{HNO}_3$  a  $\text{NH}_3$ , významně navyšovat celkovou atmosférickou depozici dusíku. Z toho vyplývá, že doplnění měření o výše zmíněné látky by bylo žádoucí pro přesnější odhad celkové atmosférické depozice dusíku v České republice. Cíl práce je tedy možno považovat za splněný.

# Zdroje

## Literatura

Aber, J., McDowell, W., Nadelhoffer, K., Magill, A., Berntson, G. et al. (1998). Nitrogen saturation in temperate forest ecosystems. *BioScience*, 48(11), 921-934.

Amodio, M., Catino, S., Dambruoso, P. R., De Gennaro, G., Di Gilio, A. et al. (2014). Atmospheric deposition: sampling procedures, analytical methods, and main recent findings from the scientific literature. *Advances in Meteorology*, 2014.

Bannon, R. O., Roman, C. T. (2008). Using stable isotopes to monitor anthropogenic nitrogen inputs to estuaries. *Ecological Applications*, 18(1), 22-30.

Beyn, F., Matthias, V., Aulinger, A., Dähnke, K. (2015). Do N-isotopes in atmospheric nitrate deposition reflect air pollution levels?. *Atmospheric Environment*, 107, 281-288.

Billings, S. A., Richter, D. D. (2006). Changes in stable isotopic signatures of soil nitrogen and carbon during 40 years of forest development. *Oecologia*, 148(2), 325-333.

Bragazza, L., Tahvanainen, T., Kutnar, L., Rydin, H., Limpens, J. et al. (2004). Nutritional constraints in ombrotrophic Sphagnum plants under increasing atmospheric nitrogen deposition in Europe. *New Phytologist*, 163(3), 609-616.

Braniš, M. (2011). *Atmosféra a klima. Aktuální otázky znečištění ovzduší*. Charles University in Prague, Karolinum Press.

Braniš, M., Hůnová, I. (2009). *Atmosféra a klima aktuální otázky ochrany ovzduší*. 1. Praha: Karolinum.

Cerny, T., Paces, T. (1995). Acidification in the Black Triangle Region. *Acid Reign 95*. In 5th International Conference on Acidic Deposition Science and Policy held in Gothenburg. Excursion guide. Czech Geological Survey, Prague. 98pp.

De Schrijver, A., Geudens, G., Augusto, L., Staelens, J., Mertens, J. et al. (2007). The effect of forest type on throughfall deposition and seepage flux: a review. *Oecologia*, 153(3), 663-674.

Deutsch, B., Mewes, M., Liskow, I., Voss, M. (2006). Quantification of diffuse nitrate inputs into a small river system using stable isotopes of oxygen and nitrogen in nitrate. *Organic geochemistry*, 37(10), 1333-1342.

Doušová, B., Bůžek, F. (2016). *Chemie životního prostředí: úvod do chemie atmosféry, hydrosféry a geosféry*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze.

Elliott, E. M., Kendall, C., Boyer, E. W., Burns, D. A., Lear, G. G. et al. (2009). Dual nitrate isotopes in dry deposition: Utility for partitioning NO<sub>x</sub> source contributions to landscape nitrogen deposition. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 114(G4).

Fry, B. (2006). *Stable isotope ecology (Vol. 521)*. New York: Springer.

Guerrieri, R., Vanguelova, E. I., Michalski, G., Heaton, T. H., Mencuccini, M. (2015). Isotopic evidence for the occurrence of biological nitrification and nitrogen deposition processing in forest canopies. *Global change biology*, 21(12), 4613-4626.

Hastings, M. G., Casciotti, K. L., Elliott, E. M. (2013). Stable isotopes as tracers of anthropogenic nitrogen sources, deposition, and impacts. *Elements*, 9(5), 339-344.

Holland, E. A., Braswell, B. H., Sulzman, J., Lamarque, J. F. (2005). Nitrogen deposition onto the United States and Western Europe: synthesis of observations and models. *Ecological applications*, 15(1), 38-57.

Holtgrieve, G. W., Schindler, D. E., Hobbs, W. O., Leavitt, P. R., Ward, E. J. et al. (2011). A coherent signature of anthropogenic nitrogen deposition to remote watersheds of the northern hemisphere. *Science*, 334(6062), 1545-1548.

Hruška, J., Cienciala, E., Moravčík, P., Navrátil, T., Hofmeister, J. (2001). Dlouhodobá acidifikace a nutriční degradace lesních půd—limitující faktor současného lesnictví. *Lesnická práce*, 80, 494-495.

Hruška, J., Kopáček, J. (2005). Kyselý déšť stále s námi—zdroje, mechanismy, účinky, minulost a budoucnost. *Ministerstvo životního prostředí*.

Hůnová, I. (2016). Atmosférická depozice dusíku. *Chemické listy*, 110(11), 779-784.

Hůnová, I., Janoušková, S. (2004). Úvod do problematiky znečištění venkovního ovzduší. *Karolinum*.

Hůnová, I., Kurfürst, P., Maznová, J., Coňková, M. (2011). The contribution of occult precipitation to sulphur deposition in the Czech Republic. *Erdkunde*, 247-259.

Hůnová, I., Kurfürst, P., Vlček, O., Stráník, V., Stoklasova, P. et al (2016). Towards a better spatial quantification of nitrogen deposition: A case study for Czech forests. *Environmental pollution*, 213, 1028-1041.

Jia, Y., Yu, G., Gao, Y., He, N., Wang, Q. et al. (2016). Global inorganic nitrogen dry deposition inferred from ground-and space-based measurements. *Scientific reports*, 6, 19810.

Katzenberg, M. A. (1992). Advances in stable isotope analysis of prehistoric bones. *Skeletal Biology of Past Peoples: Research Methods*. Wiley-Liss, New York, 105-119.

Kaushal, S. S., Groffman, P. M., Band, L. E., Elliott, E. M., Shields, C. A. et al. (2011). Tracking nonpoint source nitrogen pollution in human-impacted watersheds. *Environmental science & technology*, 45(19), 8225-8232.

Kelm, M. (1999). Nitric oxide metabolism and breakdown. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics*, 1411(2-3), 273-289.

Kopáček, J., Bednář, J. (2005). Jak vzniká počasí. *Karolinum*.

Kovačiková, L., Brůžek, J. (2008). Stabilní izotopy a bioarcheologie—výživa a sledování migrací v populacích minulosti. *Živa*, 1, 42-45.

Krupa, S. V. (2002). Sampling and physico-chemical analysis of precipitation: a review. *Environmental Pollution*, 120(3), 565-594.

Mayer, B., Boyer, E. W., Goodale, C., Jaworski, N. A., Van Breemen, N. et al. (2002). Sources of nitrate in rivers draining sixteen watersheds in the northeastern US: Isotopic constraints. *Biogeochemistry*, 57(1), 171-197.

McLauchlan, K. K., Gerhart, L. M., Battles, J. J., Craine, J. M., Elmore, A. J. et al. (2017). Centennial-scale reductions in nitrogen availability in temperate forests of the United States. *Scientific Reports*, 7(1), 7856.

Meyer, M., Schröder, W., Nickel, S., Leblond, S., Lindroos, A. J. et al. (2015). Relevance of canopy drip for the accumulation of nitrogen in moss used as biomonitors for atmospheric nitrogen deposition in Europe. *Science of the Total Environment*, 538, 600-610.

Millett, J., Foot, G. W., Svensson, B. M. (2015). Nitrogen deposition and prey nitrogen uptake control the nutrition of the carnivorous plant *Drosera rotundifolia*. *Science of the Total Environment*, 512, 631-636.

Moldan, B. (1983). *Koloběh hmoty v přírodě*. Academia.

Moldan, B. (1991). *Environment of the Czech Republic*. EkoCentrum.

Moldan, B. (2015). *Podmaněná planeta*. Charles University in Prague, Karolinum Press.

Novak, M., Gebauer, G., Thoma, M., Curik, J., Stepanova, M. et al. (2015). Denitrification at two nitrogen-polluted, ombrotrophic Sphagnum bogs in Central Europe: Insights from porewater N<sub>2</sub>O-isotope profiles. *Soil Biology and Biochemistry*, 81, 48-57.

Novak, M., Stepanova, M., Jackova, I., Vile, M. A., Wieder, R. K. et al. (2014). Isotopic evidence for nitrogen mobility in peat bogs. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 133, 351-361.

Ostrom, N. E., Knoke, K. E., Hedin, L. O., Robertson, G. P., Smucker, A. J. (1998). Temporal trends in nitrogen isotope values of nitrate leaching from an agricultural soil. *Chemical Geology*, 146(3-4), 219-227.

Pan, Y., Tian, S., Liu, D., Fang, Y., Zhu, X. et al. (2016). Fossil fuel combustion-related emissions dominate atmospheric ammonia sources during severe haze episodes: Evidence from <sup>15</sup>N-stable isotope in size-resolved aerosol ammonium. *Environmental science & technology*, 50(15), 8049-8056.

Peterson, B. J., Fry, B. (1987). Stable isotopes in ecosystem studies. *Annual review of ecology and systematics*, 18(1), 293-320.

Piatek, K. B., Mitchell, M. J., Silva, S. R., Kendall, C. (2005). Sources of nitrate in snowmelt discharge: evidence from water chemistry and stable isotopes of nitrate. *Water, Air, and Soil Pollution*, 165(1-4), 13-35.

Pinho, P., Barros, C., Augusto, S., Pereira, M. J., Máguas, C. et al. (2017). Using nitrogen concentration and isotopic composition in lichens to spatially assess the relative contribution of atmospheric nitrogen sources in complex landscapes. *Environmental Pollution*, 230, 632-638.

Pitter, P. (1999). *Hydrochemie*. 3. vyd. Praha: VŠCHT.

Redling, K., Elliott, E., Bain, D., Sherwell, J. (2013). Highway contributions to reactive nitrogen deposition: tracing the fate of vehicular NO<sub>x</sub> using stable isotopes and plant biomonitors. *Biogeochemistry*, 116(1-3), 261-274.

Saurer, M., Cherubini, P., Ammann, M., De Cinti, B., Siegwolf, R. (2004). First detection of nitrogen from NO<sub>x</sub> in tree rings: a <sup>15</sup>N/<sup>14</sup>N study near a motorway. *Atmospheric Environment*, 38(18), 2779-2787.

Seinfeld, J. H., Pandis, S. N. (1998). Chemistry of the atmospheric aqueous phase. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, 337-407.

Smrčka, V. (2005). *Trace elements in bone tissue*. Charles University in Prague, Karolinum Press.

Šantrůček, J., Šantrůčková, H. (2018). Stabilní izotopy biogenních prvků: použití v biologii a ekologii. Praha: Academia.

Templer, P. H., Arthur, M. A., Lovett, G. M., Weathers, K. C. (2007). Plant and soil natural abundance  $\delta^{15}\text{N}$ : indicators of relative rates of nitrogen cycling in temperate forest ecosystems. *Oecologia*, 153(2), 399-406.

Vanguelova, E. I., Benham, S., Pitman, R., Moffat, A. J., Broadmeadow, M. et al. (2010). Chemical fluxes in time through forest ecosystems in the UK—Soil response to pollution recovery. *Environmental Pollution*, 158(5), 1857-1869.

Vet, R., Artz, R. S., Carou, S., Shaw, M., Ro, C. U. et al. (2014). A global assessment of precipitation chemistry and deposition of sulfur, nitrogen, sea salt, base cations, organic acids, acidity and pH, and phosphorus. *Atmospheric Environment*, 93, 3-100.

Voss, M., Emeis, K. C., Hille, S., Neumann, T., Dippner, J. W. (2005). Nitrogen cycle of the Baltic Sea from an isotopic perspective. *Global biogeochemical cycles*, 19(3).

Vysoudil, M. (2002). Ochrana ovzduší. Universita Palackého.

Wesely, M. L., Hicks, B. B. (2000). A review of the current status of knowledge on dry deposition. *Atmospheric environment*, 34(12-14), 2261-2282.

Wolfe, A. P., Baron, J. S., Cornett, R. J. (2001). Anthropogenic nitrogen deposition induces rapid ecological changes in alpine lakes of the Colorado Front Range (USA). *Journal of Paleolimnology*, 25(1), 1-7.

Xue, D., Botte, J., De Baets, B., Accoe, F., Nestler, A. et al. (2009). Present limitations and future prospects of stable isotope methods for nitrate source identification in surface-and groundwater. *Water research*, 43(5), 1159-1170.

Yeon, J., Gautam, M. K., Kim, I., Lee, S., Lee, D. et al. (2015). Isotopic composition of throughfall nitrates in suburban forests with different vegetations. *Geosciences Journal*, 19(1), 167-175.

Zapletal, M. (2017). Vývoj emise amoniaku na území České republiky. In: *Ovzduší 2017 – Program a sborník konference: 10.-12. 4. 2017*. Brno: Masarykova univerzita.

## Internetové zdroje

Grafická ročenka. Portál ČHMÚ : Home [online]. Copyright © Copyright Český hydrometeorologický ústav [cit. 02.01.2019]. Dostupné z: [http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/grafroc/16groc/gr16cz/IX\\_depozice\\_CZ.html](http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/grafroc/16groc/gr16cz/IX_depozice_CZ.html)

Oxidy dusíku (NO<sub>x</sub>/NO<sub>2</sub>) | irz.cenia.cz. irz.cenia.cz [online]. Dostupné z: <https://www.irz.cz/node/79>

Grafická ročenka. Portál ČHMÚ : Home [online]. Copyright © Copyright Český hydrometeorologický ústav [cit. 02.01.2019]. Dostupné z: [http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/grafroc/17groc/gr17cz/Obsah\\_CZ.html](http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/grafroc/17groc/gr17cz/Obsah_CZ.html)

## Rejstřík obrázků

Obr. 1. Koloběh dusíku .....	13
Obr. 2. Trend celkové depozice dusíku v České republice .....	15
Obr. 3. Poměr amonných kationtů a dusičnanových aniontů.....	16