

**UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE**

**Přírodovědecká fakulta**

Studijní program: Hydrogeologie

Studijní obor: Aplikovaná geologie



Bc. Jana Drábková

## **Trendy acidifikace podzemních vod v České republice**

Trends in groundwater acidification in Czech Republic

Diplomová práce

Vedoucí práce: doc. RNDr. Zbyněk Hrkal, CSc.

Konzultant práce: Mgr. Filip Oulehle, PhD.

Praha, 2015

## **Poděkování**

Nejprve bych chtěla poděkovat svému školiteli, Doc. RNDr. Zbyňku Hrkalovi za podporu a cenné rady při psaní diplomové práce. Dále bych ráda poděkovala mému odbornému konzultantovi, Mgr. Filipu Oulehlemu, PhD. nejen za poskytnutí dat z monitoringu GEOMON, ale i za čas a pozornost, kterou věnoval mé práci. Děkuji RNDr. Adreji Machlicovi za rady při interpretaci Killeho metody v programu HydroOffice 2012.

V neposlední řadě bych zde ráda poděkovala mé rodině a především svému partnerovi Mgr. Vladislavu Knytlovi za nekonečnou trpělivost a podporu při studiu a psaní mé diplomové práce.

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně za použití citovaných zdrojů uvedených v seznamu literatury. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze dne 4. 5. 2015

Podpis:.....

Jana Drábková

## Abstrakt

Hlavním cílem diplomové práce bylo analyzovat data z let 1994 –2013 na vybraných povodích české monitorovací sítě GEOMON (povodí Na Lizu a Jezeří). Výsledky z vybraných českých povodí byly porovnány s výsledky z norského povodí Birkenes (1994 – 2012). Chemická databáze odtoku na vybraných povodích byla rozdělena na období základního odtoku a období hydrologických událostí. Na všech studovaných povodích byl splněn předpoklad o nejvyšší *KNK* na vodoteči v období základního odtoku. V případě povodí Na Lizu a Birkenes byl nalezen stabilní obor hodnot koncentrací  $H^+$ , který byl způsoben dominantním dotováním vodoteče podzemní vodou s vyšší *KNK*. Bez ohledu na řádově odlišné hodnoty měsíčních atmosférických depozic  $S - SO_4^{2-}$  na českých povodích výsledky Mann – Kendallova testu ukázaly strmý pokles v 90. letech 20. století ve srážkách na volné ploše. V současné době se hodnoty depozice  $S - SO_4^{2-}$  na povodí Jezeří pohybují na úrovni měsíčních depozic  $S - SO_4^{2-}$  na povodí Na Lizu v 90. letech 20. století. V první dekádě monitorovacího období (1994 –2003) zaznamenaly deponiční hodnoty  $N - NH_4^+$  a  $N - NO_3^-$  mírný růst v podkorunových srážkách, který se v následujícím období (2004 – 2013) nepotvrdil. Skalní podloží povodí Na Lizu a Jezeří je tvořeno pararulou. Nejvyšší *KNK* základního odtoku má povodí Na Lizu, kde se chemické složení základního odtoku za posledních 20 let výrazněji neměnilo. Na povodí Jezeří byly zaznamenané dvakrát vyšší koncentrace kationtů, než na povodí Na Lizu, i když za posledních 20 let zaznamenaly v odtoku velmi strmý pokles. V současné době je chemické složení podzemních vod na českých povodích ovlivňováno vymýváním zásob síranů z půdní vrstvy naakumulovaných z dob kyselé depozice. Hodnoty *KNK* na povodí Birkenes v období základního odtoku mají největší rozptyl hodnot a nabývají často i záporných hodnot. Nízké koncentrace kationtů v odtoku na povodí Birkenes jsou dány především nízkou intenzitou zvětrávání ohlazeného granitového podloží s menší četností puklin. Klesající trend síranů v odtoku je způsoben nalezeným klesajícím trendem aniontů obsažených v podkorunových srážkách s jistým časovým posunem.

## Abstract

The main aim of this thesis was analysing the data from 1994 – 2013 time period on chosen Czech catchments of monitoring network GEOMON (Jezeří and Na Lizu). These data sets were compared to data from Norwegian catchment Birkenes (1994 -2012). Chemical database of runoff on these catchments was divided into two groups – period of groundwater runoff and period of hydrological events. The assumption of the highest ANC during the period of groundwater runoff was fulfilled on the studied catchments. In the case of catchments Na Lizu and Birkenes the stable group of values of  $H^+$  concentrations, which was due to a dominant subsidizing of streamflow with groundwater with higher ANC, was found out. Regardless the distinct order of values of monthly atmospheric depositions of  $S - SO_4^{2-}$  on Czech catchments, results of Mann – Kendall test showed steep decrease in 90s in bulk deposition. Currently, the values of deposition  $S - SO_4^{2-}$  on Jezeří catchment reaches the same values as the deposition on Na Lizu catchment in 90s of 20th century. In the first decade of the monitoring period (1994 – 2003) values of  $N - NH_4^+$  and  $N - NO_3^-$  deposition showed moderate growth in throughfall. This growth was not confirmed during the next time period (2004 – 2013). The bedrock of catchments Na Lizu and Jezeří is formed by gneisses. Catchment Na Lizu, where the chemical composition of runoff over the past 20 years remained broadly unchanged, is characterized by the highest ANC during the period of groundwater runoff. There were recorded twice as higher concentrations of cations on the catchment Jezeří then Na Lizu, although over the past 20 years there was a very steep decline. Currently, the chemical composition of the groundwater in Czech catchments is influenced by washing of sulphate supplies accumulated during the time of acid deposition from soil layers. ANC values in Birkenes catchment during groundwater runoff have the greatest variance and often become negative. Low concentrations of cations in runoff in the catchment Birkenes are mainly due to the low intensity of weathering of granite bedrock with lower frequency of fissures. The declining trend of sulphates in the runoff is caused with a certain time shift by declining trend of anions contained in throughfall.

## Obsah

1	Úvod .....	10
2	Vývoje atmosférické depozice .....	11
2.1	Zdroje kyselé atmosférické depozice .....	11
2.2	Vznik kyselých depozic v ovzduší .....	12
2.3	Vývoj atmosférické depozice síry .....	14
2.4	Vývoj atmosférické depozice dusíku .....	15
2.5	Formy depozice .....	16
2.6	Historie dopadů kyselých atmosférických depozic na povrchové a podzemní vody .....	17
2.6.1	Česká republika .....	17
2.6.2	Skandinávie .....	18
3	Skladba odtoku z povodí – charakteristika základního odtoku .....	18
3.1	Změny chemismu odtoku vlivem hydrologických událostí .....	19
3.2	Vliv podzemní vody na chemismus celkového odtoku .....	20
4	Posouzení faktorů ovlivňujících intenzitu acidifikace .....	21
4.1	Průsak kyselých vod půdou a horninou .....	21
4.2	Vliv lesních porostů .....	23
5	Historie způsobu monitoringu .....	23
5.1	Základní princip malých experimentálních povodí .....	24
5.2	Vybraná malá experimentální povodí .....	25
5.2.1	Hubbard Brook Experimental Forest .....	25
5.2.2	Síť GEOMON .....	25
5.2.3	Vybraná malá experimentální povodí na území Skandinávie .....	28
6	Metodika .....	29
6.1	Charakteristika a výběr povodí .....	29
6.2	Odběry vzorků a jejich chemická analýza .....	31
6.3	Vyčlenění období základního odtoku .....	32
6.4	Statistické zpracování dat .....	34
6.5	Výpočet látkové bilance S a DIN .....	35
7	Výsledky .....	37
7.1	Vyčlenění období základního odtoku .....	37
7.1.1	Popis závislosti KNK/koncentrace $H^+$ na jednotlivých studovaných povodích .....	39
7.2	Časový vývoj měsíčních depozic okyselujících látek na vybraných povodích .....	40
7.2.1	Povodí Jezeří .....	40

7.2.2	Povodí Na Lizu .....	42
7.2.3	Povodí Birkenes .....	43
7.2.4	Koncentrace $H^+$ pod korunami smrků .....	44
7.3	Chemické složení vody v období základního odtoku .....	45
7.3.1	Povodí Jezeří .....	45
7.3.2	Povodí Na Lizu .....	47
7.3.3	Povodí Birkenes .....	48
7.4	Látková bilance na studovaných českých povodí.....	50
7.4.1	Látková bilance síry.....	50
7.4.2	Látková bilance dusíku.....	51
8	Diskuse .....	53
8.1	Vyčlenění období základního odtoku a jeho porovnání s chemismem odtoku.....	53
8.2	Faktory ovlivňující chemické složení podzemní vody – vývoj kyselé atmosférické depozice	55
8.3	Posouzení stavu podzemní vody v rámci vybraných českých povodí.....	57
8.4	Porovnání výsledků vybraných českých povodí a norského povodí Birkenes .....	59
9	Závěr.....	60
10	Použité zdroje.....	62
10.1	Internetové zdroje .....	67
11	Přílohy .....	68

## Seznam obrázků

<b>Obrázek 1:</b> Vývoj mokré depozice síry a dusíku. Data získaná na základě EMEP modelu .....	13
<b>Obrázek 2:</b> Porovnání mezi hodnotami emisí antropogenního $SO_2$ .....	15
<b>Obrázek 3:</b> Porovnání mezi hodnotami emisí antropogenního $NO_x$ a $NH_3$ .....	15
<b>Obrázek 4:</b> Nenaplněná prognóza do roku 2015 depozice dusíku v České republice .....	16
<b>Obrázek 5:</b> Orientační rozmístění jednotlivých malých povodí GEOMONu.....	26
<b>Obrázek 6:</b> Mapa vybraných malých experimentální povodí ve Skandinávii .....	28
<b>Obrázek 7:</b> Ukázka stanovení základního odtoku Killeho metodou na povodí Jezeří .....	37
<b>Obrázek 8:</b> Porovnání kyselinové neutralizační kapacity ( $KNK$ ) odtoku pod a nad Killeho hranicí .....	38
<b>Obrázek 9:</b> Závislosti koncentrací $H^+$ a $KNK$ .....	40
<b>Obrázek 10:</b> Časový vývoj průměrné koncentrace $H^+$ ve srážkách pod korunami smrků .....	45
<b>Obrázek 11:</b> Časový vývoj koncentrací kationtů a aniontů na povodí Jezeří .....	46
<b>Obrázek 12:</b> Časový vývoj koncentrací kationtů a aniontů na povodí Na Lizu.....	48
<b>Obrázek 13:</b> Časový vývoj koncentrací kationtů a aniontů na povodí Birkenes .....	49
<b>Obrázek 14:</b> Trendy v látkové bilanci síry.....	51
<b>Obrázek 15:</b> Trendy v látkové bilanci DIN .....	52

## Seznam tabulek

<b>Tabulka 1:</b> Nárůst automobilové dopravy v České republice .....	12
<b>Tabulka 2:</b> Vývoj používání minerálních hnojiv a statkových hnojiv .....	12
<b>Tabulka 3:</b> Průměrné chemické složení odtoku v závislosti na horninovém podloží .....	22
<b>Tabulka 4:</b> Porovnání depozice $\text{SO}_4^{2-}$ pod stromy a na volné ploše v $\text{kg} \cdot \text{S} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$ .....	23
<b>Tabulka 5:</b> Přehled malých experimentálních povodí GEOMON a jejich charakteristiky .....	27
<b>Tabulka 6:</b> Jednotlivá charakteristika přírodních poměrů skandinávských povodí .....	29
<b>Tabulka 7:</b> Charakteristiky studovaných malých povodí .....	30
<b>Tabulka 8:</b> Vztah mezi hodnotami pH srážek a pH odtoku .....	31
<b>Tabulka 9:</b> Výsledky Mann - Kendallova testu provedeného na časovém vývoji měsíčních depozic N – NO <sub>3</sub> – a S – SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> – a N – NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> na povodí Jezeří .....	41
<b>Tabulka 10:</b> Výsledky Mann - Kendallova testu provedeného na časovém vývoji měsíčních depozic N – NO <sub>3</sub> – a S – SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> – a N – NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> na povodí Na Lizu .....	43
<b>Tabulka 11:</b> Výsledky Mann - Kendallova testu provedeného na časovém vývoji měsíčních depozic N – NO <sub>3</sub> – a S – SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> – na povodí Birkenes .....	44
<b>Tabulka 12:</b> Výsledky Mann – Kendallova testu provedeném na časovém vývoji průměrných koncentrací H <sup>+</sup> vážené srážkovým úhrnem pro všechna studovaná povodí .....	45
<b>Tabulka 13:</b> Výsledky Mann – Kendallova testu provedeném na časovém vývoji koncentrací kationtů a aniontů v otoku v období základního odtoku a hydrologických událostí na povodí Jezeří .....	46
<b>Tabulka 14:</b> Výsledky Mann – Kendallova testu provedeném na časovém vývoji koncentrací kationtů a aniontů v otoku v období základního odtoku a hydrologických událostí na povodí Na Lizu .....	47
<b>Tabulka 15:</b> Výsledky Mann – Kendallova testu provedeném na časovém vývoji koncentrací kationtů a aniontů v otoku v období základního odtoku a hydrologických událostí na povodí Birkenes .....	49
<b>Tabulka 16:</b> Porovnání korelačních koeficientů mezi průtokem a KNK .....	54



## Seznam příloh

<b>Příloha 1:</b> Stanovení podzemního (základního) odtoku z povodí Na Lizu Killeho metodou.....	68
<b>Příloha 2:</b> Stanovení podzemního (základního) odtoku z povodí Birkenes Killeho metodou .....	68
<b>Příloha 3:</b> Časový vývoj měsíčních depozic dusičnanů a síranů na povodí Jezeří pro období 1993 – 2003 .....	69
<b>Příloha 4:</b> Časový vývoj měsíčních depozic dusičnanů a síranů na povodí Jezeří pro období 2004 – 2013 .....	70
<b>Příloha 5:</b> Časový vývoj měsíčních depozic dusičnanů a síranů na povodí Na Lizu pro období 1993 – 2003 .....	71
<b>Příloha 6:</b> Časový vývoj měsíčních depozic dusičnanů a síranů na povodí Na Lizu pro období 2004 – 2013: .....	72
<b>Příloha 7:</b> Časový vývoj měsíčních depozic dusičnanů a síranů na volné ploše na povodí Birkenes pro období 1994 -2003 .....	73
<b>Příloha 8:</b> Časový vývoj měsíčních depozic dusičnanů a síranů na povodí Birkenes: A – na volné ploše (2004 – 2012), B – srážky pod korunami smrků (1999 – 2013).....	73
<b>Příloha 9:</b> Časový vývoj měsíčních depozic N – NH <sub>4</sub> +na volné ploše pro povodí Jezeří a Na Lizu pro období 1994 – 2013 .....	74
<b>Příloha 10:</b> Časový vývoj měsíčních depozic N – NH <sub>4</sub> +pod korunami stromů pro povodí Jezeří a Na Lizu pro období 1994 – 2013 .....	75
<b>Příloha 11:</b> Porovnání vstupů a výstupů síry z povodí Jezeří.....	76
<b>Příloha 12:</b> Porovnání vstupů a výstupů síry z povodí Na Lizu.....	77
<b>Příloha 13:</b> Porovnání vstupů a výstupů DIN z povodí Jezeří.....	78
<b>Příloha 14:</b> Porovnání vstupů a výstupů DIN z povodí Na Lizu .....	79

## 1 Úvod

Acidifikace se dostala do popředí zájmů vědecké veřejnosti již v 60. letech 20. století. Vrcholem tohoto zájmu byly ekologické katastrofy na území Skandinávie, kde vlivem kyselé depozice došlo k masovému vymírání živočišných a rostlinných společenstev v povrchových vodách. Příčinou vysoké kyselé depozice ve většině případů bylo spalování nekvalitního uhlí s vysokým obsahem síry bez zajištění patřičných technologických postupů odstraňování  $SO_2$  ze spalin. Kyselé polutanty neznaly hranice a Střední Evropa (Východní Německo, Česká republika a Polsko) se především v 80. letech 20. století řadila mezi největší producenty kyselé atmosférické depozice. Na území České republiky mezi nejpostiženější oblasti patřily především Krušné hory, kde v důsledku acidifikace došlo k masovému odumření lesů. S časovým odstupem podobné problémy postihly i jiné příhraniční horské oblasti: Jizerské hory a Krkonoše a v poněkud menší míře byly postiženy i Orlické hory. Studie horských jezer na Šumavě dokazovaly, že i oblast považovaná za nejčistší, není dopadům acidifikace ušetřena. Vlivem ekonomicko – politických změn po roce 1989 na území České republiky započala redukce emisí okyselujících látek, především oxidu siřičitého. V průběhu 90. let 20. století došlo postupnému odsíření elektráren na území České republiky. Vzhledem ke vzrůstající automobilové dopravě s postupem doby se hlavní okyselující látkou v ovzduší staly oxidy dusíku. Pro účely monitoringu acidifikace vznikla v roce 1994 síť 14ti malých přesně definovaných experimentálních povodí GEOMON pod záštitou České geologické služby. Studium acidifikace se zaměřovalo spíše na povrchové vody, avšak srovnávací studie na pramenech Orlických a Krušných hor (Čurda, 1992; Hrkal, 1992) ukázaly též výrazné zhoršení kvality podzemní vody.

Výsledný chemismus vod odtékajících z malých povodí GEOMON vždy představuje směs vod povrchových a podzemních. O stupni acidifikace rozhoduje mimo jiné i podíl podzemních vod na celkovém odtoku (Erbanová, 2008) a charakteristika horninového podloží daného povodí. V dobách největší kyselé depozice byly ohroženy především oblasti, jejichž podloží je tvořeno krystalinickými horninami a byly v blízkosti velkého zdroje znečištění (Krušné hory). Během 90. let 20. století byl zaznamenán velmi strmý pokles znečišťujících emisí, avšak jakost povrchových i podzemních vod se vracela k původnímu stavu velmi pomalu.

Hlavní cíle diplomové práce lze rozčlenit do následujících bodů:

- Analyzovat nejnovější trendy v acidifikaci podzemních vod na území České republiky na základě dat z vybraných malých experimentálních povodí monitorovací sítě GEOMON
- Posoudit faktory ovlivňující chemické složení podzemních vod, a to především popsat časový vývoj atmosférické depozice okyselujících látek na území vybraných povodí

- Stanovit základní (podzemní) odtok z vybraných povodí a rozdělit chemické databáze na období základního odtoku na vodoteči a na období charakteristické vysokými stavy na vodoteči
- Porovnat chemické složení vody na vodoteči v období základního odtoku a vysokých stavů
- Vytvořit látkovou bilanci hlavních okyselujících látek ( $S - SO_4^{2-}$ ,  $DIN (N - NO_3^- + N - NH_4^+)$ )
- Získané výsledky porovnat s dostupnými daty z vybraného povodí na území jižní Skandinávie

## 2 Vývoje atmosférické depozice

### 2.1 Zdroje kyselé atmosférické depozice

Emise  $SO_2$ ,  $NO_x$  a  $NH_3$  mají přirozené i antropogenní zdroje. Mezi přirozené zdroje  $SO_2$  patří například vulkány, mořské aerosoly nebo biogenní emise  $SO_2$ . Mezi antropogenní zdroje  $SO_2$  patří především spalování nekvalitních fosilních paliv (uhlí a ropa) s vysokým obsahem síry. Spalování zemního plynu je vedlejším zdrojem emisí  $SO_2$  díky nízkému obsahu síry. Dalším nemalým zdrojem emisí síry je tavení sulfidických rud (Mylona, 1993). Největší obsah síry (většinou ve formě minerálu pyritu) má hnědé uhlí, které obsahuje v České republice 1 – 8 % síry (Hruška a Kopáček, 2009). V minulosti patřilo a v méně rozvinutých zemích stále patří mezi podstatné zdroje  $SO_2$  v ovzduší i spalování dřeva (Várhelyi, 1985). Hlavními antropogenními zdroji  $NO_x$  jsou podobně jako  $SO_2$  spalovací procesy. Větší podíl na vypouštění  $NO_x$  do atmosféry mají především mobilní zdroje (na rozdíl od stacionárních), například Hruška a Kopáček (2009) uvádějí, že při spalování uhlí v běžných stacionárních zdrojích vzniká 2 – 4 g  $NO_x - N$  na kg paliva, zatímco při spalování paliva v automobilu vzniká 10 – 24 g  $NO_x - N$  na kg paliva. Podíl automobilové dopravy na celkové emisi  $NO_x$  v České republice má dlouhodobý vzestupný trend (tabulka 1). V současné době na území České republiky a v zemích Evropské unie platí emisní norma EURO 6, která stanovuje limitní hodnoty výfukových exhalací aut v g.km<sup>-1</sup>. Norma Euro 6 platná od roku 2014 snížila mezní limit pro oxidy dusíku na 0,08 g.km<sup>-1</sup>. Emise antropogenního  $NH_3$  pocházejí především ze zemědělské činnosti. Množství unikajícího amoniaku do vzduchu bývá v okolí úložišť exkrementů značné. Například roční emise amoniaku z chovu krav se blíží až 60 kg na 1 dojnici (Pitter, 2009). Zdrojem  $NH_3$  je používání dusíkatých hnojiv (Fottová, 2003). Používání dusíkatých a statkových hnojiv po roce 2000 mírně stoupalo (tabulka 2).

V současné době na území České republiky platí tzv. zákon o ochraně ovzduší (zákon č.211/1994 Sb.). Tento zákon upravuje práva a povinnosti právnických i fyzických osob při ochraně vnějšího ovzduší před vnášením znečišťujících látek lidskou činností a způsob omezování příčin a zmírňování následků znečištění.

V roce 1979 byla podepsána členskými státy *UNECE* (Evropská hospodářská komise OSN) Konvence o dálkovém přenosu znečištění (Convention on Long – range Transboundary Air Pollution), díky které došlo k postupnému omezování emisí  $SO_2$ . *UNECE* sdružuje v současné době 56 států západní, střední a východní Evropy, střední Asie a severní Ameriky. Česká republika je součástí *UNECE* od roku 1993. Cílem konvence je, že členské státy budou usilovat o omezení a postupné snižování emisí vypouštěných do ovzduší, včetně přeshraničního znečišťování. V průběhu let bylo přidáno 8 protokolů, které identifikují konkrétní opatření, která byla přijata všemi členskými státy. Organizačním orgánem Konvence je *EMEP* (The European Monitoring and Evaluation Programme), která řídí veškerá opatření a vydané strategie.

**Tabulka 1: Nárůst automobilové dopravy v České republice, pro roky 1990 a 2000 (Fottová, 2003), pro rok 2010 (www.vdb.czso.cz)**

	Česká republika (10,5 mil. obyvatel)		Praha (1,2 mil. obyvatel)	
Rok	Provozovaná vozidla celkem	Osobní automobily	Provozovaná vozidla celkem	Osobní automobily
1990	4 039 606	2 411 297	428 769	336 037
2000	5 230 846	3 720 310	746 832	620 663
2010	7 358 727	4 720 310	959 258	671 335

**Tabulka 2: Vývoj používání minerálních hnojiv a statkových hnojiv (hnůj, kejda, močůvka) v  $kg \cdot ha^{-1}$  (www.vdb.czso.cz)**

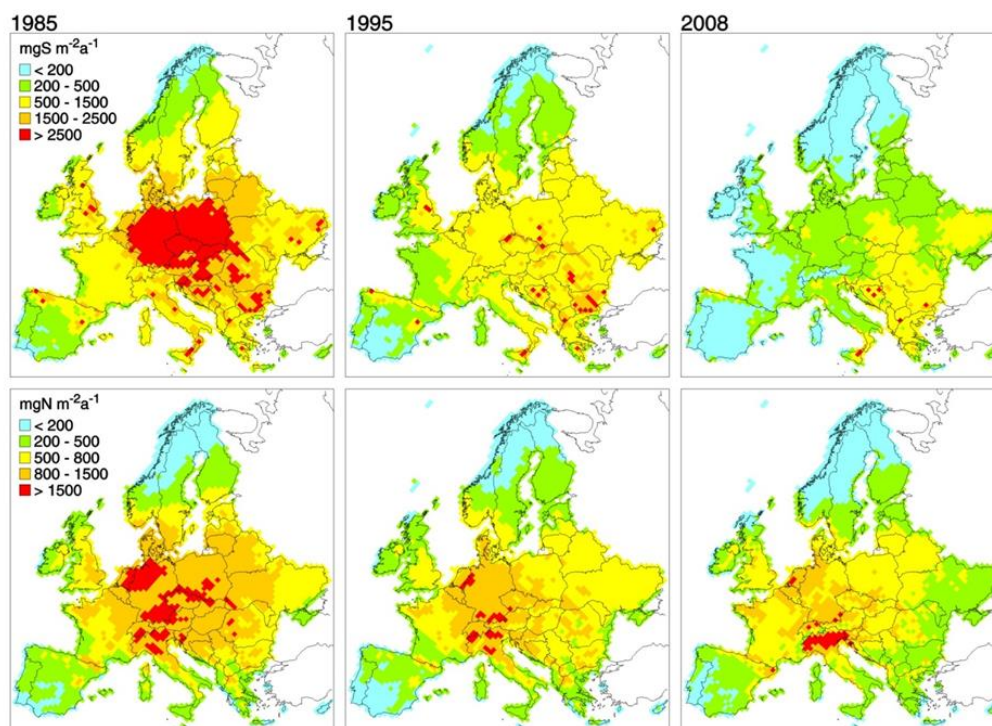
	Minerální hnojiva celkem	Dusíkatá minerální hnojiva	Statková hnojiva
2002	89,7	65,7	3925,1
2006	104,6	77,6	5356,6
2010	108,1	84,9	5025

## 2.2 Vznik kyselých depozic v ovzduší

Vznik kyselých atmosférických depozic v ovzduší je přičítán především oxidům síry a dusíku ( $SO_2$ ,  $SO_4$ ,  $NO_x$  a  $NH_3$ ), které v ovzduší reagují kyselé. Atmosférická depozice se zpravidla rozděluje na suchou a mokrou depozici. Suchá depozice je tvořena prachovými částicemi a spadá na zemský povrch poměrně blízko zdroje znečištění (Hruška a Kopáček, 2009). V minulosti se na vzniku kyselých atmosférických depozic nejvíce podílely oxidy síry. Vypouštěné nadměrné množství  $SO_2$  resp.  $SO_4$  v ovzduší oxiduje za vzniku kyseliny sírové. Vzniklé kyseliny se atmosférickými srážkami (tj. mokrou depozicí) dostávají na zemský povrch (kapitola 2.5). Z vodohospodářského hlediska je u

atmosférických vod nejdůležitější jejich hodnota pH. Hodnota pH srážek není jen ovlivňována antropogenními emisemi  $SO_2$ ,  $NO_x$  a  $NH_3$ , ale také přirozeným výskytem atmosférického  $CO_2$ . Hodnota pH destilované vody, která je v rovnováze s atmosférickým  $CO_2$ , je asi 5,6. V oblastech s neznečištěnou atmosférou se pohybuje hodnota pH srážek v rozmezí od 5,5 do 6,0. V 80. a 90. letech 20. století se pH srážek snížilo v průměru na 4,0 až 4,5. V extrémních případech, v některých průmyslových oblastech, byly naměřeny hodnoty pH i pod hranici 3,5 (Pitter, 2009). Nízké hodnoty pH okolo 3,0 jsou typické pro námrazy. V zimě 1995/1996 bylo odebráno 25 vzorků námraz na území Krušných hor (Načetín a Fláje), jejich průměrná hodnota pH byla 3,08 a nejnižší naměřená hodnota 2,33 (Krejčí, 2001). Paradoxně hodnoty pH námraz byly o stupeň nižší, než v roce 1986 (pH 4,3) (Moldan, 1991), kdy byly emise  $SO_2$  téměř dvojnásobné. Krejčí et al. (2001) tento fakt vysvětluje poklesem emise tuhých látek, respektive  $Ca^{2+}$ , který se výrazněji podílí na neutralizaci kyselých srážek. V té době (1995 – 1996) již poklesla emise tuhých látek do ovzduší (odprášení elektráren již proběhlo), avšak odsiřovací zařízení ve většině elektráren a spaloven nebyla ještě plně v provozu.

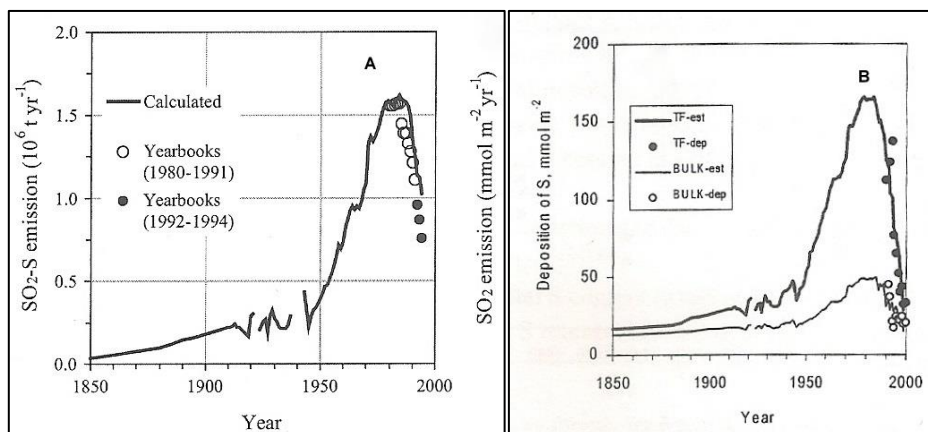
Emisní a depoziční hodnoty hlavních okyselujících látek ( $SO_2$  resp.  $SO_4$ ,  $NO_x$  a  $NH_3$ ) na území střední Evropy dosahovaly nejvyšších hodnot v 80. letech 20. století, kdy také začaly vlivem politických a ekonomických změn klesat (obrázek 1). Jejich podrobnější časový vývoj je uveden v následujících kapitolách. Historické hodnoty získané z prací (Mylona, 1993) a (Pacyna et al., 1991) mezi lety 1850 – 1950 jsou odhadnuty z údajů o spotřebě uhlí. Pozdější data jsou převzata ze statistických ročenek.



Obrázek 1: Vývoj mokré deponice síry a dusíku. Data získaná na základě EMEP modelu ([www.emep.int](http://www.emep.int))

### 2.3 Vývoj atmosférické depozice síry

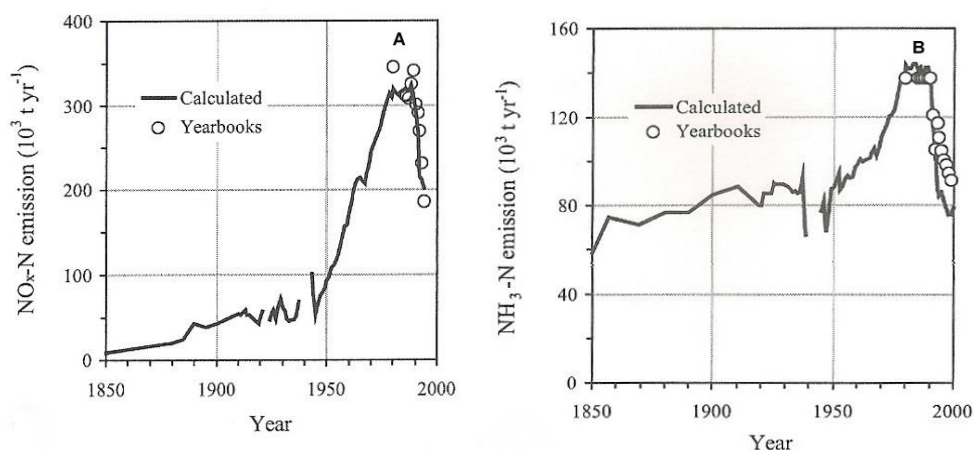
Negativní dopad kyselé atmosférické depozice započal na území České republiky již v druhé polovině 19. století během průmyslové revoluce, kdy začala těžba hnědého uhlí s vysokým obsahem síry. Dlouhodobý vývoj emisních hodnot  $SO_2$  ukazuje obrázek 2A. Emise antropogenního  $SO_2$  vzrůstaly lineárně v období 1850 – 1950 ( $18 - 100 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$ ) na území tehdejšího Československa. Po druhé světové válce, kdy došlo k nárůstu těžkého průmyslu, začaly emise  $SO_2$  extrémně narůstat. Nárůst kulminoval v polovině 80. let 20. století, kdy emise dosáhly své maximální hodnoty  $390 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$ . V následujícím období (do roku 1998) emise síry klesaly až o 87 %. (Kopáček a Veselý, 2005). Dle obrázku 2B dlouhodobý vývoj atmosférické depozice síry má velmi podobný časový vývoj jako dlouhodobý vývoj emisí  $SO_2$  na Šumavě. Depozice  $SO_4 - S$  byla v první polovině 20. století poměrně stabilní. Strmý nárůst byl zaznamenán mezi lety 1950 – 1980. Depozice síry kulminovala v první polovině 80. let 20. století. V té době depozice v podkorunových srážkách dosahovala  $165 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{rok}$  a ve srážkách na volné ploše  $50 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{rok}$ . V roce 2000 byla depozice síry o 80 % nižší než v 80. letech 20. století (Kopáček et al., 2001). Výrazný pokles depozice síry po roce 1990 dokazují také studie v Krušných horách, kde byly dopady acidifikace na území České republiky největší. V 80. letech dosáhla depozice síry na území Krušných hor nejvyšší zjištěné hodnoty  $108 \text{ kg.ha}^{-1}.\text{rok}^{-1}$  (Černý a Pačes, 1995). V roce 2001 dosahovala depozice síry  $40 \text{ kg.ha}^{-1}.\text{rok}^{-1}$  (Fottová, 2003). Depozice síry zůstala v 90. letech i nadále významná a to především v horských oblastech, kdy ve srážkách pod smrkovým porostem na území Orlických hor (povodí U dvou louček) v roce 1998 dosahovala v podkorunových srážkách hodnot až  $91 \text{ kg.ha}^{-1}.\text{rok}^{-1}$  (Fottová, 2003). Avšak v případě povodí U dvou louček hraje roli okrajový efekt porostu. Vysoká depozice není způsobená jen díky vysokým emisím, ale také díky preferenčnímu usazování. S ohledem na klesající trend depozice síry v 90. letech na území České republiky byla provedena prognóza vývoje depozice do roku 2015 a ta přepokládala, že se bude v roce 2010 depozice síry v průměru blížit nulovým hodnotám na celém území České republiky (Hrkal et al., 2006). S ohledem na dostupná data se ukázalo, že provedená prognóza se nenaplnila a hodnoty dnešní depozice odpovídají situaci na konci 19. století 20. století.



**Obrázek 2:** A) Porovnání mezi hodnotami emisí antropogenního  $SO_2$  vypočtených a převzatých ze statistických ročenek (Kopáček a Veselý, 2005), B) Porovnání mezi hodnotami depozice  $SO_4 - S$  v podkorunových srážkách (troughfall) a ve srážkách na volné ploše (bulk) na Šumavě (Kopáček et al., 2001)

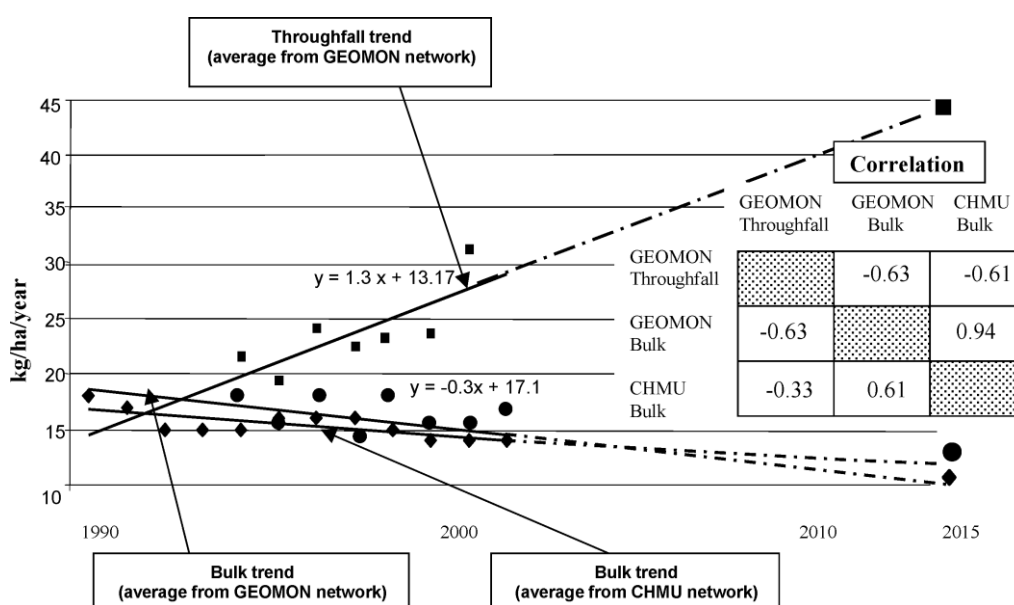
## 2.4 Vývoj atmosférické depozice dusíku

Nárůst emisních hodnot oxidů dusíku na území ČR byl také zaznamenán již po roce 1850. Mezi léty 1850 – 1950 odhadované emise  $NO_x$  narostly z  $10 \text{ mmol. m}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$  na  $55 \text{ mmol. m}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$ . Podobně jako u oxidů síry byl zaznamenán ostrý nárůst, který kulminoval až v 80. letech 20. století na hodnotě kolem  $190 \text{ mmol. m}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$ . Podobně jako u emisních hodnot  $SO_2$  nastal v 90. letech pokles, v roce 1994 dosahovaly tyto hodnoty  $17 \text{ mmol. m}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$ . Dlouhodobý časový vývoj emisních hodnot oxidů dusíku mezi lety 1850 – 2000 ukazuje obrázek 3A. Emisní hodnoty  $NH_3$  mají rozdílný časový vývoj než u  $SO_2$  a  $NO_x$  (obrázek 3B). Většina antropogenních emisí  $NH_3$  (80% v letech 1850 – 1960) pochází z živočišné výroby. Po roce 1960 většina antropogenního amoniaku pocházela z použití dusíkatých hnojiv (Kopáček a Veselý, 2005).



**Obrázek 3:** A) Porovnání mezi hodnotami emisí antropogenního  $NO_x$  vypočtených a převzatých ze statistických ročenek (Kopáček a Veselý, 2005), B) Porovnání mezi hodnotami emisí antropogenního  $NH_3$  vypočtených a převzatých ze statistických ročenek (Kopáček a Veselý, 2005)

Depozice oxidů dusíku začala ostře narůstat po roce 1950 a v 80. letech dosáhly svého zjištěného maxima kolem  $100 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$  (podkorunové srážky na území Šumavy). V 90. letech byl zaznamenán pokles, depoziční hodnoty  $\text{NO}_3$  byly sníženy o 30 – 35 % (Kopáček et al., 2001). Pokles depozičních hodnot dusíku v 90. letech není tak jednoznačný, jako tomu je u depozice síry. Například na území Orlických hor (povodí UDL) průměrná hodnota depozice celkového dusíku za období 1994 – 2000 v podkorunových srážkách dosáhla  $61,4 \text{ kg.ha}^{-1}.\text{rok}^{-1}$  a ve srážkách na volné ploše  $40,7 \text{ kg.ha}^{-1}.\text{rok}^{-1}$  (Fottová, 2003). S ohledem na klesající trend mokré depozice dusíku, Hrkal et al. (2006) předpokládal, že v roce 2015 depozice dusíku na volné ploše bude v průměru dosahovat jen  $12 \text{ kg.ha}^{-1}.\text{rok}^{-1}$ , naopak očekával, že depozice v podkorunových srážkách vzroste v průměru na  $45 \text{ kg.ha}^{-1}.\text{rok}^{-1}$  (obrázek 4). S ohledem na již dostupná data se ani tato prognóza nenaplnila.



Obrázek 4: Nenaplněná prognóza do roku 2015 depozice dusíku v České republice provedená v roce 2006 (Hrkal et al., 2006)

## 2.5 Formy depozice

Atmosférická depozice má několik definic (např.: Mihaljevič a Moldan, 2000), ze kterých vyplývá, že se jedná o proces přenosu látek na zemský povrch, vyjádřený v jednotkách  $\text{g.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$  nebo  $\text{kg.ha}^{-1}.\text{rok}^{-1}$ . Atmosférická depozice se zpravidla dělí na mokrou a suchou depozici. Mokrá depozice je přímo spojená s atmosférickými srážkami. Můžeme ji dále dělit na vertikální depozici (déšť, sníh, kroupy) a usazenou (někdy nazývanou nesprávně horizontální) depozici (mlha, námraza a jinovatka). Mokrá vertikální depozice má tři možnosti odběru: 1) automatický pluviokolektor, který odebírá čisté srážky, bez příměsi tzv. suché depozice, 2) bulk, odběr vzorků srážek na volné ploše, s nedefinovanou příměsí suché depozice, 3) throughfall, odběr vzorků podkorunových srážek. Odběr vzorků usazené atmosférické depozice je složitější, většinou se odebírá účelově nebo v horských oblastech nad 800 m



n. m, kde se může výraznou měrou podílet na celkové atmosférické depozici. Suchá atmosférická depozice je tvořena plyny a pevnými látkami (prach, aerosoly) v atmosféře, hraje významnou roli při hodnocení celkové acidifikace. Uplatňuje se především v oblastech vysokou koncentrací sledovaných plynů v atmosféře, tedy  $SO_2$ ,  $NH_3$  a  $NO_x$ . Obecně platí, že podíl suché depozice na celkové depozici nepřímou stoupá se vzdáleností od zdroje (Hruška a Kopáček, 2009). Suchá depozice na rozdíl od mokré depozice, která dopadá gravitačním působením na zem, je zachytávána vegetačním porostem dané oblasti.

## 2.6 Historie dopadů kyselé atmosférické depozice na povrchové a podzemní vody

### 2.6.1 Česká republika

Acidifikace vedla především k zničení lesních porostů na severní a západní hranici České republiky, v oblasti zvané Černý Trojúhelník (Česká republika, Německo a Polsko). Účinkem kyselé atmosférické depozice se postupně snižovala alkalita a pH vod a obsah bazických kationtů v půdách. Na druhou stranu se postupně zvyšovaly koncentrace dusičnanů, síranů a hliníku (Hrkal, 1992). Právě snižování poměru bazických kationtů a hliníku v půdním roztoku vedlo k poškozování kořenového systému stromů (Hruška a Ciencila, 2005). Hliník se v nebezpečné formě  $Al^{3+}$  dostává na výměnná místa buněčných membrán kořenového apoplastu na místo bazických kationtů, a dochází tak k blokování živin, vody a k celkovému oslabení rostliny (Hruška a Ciencila, 2005). První rozsáhlejší projevy acidifikace jsou zaznamenány již v 50. letech 19. století v Krušných horách. Na konci 70. let, v relativně krátkém čase, většina jehličnanů rostoucí v nadmořské výšce nad 800 – 900 m.n.m. postupně uhynula. Podobný scénář se opakoval o 10 let později v Krkonoších, Jizerských horách a Orlických horách, kde byly lesy postiženy daleko méně než v Krušných horách (Hrkal et al., 2006). Podrobný popis postupného odlesňování Krušných hor, Krkonoš a Jizerských hor uvádějí Černý a Pačes (1995) a Hrkal et al. (2011). Po roce 1990 bylo více než 50% smrkového lesa na území Krušných hor zničeno.

V průběhu 20. století byla silně acidifikována i šumavská jezera. Acidifikace jezer vedla k snížení druhové diverzity a k vyhynutí ryb (Vrba et al., 2003). Během 60. a 70. let díky silnému přísunu okyselujících látek klesala hodnota pH a zvýšila se koncentrace toxického hliníku, který je nebezpečný pro ryby a zooplankton v jezeře (Vrba et al., 2002). Chemická regenerace jezer započala již v 80. letech, kopírovala pokles depozičních hodnot síry a dusíku (viz kap. 2.3 a 2.4). V 90. letech byl zaznamenán pokles síranů, dusičnanů a hliníku ve vodách a na druhou stranu nárůst neutralizační kapacity a pH vody, který celkově vede k chemické regeneraci jezer. Tento fakt, potvrdil první signál právě v roce 1997, kdy se do Čertova jezera navrátila perloočka (*Ceriodaphnia quadrangula*) (Vrba et al., 2003). Vrba et al. (2000) rozděluje Šumavská jezera do tří skupin: 1) silně acidifikována

(Roklanské, Plešné, Černé a Čertovo jezero), 2) mírně acidifikována (Prášílské a Malé Javorské jezero) a 3) téměř neovlivněno acidifikací (Velké Javorské a jezero Laka). Vrba et al. (2004) demonstruje zotavování planktonu v šumavských jezerech na základě snižování koncentrace iontů  $Al^{3+}$  a na zvýšené dostupnosti fosforu.

### 2.6.2 Skandinávie

Na území Skandinávie byla acidifikace řek a jezer považována za hlavní environmentální problém posledních desetiletí 20. století. Vedla k vymření několika druhů ryb a redukcii biodiversity ve všech třech skandinávských státech (Skjelkvale et al., 2001). Především jezera v horských oblastech byla předmětem zájmu environmentálních studií. Horské oblasti jsou většinou charakterizovány řídkou vegetací, slabou vrstvou půdy a především krystalinickým podložím. Chemické složení povrchových vod je ovlivňováno množstvím a složením atmosférické depozice a zvětráváním minerálů v půdní vrstvě. Ve většině povodí v Norsku je půda tvořena hlavně křemičitými minerály, zvětrávání těchto minerálů je velmi pomalé a kationty se do vody uvolňují pomalu, tedy koncentrace kationtů a hydrogenuhličitanů (alkalita) je nízká. Atmosférická depozice na území severní Evropy pochází zejména z mořského aerosolu a z transportu okyselujících látek z velkých vzdáleností (Skjelkvale a Wright, 1998). Území, které bylo postiženo acidifikací v jižním Norsku, vzrostlo v roce 1986 na 36 000  $km^2$ . Část postiženého území jižního Norska (18 000  $km^2$ ) byla považována za zcela zničenou. Největším problémem tohoto území byla silná acidifikace jezer a ostatních povrchových vod a s tím spojené vymírání ryb (Henriksen, et al., 1989). Rask et al. (2000) zjišťoval v jezerech celé Skandinávie (>0,04  $km^2$ ) počet ryb v letech 1996 – 1997 prostřednictvím dotazníku příslušným orgánům státu. Největší ztráty ryb vlivem acidifikace povrchových vod byla zjištěna v porovnání s ostatními skandinávskými státy v jižním Norsku, ve kterém odhad uhynulých ryb vlivem acidifikace přesahoval 10 000 ryb. Nejohroženější rybou povrchových vod jižního Norska byl pstruh (Rask et al., 2000). Obnova skandinávských jezer započala již v 80. letech a akcelerovala v 90. letech díky celkovému poklesu depozice síry ve skandinávských státech (Skjelkvale et al., 2001). V 90. letech Henriksen et al. (1998) uvádí, že zbývá 52 % jezer na území Norska, která jsou ohrožena acidifikací, a dále předpokládá, že pokud klesne o 30% depozice síry, mohlo by to vést k záchraně 28 % těchto jezer.

### 3 Skladba odtoku z povodí – charakteristika základního odtoku

Skladba celkového odtoku z povodí je tvořena třemi základními složkami: Hortonův odtok, hypodermický odtok a základní (podzemní) odtok. Zastoupení jednotlivých složek odtoku je dáno intenzitou aktuální srážky (hydrologické události). Část srážek spadlých na zemský povrch se evapotranspirací dostává zpět do atmosféry. Druhá část srážek tvořící Hortonův odtok je během hydrologické události odvedena po povrchu do vodoteče. Zbývá část srážek se dostává infiltrací pod zemský povrch. Hypodermický odtok je tvořen vodou, která je těsně pod povrchem odvedena do

vodoteče. Zbylá část srážek prochází horninovým prostředím gravitačním působením k hladině podzemní vody, odkud je voda odvedena k místu vývěru podzemní vody (základní odtok). Chow et al. (1988) definuje základní odtok jako pomalu se měnící tok v období bez deště. Krásný et al. (2012) definuje základní odtok jako podzemní vodu přitékající do povrchových toků a nádrží nebo vystupující na zemský povrch podobě vývěrů. Základní odtok představuje nejstálější složku celkového odtoku a zajišťuje průtok ve vodních tocích i v dlouhých suchých, bezsrážkových obdobích.

V současné době se k separaci jednotlivých složek celkového odtoku používají matematické modely srážkovo – odtokových procesů. Jeníček (2007) uvádí popis a charakteristiku použití 5ti matematických modelů (MIKE –SHE, HEC – HMS, NASIM, SAC – SMA (Sacramento), HBV). V rámci monitorovací GEOMON je široce používaný model SAC – SMA (Sacramento)(Buchtele, 1996; Hrkal et al., 2002; Erbanová, 2008). Model SAC – SMA, který je podrobně popsán v Burnash (1995), rozděluje celkový odtok do 6ti složek. Jednotlivé složky odtoku popisuje Erbanová (2008) ve své studii: Primární podzemní odtok (PRM), který je zásoben z nejhlubších poloh skalního podloží; suplementární sezónní podzemní odtok (SUP), který pochází již z mělkých vrstev skalního podloží; hypodermický odtok tzv. interflow (INT) z mělkých přívodních zón; povrchový odtok (IMP) z trvale nepropustných ploch; přímý odtok (DIR) je reprezentován vodou, která se při srážkových událostí nestačí vsáknout do půdy; povrchový odtok ve vodoteči (SUR). Období základního odtoku je charakterizováno složkami PRM a SUP (Erbanová, 2008). Vstupem do modelu jsou průměrné denní průtoky, průměrná denní teplota vzduchu a denní srážkové úhrny. Separaci celkového odtoku se došlo k závěrům, že základní odtok tvoří podstatnou část celkového objemu odtoku i za vysokých stavů (Robson a Neal, 1990; Erbanová, 2008). V současné době existuje široká řada široce používaných separačních metod. Mezi běžně užívané stopovače patří kyselinová neutralizační kapacita - *KNK* (Robson a Neal, 1990), teplota a koncentrace chloridů a poměr stabilních izotopů  $^{18}O/^{16}O$  (Kendall a McDonell, 1998). Ve starších pracích je používán termín podzemní voda, jednalo se však o půdní vodu nad nepropustným horninovým podložím. Až v 90. letech 20. století bylo zjištěno, že horninový podklad tvoří puklinový kolektor a termín podzemní voda musí být používán výhradně pro vody z tohoto horizontu (Soulsby, 1992). V dalších studiích se ukázalo, že voda z puklinového kolektoru je nejen hlavním zdrojem vody v potoce za nízkých stavů, ale její význam je nezanedbatelný i při velmi vysokých stavech (Neal et al., 1997a).

### 3.1 Změny chemismu odtoku vlivem hydrologických událostí

Chemismus odtoku z malých povodí v krystalických oblastech je výrazněji celoročně ovlivňován přítokem vody z puklinového kolektoru. Podzemní voda do celkového odtoku přináší bazické kationty a hydrogenuhličitanu uvolněné zvětráváním horniny. Tímto se udržuje úroveň alkality povrchových vod (Erbanová, 2008). Změny chemického složení odtoku povrchové vody jsou dány míšením

jednotlivých složek odtoku a změny jejich vzájemného poměru. Míra změn chemismu odtoku je tedy především závislá na velikosti hydrologických událostí. Za nízkých stavů se všeobecně předpokládá, že voda je nejvíce alkalická. Odtok je totiž tvořen především vodou z hlubších poloh kolektoru a *KNK* je určována dobou zdržení vody a intenzitou zvětrávání hornin. S rostoucí intenzitou dešťových srážek přibývá v odtoku kyselá voda ze srážek a ze svrchních organických poloh (Neal et al., 1997b).

Při studiu acidifikace podzemních vod se odlišuje antropogenní a přirozená acidifikace. Antropogenní acidifikace je způsobena dlouhodobou depozicí  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  a  $NH_4^+$ . Průběh antropogenní acidifikace lze rozdělit do tří fází. V první fázi jsou infiltrované kyselá srážky neutralizovány  $HCO_3^-$ , pH vody je zatím stabilní. V druhé fázi obsah  $HCO_3^-$  klesá výrazněji, ionty  $H^+$  ze srážek přestávají být neutralizovány a hodnota pH klesá. V třetí fázi pH klesá pod hodnotu 4,5. Další postup acidifikace je především pufován huminovými látkami a  $Al^{3+}$ . V některých oblastech se ve vodách objevují zvýšené obsahy  $Al^{3+}$  a *Be*. Přirozená acidifikace je často spojovaná s hydrologickou událostí a s přísunem vody s menší iontovou silou. Mezi další příčiny přirozené acidifikace vod patří především ředění vodou s nižší alkalitou z mělkých podzemních sfér, obsah organických kyselin a zvětráváním hornin s vysokým obsahem  $SO_4^{2-}$  (Bishop et al., 1990).

### 3.2 Vliv podzemní vody na chemismus celkového odtoku

Chybí dostatečně dlouhá časová řada měřených objektů podzemní vod. Přesto zhoršená kvalita podzemní vody byla popsána především v horských příhraničních oblastech (Hrkal, 1992; Hrkal et al., 2002; Hrkal, 2004). Podzemní voda přináší do povrchového odtoku především kationty a hydrogenuhličitany uvolněné zvětráváním horniny. Podzemní voda pomáhá udržovat určitou úroveň alkality v povrchovém odtoku v průběhu celého roku. Nutno dodat, že určitou úroveň alkality v povrchovém odtoku do jisté míry zajišťuje i voda v kontaktu s půdou. Velikost vlivu podzemní vody na celkovém odtoku závisí na litologii a geometrii puklinového systému (Erbanová, 2008). Hrkal et al. v roce 2002 zkoumali roli podzemní vody na celkovou acidifikaci hydrosféry. Své závěry demonstruje také na příkladu malého povodí Jezeří v období tání sněhu a vydatných srážek (únor – červen 1997). Zvýšený průtok na vodoteči při tání sněhu vedl ke snížení podílu podzemní vody odtoku, avšak pH povrchového toku zůstávalo stabilní, díky postupnému zvyšování pH srážek zaznamenanému již v 90. letech. Událost dokazuje, že při studiu acidifikace podzemních vod nelze brát v úvahu jen reakce mezi vodou a horninou. V roce 1992 byl proveden výzkum (Hrkal, 1992), který byl založen na porovnání chemického složení vody z horských pramenů z historických záznamů (z období 1955 – 1970) a z chemických rozborů provedených v letech 1990 – 1992. Ukázalo se, že největší změny kvality podzemní vody byly zaznamenány v Krušných horách.

Erbanová (2008) zkoumala podíl podzemní vody v celkovém odtoku ve vybraných malých povodích GEOMON. V oblastech, kde geologické podloží je tvořeno rulou, je celkový odtok v době hydrologických událostí ze 40 % – 50% tvořen podzemními vodami z hlubších rezervoárů. Pokud tedy podzemní voda zůstane v převaze v celkovém odtoku během hydrologické události, přirozená acidifikace se nemusí projevit. Naproti tomu v granitových a serpentinitových oblastech je podíl podzemní vody výrazně nižší (15 – 25%) a přirozená acidifikace při hydrologické události se projeví vždy (Erbanová, 2008).

#### **4 Posouzení faktorů ovlivňující intenzitu acidifikace**

##### **4.1 Průsak kyselé vody půdou a horninou**

Kyselá atmosférická srážka se po dopadu na povrch nejprve infiltrují půdou, nenasycenou zónou a následně sycenou zónou horninového masivu. Na výslednou kvalitu podzemní vody má vliv původní složení srážkové vody a charakter půdního a horninového prostředí. Při postupném průsaku půdou a horninou mění voda své chemické složení a dochází k pufracím reakcím, při kterých jsou ionty  $H^+$  postupně spotřebovány. Tímto již známým procesem jsou tlumeny účinky kyselých depozic (Robson et al., 1993). Výsledné složení vody je nakonec zcela jiné než složení vody ze srážek. Pufracím systémů v půdě a v hornině je mnoho, nejdůležitějším a nejběžnějším je karbonátový pufrací systém. V oblastech, kde podloží tvoří krystalinické horniny, a které jsou chronicky zatíženy kyselou depozicí, je veškerý dostupný karbonát již spotřebován. Karbonátový pufrací systém je zde nahrazen iontově – výměnnými reakcemi, při kterých dochází k výměně iontů  $H^+$  a bazických kationtů. Výsledné pH vody se pohybuje v rozmezí 4,2 až 5,0 (McFee, 1980).

Intenzita acidifikace podzemních vod je tedy výrazněji kontrolována obsahem bazických kationtů ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ) v podloží, které kyselá srážka neutralizují. V rámci malého povodí je obsah bazických kationtů ovlivňován mineralizací organické hmoty, tvorbou sekundárních minerálů, zvětráváním a především kationtovou výměnou (Kráš et al., 1997). Vliv litologie na území České republiky byl studován především na území Slavkovského lesa, a to porovnáním chemického složení odtoku v povodích Pluhův Bor a Lysina (Kráš et al. 2000). Tato povodí jsou od sebe vzdálena jen asi 7 km, mají podobné přírodní podmínky (vegetační porost, průměrná nadmořská výška a úhrn srážek), liší se od sebe jiným horninovým podložím (serpentinit a leukogranit). Kráš (2010) uvádí porovnání chemického složení odtoku na více povodích na území Slavkovského lesa, jeho výsledky jsou shrnuty v tabulce 3. Nejnižší pH a neutralizační kapacitu odtoku vykazovala povodí s podložím tvořeným leukogranitem a granitem. Naopak povodí, kde je podloží tvořeno převážně serpentinitem, dosahovalo pH neutrální hodnoty (tabulka 3), vysoké neutralizační kapacity a velmi nízkých poměrů Ca/Mg a K/Mg (Kráš, 2010). Saturace bazickými kationty je vlastnost půdy, která je definována jako

podíl iontově-výměnných pozic na jednotku půdní hmoty obsazených bazickými kationty k celkovému počtu iontově-výměnných pozic (tzv. kationtové výměnné kapacity, KVK), přičemž zbývající pozice jsou z velké části obsazeny ionty  $Al^{3+}$  a  $H^+$  (Reuss a Walthall, 1990). Pokud se v důsledku kyselé depozice sníží obsah kationtů v půdním a horninovém substrátu pod kritickou mez 15%, může dojít k nahrazení iontově – výměnné pufrace, při kterém se voda pufruje rozpouštěním hydroxidů a minerálů *Al*. Výsledné pH vody se pohybuje v rozmezí 2,8 až 4,2 a zvýšené koncentrace  $Al^{3+}$  jsou toxické pro živé organismy (Erbanová, 2008). Dostatečná odolnost půd je zajištěna, pokud rychlost zvětrávání horniny a uvolnění bazických kationtů je rychlejší než jejich ztráta v důsledku kyselé atmosférické depozice (Kirchner, 1992).

**Tabulka 3: Průměrné chemické složení odtoku v závislosti na horninovém podloží z vybraných povodí na území Slavkovského lesa, KNK - neutralizační kapacita ( $ueq.l^{-1}$ ) (Kráč, 2010)**

Podloží	KNK	pH	Ca/Mg	K/Mg
leukogranit	-30	4,4	4,5	1,0
žula	-3	4,8	3,4	0,3
svor	50	5,5	2,3	0,4
rula	120	5,8	1,3	0,6
amfibolit	300	6,5	2,3	0,2
neovulkanit	700	6,3	4,1	0,1
serpentinit	850	7,2	0,1	0,01

Při hodnocení kvality vody získané průsakem půdou a horninou se používá veličiny zvané kyselinová neutralizační kapacita (*KNK*), která se měří v laboratoři nebo se vypočítává pomocí různých definic. Pitter (2009) uvádí kyselinovou neutralizační kapacitu jako látkové množství silné jednosytné kyseliny, kterou voda spotřebuje k dosažení určité hodnoty pH (nejčastěji se používá  $pH = 4,5$ ). *KNK* se stanovuje především titrací podle Grana (1952). Z definic uváděných na výpočet *KNK* se nejčastěji používá definice podle Reusse, která definuje *KNK* jako ekvivalentní množství kationtů silných hydroxidů koexistujících s ekvivalentním množstvím silných kyselin (Reuss et al, 1986) (1):

$$KNK = \Sigma \text{ kationtů silných bází} - \Sigma \text{ aniontů silných kyselin} \quad (1)$$

Termín *KNK* je synonymem pro termín alkalita (množství uhličitánů a hydrogenuhličitánů přítomných ve vodě). Pokud *KNK* nabývá záporných hodnot, jedná se o vody kyselá, kde již žádné uhličitánové a hydrogenuhličitánové ionty nejsou. Veličinu tlumivá kapacita vody ( $\beta$ ) Pitter (2009) definuje jako množství jednosytné kyseliny, která je třeba dodat do vzorku, aby došlo ke změně pH. V přirozeném prostředí *KNK* ještě ovlivňuje množství huminových látek.

## 4.2 Vliv lesních porostů

Kyselý déšť dopadající na lesní porost smývá prach a aerosoly zachycené na listech a jehličí stromů. Intenzita acidifikace je výrazně ovlivňována stářím a typem lesa (Hrkal et al., 2011). Jehličnany jsou náchylnější k zachytávání suché depozice pro aerodynamický tvar jehlic stromů (Allen a Chapman, 2001; Likens a Bormann, 1995). Rozdíl mezi jehličnatými a opadavými lesními porosty je také významný kvůli k celoroční expozici  $SO_2$  na asimilační aparát v jehličnatých lesích. Například v roce 2000 v povodí Jezeří v Krušných horách dosáhla depozice síry pod smrky  $49 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$ . Bergkvist a Folkesson (1995) porovnávají depozici  $SO_4^{2-}$  a  $H^+$  pod smrky, buky a břízami. Pod smrky byla zjištěna až třikrát větší depozice  $SO_4^{2-}$  a téměř osmkrát větší depozice  $H^+$ . V tabulce 4 jsou porovnány hodnoty depozice síry ( $SO_4^{2-}$ ) na volné ploše a v podkorunových srážkách smrku v 6ti malých povodích GEOMON. Depozice v podkorunových srážkách je až třikrát vyšší než na volné ploše. V porovnání se zahraničím, v tomto případě Švédskem, představoval v roce 2000 podíl suché depozice síry na jehličnatých porostech v ČR 30% – 70% depozice celkové, naopak v malých povodích v jižním a v centrálním Švédsku byl tento podíl pouhých 10% – 15% (Fottová, 2003). Na základě těchto poznatků se obecně nedoporučuje vysázení jehličnatých monokultur na území náchylnějším na kyselou atmosférickou depozici (Allen a Chapman, 2001). Acidifikace je nebezpečná pro lesní porosty nejen nižšími koncentracemi hořčíku a vápníku v půdách, ale především vysokými obsahy toxických kovů (hliník, beryllium), které jsou nebezpečné pro lesní vegetaci. Oulehle a Hruška (2005) ve své práci, kde porovnávají míru acidifikace pod smrkovým a bukovým porostem, poukazují na zvýšené koncentrace anorganického Al, vzniklého zvětráváním alluminosilikátů, jehož koncentrace byly ve smrkovém lese až třikrát větší než v bukovém lese na lokalitě Načetín v Krušných horách.

**Tabulka 4: Porovnání depozice  $SO_4^{2-}$  pod stromy a na volné ploše v  $\text{kg} \cdot \text{S} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$ , B - depozice na volné ploše, T - depozice v podkorunových srážkách (Fottová, 2003)**

Povodí	JEZ		LYS		UDL		LIZ		ANE		POM	
	B	T	B	T	B	T	B	T	B	T	B	T
1994	14,9	66,7	8,4	31,6	63,7	82,5	6,4	9,0	6,8	18,4	-	-
1995	18,0	62,7	9,8	30,4	28,4	69,9	9,1	12,1	8,6	20,8	8,7	30,9
1996	19,2	85,9	8,3	31,1	39,7	62,0	13,3	18,8	9,1	23,7	11,3	48,7
1997	14,4	60,3	6,4	21,9	25,9	49,6	6,5	11,8	7,2	18,3	12,0	37,4
1998	8,6	35,7	6,7	18,2	25,6	91,1	3,7	8,8	5,5	15,8	11,9	46,4
1999	6,8	27,2	4,2	12,2	37,8	68,8	3,8	9,5	4,4	10,3	7,1	21,7
2000	8,1	49,3	5,5	9,6	21,0	47,2	4,5	11,0	3,9	11,1	6,0	22,9

## 5 Historie způsobu monitoringu

Acidifikace je jev, který je již pozorován od počátku 19. století a masově sledován od začátku 60. let 20. století (Černý, 1987). Dopady acidifikace je potřeba zkoumat v rámci celého ekosystému, *in situ*. V 60. letech Bormann a Likens (1967) navrhli sledování ekosystémů v malých, přesně hydrogeologicky

definovaných povodích, kde lze stanovit i velikosti látkových toků. Prvním takto navrhnutým experimentálním povodím bylo Hubbard Brook, který je přesněji popsán v kapitole 5.2.1. Postupem času se z této metody stal mezinárodně uznávaný integrovaný systém.

### 5.1 Základní princip malých experimentálních povodí

Hlavní výhody studia malých experimentálních povodí viděli Bormann a Likens (1967) především v tom, že se jedná o přírodní ucelenou jednotku, ve které je možno sledovat biogeochemické cykly prvků na ekosystémové úrovni, jejichž sledování by bylo ve větších měřítkách problematické. Pomocí malých povodí lze tak sledovat roční toky chemických prvků, interakci bioty s hydrologickým cyklem, nepřímo intenzitu zvětrávání hornin a v neposlední řadě lze pomocí těchto povodí testovat různé environmentální a krajinné praktiky včetně dopadů kontaminantů a globálních změn ekosystémů.

Základní princip integrovaného systému malých experimentálních povodí je výpočet bilancí, tzn. vstupů a výstupů složek (látek), v přirozených jednotkách biosféry reprezentovaných malým povodím. Vstup do povodí představuje depozici srážkami na volné ploše a podkorunovými srážkami a jako výstup z povodí je uvažován povrchový tok (Fottová et al., 2011). Velikost povodí je dána umístěním průtočného profilu, při kterém se sledují výstupy z povodí.

Pro základní princip sledování malých povodí uvádí Černý (1987) jednoduchou rovnici (2):

$$\text{vstupy} = \text{výstupy} + \text{akumulace} \quad (2)$$

Ke vstupům patří různé formy: atmosférická depozice, přínos látek přímou činností člověka v povodí a zvětrávání, na stranu výstupů patří povrchový i podzemní odtok látek v rozpuštěném stavu, odnos suspenzí uvolněných látek mechanickou erozí, odplynění. Akumulaci představuje imobilizace látek vlivem změny fyzikálně-chemických parametrů (redukce síranů v anaerobním prostředí) nebo jejich vstupem do biologického koloběhu (hromadění N v půdách) (Černý, 1987).

Pro studium hmotových bilancí má zásadní význam dlouhá časová řada pozorování, nutná pro získání spolehlivých závěrů. Hmotové bilance jsou závislé na velikosti srážkových úhrnů, a aby bylo sledované období dostatečně reprezentativní, musí být také dostatečně dlouhé (Černý, 1987). Pro spolehlivost a srovnatelnost dat by měla být v síti malých povodí stejná odběrová i analytická metodika monitoringu (Fottová et al., 2011).

Při monitoringu acidifikace je hodnocení látkových toků zaměřeno na okyselující látky, tedy: vodíkové ionty, dusičnany a sírany. Za jeden hydrologický rok se sleduje celková depozice na volné ploše (bulk) a depozice pod korunami stromů (troughfall). Výstup látek povrchovým odtokem je určen součinem množství vody a koncentrace sledovaných složek v odtékající vodě. Odtok je kontinuálně sledován



v měrném přelivu, kde limnigraf snímá výšku hladiny (Černý, 1987). Vypočtené měsíční látkové toky a výsledné roční látkové toky se uvádějí v jednotkách  $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{rok}^{-1}$  (Fottová a Skořepová, 1998).

## 5.2 Vybraná malá experimentální povodí

### 5.2.1 Hubbard Brook Experimental Forest

Projekt Hubbard Brook Experimental Forest započal již v roce 1956, kdy toto území v New Hampshire (USA) bylo sledováno především po hydrologické stránce. Až v roce 1963 zde začala široce konceptuální studie biogeochemických jevů v lesním ekosystému (Černý, 1987). Díky výzkumům v Hubbard Brook Experimental Forest byly formulovány první hypotézy o kyselém dešti na území USA a později zde byl prokázán jeho nemalý význam. Studium důsledků kyselého deště na tomto území vzniklo v 70. a 80. let nespočet vědeckých prací (např. experimentální acidifikace jednoho ze studovaných potoků – Hall et al. 1980, kvantifikace vstupu  $\text{H}^+$  do sledovaných povodí – Likens et al. 1976). Rozloha celého povodí dosahuje necelých  $31 \text{ km}^2$ , území je rozděleno do 10 malých povodí, je kopcovité a členité se strmými údolími. Skalní podloží území je převážně tvořeno metamorfovanými horninami vyvřelého nebo sedimentárního původu. Podloží je překryto glaciálním tillem. Klimatické podmínky představují kontinentální klima s chladnou zimou a mírným až chladným létem (<http://www.hubbardbrook.org/overview>).

### 5.2.2 Síť GEOMON

Monitorovací systém GEOMON v dnešní podobě vznikl v České republice v roce 1994 (1. 11. 1993, začátek hydrogeologického roku 1994) pod záštitou České geologické služby. Skládá se ze 14ti malých experimentálních povodí. Hlavní cíle dlouhodobého programu GEOMON uvádí Fottová et al. (2011) v těchto bodech:

- zjištění regionálních rozdílů v úrovni látkových toků v České republice
- hodnocení časových trendů za podmínek měnící se regionální úrovně znečištění a tím i hodnocení účinnosti nápravných opatření
- hydrogeologické a hydrochemické modelování

Všechna povodí jsou po České republice rozmístěna tak, že postihují různé krajinné typy. Jejich výběr se řídil požadavky hydrologické definovanosti, relativní geologické homogenity a absence lokálních zdrojů znečištění. Zároveň povodí jsou lesní s převahou smrku ztepilého, z důvodu větší náchylnosti k okyselování prostředí (Fottová et al., 2011).



**Obrázek 5: Orientační rozmístění jednotlivých malých povodí GEOMON, (<http://www.geology.cz>)**

Pět povodí, které jsou součástí sítě GEOMON, se nachází v acidifikaci nejvíce poničených lokalitách u západních a severních hranic České republiky: Jezeří (JEZ, Krušné hory), Uhlířská (UHL, Jizerské hory), Modrý Potok (MOD, Krkonoše) a U dvou louček (UDL, Orlické hory). Významnými povodími jsou Lysina a Pluhův Bor, které jsou situovány velice blízko sebe (7 km) ve Slavkovském lese v blízkosti Sokolovské pánve na západě Čech. Další šest povodí leží na Českomoravské vrchovině: Anenský potok (ANE), Salačova Lhota (SAL), Polomka (POM) a Loukov (LKV). Na Šumavě se nachází jen dvě povodí: Spálenec (SPA, jen do roku 2006) a Na Lizu (LIZ). V blízkosti Prahy je lokalizováno jen jedno povodí, Lesní potok (LES) a v Beskydech u slovenských hranic se nachází Červík (CER) (Fottová a Skořepová, 1998), od roku 2006 je součástí sítě povodí Litavka (LIT) v Brdech. Popisné charakteristiky jednotlivých povodí jsou shrnuty v tabulce 5 (Fottová et al, 2011). Podloží jednotlivých malých povodí jsou především tvořena žulou, ortorulou a pararulou. Výjimkou je povodí Pluhův Bor, jehož podloží je tvořeno serpentinitem, obsahující především Mg – silikáty (Krám et al., 2000) a Červík, který je na flyši. Všechna povodí jsou lesní s převahou smrku ztepilého (*Picea abies*), v některých povodí je zastoupen buk lesní (*Fagus silvatica*) a bříza (*Betula pendula*) (Fottová, 2001).

Tabulka 5: Přehled malých experimentálních povodí GEOMON a jejich charakteristiky

Povodí	Plocha (km <sup>2</sup> )	Nadmořská výška (m n.m.)	Srážky (průměr v mm)	Geologické podloží (převažující typ)	Půda (převažující typ)
Červík CER Beskydy	1,85	640 – 961	1012	flyš-istebňanské pískovce slezská jednotka	hnědá půda silně kyselá
Anenský potok ANE Českomoravská vrchovina	0,27	480 – 540	558	silliman.-biotit.pararula české moldanubikum	hnědá půda kyselá
Jezeří JEZ Krušné hory	2,61	475 – 924	680	dvojslídňá rula krušnohorské krystalinikum	hnědá půda silně kyselá
Lesní potok LES region Prahy- Říčansko	0,70	400 – 495	536	biotit. žula říčan. a jevan. středočeský pluton	hnědá půda kyselá
Litavka LIT Brdy	1,85	695 – 843	640	kambrické konglomeráty, pískovce, kvarcity	hnědá půda podzolovaná
Na Lizu Šumava	0,99	828 – 1024	759	silliman.-biotit.pararula moldanubické krystalinikum	hnědá půda silně kyselá
Loukov LKV Českomoravská vrchovina	0,66	472 – 658	624	dvojslídňá žula melechovský masiv	hnědá půda kys. a silně kyselá
Lysina LYS Slavkovský les	0,27	829 – 949	833	leukokrání žula kynžvartský masiv	podzol
Modrý potok MOD Krkonoše	2,62	1010 – 1554	1524	muskovitický svor krkonoško-jizerské krystalinikum	podzol
Pluhův bor PLB Slavkovský les	0,22	690 – 804	782	hadec mariánskolázeňský masiv	stagnoglej
Polomka POM Železné hory	0,69	512 – 640	589	migmatit- ortorula, pararula železnohorský pluton	hnědá půda silně kyselá a sil.oglej.
Salačova Lhota SAL Českomoravská vrchovina	1,68	557 – 744	540	silliman.-biotit.pararula české moldanubikum	hnědá půda silně kyselá a oglejená
U dvou louček UDL Orlické hory	0,33	880 – 950	1603	dvojslídňá rula orlicko-kladské krystalinikum	rezivá půda podzol
Uhlířská UHL Jizerské hory	1,87	780 – 870	1012	žula krkonoško-jizerský masiv	rezivá půda podzol

### 5.2.3 Vybraná malá experimentální povodí na území Skandinávie

Na území Norska, Finska a Švédska vznikla v důsledku acidifikace povrchové vody také síť malých povodí po vzoru Hubbard Brook Experimental Forest. Moldan et al. (2001) ve své studii uvádí 9 hlavních povodí na území Skandinávie: Birkenes, Storgama, Langtjern, Hietajärvi, Valkeakotinen, Gårdsjön, Lommabäcken, Pipbäcken a Ringsmobäcken (obrázek 6). Monitorovací sítě po celé Skandinávii jsou situovány především na jihu vzhledem k silnějšímu znečištění této oblasti. Systematické monitorování v rámci 9ti povodí začalo v roce 1973 na území Norska, v roce 1981 ve Švédsku a v roce 1988 ve Finsku. Společně těchto 9 povodí reprezentuje různé geologické, morfologické a jiné přírodní podmínky. Metody vzorkování a analýzy vzorků jsou ve všech skandinávských zemích podobné. Všechna tři povodí na území Norska jsou od roku 1980 součástí norského monitorovacího programu – Norwegian Monitoring Programme for Long – Range Transported Air Pollutants (Johannessen, 1995). Za režim monitorování ve Finsku zodpovídají instituce: Finnish Meteorological Institute a Finnish Environment Institute, v Norsku koordinuje režim monitorování instituce NIVA (Norwegian Institute for Water Research). Stručná charakteristika jednotlivých povodí je uvedena v tabulce 6.



Obrázek 6: Mapa vybraných malých experimentálních povodí ve Skandinávii (Moldan et al., 2001)

Tabulka 6: Jednotlivá charakteristika přírodních poměrů skandinávských povodí (Moldan et al. 2001)

povodí	země	nadmořská výška (m)	plocha (ha)	horninové podloží	hlavní typy půd	vegetační porost
<b>Storgama</b>	Norsko	580 – 690	60	granit	podzoly	nesouvislý lesní porost, vřesoviště, tráva
<b>Langtjern</b>	Norsko	510 – 750	480	rula	podzoly, skalní výchozy	smíšený jehličnatý les
<b>Hietajärvi</b>	Finsko	170 – 210	464	granitoidy	-	borovice/smrk
<b>Valkeakotinen</b>	Finsko	150 – 190	30	rula	-	borovice/smrk/bříza
<b>Gårdsjön</b>	Švédsko	120 – 140	4	rula/granodiorit	-	smrk/borovice
<b>Lommabäcken</b>	Švédsko	190 – 230	104	granit	-	borovice/smrk
<b>Pipbäcken</b>	Švédsko	80 – 170	93	rula, amfibolit	-	smíšený les
<b>Ringsmobäcken</b>	Švédsko	180 – 250	112	rula	-	borovice/smrk

## 6 Metodika

### 6.1 Charakteristika a výběr povodí

Pro srovnání malých povodí České republiky byla vybrána dvě malá povodí v horských oblastech (Krušné Hory – Jezeří a Šumava – Na Lizu). Pro porovnání se zahraničím bylo vybráno povodí Birkenes v jižním Norsku.

Dvojice českých povodí Na Lizu a Jezeří reprezentuje podobné geologické podloží (tabulka 7), povodí však byla v minulosti vystavena rozdílné atmosférické zátěži. Povodí Jezeří v Krušných horách se nachází v lokalitě zvané Černý trojúhelník, která byla v 80. letech 20. století považována za nejvíce znečištěnou lokalitu v Evropě. Toto povodí bylo v průběhu let vlivem dlouholeté kyselé zátěže z poloviny odlesněno a poté znovu uměle zalesněno. Povodí Na Lizu se naopak nachází na Šumavě, která je považována za jednu nejčistších lokalit v České republice. Rozdíl mezi atmosférickou zátěží byl zaznamenán i v 90. letech 20. století, a to především v podkorunových srážkách (tabulka 8). Dvojice českých povodí jsou z morfologického hlediska součástí horských oblastí, však povodí Jezeří je příkřejší oblastí (tabulka 7).

Povodí Birkenes patří mezi klasické lokality dlouhodobého studia acidifikace (Kvindesland et al., 1994), produkuje podobná hydrochemická data jako monitorovací síť GEOMON, což umožňuje vzájemnou srovnatelnost výsledků s českými povodími. Malé experimentální povodí Birkenes se nachází na jihu Norska v blízkosti města Kristiansand. Henriksen a Brakke (1988) uvádějí, že tato lokalita se řadila mezi velmi znečištěné oblasti ve Skandinávii, které trpěly kyselou atmosférickou

depozicí přinesenou ze vzdálenějších míst Evropy. Povodí Birkenes se svými přírodními podmínkami výrazně liší od vybraných českých povodí. Birkenes leží nedaleko mořského pobřeží. Charakter lesního pokryvu (tabulka 7) a depozice mořských solí mají tendenci spíše kyselost vod a půd zvyšovat (Kvindesland et al., 1994). Acidobazické procesy jsou zde pravděpodobně výrazněji ovlivňovány organickými látkami obsaženými v půdě (tabulka 7).

**Tabulka 7: Charakteristiky studovaných malých povodí: česká povodí (Oulehle et al., 2008) a norské povodí Birkenes (Kvindesland et al., 1994)**

<b>povodí</b>	<b>Na Lizu (LIZ)</b>	<b>Jezeří (JEZ)</b>	<b>Birkenes (BIR)</b>
<b>lokality</b>	Šumava	Krušné hory	jižní Norsko
<b>poloha</b>	49°04'N 13°59'E	50°32'N 13°28'E	58°23'N 08°15'E
<b>nadmořská výška (m)</b>	828 – 1024	475 – 924	185 – 275
<b>plocha (ha)</b>	98	261	41,6
<b>horninové podloží</b>	silimaticko - biotitická pararula	hrubozrnná dvojslídá ortorula	biotická žula
<b>převažující půdní typ</b>	hnědá kyselá půda	hnědá kyselá půda	hnědá kyselá půda a podzolová půda v nadloží till (23%), rašelínová půda (56%), rašelina (13%)
<b>vegetační pokryv</b>	smrk ztepilý (90%), buk (6%), borovice a jedle (4%)	smrk (18%), buk (15%), bříza (27%), nezalesněno (40%)	smrk ztepilý (79%) nezalesněno (21%)
<b>roční srážkový úhrn (2013)</b>	913 mm	928 mm	771 mm

Rozdíl mezi průměrným pH srážek na volné ploše (nebo pod korunami smrků) a pH povrchového odtoku byl použit jako parametr ukazující stupeň acidifikačních procesů (tabulka 8). Použitím tohoto parametru lze rozdělit povodí do tří odlišných skupin charakteristik - nízký, střední a vysoký stupeň acidifikačních procesů (Hrkal et al., 2002).

Tabulka 8: Vztah mezi hodnotami pH srážek a pH odtoku.

povodí	časové období	průměrné pH srážky na volné ploše	průměrné pH podkorunových srážek	průměr pH povrchového odtoku	rozdíl pH povrchového odtoku - pH srážek na volné ploše	rozdíl pH povrchového odtoku - pH podkorunových srážek	stupeň acidifikačních procesů
Na Lizu	1994 – 1998	4,61	4,58	6,74	2,13	2,17	nízký
	1999 – 2003	5,02	4,91	6,68	1,67	1,78	
	2004 – 2008	4,82	4,79	6,78	1,96	2,00	
	2009 – 2013	5,23	5,28	6,87	1,64	1,59	
Jezeří	1994 – 1998	4,33	3,65	5,57	1,24	1,92	střední až vysoký
	1999 – 2003	4,93	4,44	6,02	1,10	1,59	
	2004 – 2008	4,87	4,49	5,60	0,73	1,11	
	2009 – 2013	5,27	4,89	6,12	0,85	1,23	
Birkenes	1994 – 1998	4,59	-	4,74	0,15	-	vysoký
	1999 – 2003	4,71	4,80	4,86	0,14	0,06	
	2004 – 2008	4,87	5,04	4,84	-0,03	-0,20	
	2009 – 2013	5,00	5,07	4,91	-0,09	-0,16	

## 6.2 Odběry vzorků a jejich chemická analýza

Stručná charakteristika principu monitorovací sítě GEOMON je popsána v kapitole 5.2.2. Pravidelné sledování malých povodí GEOMON probíhá následovně (Fottová a Skořepová, 1998):

1. měsíční odběr vzorků kumulativních srážek (bulk)
2. měsíční odběr vzorků podkorunových srážek (throughfall) – směs vzorků z 9ti (od roku 2013 z pěti) odběráků
3. měsíční odběry vzorků odtoku v závěrovém profilu (s limnigrafem)
4. měření měsíčních úhrnů srážek (bulk)
5. měření měsíčních úhrnů podkorunových srážek (throughfall)
6. měsíční záznam výšky hladiny u závěrového profilu, zjištění průměrných denních průtoků z měrné křivky průtoků (konzumpční křivky).

Vzorky vod z povodí jsou analyzovány v laboratořích České geologické služby. Pro stanovení koncentrací hlavních kationtů se používá plamenová atomová absorpční spektrometrie. Hlavní anionty ( $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ ) jsou stanoveny pomocí metody iontové kapalinové chromatografie. KNK povrchového odtoku je stanovována titrací podle Grana (1952) přidáním 0,1 M  $HCl$ .

Odběry vzorků vod v povodí Birkenes probíhají oproti monitoringu na vybraných povodí v Čechách častěji. Podkorunové srážky se odebírají jednou týdně, srážky na volné ploše se odebírají denně. Povrchový odtok z povodí Birkenes je vzorkován jednou týdně. Plastové nádoby na odběr srážek jsou umístěny 2 m nad terénem, záchytná plocha nádob je 314 cm<sup>2</sup> (Horntvedt et al., 1992). Na závěrovém profilu je zřízen Thomsonův přepad s limnigrafem, který zaznamenává výšku hladiny. Chemické analýzy vzorků vod zajišťují tři instituce: NILU (Norwegian Institute for Air Research), Norský institut lesního hospodářství a využití krajiny (Norwegian Forest and Landscape Institute), které zajišťují analýzu srážek na volné ploše a pod korunami stromů, a institut NIVA (Norwegian Institute for Water Research), který analyzuje vzorky povrchového odtoku. Hlavní anionty ( $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ ) v atmosférických srážkách se analyzují pomocí iontové chromatografie a pH srážek je měřeno potenciometricky. Hlavní kationty odtoku se analyzují plamenovou atomovou absorpční spektrometrií. Pro stanovení  $NO_3^-$  NIVA používá atomové absorpční fotometrie.

V případě povodí Birkenes laboratorně stanovená *KNK* povrchové vody nebyla pro účely této diplomové práce k dispozici. Hodnota *KNK* povrchového odtoku byla nahrazena vypočítanou hodnotou dle definice Reuss et al. (1986) (3).

$$KNK = 2[Ca^{2+}] + 2[Mg^{2+}] + [K^+] + [Na^+] - 2[SO_4^{2-}] - [NO_3^-] - [Cl^-] \quad (3)$$

Podrobné datové řady z vybraných českých malých povodí Na Lizu a Jezeří byly poskytnuty Českou geologickou službou, respektive Mgr. Filipem Oulehlem, PhD., koordinátorem monitoringu GEOMON. Datové řady o srážkách na volné ploše na norském povodí Birkenes jsou k dispozici na webových stránkách NILU ([www.ebas.nilu.no](http://www.ebas.nilu.no)). Datové řady týkající se podkorunových srážek byly poskytnuty Dr. Nicholasem Clarkem z Norského institutu lesního hospodářství a využití krajiny. Denní průtoky a koncentrace povrchového odtoku při závěrovém profilu povodí Birkenes byly poskytnuty Heleen de Wit, PhD. z NIVA. Poskytnuté podrobné datové řady na vybraných povodí použité pro tuto diplomovou práci jsou z následujícího období: 1994 – 2013 Na Lizu a Jezeří, 1994 – 2012 Birkenes.

### 6.3 Vyčlenění období základního odtoku

Pro určení základního odtoku z povodí byly provedeny dvě známé metody: Castanyho a Killeho metoda. Rozsah datových řad umožnil určení základního odtoku v každém povodí známou a dobře aplikovatelnou Killeho metodu, která byla provedena v programu HydroOffice 2012 v aplikaci Kille 3.1. Program HydroOffice 2012 a manuál k jednotlivým aplikacím je dostupný na webových stránkách: [www.hydrooffice.org](http://www.hydrooffice.org). Metodika výpočtu je založena na Killeho metodě (Kille, 1970). Killeho metoda se řadí mezi graficko – statistické metody využívající minimálních průměrných denních průtoků z každého měsíce. Kille se snažil eliminovat podíl povrchového a podpovrchového odtoku na vyčleněném podzemním odtoku. Jeho představa vycházela z následujícího: Prvním krokem



metody je vynesení vzestupně uspořádaných hodnot minimálních průměrných denních průtoků za každý měsíc do semilogaritmického grafu. Vynesenými hodnotami se proloží přímka, přibližně v oblasti  $5 < n < 50$ . Pokud se logaritmy y-ových souřadnic vyrovnávací přímky přepočítají na jejich původní hodnoty, vznikne v lineárním zobrazení exponenciála, která leží mezi původně naměřenými hodnotami a vyrovnávací přímkou. Ze sumy minimálních měsíčních průtoků v dolní části množiny bodů a redukovaných hodnot minimálních měsíčních průtoků v oblasti exponenciály je možné vypočítat dle Killeho nejpravděpodobnější hodnotu průměrného dlouhodobého podzemního odtoku (Fendeková a Fendek, 1999).

Po zveřejnění této metody došlo k několika jejím modifikacím. V České republice Krásný et al. (1982) použil modifikovanou Killeho metodu na určení základního odtoku na území tehdejšího Československa. Rozdíl mezi původní Killeho metodou a metodou použitou Krásným et al. (1982) je ve využití exponenciální křivky v celé množině hodnot minimálních průměrných denních průtoků, kdy Kille naopak aplikuje exponenciálu jen v části množiny, kde dochází k výraznému odklonu průběhu měřených hodnot od vyrovnávací přímky proložené v dolní části množiny bodů. Podobné metody jako uvádí Krásný et al. (1982) využívá program HydroOffice 2012.

**Killeho křivka vymezuje plochu, představující dlouhodobou průměrnou hranici základního odtoku. Pokud je okamžitý průtok ve vodoteči menší než tato hranice, je vodoteč dotována především vodou z podzemních zón, neboli jedná se o směs složek celkového odtoku s výraznou převahou dotace vody z podzemních zón.** Rozdělením chemických databází povrchového odtoku do dvou skupin podle této hranice byly získány chemické databáze pro základní odtok a pro odtok v době hydrologických událostí (Erbanová, 2008). Období hydrologických událostí je charakterizováno vysokým stavem na vodoteči a vysokým srážkovým úhrnem. Povodí byla tedy využita pro porovnání kvality povrchového odtoku v období základního odtoku a v období hydrologických událostí. Období základního odtoku se nejen vyznačuje nejnižším průtokem na vodoteči a zásobováním odtoku vodou z nejhlubších rezervoárů, ale také nejvyšší kyselinovou neutralizační kapacitou v odtoku (Neal et al., 1997b). Právě proto byl v rámci diplomové práce testován předpoklad o nejvyšší kyselinové neutralizační kapacitě vody v období základního odtoku.

Castanyho metoda, použitá na druhý odhad hodnoty základní odtoku, se řadí mezi statistické metody vycházející z minimálních denních průtoků ve vodoteči. Výpočet Castanyho metodou probíhá ve dvou krocích. První krok je výpočet průměrné hodnoty z 30ti po sobě jdoucích minimálních průtoků za každý hydrologický rok. Poté je dlouhodobý základní odtok spočítán jako medián těchto aritmetických průměrů. Castanyho metoda je vhodná jen pro časové řady delší než 10 let. Ze studií, které porovnávaly jednotlivé metody určení základního odtoku, vyplývá, že Castanyho metoda udává

nejnižší hodnoty základního odtoku ze všech (Machlica a Fendeková, 2006; Fendeková a Fendek, 1999). Castanyho metoda byla provedena v programu Microsoft Office Excel.

#### 6.4 Statistické zpracování dat

Dlouhodobé trendy měsíční depozice okyselujících látek ( $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NH_4^+$ ) a koncentrací kationtů ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ) a aniontů ( $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ ) v odtoku v období hydrologických událostí a základního odtoku v časových řadách byly analyzovány s využitím **neparametrického Mann – Kendellova testu**. Výpočty Mann – Kendellova testu byly prováděné v programu XLSTAT 2014, který je makro-doplňkem programu Microsoft Office Excel. Pro svou jednoduchost a tím, že se dokáže vyrovnávat s chybějícími hodnotami ve vzorku, je tento test široce používán v oblasti životního prostředí, hydrologie, hydrogeologie a klimatologie (Libiseller, 2004). Neparametrické testy jsou obecně vhodné pro hodnocení ordinálních dat, dat naměřených v poměrovém nebo intervalovém měřítku, která nemají normální rozdělení (Hendl, 2012).

Mann – Kendellův test analyzuje dvě hypotézy: nejprve hypotézu nulovou  $H_0$ , která předpokládá, že data nemají žádný trend a poté alternativní hypotézu  $H_1$ , která předpokládá, že trend existuje (Önöz a Bayazit, 2003). V rámci Mann – Kendellova testu jsou data vyhodnocena v uspořádané časové řadě a každá hodnota z dat je srovnávána s následujícími po sobě jdoucími daty. Na základě tohoto srovnávání program XLSTAT 2014 vypočítá Mann – Kendellovu statistickou charakteristiku  $S$ . Jestliže hodnota z pozdějšího časového úseku je vyšší než hodnota z dřívějšího časového úseku, statistická charakteristika  $S$  vzroste o 1. Je-li tomu naopak, statistická charakteristika  $S$  se sníží o 1. Po všech těchto krocích Mann –Kendellův test získává výslednou a konečnou hodnotu  $S$ . Pozitivní (negativní) Mann – Kendellova charakteristika  $S$  označuje rostoucí (klesající) trend. (Drapela a Drapelová, 2011) Výpočetní postup je shrnut v následující rovnici (4ab):

$$S = \sum_{k=1}^{n-1} \sum_{j=k+1}^n \text{sign}(x_j - x_k) \quad (4a)$$

$$\text{sign}(x_j - x_k) = \begin{cases} 1 & \text{je-li } x_j - x_k > 0 \\ 0 & \text{je-li } x_j - x_k = 0 \\ -1 & \text{je-li } x_j - x_k < 0 \end{cases} \quad (4b)$$

kde  $x_j$  a  $x_k$  jsou po sobě jdoucí hodnoty časové řady, pro které platí  $j > k$  (Drapela a Drapelová, 2011).

Mezi další statistické charakteristiky získané Mann – Kendellovým testem patří: Kendellovo  $\tau$  ( $\tau$ ),  $\alpha$  (hladina významnosti) a  $p$  – value (dosažení hladiny významnosti). Kendellovo  $\tau$  označuje míru korelace mezi dvěma proměnnými. Kendellovo  $\tau$  podobně jako Spearmannův korelační koeficient nabývá hodnot -1 až +1. Pozitivní hodnota  $\tau$  naznačuje, že řady obou proměnných se zvyšují spolu, zatímco negativní hodnota ukazuje na zvyšování jedné proměnné, zatímco se druhá snižuje. Hladina

významnosti ( $\alpha$ ) je pravděpodobnost, že data mají trend. Úroveň spolehlivosti je  $1 - \alpha$ , tedy hladina významnosti  $\alpha = 0,05$  odpovídá 95% úrovni spolehlivosti. Hladina významnosti je považována za konzervativní přístup, který je citlivý na případné změny v kvalitě vody v průběhu času. Hodnota  $p$  – value (dosažení významnosti) se používá k ověření nulové hypotézy  $H_0$ . Je-li hodnota  $p$  – value menší než zvolené  $\alpha$  lze nulovou hypotézu  $H_0$  zcela odmítnout. Čím menší je  $p$  – value, tím je pravděpodobnější trend v datech. Nulová hypotéza byla testována na 95% úrovni spolehlivosti pro obě časové řady (**měsíční hodnoty depozice jednotlivých látek a koncentrace v odtoku**) (Yue et al., 2002).

Měsíční depoziční hodnoty  $NO_3^-$  a  $SO_4^{2-}$  byly vypočteny dle rovnice (5):

$$D = 10^{-2} \cdot c_i \cdot u_j \quad (5)$$

kde  $c_i$  koncentrace látky v kumulativním měsíčním vzorku ( $mg.l^{-1}$ ) a  $u_j$  je měsíční úhrn srážek (mm). Měsíční hodnoty depozice jsou uváděné v jednotkách ( $kg.ha^{-1}$ ). Grafické zpracování s přidáním lineárního trendu bylo provedeno v programu Microsoft Office Excel.

Pro porovnání časového vývoje koncentrací okyselujících látek ve srážkách, byla časová databáze rozdělena na dvě období 1994 – 2003 a 2004 – 2013 za předpokladu, že v prvním uvedeném období docházelo ke strmému poklesu atmosférických depozic okyselujících látek. Pro zhodnocení časového vývoje měsíčních depozic okyselujících látek v podkorunových srážkách byly vybrány srážky pod korunami smrků vzhledem k převažujícímu typu zalesnění na všech studovaných povodí.

Pro srovnání vývoje znečištění na vybraných povodí byla vybrána **vážená průměrná koncentrace  $H^+$  ve srážkách pod korunami smrků**, vzhledem k převažujícímu typu zalesnění na všech studovaných povodí. Při zpracování práce byly využity základní statické charakteristiky: **aritmetický průměr (a) a korelační koeficient (r)**, které byly vypočteny v programu Microsoft Office Excel.

## 6.5 Výpočet látkové bilance S a DIN

Látková bilance jednotlivých prvků byla provedena jako rozdíl vstupů a výstupů z povodí. Látková bilance ukazuje celkovou akumulaci daného prvku v prostředí (v případě kladné bilance) nebo ztráty daného prvku (v případě záporné bilance). Vstupy do povodí jsou definovány jako atmosférická depozice jednotlivé sledované látky na volné ploše a v podkorunových srážkách. Hodnoty atmosférické depozice byly vypočítány dle rovnice (6), která se používá v rámci monitorovací sítě GEOMON v České republice (Fottová a Skořepová, 1998), kde  $D_i$  je depozice dané látky na jednotku plochy povodí ( $kg.ha^{-1}.rok^{-1}$ ),  $c_i$  je koncentrace látky v kumulativním měsíčním vzorku ( $mg.l^{-1}$ ) a  $u_j$  měsíční úhrn srážek (mm).

$$Di = 10^{-2} \cdot \sum_j c_i \cdot u_j \quad (6)$$

Povrchový odtok z povodí je považován za výstup. K vyhodnocení odtoku jednotlivého prvku pro dané období je proveden dle rovnice (7) (Fottová a Skořepová, 1998).

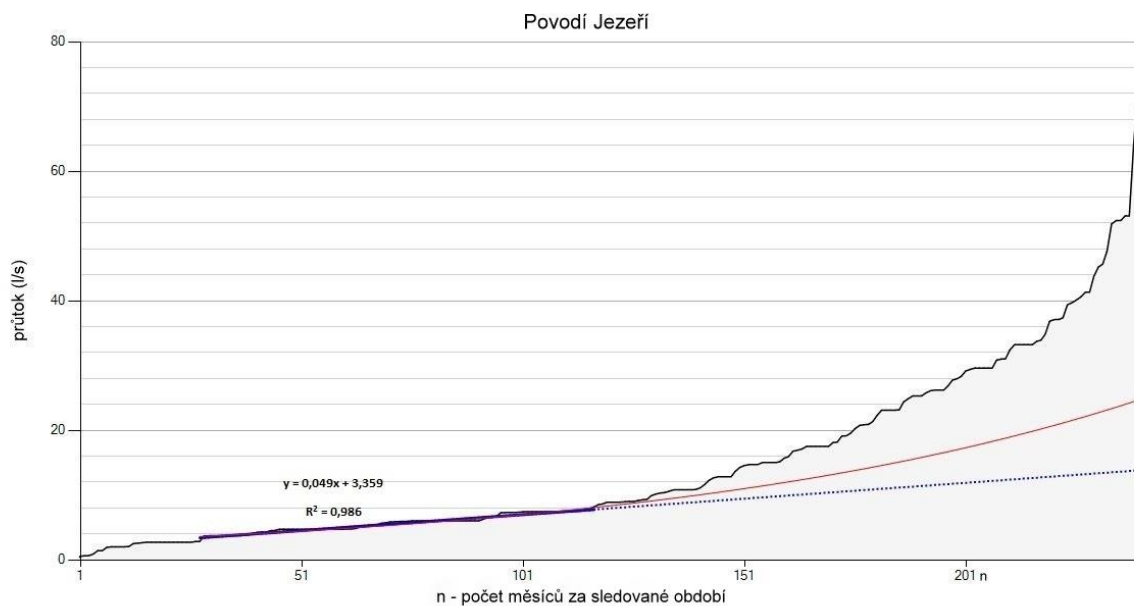
$$O_i = (V/P) \cdot 10^{-3} \cdot \frac{\sum c_i \cdot q_j}{\sum q_j} \quad (7)$$

kde  $O_i$  je měrný odtok jednotlivého prvku z jednotky povodí ( $\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$ ),  $V$  je roční odtok vody z povodí ( $\text{m}^3$ ),  $P$  je plocha povodí ( $\text{ha}$ ),  $c_i$  je koncentrace dané prvku ve vzorku ( $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ),  $q_j$  je okamžitý průtok ve vodoteči ( $\text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ ). V případě vstupů síry do celého povodí byla použita jednoduchá rovnice (6) a koncentrace  $\text{SO}_4^{2-}$ . Vstupy jsou dále rozpočítány na základě procentuálního zastoupení zalesněné plochy a volné plochy v celém zkoumaném povodí (tabulka 7), jednotlivá procentuální zastoupení lesních porostů odpovídají situaci po roce 2000, tedy zhruba v polovině zkoumaného období. V případě povodí Na Lizu je lesní porost tvořen smrkem ztepilým (90%), zbytek tvoří buk, borovice a jedle. Poskytnutá data obsahují měřené srážky pod smrkem od roku 1994 a pod bukem (jen 6%) od roku 2004. Smrk ztepilý na povodí Na Lizu tvoří převažující zalesnění, právě proto byly vstupy sledovaných látek spočteny jako atmosférická depozice pod korunami smrků ztepilých. Vstup dusíku do povodí byl spočítán jako součet rozpuštěného anorganického dusíku  $\text{NH}_4^+$  a  $\text{NO}_3^-$  (DIN) (Kopáček et al., 2011). Měrné odtoky dle rovnice (7) z povodí pro síru byly spočteny z koncentrací síranů v odtoku. Měrný odtok z povodí pro dusík byl spočítán podobně jako vstupy, tedy jako součet rozpuštěného anorganického dusíku (DIN). Výsledky každého jednotlivého prvku jsou prezentovány v  $\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$ .

## 7 Výsledky

### 7.1 Vyčlenění období základního odtoku

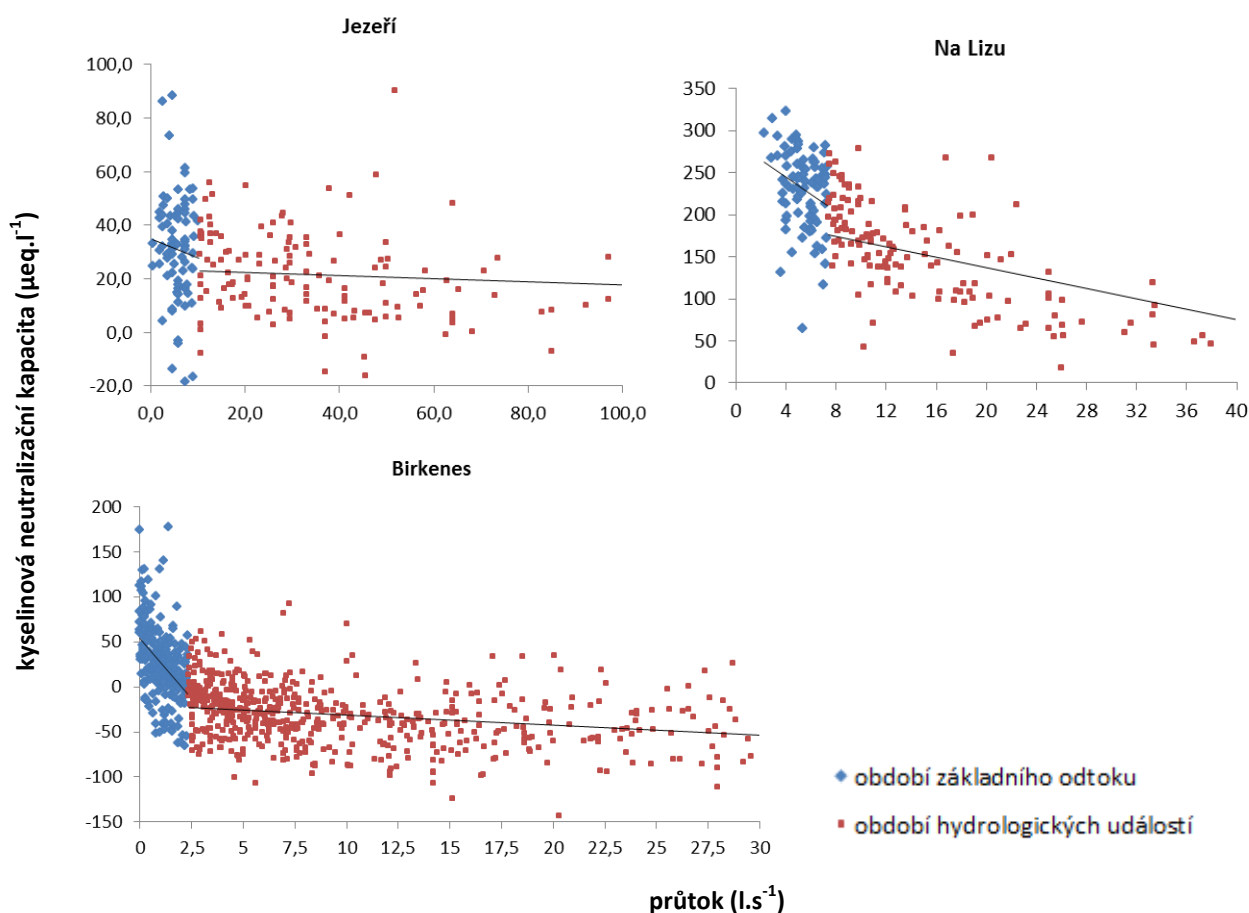
Průměrná hodnota základního (podzemního) odtoku určena Killeho metodou (obrázek 7, příloha 1 a 2) za období 1994 – 2013 na povodí Jezeří je  $9,96 \text{ l.s}^{-1}$ , specifický podzemní odtok z povodí tedy odpovídá hodnotě  $3,82 \text{ l.s}^{-1}.\text{km}^{-2}$ . Průměrná hodnota základního odtoku na povodí Na Lizu za stejné období je  $7,27 \text{ l.s}^{-1}$ , specifický základní odtok z povodí je  $7,42 \text{ l.s}^{-1}.\text{km}^{-2}$ . Povodí Birkenes v jižní Norsku má jiné geologické a morfologické podmínky, než mají česká povodí. Liší se tedy i jinými odtokovými poměry. Průměrná hodnota základního (podzemního) odtoku určena Killeho metodou pro povodí Birkenes je  $2,26 \text{ l.s}^{-1}$ . Díky malé ploše povodí Birkenes má vyšší specifický podzemní odtok než na povodí Jezeří, který odpovídá hodnotě  $5,43 \text{ l.s}^{-1}.\text{km}^{-2}$ .



**Obrázek 7: Ukázka stanovení základního odtoku Killeho metodou na povodí Jezeří**

Z obrázku 8 je na první pohled patrné, že kyselinová neutralizační kapacita postupně klesá se stoupající velikostí průtoku. Killeho metoda dokáže poměrně spolehlivě určit hranici tak, že voda při průtoku v období základního odtoku splňuje předpoklad o nejvyšší kyselinové neutralizační kapacitě na vodoteči (obrázek 8). Nejvíce je tento jev vidět na povodí Na Lizu a Birkenes. V případě povodí Na Lizu je zaznamenána největší korelace mezi průtokem a *KNK* ( $r = -0,665$ ), v období základního odtoku je korelace nižší ( $r = -0,269$ ). Na povodí Jezeří je korelace mezi průtokem a *KNK* nižší ( $r = -0,245$ ), a tak Killeho hranice není tak zřejmá, však korelace v období základního odtoku ( $r = -0,079$ ) je také nejnižší ze všech. U českých povodí korelační koeficienty ukázaly statisticky významnější pokles *KNK* s průtokem v období hydrologických událostí než v období základního odtoku, což ukazuje na ustálenější hodnoty *KNK* v období základního odtoku (odtok na vodoteči převážně zásobován

z podzemních kolektorů). Korelace mezi průtokem a *KNK* v případě povodí Birkenes je nižší v období hydrologických událostí ( $r = -0,289$ ). V období základního odtoku hodnoty *KNK* prudce stoupají se snižujícím průtokem ( $r = -0,458$ ). Na všech studovaných povodí byl splněn předpoklad, že odtok v období základního odtoku nabývá nejvyšších hodnot *KNK*. Největší rozdíl mezi aritmetickými průměry *KNK* mezi jednotlivými obdobími je nejvíce patrný na povodí Birkenes, kde jsou však hodnoty *KNK* nejnižší. Na povodí Birkenes průměrná hodnota *KNK* pro období základního odtoku je  $25,1 \mu\text{eq.l}^{-1}$  a pro období hydrologických událostí je  $-33,6 \mu\text{eq.l}^{-1}$ . V případě povodí Na Lizu se jedná o odtok s nejvyšší *KNK* jak v období základního odtoku ( $a = 198,1 \mu\text{eq.l}^{-1}$ ), tak v období hydrologických událostí ( $a = 136,28 \mu\text{eq.l}^{-1}$ ). Povodí Jezeří ukazuje nejnižší rozdíl mezi aritmetickými průměry pro základní odtok ( $a = 31,1 \mu\text{eq.l}^{-1}$ ) a pro období hydrologických událostí ( $a = 20,9 \mu\text{eq.l}^{-1}$ ), což už ukazovaly nejnižší hodnoty korelačního koeficientu.



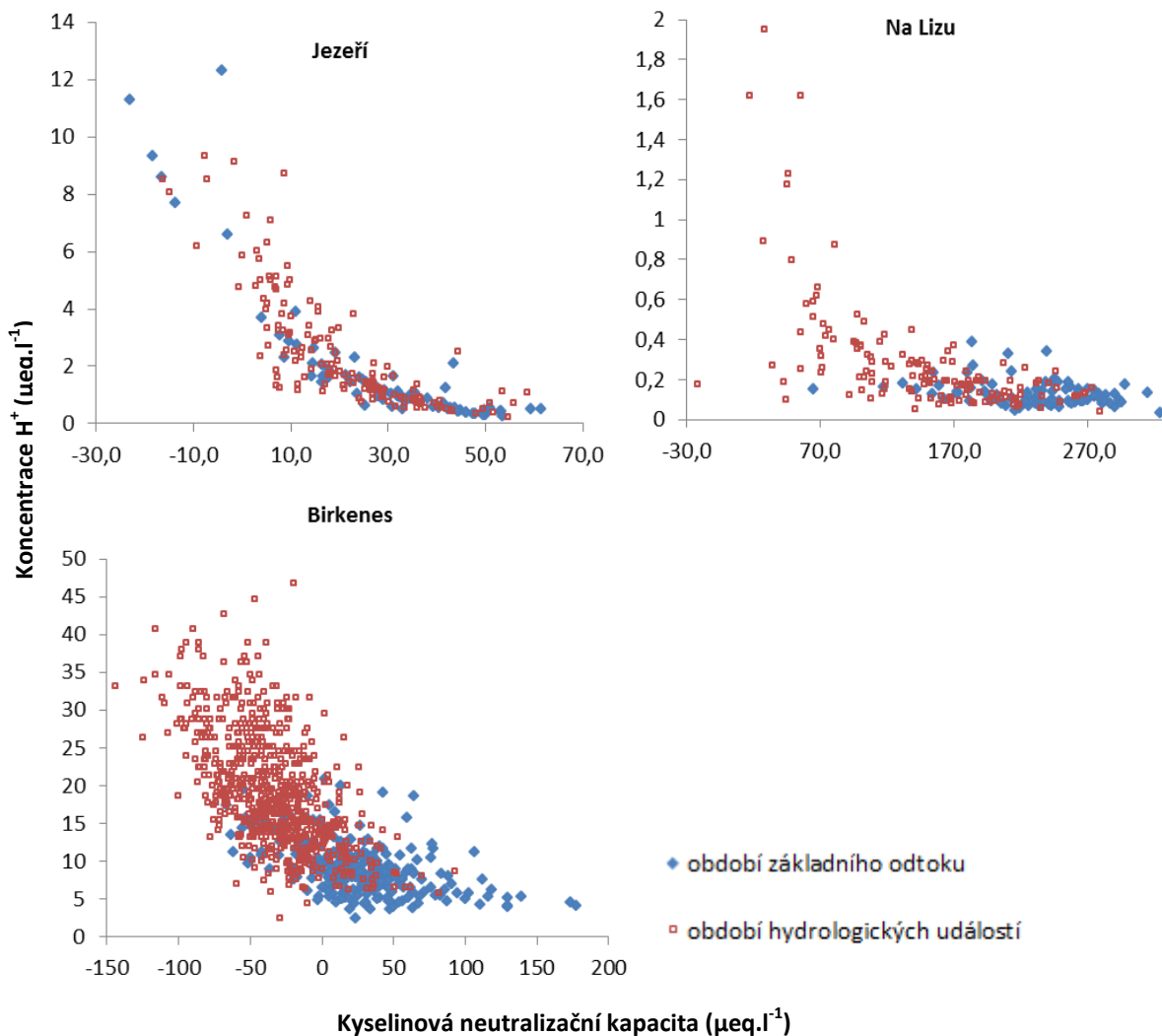
**Obrázek 8: Porovnání kyselinové neutralizační kapacity (*KNK*) odtoku pod a nad Killeho hranicí**

Pro získání porovnatelných hodnot základního odtoku byla zvolena Castanyho metoda. Hodnota takto stanoveného základního odtoku na povodí Jezeří je  $4,74 \text{ l.s}^{-1}$  ( $1,87 \text{ l.s}^{-1} \cdot \text{km}^{-2}$ ), na povodí Na Lizu odpovídá hodnotě  $4,93 \text{ l.s}^{-1}$  ( $5,03 \text{ l.s}^{-1} \cdot \text{km}^{-2}$ ) a na povodí Birkenes  $0,93 \text{ l.s}^{-1}$  ( $2,24 \text{ l.s}^{-1} \cdot \text{km}^{-2}$ ). Tyto hodnoty jsou dle předpokladu postatně nižší než hodnoty, které udává Killeho metoda.

### 7.1.1 Popis závislosti $KNK$ /koncentrace $H^+$ na jednotlivých studovaných povodích

Období základního odtoku a hydrologických událostí jsou odlišeny ve vynesené vzájemné závislosti hodnot  $KNK$  a koncentrací  $H^+$  (obrázek 9). Závislosti  $KNK$  na  $H^+$  v rámci studovaných povodí jsou si podobné. V období základního odtoku mají koncentrace  $H^+$  nejmenší rozptyl (povodí Birkenes a Na Lizu). V případě povodí Na Lizu v období hydrologických událostí  $H^+$  s rostoucím  $KNK$  klesá ( $r=-0,599$ ), na oproti tomu v období základního odtoku pokles je mírnější ( $r=-0,298$ ). Podobně jako na povodí Na Lizu na povodí Birkenes je rozdíl v závislosti mezi  $H^+$  a  $KNK$  mezi jednotlivými obdobími (pro základní odtok  $r=-0,403$ , pro období hydrologické události  $r=-0,608$ ). Na povodí Jezeří je závislost  $H^+$  na  $KNK$  spíše lineární a období stabilních koncentrací  $H^+$  chybí, korelačními koeficienty pro jednotlivá období se téměř neliší ( $r=-0,778$  a  $r=-0,714$ ).

Studovaná tři povodí se vzájemně nejen odlišují oborem hodnot  $KNK$ , ale i oborem hodnot koncentrací  $H^+$  v období základního odtoku (obrázek 9). V případě povodí Jezeří hodnoty obou proměnných mají největší rozptyl v období základního odtoku, než u ostatních ( $KNK$ :  $-10 - 65 \mu\text{eq.l}^{-1}$ ,  $H^+$ :  $0,2 - 10,7 \mu\text{eq.l}^{-1}$ ). Povodí Na Lizu i Birkenes má ustálenější hodnoty v období základního odtoku. Největší počet hodnot v případě povodí Na Lizu se pohybuje v rozmezí –  $KNK$ :  $220 - 270 \mu\text{eq.l}^{-1}$ ,  $H^+$ :  $0,08 - 0,33 \mu\text{eq.l}^{-1}$ . Stejný interval v případě povodí Birkenes se pohybuje v rozmezí –  $KNK$ :  $0 - 50 \mu\text{eq.l}^{-1}$ ,  $H^+$ :  $3,5 - 10 \mu\text{eq.l}^{-1}$ . Jak už bylo výše popsáno pomocí korelačních koeficientů, na povodí Na Lizu a Birkenes dochází v oblasti, kde se překrývají množiny bodů koncentrací  $H^+/KNK$  pro období základního odtoku a hydrologických událostí, k prudkému vzestupu koncentrací  $H^+$  při snižování  $KNK$ . Tento interval zlomu nastává na každém ze studovaných povodí při jiných hodnotách  $KNK$ . Povodí Na Lizu má ze všech povodí nejvyšší intervalu zlomu ( $KNK$ :  $150 - 170 \mu\text{eq.l}^{-1}$ ). Povodí Birkenes má interval zlomu již v záporných hodnotách ( $KNK$ :  $-20 - 10 \mu\text{eq.l}^{-1}$ ). Na povodí Jezeří koncentrace  $H^+$  rostou lineárně, interval zlomu nelze s přesností určit.



**Obrázek 9: Závislosti kyselinové neutralizační kapacity a koncentrací  $H^+$  v odtoku porovnání při hydrologických událostí a v období základního odtoku**

## 7.2 Časový vývoj měsíčních depozic okyselujících látek na vybraných povodích

### 7.2.1 Povodí Jezeří

Analýza časových řad měsíčních depozic  $S - SO_4^{2-}$  na povodí Jezeří ukázala pokles hodnot ve srážkách na volné ploše a v podkorunových srážkách (tabulka 9). Tempo poklesu ve srážkách na volné ploše bylo ve srovnání se srážkami pod korunami smrků strmější ( $\tau = -0,318$ ,  $p < 0,0001$ ). V následujícím období (2004 – 2013) test neprokázal žádný časový trend hodnot měsíčních depozic  $S - SO_4^{2-}$  na volné ploše. V období 2004 – 2013 pokles hodnot  $S - SO_4^{2-}$  pokračoval jen v podkorunových srážkách srovnatelným tempem jako v předešlém období. V příloze 3 a 4 je zaznamenán časový vývoj hodnot za dvě studovaná období (1994 – 2003, 2004 – 2013), kde průměrná hodnota měsíční depozice  $S - SO_4^{2-}$  za první zvolené období ve srážkách na volné ploše a pod korunami smrků byla  $1,04 \text{ S kg} \cdot \text{ha}^{-1}$  a  $4,76 \text{ S kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ . V následujícím období stejné depozice odpovídaly  $0,45 \text{ S kg} \cdot \text{ha}^{-1}$  a  $2,63$



$S \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ . Na povodí Jezeří jsou hodnoty měsíční depozice v druhém zvoleném období téměř o 50% menší než v prvním období.

V první dekádě monitorovacího období byly nalezeny protichůdné trendy měsíčních depozic  $N - NO_3^-$  na volné ploše a pod korunami smrků. Zatímco měsíční depozice  $N - NO_3^-$  ve srážkách na volné ploše klesaly ( $p = 0,041$ ), pod korunami smrků byl zaznamenán rostoucí trend ( $\tau = 0,15$ ,  $p = 0,015$ ). V následující období (2004 – 2013) se zaznamenané trendy v předešlé dekádě neopakovaly. Ve srážkách na volné ploše již nebyl zaznamenán průkazný trend ( $p = 0,075$ ) a v podkorunových srážkách hodnoty zaznamenaly klesající trend (tabulka 9). Průměrné hodnoty měsíčních depozice  $N - NO_3^-$  na volné ploše v po sobě jdoucích obdobích byly  $0,49 N \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$  a  $0,31 N \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ , stejné hodnoty pro srážky pod korunami smrků odpovídaly hodnotám  $1,16 N \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$  a  $0,91 N \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ .

Časový vývoj měsíčních depozic  $N - NH_4^+$  na volné ploše a pod korunami smrků je graficky znázorněn v přílohách 9 a 10 pro celé monitorovací období. V případě měsíčních depozic na volné ploše nebyl zaznamenán výrazný průkazný trend v obou sledovaných dekádách ( $p = 0,561$ ,  $p = 0,753$ ). Průměrné hodnoty depozic na volné ploše za obě po sobě jdoucí dekády jsou  $0,7 N \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$  a  $0,52 N \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$  za měsíc. V případě srážek pod korunami smrků v první dekádě monitorovacího období byl zaznamenán mírný vzrůst hodnot ( $p = 0,002$ ). Tempo vzrůstu je statisticky srovnatelné s mírným vzrůstem měsíčních depozic  $N - NO_3^-$  pod korunami smrků (tabulka 9). V následujícím období vzrůst hodnot nepokračoval, došlo k mírnému klesajícímu trendu ( $p = 0,018$ ). Průměrné hodnoty měsíčních depozic pro srážky pod korunami smrků odpovídaly hodnotám  $1,39 N \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$  a  $1,14 N \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ .

**Tabulka 9: Výsledky Mann - Kendallova testu provedeného na časovém vývoji měsíčních depozic  $N - NO_3^-$  a  $S - SO_4^{2-}$  a  $N - NH_4^+$  pro zvolené období (1994 – 2003 a 2004 – 2013) na povodí Jezeří. BULK – atmosférická depozice sledované látky na volné ploše, THR. – atmosférická depozice sledované látky pod korunami smrků**

statistické charakteristiky		Kendallova $\tau$	S	P - value	alpha	trend	
BULK	1994 – 2003	$S - SO_4^{2-}$	-0,318	-2267	<0,0001	0,05	↘
		$N - NO_3^-$	-0,127	-903	0,041	0,05	↘
		$N - NH_4^+$	-0,036	-257	0,561	0,05	nemá
	2004 – 2013	$S - SO_4^{2-}$	-0,115	-809	0,063	0,05	nemá
		$N - NO_3^-$	-0,11	-775	0,075	0,05	nemá
		$N - NH_4^+$	0,02	137	0,753	0,05	nemá
THR.	1994 – 2003	$S - SO_4^{2-}$	-0,173	-1235	0,005	0,05	↘
		$N - NO_3^-$	0,15	1073	0,015	0,05	↗
		$N - NH_4^+$	0,189	1351	0,002	0,05	↗
	2004 – 2014	$S - SO_4^{2-}$	-0,149	-1043	0,017	0,05	↘
		$N - NO_3^-$	-0,268	-1879	<0,0001	0,05	↘
		$N - NH_4^+$	-0,146	-1040	0,018	0,05	↘

### 7.2.2 Povodí Na Lizu

Test časových řad měsíčních depozic  $S - SO_4^{2-}$  pro období 1994 – 2003 ukázal průkazný trend hodnot jen ve srážkách na volné ploše ( $p = 0,00047$ ). V podkorunových srážkách nebyla zamítnuta nulová hypotéza  $H_0$  pro vysoké  $p$  - value ( $p = 0,082$ ), ale ze zbývajících statistických charakteristik testu lze usoudit, že hodnoty mají klesající tendenci. Předpoklad o klesající tendenci hodnot měsíčních depozic  $S - SO_4^{2-}$  v podkorunových srážkách byl potvrzen v následujícím období 2004 – 2013, kdy byla s určitostí zamítnuta nulová hypotéza  $H_0$  a hodnoty  $S - SO_4^{2-}$  klesaly. Průměrné hodnoty měsíčních depozic  $SO_4^{2-}$  pro první a druhou dekádu dat na volné ploše byly  $0,49 S \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$  a  $0,28 S \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ . Průměrné hodnoty měsíčních depozic  $S - SO_4^{2-}$  pro první a druhou dekádu dat pod korunami smrků byla  $0,93 S \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$  a  $0,40 S \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ . Jedná se tedy o hodnoty o podstatně nižší než hodnoty, které byly zjištěny na povodí Jezeří, ale průměrné hodnoty pro období 2004 – 2013 jsou také téměř o 50 % nižší.

V první dekádě monitorovacího období byly nalezeny protichůdné trendy měsíčních depozic  $N - NO_3^-$  na volné ploše a pod korunami smrků. Zatímco ve srážkách na volné ploše měsíční depozice  $N - NO_3^-$  nezaznamenaly žádný trend ( $p = 0,116$ ), v podkorunových srážkách byl zaznamenán rostoucí trend měsíčních depozic  $N - NO_3^-$  ( $\tau = 0,157$ ,  $p = 0,012$ ). V druhé dekádě monitorovacího období test nenalezl žádný trend hodnot  $N - NO_3^-$  jak ve srážkách na volné ploše, tak pod korunami smrků. Průměrné hodnoty měsíčních depozic  $N - NO_3^-$  pro první a druhou dekádu na volné ploše byly  $0,36 N \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$  a  $0,28 N \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ . Stejně hodnoty pro srážky pod korunami smrků byly  $0,52 N \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$  a  $0,38 N \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ .

Časový vývoj měsíčních depozic  $N - NH_4^+$  na volné ploše a pod korunami smrků je graficky znázorněn v přílohách 9 a 10 pro celé monitorovací období. Časová analýza měsíčních depozic  $N - NH_4^+$  na volné ploše povodí Na Lizu neukázala žádný průkazný časový trend. V jednotlivých obdobích (1994 – 2003 a 2004 – 2013) byla hodnotou  $p$  - value přesažena hladina významnosti  $\alpha$  ( $p = 0,129$  a  $p = 0,746$ ). Průměrné hodnoty měsíčních depozic  $N - NH_4^+$  na volné ploše pro první a druhou dekádu byly  $0,36 N \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$  a  $0,26 N \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ . V případě podkorunových srážek byl v období 1994 – 2003 zaznamenán růst hodnot  $N - NH_4^+$ . Hodnota  $p$  - value dosáhla hladiny významnosti  $\alpha = 0,05$ . V následujícím období v mírný růst nepokračoval, hodnota  $p = 0,683$  vyloučila časový trend. Průměrné hodnoty měsíčních depozic pro srážky pod korunami smrků odpovídaly hodnotám  $0,38 N \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$  a  $0,28 N \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ .

**Tabulka 10: Výsledky Mann - Kendallova testu provedeného na časovém vývoji měsíčních depozic  $N - NO_3^-$  a  $S - SO_4^{2-}$  a  $N - NH_4^+$  pro zvolené období (1994 – 2003 a 2004 – 2013) na povodí Na Lizu. BULK – atmosférická depozice sledované látky na volné ploše, THR. – atmosférická depozice sledované látky pod korunami smrků**

statistické charakteristiky		Kendalova $\tau$	S	P - value	alpha	trend	
BULK	1994 – 2003	$S - SO_4^{2-}$	-0,219	-1484	0,00047	0,05	→
		$N - NO_3^-$	-0,098	-668	0,116	0,05	nemá
		$N - NH_4^+$	-0,094	-664	0,129	0,05	nemá
	2004 – 2013	$S - SO_4^{2-}$	-0,092	-643	0,14	0,05	nemá
		$N - NO_3^-$	-0,067	-471	0,28	0,05	nemá
		$N - NH_4^+$	0,02	141	0,746	0,05	nemá
THR.	1994 – 2003	$S - SO_4^{2-}$	-0,188	-758	0,082	0,05	nemá
		$N - NO_3^-$	0,157	1101	0,012	0,05	↗
		$N - NH_4^+$	0,12	860	0,051	0,05	↗
	2004 – 2013	$S - SO_4^{2-}$	-0,199	-1397	0,001	0,05	→
		$N - NO_3^-$	-0,092	-647	0,138	0,05	nemá
		$N - NH_4^+$	-0,025	-180	0,683	0,05	nemá

### 7.2.3 Povodí Birkenes

Z výsledků testu časových řad měsíčních depozic  $S - SO_4^{2-}$  na volné ploše vyplývá, že hodnoty nemají žádný trend po celé monitorovací období. V prvním zvoleném období byla překročena hladina významnosti  $\alpha$ , tím byla silně zamítnuta alternativní hypotéza  $H_1$ . Také ostatní statistické charakteristiky poukazují na velmi ustálený průběh hodnot měsíčních depozic  $S - SO_4^{2-}$ . V druhém zvoleném období (2004 – 2013) byla také překročena hladina významnosti  $\alpha$ , avšak v porovnání s předešlým obdobím je toto překročení méně významné (tabulka 11). Průměrná hodnota měsíční depozice  $S - SO_4^{2-}$  pro první a druhé zvolené období byla  $0,74 S \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$  a  $0,58 S \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ . V případě měsíčních depozic  $S - SO_4^{2-}$  v celém období (1999 – 2012) pod korunami smrků alternativní hypotéza  $H_1$  byla potvrzena velmi nízkým  $p < 0,0001$ . Jedná se o pokles hodnot statisticky významný ( $\tau = -0,227$ ). Je překvapivé, že průměrná hodnota měsíční depozice  $S - SO_4^{2-}$  pod korunami smrků je  $0,67 S \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ , velmi blízká průměrné hodnotě měsíčních depozic  $S - SO_4^{2-}$  na volné ploše za období 1994 – 2003.

V případě měsíčních depozic  $N - NO_3^-$  na volné ploše lze také s jistotou přijmout nulovou hypotézu  $H_0$  pro celé monitorovací období, hladina významnosti  $\alpha = 0,05$  byla několikanásobně překročena (tabulka 11). O velmi ustáleném průběhu měsíčních depozic  $N - NO_3^-$  svědčí podobné průměrné hodnoty pro jednotlivá zvolená období. Průměrná hodnota měsíční depozice pro období 1994 – 2003 byla  $0,55 N \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$  a průměrná hodnota pro následující období byla  $0,59 N \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ . Měsíční depozice

$N - NO_3^-$  pod korunami smrků zaznamenala v období 1999 – 2013 klesající trend potvrzený nízkou hodnotou  $p = 0,006$ . Tempo poklesu ve srovnání s podkorunovými depozicemi  $S - SO_4^{2-}$  je pomalejší ( $\tau = -0,139$ ) a pokles je statisticky méně významný. Je překvapivé, že průměrná hodnota měsíční depozice  $N - NO_3^-$  pod korunami smrků je  $0,34 N \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ .

Analýza časových trendů měsíčních depozic  $N - NH_4^+$  na volné ploše a pod korunami smrků na území povodí Birkenes nebyla provedena. Potřebná data pro účely této diplomové práce nebyla k dispozici.

**Tabulka 11: Výsledky Mann - Kendallova testu provedeného na časovém vývoji měsíčních depozic  $N - NO_3^-$  a  $S - SO_4^{2-}$  pro zvolené období (1994 – 2003 a 2004 – 2013) na povodí Birkenes. BULK – atmosférická depozice sledované látky na volné ploše, THR. – atmosférická depozice sledované látky pod korunami smrků**

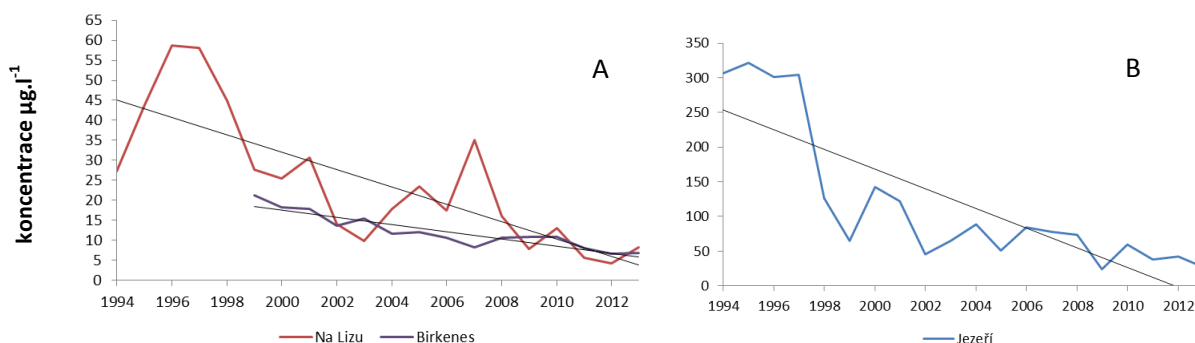
statistické charakteristiky		Kendallová $\tau$	S	P - value	alpha	trend	
BULK	1994 – 2003	$S - SO_4^{2-}$	-0,001	-4	0,995	0,05	nemá
		$N - NO_3^-$	0,036	254	0,566	0,05	nemá
		$N - NH_4^+$	-	-	-	-	-
	2004 – 2013	$S - SO_4^{2-}$	-0,072	-416	0,271	0,05	nemá
		$N - NO_3^-$	0,021	124	0,744	0,05	nemá
		$N - NH_4^+$	-	-	-	-	-
THR.	1999 – 2012	$S - SO_4^{2-}$	-0,227	-3700	<0,0001	0,05	↘
		$N - NO_3^-$	-0,139	-2262	0,006	0,05	↘
		$N - NH_4^+$	-	-	-	-	-

#### 7.2.4 Koncentrace $H^+$ pod korunami smrků

Ve zvoleném období nejvýraznější pokles kyselých depozic na obou českých povodích byl zaznamenán v letech 1996 – 1999. Pak následovala stabilizace hodnot a následný mírnější pokles než v 90. letech 20. století (obrázek 10). Není překvapivé, že nejvýraznější pokles nastal na malém povodí Jezeří v letech 1994 – 2002, kdy průměrná hodnota pH stoupala z pH 3,5 na pH 4,3. V dalších letech růst průměrných hodnot pH pomalu pokračoval. Současné době se hodnoty pH podkorunových srážek stabilizovaly na hodnotách, které nesahají pod mez pH 4,3. V případě českého povodí Na Lizu hodnoty pH v 90. letech 20. století se pohybovaly okolo meze pH 4,8 a v současné době se pohybují nad mezí pH 5. Je překvapivé, že povodí Birkenes, které je lokalizováno v průmyslovém regionu jižního Norska se svými hodnotami blíží českému povodí Na Lizu, které je považované za jednu z nejčistších lokalit v České republice. Hodnoty pH v letech 1999 – 2009 se pohybovaly nad hranicí pH 4,7. Mann – Kendallův test ukázal strmý klesající trend na všech studovaných povodích (tabulka 12). Na povodí Birkenes je vypočteno nejvyšší Kendallovo  $\tau$ , to je pravděpodobně způsobeno nejkratší časovou řadou (1999 – 2012).

**Tabulka 12: Výsledky Mann – Kendallova testu provedeném na časovém vývoji průměrných koncentrací  $H^+$  vážené srážkovým úhrnem pro všechna studovaná povodí**

statistické charakteristiky	Kendalovo tau ( $\tau$ )	S	p - value	alpha
Jezeří	-0,684	-130	0,018	0,05
Na Lizu	-0,642	-122	0,008	0,05
Birkenes	-0,771	-81	0,01	0,05



**Obrázek 10: Časový vývoj průměrné koncentrace  $H^+$  vážené srážkovým úhrnem pod korunami smrků, A – na povodí Na Lizu a Birkenes, B – na povodí Jezeří**

### 7.3 Chemické složení vody v období základního odtoku

#### 7.3.1 Povodí Jezeří

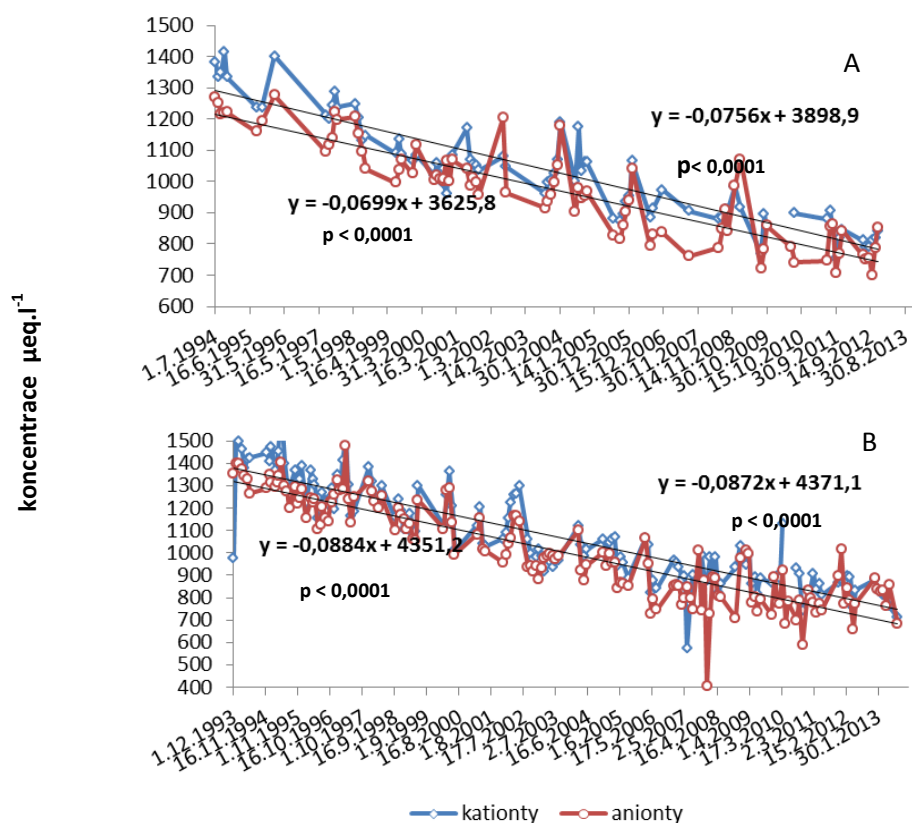
Průměrná  $KNK$  v období základního odtoku je  $31,3 \mu\text{eq.l}^{-1}$ . Nízká hodnota  $KNK$  je dána dle definice (1) vysokými koncentracemi aniontů. Koncentrace aniontů a kationtů je nejvyšší ze všech studovaných povodí. Koncentrace kationtů jsou vyšší ( $a = 1025,6 \mu\text{eq.l}^{-1}$ ) než koncentrace aniontů ( $a = 968 \mu\text{eq.l}^{-1}$ ). Hlavním aniontem v základním odtoku je  $SO_4^{2-}$  ( $a = 867 \mu\text{eq.l}^{-1}$ ). Rozdíly jsou mezi koncentracemi kationtů a aniontů malé, ale ve většině případů převažují v základním odtoku kationty. V časovém vývoji koncentrací aniontů i kationtů byl nalezen průkazný trend za posledních 20 let ( $p < 0,0001$ ). Vysoká hodnota Kendalova  $\tau = -0,694$  a  $-0,655$  poukazuje na strmou klesající tendenci hodnot a tempo poklesu koncentrací aniontů a kationtů je podobné. Za pokles aniontů v základním odtoku může především pokles  $SO_4^{2-}$  ( $p < 0,0001$ ,  $\tau = -0,690$ ). Koncentrace  $NO_3^-$  v celém monitorovacím období v základním odtoku také výrazně klesaly ( $NO_3^-$ ), ale jejich koncentrace byly až dvacetkrát nižší než koncentrace  $SO_4^{2-}$  ( $a = 45 \mu\text{eq.l}^{-1}$ ).

V době hydrologických událostí byl zaznamenán strmější pokles koncentrací aniontů i kationtů oproti období základního odtoku. Tempo poklesu kationtů je srovnatelné s poklesem kationtů v době převažujícího základního odtoku. V případě aniontů jde o statisticky nejstrmější pokles ( $p < 0,0001$ ,  $\tau = -0,811$ ). Tento strmý pokles aniontů je zaznamenán především díky hlavním aniontům těchto vod

( $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ). Časový vývoj hodnot koncentrací  $SO_4^{2-}$  má v celém monitorovacím období velmi strmou klesající tendenci ( $p < 0,0001$ ,  $\tau = -0,736$ ). Časový vývoj koncentrací  $NO_3^-$  ( $p < 0,0001$ ,  $\tau = -0,364$ ) je statisticky sice méně významný než v období základního odtoku, ale jejich koncentrace oproti tomuto období jsou 1,5x větší ( $a = 70 \mu\text{eq.l}^{-1}$ ).

Tabulka 13: Výsledky Mann – Kendalova testu provedeném na časovém vývoji koncentrací kationtů a aniontů v odtoku v období základního odtoku a hydrologických událostí na povodí Jezeří

statistické charakteristiky	období základního odtoku		období hydrologických událostí	
	kationty	anionty	kationty	anionty
Kendalovo tau ( $\tau$ )	-0,694	-0,655	-0,721	-0,811
S	-2513	-2421	-8774	-8771
p - value	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
alpha	0,05	0,05	0,05	0,05



Obrázek 11: Časový vývoj koncentrací kationtů (Ca + Mg + Na + K) a aniontů ( $NO_3^-$  +  $SO_4^{2-}$ ) A - v období základního odtoku, B - v období hydrologických událostí

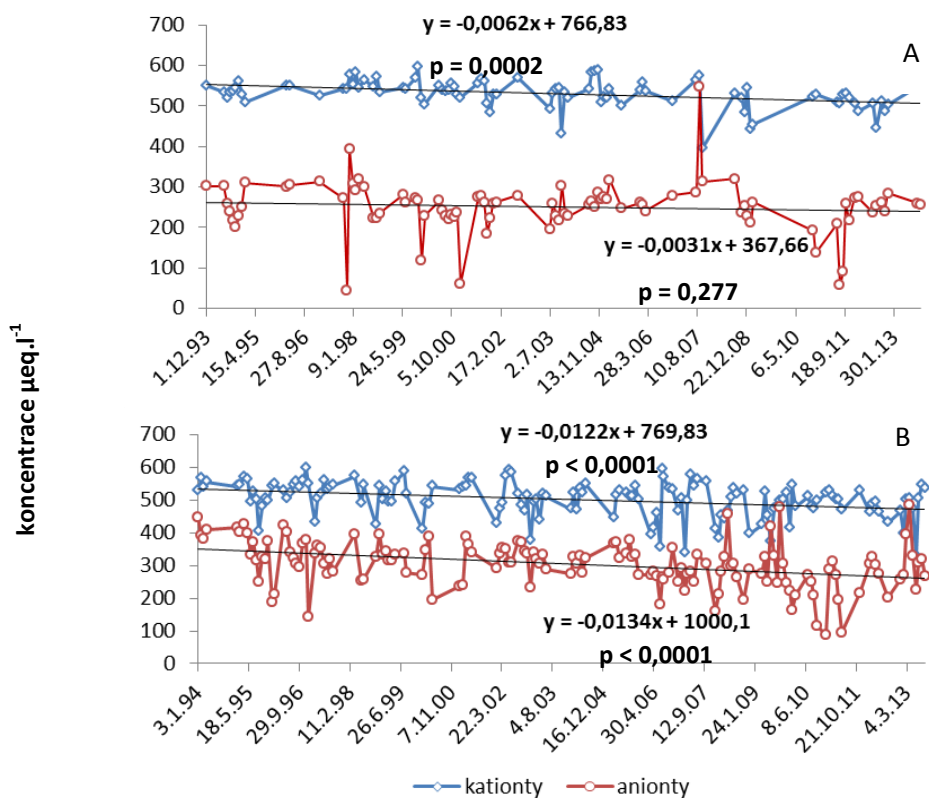
### 7.3.2 Povodí Na Lizu

Povodí Na Lizu má nejvyšší *KNK* v období základního odtoku ze všech studovaných povodí, okolo 200  $\mu\text{eq.l}^{-1}$  (obrázek 12). Koncentrace kationtů v období základního odtoku jsou nižší než na povodí Jezeří ( $a=540 \mu\text{eq.l}^{-1}$ ). Koncentrace aniontů se přes celé časové období průměrně pohybuje okolo 250  $\mu\text{eq.l}^{-1}$ . Hlavním aniontem v základním odtoku je  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $a = 186 \mu\text{eq.l}^{-1}$ ). V bilanci *KNK* výrazněji převažují kationty nad anionty. Řádově vyšší *KNK* základního odtoku na povodí Na Lizu oproti povodí Jezeří je dána nižším koncentrací aniontů v odtoku. V časovém vývoji koncentrací aniontů v období základního odtoku nebyl nalezen průkazný trend hodnot ( $p = 0,277$ ), i hodnota Kendallova  $\tau = -0,079$  poukazuje na ustálený průběh koncentrací aniontů za posledních 20 let. V časovém vývoji koncentrací kationtů v období základního odtoku byl nalezen průkazný trend hodnot (obrázek 12) a hodnota Kendallova  $\tau$  poukazuje na jeho klesající tendenci (tabulka 14).

V době hydrologických událostí se za posledních 20 let snižovaly koncentrace kationtů i aniontů (tabulka 14). Tempo poklesu aniontů v období hydrologických událostí je vyšší, než pokles kationtů. V případě kationtů jde o mírnější pokles hodnot ( $\tau = -0,122$ ). Pokles u aniontů není zaznamenán jen díky poklesu koncentrací  $\text{SO}_4^{2-}$  v odtoku, jejich koncentrace za posledních 20 let klesaly ( $p < 0,0001$ ,  $\tau = -0,201$ ). Koncentrace  $\text{NO}_3^-$  také průkazně klesaly ( $p < 0,0001$ ,  $\tau = -0,294$ ). Přestože jejich pokles byl statisticky významnější, v poklesu celkových koncentrací aniontů se to odrazilo jen nepatrně, protože koncentrace  $\text{NO}_3^-$  jsou oproti koncentracím  $\text{SO}_4^{2-}$  osminásobně nižší.

**Tabulka 14: Výsledky Mann – Kendallova testu provedeném na časovém vývoji koncentrací kationtů a aniontů v odtoku v období základního odtoku a hydrologických událostí na povodí Na Lizu**

statistické charakteristiky	období základního odtoku		období hydrologických událostí	
	kationty	anionty	kationty	anionty
Kendalovo tau ( $\tau$ )	-0,266	-0,079	-0,122	-0,313
S	-1040	-308	-2619	-3359
p - value	0,0002	0,277	< 0,0001	< 0,0001
alpha	0,05	0,05	0,05	0,05



**Obrázek 12: Časový vývoj koncentrací kationtů (Ca + Mg + Na + K) a aniontů ( $\text{NO}_3 + \text{SO}_4$ ) A - v období základního odtoku, B - v období hydrologických událostí**

### 7.3.3 Povodí Birkenes

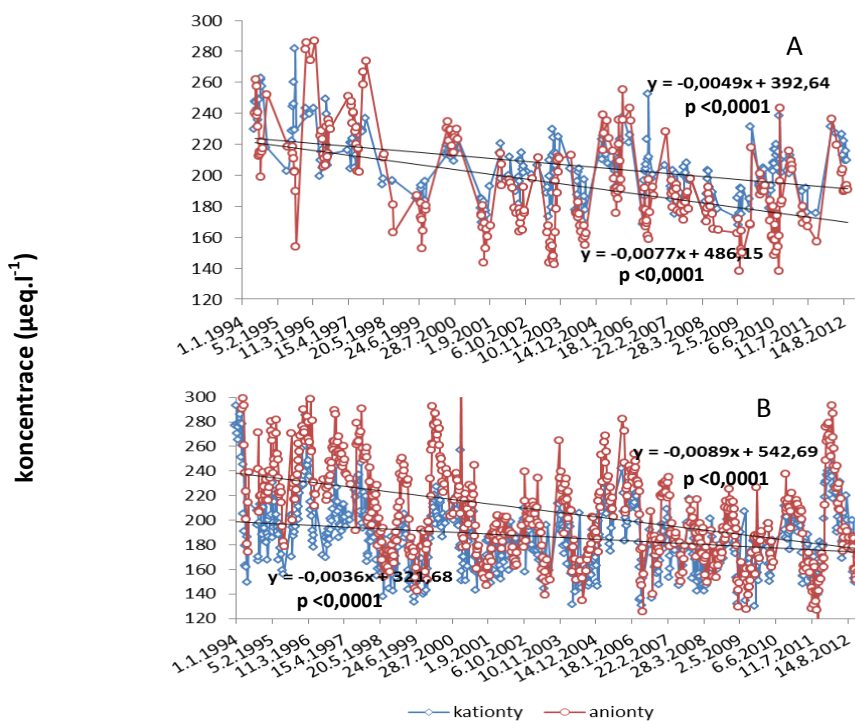
Povodí Birkenes má oproti českým povodím nejnižší vypočítané  $KNK$  ( $a = 25,1 \mu\text{eq.l}^{-1}$ ), která v období základního odtoku často nabývá i záporných hodnot (obrázek 8). Koncentrace kationtů a aniontů v základním odtoku jsou oproti českým povodím také nižší, kde průměrná koncentrace kationtů je  $207 \mu\text{eq.l}^{-1}$  a koncentrace aniontů  $194 \mu\text{eq.l}^{-1}$ . V případě povodí Birkenes hlavním aniontem v základním odtoku je  $\text{Cl}^{-1}$  ( $a = 127 \mu\text{eq.l}^{-1}$ ), koncentrace  $\text{SO}_4^{2-}$  dosahují jen poloviny koncentrace chloridů ( $a = 63 \mu\text{eq.l}^{-1}$ ). Rozdíly mezi koncentracemi kationtů a aniontů jsou minimální, takže nelze s přesností odhadnout, která složka má převahu. Hlavním kationtem odtoku v období základního odtoku je  $\text{Na}^+$ . Z grafů (obrázek 13) je patrný výrazný časový vývoj koncentrací kationtů a aniontů v období základního odtoku. Velmi nízká hodnota  $p$  – value (tabulka 15) poukazuje výrazný klesající trend hodnot za posledních 20 let Tempo poklesu kationtů a aniontů je stejné ( $\tau = -0,258$ ,  $\tau = -0,287$ ). Časový vývoj koncentrací  $\text{Cl}^{-1}$  v období základního odtoku je dle testu poměrně stabilní ( $p = 0,057$  a  $\tau = -0,082$ ). Za pokles aniontů v období základního odtoku můžou koncentrace  $\text{SO}_4^{2-}$ , které zaznamenaly pokles hodnot za posledních 20 let ( $p < 0,0001$ ,  $\tau = -0,467$ ). Časový vývoj koncentrací  $\text{NO}_3^-$ , na rozdíl od předešlých aniontů, má v základním odtoku stoupající tendenci ( $p < 0,0001$ ,  $\tau = 0,163$ ), ale koncentrace jsou nízké ( $a = 4 \mu\text{eq.l}^{-1}$ ).



V době hydrologických událostí byl zaznamenán strmější pokles koncentrací aniontů, než koncentrací kationtů (obrázek 13B). Není překvapivé, že pokles aniontů v období hydrologických událostí není způsoben poklesem chloridů ( $p = 0,603$ ,  $\tau = -0,013$ ), podobně jako v období základního odtoku jsou na vině koncentrace  $SO_4^{2-}$ , které zaznamenaly velmi strmý pokles hodnot ( $p < 0,0001$ ,  $\tau = -0,695$ ). Za posledních 20 let v odtoku v době hydrologických událostí je přebytek aniontů oproti kationtům, to má za následek zápornou *KNK*.

**Tabulka 15: Výsledky Mann – Kendallova testu provedeném na časovém vývoji koncentrací kationtů a aniontů v odtoku v období základního odtoku a hydrologických událostí na povodí Birkenes**

statistické charakteristiky	období hydrologických událostí		období základní odtoku	
	kationty	anionty	kationty	anionty
Kendalovo $\tau$	-0,168	-0,315	-0,258	-0,287
S	-4372	-10958	-8953	-9956
p-value	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
alpha	0,05	0,05	0,05	0,05



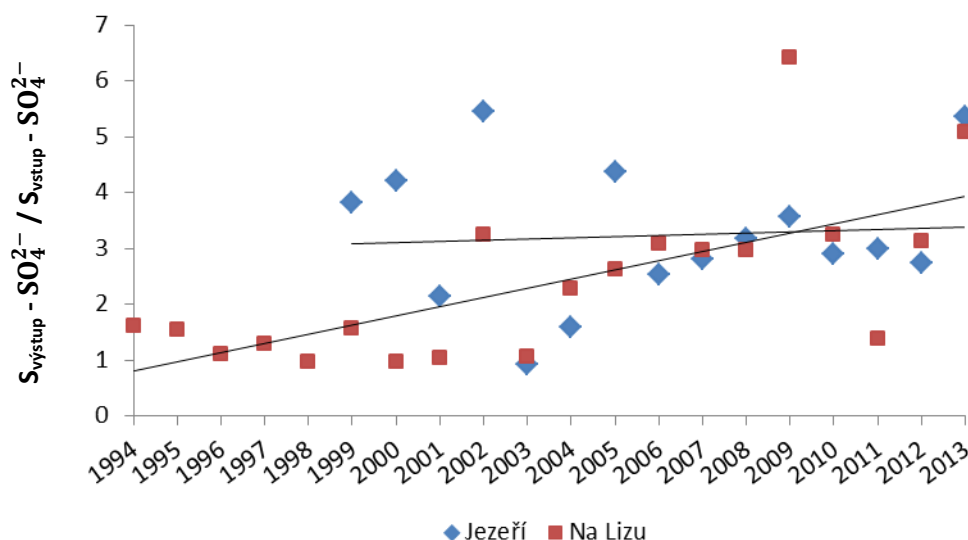
**Obrázek 13: Časový vývoj koncentrací kationtů (Ca + Mg + Na + K) a aniontů ( $NO_3 + SO_4 + Cl^-$ ) A - v období základního odtoku, B - v období hydrologických událostí**

## 7.4 Látková bilance na studovaných českých povodí

### 7.4.1 Látková bilance síry

Porovnání toků  $S - SO_4^{2-}$  vypočítaná na základě rozdílů rovnic (6) a (7) pro obě česká povodí jsou uvedena v přílohách 11 a 12. Na první pohled je patrné, že největší rozdíl mezi českými povodími je ve velikosti vstupů  $S - SO_4^{2-}$  do povodí, které byly odhadnuty na základě procentuálního zastoupení typu zalesnění a volné plochy. Výpočet vstupů  $S - SO_4^{2-}$  na povodí Jezeří byl proveden pro kratší monitorovací období 1999 – 2013. V roce 1999 byl započat odběr podkorunových srážek pod břízami, které mají na povodí Jezeří nezanedbatelné zastoupení (27%). V případě Jezeří v období 1999 – 2005 se hodnota vstupů  $S - SO_4^{2-}$  pohybovala mezi 15,5 – 19 kg.ha<sup>-1</sup>.rok<sup>-1</sup>. V následujícím období 2006 – 2013 se však stejná hodnota pohybovala kolem hranice 11 kg.ha<sup>-1</sup>.rok<sup>-1</sup>. V roce 2013 vstup  $S - SO_4^{2-}$  klesl na hranici 8,3 kg.ha<sup>-1</sup>.rok<sup>-1</sup>, což je nejmenší hodnota za celé sledované období. V porovnání s povodím Na Lizu vyplývá, že zde jsou vstupy  $S - SO_4^{2-}$  do povodí nižší přes celé sledované období 1994 – 2013. Výjimkou je jen rok 1996, kdy vstup  $S - SO_4^{2-}$  dosahoval 18,6 kg.ha<sup>-1</sup>.rok<sup>-1</sup>. Avšak od roku 2004 vstupy  $S - SO_4^{2-}$  nepřesahovaly hranici 7 kg.ha<sup>-1</sup>.rok<sup>-1</sup> a nejnižší zjištěná hodnota 3,1 kg.ha<sup>-1</sup>.rok<sup>-1</sup> byla v roce 2012.

Na obrázku 14 je znázorněn časový vývoj poměru  $S_{výstup} - SO_4^{2-} / S_{vstup} - SO_4^{2-}$  pro obě studovaná povodí. Na první pohled je patrné, že ve většině případů množství vyplavené síry v odtoku převyšoval množství síry deponované ve srážkách. V případě povodí Na Lizu v prvních letech sledování 1994 – 2001 se studovaný poměr pohyboval okolo hranice 1 (0,98 – 1,62). V letech 2002 – 2004 nastal zlom, množství síry deponované ve srážkách klesalo a množství síry v odtoku zůstávalo podobné (příloha 12), a tím studovaný poměr  $S_{výstup} - SO_4^{2-} / S_{vstup} - SO_4^{2-}$  začal růst. Od roku 2005 poměr nabývá podobných hodnot jako na povodí Jezeří, dokonce v roce 2009 je zaznamenán poměr nejvyšší 6,4. Pravděpodobné vysvětlení náhlého zlomu v letech 2002 – 2004 je snížení množství síranů v podkorunových srážkách. Pro období 1994 – 2001 pravděpodobně platí, že množství síry v odtoku je dáno především množstvím síry v právě spadlých srážkách. V následujícím období však množství síry v odtoku v některých letech výrazně převyšoval množství síry ve srážkách, i když docházelo k poklesu vstupů  $S - SO_4^{2-}$  do povodí. Vysvětlením tohoto faktu může být vymývání zásob síry naakumulovaných za období vysoké kyselé depozice. Ustálenější průběh jednotlivých poměrů zaznamenalo povodí Jezeří. Až na výjimečné hodnoty 0,92 a 1,58 ve srážkově chudších letech 2003 a 2004 se poměr stabilně pohyboval v rozmezí 2,1 – 4,6. Ustálenější průběh poměrů může mít na svědomí mírnější pokles vstupů  $S - SO_4^{2-}$ , než byl zaznamenán na povodí Na Lizu.

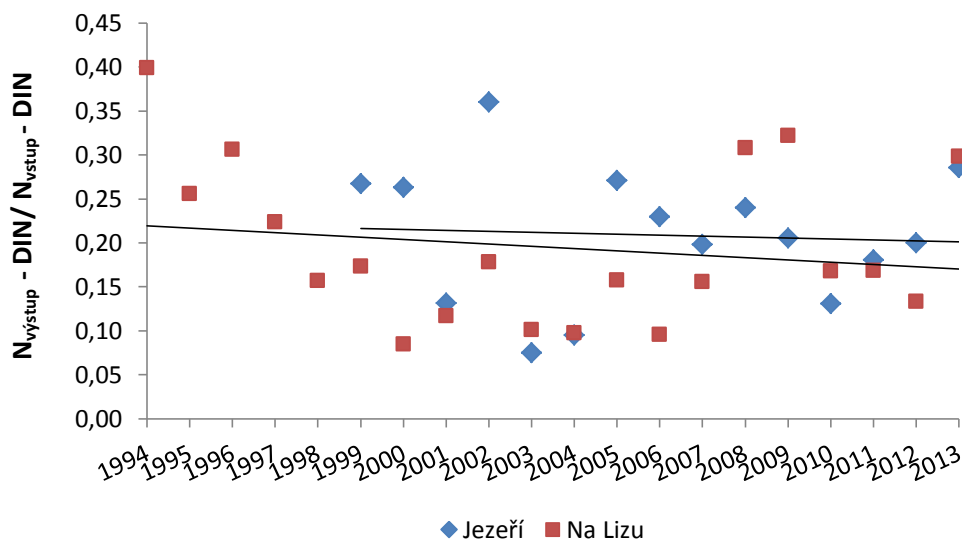


**Obrázek 14: Trendy v látkové bilanci S –  $SO_4^{2-}$ , porovnání studovaných českých povodí: Na Lizu a Jezeří**

#### 7.4.2 Látková bilance dusíku

Porovnání toků DIN ( $NH_4^+ + NO_3^-$ ) získaných z rovnic (6) a (7) pro obě česká povodí jsou uvedeny v přílohách 13 a 14. Na první pohled je patrné, že největší rozdíl mezi jednotlivými českými povodími je ve vstupech DIN, které byly odhadnuté na základě procentuálního zastoupení typu zalesnění v povodí. V případě Jezeří v období 1999 – 2003 se hodnoty DIN pohybovaly v rozmezí 18 – 21  $kg \cdot ha \cdot rok^{-1}$ . V následujícím období 2004 – 2013 se hodnota vstupů DIN pohybovala v užším rozmezí (12 – 16  $kg \cdot ha \cdot rok^{-1}$ ). V roce 2013 byla zjištěna hodnota nejnižší (11,3  $kg \cdot ha \cdot rok^{-1}$ ). Na povodí Na Lizu od začátku monitorovacího období (1994 – 2013) spíše pod hranicí 10  $kg \cdot ha \cdot rok^{-1}$ . Vyjimku tvoří období 2000 – 2003, kdy hodnota vstupů DIN vzrostla na hranici 17  $kg \cdot ha \cdot rok^{-1}$ . Zaznamenaný pokles vstupů DIN probíhal především v druhé dekádě monitorovacího období díky poklesu množství  $N - NO_3^-$  a  $N - NH_4^+$  v podkorunových srážkách, který byl již patrný z časové analýzy měsíčních depozic. Na obou českých povodích jsou meziroční vstupy  $N - NH_4^+$  jsou větší, než vstupy  $N - NO_3^-$ . Na povodí Jezeří v letech 1999 – 2004 hodnota vstupů  $N - NO_3^-$  neklesla pod hranici 7  $kg \cdot ha^{-1} \cdot rok^{-1}$ . V druhé dekádě sledovaného období se velikost vstupu  $N - NO_3^-$  pohybovala již pod hranicí 6  $kg \cdot ha^{-1} \cdot rok^{-1}$ . V roce 2013 byla zjištěna nejmenší hodnota vstupu  $N - NO_3^-$  4,7  $kg \cdot ha^{-1} \cdot rok^{-1}$ . Časový vývoj vstupů  $N - NO_3^-$  na povodí Na Lizu mají opačný trend v první dekádě sledovaného období. Stoupající trend vstupů  $N - NO_3^-$  vyvrcholil v roce 2003, kdy byla zjištěna maximální hodnota 10,92  $kg \cdot ha^{-1} \cdot rok^{-1}$ . V následujícím období vstupy  $N - NO_3^-$  klesaly a po roce 2008 se hodnoty pohybovaly převážně pod hranicí 4  $kg \cdot ha^{-1} \cdot rok^{-1}$ . Meziroční vstupy  $N - NH_4^+$  přepočítané podle procentuálního zastoupení typu zalesnění mají bez ohledu na odlišné hodnoty podobný trend.

Na obrázku 15 je znázorněn časový vývoj poměru  $N_{\text{výstup}} - \text{DIN} / N_{\text{vstup}} - \text{DIN}$  pro obě studovaná povodí. Na první pohled je patrné, že studovaný poměr nepřesahuje v jediném případě hranice 1, množství  $N_{\text{vstup}} - \text{DIN}$  je vždy vyšší a dochází k imobilizaci sledované látky (dle hodnoty látkové bilance (příloha 13 a 14)). Velikost měrného odtoku DIN na povodí Jezeří má klesající tendenci, podobně jako v případě vstupů DIN do povodí, tím studovaný poměr má ustálenější průběh za období 1999 – 2013. Velikost měrného odtoku  $N - \text{NH}_4^+$  je na obou povodích velice nízká ( $0,025 - 0,18 \text{ kg} \cdot \text{ha} \cdot \text{rok}^{-1}$ ) a za pokles můžou především koncentrace  $N - \text{NO}_3^-$ . Velikost měrného odtoku  $N - \text{NO}_3^-$  na povodí Na Lizu má klesající tendenci v celém monitorovacím období. Studovaný poměr má také klesající tendenci i přes stoupající trend vstupů  $N - \text{NO}_3^-$  v první dekádě naměřených dat. Také v letech vysokých vstupů do povodí Na Lizu docházelo spíše imobilizaci a nedocházelo ke zvyšování množství dusičnanového dusíku v odtoku. Na českých povodích není přítomen jiný významný zdroj  $N - \text{NO}_3^-$ , než jsou atmosférické srážky spadlé na povodí. Při absenci jiného zdroje (zemědělská činnost) je množství DIN v odtoku ze spadlých atmosférických srážek a nitrifikace mineralizovaného  $\text{NH}_4^+$  v půdě.



Obrázek 15: Trendy v látkové bilanci DIN, porovnání studovaných českých povodí: Na Lizu a Jezeří

## 8 Diskuse

### 8.1 Vyčlenění období základního odtoku a jeho porovnání s chemismem odtoku

Data pro zhodnocení dlouhodobých trendů chemického složení podzemní vody společně se sledovanými atmosférickými srážkami v dostatečně dlouhém rozsahu téměř neexistují. Avšak 20ti leté sledování průměrného denního průtoku ve vodoteči malých povodí GEOMON nabízí řadu metod pro určení základního odtoku. Z definice o základním odtoku (Krásný et al., 2012) vyplývá, že odtok ve vodoteči v období základního odtoku se vyznačuje nízkým průtokem. Období základního odtoku odpovídá nejsušším obdobím v roce, kdy je celkový odtok minimálně ovlivněn hydrologickými událostmi (atmosférickými srážkami). Období základního odtoku (stejně jako celkový odtok) je tvořen všemi složkami odtoku (kapitola 3), avšak jedná se o odtok, který je primárně zásobován z nejhlubších poloh skalního podloží. Dle provedených studií (Neal et al., 1997b; Erbanová, 2008) byl v rámci této diplomové práce testován předpoklad, že období základního odtoku je charakteristické nejvyšší kyselinovou neutralizační kapacitou (*KNK*) v celkovém odtoku. K určení základního odtoku z jednotlivých povodí byly využity často používané metody Killeho a Castanyho. Castanyho metoda sloužila jen pro srovnání, jelikož určila velmi nízké hodnoty základního odtoku, které při porovnání s chemismem odtoku neodpovídaly předpokladu o nejvyšších hodnotách *KNK*. Proto jsou v rámci diplomové práce prezentovány jen výsledky získané Killeho metodou, která tento předpoklad splnila.

Po určení základního odtoku Killeho metodou ze studovaných povodí byla chemická databáze rozdělena na období základního odtoku a hydrologických událostí. Pro porovnání závislosti hodnot *KNK* a průtoku byly vypočteny korelační koeficienty pro období základního odtoku a hydrologických událostí. Pro tento účel bylo provedeno rozdělení chemické databáze podle vypočtené Killeho metody a podle dalších 3 modelových situací (tabulka 16). Výsledky uvedené na obrázku 8 potvrzují předpoklad, že kyselinová neutralizační kapacita odtoku klesá se zvětšující se velikostí odtoku. Dle průměrných hodnot *KNK* byl potvrzen předpoklad o nejvyšší *KNK* v období základního odtoku. Pro česká povodí platí, že během období základního odtoku, je-li základní odtok určený Killeho metodou, nebo je-li menší, jsou hodnoty *KNK* stabilnější. Korelační koeficienty pro hydrologické události jsou dvakrát větší než koeficienty pro období základní odtoku (tabulka 16). Po zvětšení vypočítaného základního odtoku korelační koeficienty pro obě období nabývají podobných záporných hodnot. Ustálenější hodnoty *KNK* v období základního odtoku na vodoteči poukazují na převládající zásobování podzemními vodami. Nižší hodnoty *KNK* odtoku v období hydrologických událostí jsou dány tím, že spadlé srážky prosáknou svrchními půdními horizonty povodí a do výsledného odtoku se dostávají organické kyseliny (DOC). Výpočet korelačních koeficientů na povodí Birkenes ukázalo rozdílný průběh hodnot *KNK* s průtokem jak v období základního odtoku, tak hydrologických událostí. V období základního odtoku na povodí Birkenes byl zaznamenán větší rozptyl hodnot *KNK* ( $r = -$

0,458). Základní odtok na povodí Birkenes nabývá především kladných hodnot a předpoklad o největší *KNK* byl splněn, avšak byly zaznamenány i hodnoty záporné. Pravděpodobné vysvětlení je rozdílná délka zdržení vody v podzemních zónách. Skalní podloží s minimální četností puklin na povodí Birkenes je ohlazeno pevninským ledovcem (Mulder et al., 1995). Je také pravděpodobné, že tvorba odtoku v období základního odtoku je ovlivněna spodními polohami rašelinišť a rašelinových půd, které jsou na povodí Birkenes přítomné (tabulka 7). V období hydrologických událostí nebyl zaznamenán tak široký rozptyl hodnot *KNK*, v tomto období hodnoty *KNK* oscilují kolem nulové hranice.

**Tabulka 16: Porovnání korelačních koeficientů mezi průtokem a kyselinovou neutralizační kapacitou (*KNK*). ZO – období základního odtoku, HU – období hydrologických událostí, 1. modelová situace – základní odtok je menší o 3 l/s než spočtený základní odtok Killeho metodou, 2. situace – základní odtok spočtený Killeho metodou, 3. modelová situace – základní odtok je větší o 3 l/s než spočtený základní odtok Killeho metodou, 4. modelová situace – základní odtok je větší o 13 l/s než spočtený základní odtok Killeho metodou**

povodí	období	1.	2.	3.	4.
Jezeří	ZO	-0,111	<b>-0,079</b>	-0,114	-0,188
	HU	-0,237	<b>-0,245</b>	-0,170	-0,157
Na Lizu	ZO	-0,357	<b>-0,269</b>	-0,406	-0,615
	HU	-0,654	<b>-0,665</b>	-0,549	-0,447
Birkenes	ZO	-0,389	<b>-0,458</b>	-0,579	-0,594
	HU	-0,227	<b>-0,289</b>	-0,165	-0,038

Rozdělením chemické databáze na období základního odtoku a hydrologických událostí bylo provedeno také porovnání závislostí hodnot *KNK* a koncentrací  $H^+$  v odtoku. Při použití Killeho metody vznikly dvě množiny bodů koncentrací  $KNK/H^+$  pro období základního odtoku a hydrologických událostí. Již z definice kyselinové neutralizační kapacity vyplývá, že hodnoty *KNK* jsou funkcí koncentrací  $H^+$ . Popis jednotlivých závislostí  $KNK/H^+$  na jednotlivých studovaných povodích je uveden v kapitole 7.1.1. Na studovaných povodích Na Lizu a Birkenes byla nalezena podobná závislost mezi  $H^+$  a *KNK*. Koncentrace  $H^+$  mají ustálenější průběh v období základního odtoku v porovnání s obdobím hydrologických událostí. Dále byl na těchto dvou povodí zaznamenán interval zlomu mezi množinami pro období základního odtoku a období hydrologických událostí. Bez ohledu na řádově odlišné hodnoty *KNK*, při snižování *KNK* v odtoku a při překročení hranice popisovaného intervalu dochází k prudkému vzestupu koncentrací  $H^+$ . Vysvětlením stabilního průběhu hodnot v období základního odtoku je dominance podzemního odtoku. Podzemní voda s vysokými hodnotami kyselinové neutralizační kapacity spotřebovává ionty  $H^+$ , a tím vytváří stabilní obor hodnot koncentrací  $H^+$  odtoku v období základního odtoku. O odlišném průběhu hodnot koncentrací  $H^+/KNK$  v období základního odtoku a hydrologických událostí svědčí i rozdílné korelační koeficienty,

kteří jsou v období základního odtoku 1,5 – 2krát nižší. Prudký vzrůst koncentrací  $H^+$  v období hydrologických událostí je způsoben ovlivněním kyselých vod ze spadlých atmosférických srážek. V případě povodí Jezeří nebyl takto stabilní obor hodnot koncentrací  $H^+$  pro období základního odtoku zaznamenán. Obě studované množiny měly lineární průběh popsaný podobnými korelačními koeficienty. Z nestabilního průběhu hodnot koncentrací  $H^+$  v období základního odtoku lze vyvodit, že dominantní přítok podzemní vody v období základního odtoku na povodí Jezeří s nízkou *KNK* není schopen natolik spotřebovat ionty  $H^+$ , aby došlo vytvoření stabilního oboru hodnot koncentrací  $H^+$ .

Na základě výše popsaných výsledků lze usuzovat, že Killeho metoda je vhodně zvolenou metodou pro určení základního odtoku z povodí. Killeho metoda potvrdila předpoklady pro stabilnější chemické složení odtoku na vodoteči v období základního odtoku. V případě *KNK* byl potvrzen předpoklad nejvyšší hodnoty *KNK* a stabilnější průběh hodnot oproti období hydrologických událostí. Stabilnější vývoj chemického složení vody v období základního odtoku ukazuje na převažující vliv podzemní vody. Období základního odtoku na vybraných povodí bylo zkoumáno za použití modelu Sacramento, přičemž se došlo k následujícím závěrům: Odtok v období základního odtoku z povodí s podloží tvořeným především rulou (Na Lizu a Jezeří) tvoří z 80% podzemní voda z nejhlubších podzemních zón a zbývající část je tvořena přítokem mělkých nadložních zón (Erbanová, 2008). Dle popsaného závěru diplomové práce a předešlých studií lze usoudit, že chemické složení vody v období základního odtoku je utvářeno především podzemními vodami horninového prostředí. Chemické složení základního odtoku dle obrázků 8 a 9 není jednotvárné, i v době základního odtoku je podzemní voda ovlivněna kyselejšími vodami z mělkých horizontů povodí.

## **8.2 Faktory ovlivňující chemické složení podzemní vody – vývoj kyselé atmosférické depozice**

V rámci monitoringu sítě GEOMON se sledují faktory ovlivňující chemické složení podzemní vody v daném povodí. Jeden z nejdůležitějších faktorů ovlivňující chemické složení podzemní vody je chemické složení atmosférických srážek. V rámci diplomové práce byly zhotoveny trendy hlavních okyselujících srážek na vybraných malých povodí v České republice (Jezeří a Na Lizu) a v Norsku (Birkenes). Dvacetiletá databáze (1994 – 2013) chemického složení srážek na volné ploše a pod korunami stromů byla rozdělena pro účely porovnání do dvou po sobě následujících dekád s předpokladem, že v první dekádě sledovaného období došlo k prudkému snížení hlavních okyselujících látek v atmosférických srážkách souběžně s poklesem emisí  $SO_2$ ,  $NO_x$  a  $NH_3$ . Vybraná česká povodí mají podobné geologické podloží, avšak jinou historii atmosférické zátěže. Povodí Jezeří leží v lokalitě zvané Černý trojúhelník, kde atmosférické depozice síry i dusíku dosahovaly v 80. letech 20. století nejvyšších hodnot na našem území. Naproti tomu povodí Na Lizu se nachází na Šumavě považované za nejčistější lokalitu na území České republiky.

Výsledky Mann – Kendallova statistického testu ukázaly, že rychle klesající trend koncentrací  $H^+$  ve srážkách pod korunami smrků na území obou českých povodí zaznamenaný v 90. letech 20. století se neopakoval v následující dekádě (obrázek 10). Bez ohledu na řádově odlišné hodnoty měsíčních depozic  $S - SO_4^{2-}$  na českých studovaných povodích výsledky Mann – Kendallova testu ukázaly strmý pokles v 90. letech 20. století, a to především ve srážkách na volné ploše. Průměrné hodnoty za první dekádu jsou téměř o 50% vyšší, než v následujícím období. V 90. letech po přijetí odfoukacích zařízení do provozů byl zaznamenán známý pokles měsíčních depozic  $S - SO_4^{2-}$  i v poměrně čisté lokalitě jako byla Šumava. V následujícím období (2004 – 2013) již nebyl zaznamenán statisticky významnější pokles, avšak měsíční depozice  $S - SO_4^{2-}$  na volné ploše nadále klesaly. Ve srážkách pod korunami smrků nebyl ani na jednom ze studovaných českých povodí zaznamenán statisticky srovnatelný strmý pokles jako v případě srážek na volné ploše. Není ani patrný veliký rozdíl mezi jednotlivými dekádami (tabulka 9, 10). Dle hodnoty Kendallova  $\tau$  nedošlo k výraznému zpomalení poklesu v období 2004 – 2013. Povodí Jezeří bylo v historii nejvíce zatíženo kyselou atmosférickou depozicí ze všech studovaných povodí. V současné době se hodnoty depozice  $S - SO_4^{2-}$  pohybují na úrovni měsíčních depozic  $S - SO_4^{2-}$  na povodí Na Lizu v 90. letech 20. století. Na povodí Na Lizu srážky na volné ploše a pod korunami smrků zaznamenávají pH, které neklesá pod hranici pH 5. Průměrné hodnoty pH srážek na volné ploše a pod korunami smrků za léta 2008 – 2013 byly 5,21 a 5,15. Pitter (2009) uvádí, že v oblastech se neznečištěnou atmosférou se pH srážek pohybuje v rozmezí 5,5 – 6,0. Srážky spadlé na povodí Na Lizu se v současné době k tomuto rozmezí přibližují. Měsíční depozice síry na českých povodích klesaly nejstrměji v 90. letech 20. století ve srážkách na volné ploše, ale meziroční pokles atmosférické depozice síry v jednotlivých podkorunových srážkách zaznamenaly také mírnější pokles přes celé monitorovací období (příloha 11 a 12). Vstupy do povodí klesaly, ale množství  $S - SO_4^{2-}$  ve vodě klesalo v 90. letech 20. století pomaleji a v případě Jezeří množství  $S - SO_4^{2-}$  po roce 2000 zůstávalo podobné. Ta část atmosférických srážek, která dopadne na zem a není odpařena, prosakuje nesaturovanou zónou směrem k hladině podzemní vody. Prosakující atmosférické srážky nesaturovanou zónou (půdní vrstva) vymývají naakumulované zásoby iontů  $SO_4^{2-}$  za období vysoké kyselé atmosférické depozice a přinášejí je k hladině podzemní vody.

Měsíční depozice  $N - NO_3^-$  a  $N - NH_4^+$  ve srážkách na volné ploše zaznamenaly spíše ustálenější a neměnicí se časový vývoj. Naproti tomu v první dekádě monitorovacího období (1994 – 2003) zaznamenaly obě sledované látky mírný růst v podkorunových srážkách (tabulky 9 a 10). Mírný růst depozičních hodnot dusičnanů v 90. letech 20. století lze přičíst na vrub zvyšující se automobilové dopravě v České republice (tabulka 1). V následném období se tento trend však nepotvrdil, a dokonce



na povodí Jezeří byl zaznamenán strmý pokles depozičních hodnot  $N - NH_4^+$  a  $N - NO_3^-$ . Na základě zaznamenaného růstu dusíku v podkorunových srážkách byla provedena prognóza depozičních hodnot celkového dusíku pod korunami stromů do roku 2015 (Hrkal et al., 2006). Prognóza předpokládala, že v roce 2015 průměrná depozice dusíku bude dosahovat  $45 \text{ kg} \cdot \text{ha} \cdot \text{rok}^{-1}$ . V přílohách 13 a 14 jsou porovnány meziroční depozice DIN pod jednotlivými typy zalesnění zastoupených na studovaných povodích do roku 2013. Dle výsledků diplomové práce je patrné, že se tato prognóza zdaleka nenaplnila. V roce 2013 se roční depozice pod korunami stromů na povodí Jezeří pohybovaly kolem hranice  $11 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$ . Na povodí Na Lizu roční depozice dusíku pod korunami smrků klesla na hodnotu  $6,77 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$ . Poměr výstupů ku vstupům anorganického dusíku na obou povodích v žádném případě nepřesahoval hranici 1 (obrázek 15). Ve všech případech výrazněji převyšovaly vstupy DIN nad výstupy. Vstupy a výstupy DIN tvoří součet dusičnanového a amonného iontu. Na obou povodích jsou meziroční vstupy  $N - NH_4^+$  ve většině případů vyšší než vstupy  $N - NO_3^-$ . Avšak velikost měrného odtoku  $N - NH_4^+$  je na obou povodích velice nízká ( $0,025 - 0,18 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$ ). Je to dáno tím, že  $NH_4^+$  může být přijat jako živina nebo nitrifikován na dusičnany. Dusičnany jsou poté snadněji vyplaveny do vodoteče. V období kyselé atmosférické depozice lesní ekosystémy nedokázaly nadbytečný dusík spotřebovat a vázat, a tak byly dusičnanové ionty vyplavovány do vodoteče. Společně se síranovým iontem se tak nespotebovaný dusičnanový iont podílel na okyselování horninového prostředí (Hruška a Oulehle, 2008). Množství  $N - NO_3^-$  v měrném odtoku velmi pomalu klesalo, a to především v posledních 5ti letech studovaného období, kdy množství  $N - NO_3^-$  na povodí Jezeří se pohybovala okolo hranice  $2 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$  a na povodí Na Lizu okolo hranice  $1 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$ . Dusík byl v éře kyselé atmosférické depozice spíše vyplavován v podobě dusičnanového iontu do vodoteče. Na českých povodích není přítomen jiný významný zdroj  $N - NO_3^-$ , než jsou atmosférické srážky spadlé na povodí. Při absenci jiného zdroje (zemědělská činnost) pocházejí dusičnany v odtoku v období základního odtoku ze spadlých atmosférických srážek a nitrifikace mineralizovaného  $NH_4^+$  v půdě.

### 8.3 Posouzení stavu podzemní vody v rámci vybraných českých povodí

V rámci diplomové práce bylo dále provedeno rozdělení chemických dat do období základního odtoku a hydrologických událostí podle okamžitého průtoku při vzorkování u závěrového profilu. Vývoj koncentrací kationtů a aniontů pro obě období byl analyzován Mann – Kendallovým testem časových řad. V případě aniontů byly zvlášť analyzovány vývoje koncentrací  $SO_4^{2-}$  a  $NO_3^-$ . Dále byla provedena láková bilance síry ( $S - SO_4^{2-}$ ) a anorganického dusíku (DIN).

Základní odtok povodí Jezeří vykazuje velké koncentrace kationtů a aniontů. Z výsledků Mann – Kendallova testu vyplývá, že koncentrace aniontů a kationtů v období základního odtoku výrazně

klesaly (tabulka 13), ale sledované koncentrace v období hydrologických událostí zaznamenaly ještě významnější pokles. Koncentrace kationtů v odtoku jsou nadále vysoké ( $a = 1026 \mu\text{eq.l}^{-1}$ ). Rychlost zvětrávání skalního podloží musí být také vysoká, když dokáže vyrovnávat ztráty kationtů. Hlavním aniontem základního odtoku jsou sírany, které pocházejí především z atmosférických srážek. Pokles aniontů v základním odtoku lze vysvětlit s jistým časovým posunem poklesem měsíčních depozice  $S - \text{SO}_4^{2-}$  na území povodí Jezeří. Látková bilance  $S - \text{SO}_4^{2-}$  však ukázala, že množství  $S - \text{SO}_4^{2-}$  ve srážkách ve většině případů je 3 – 4krát menší, než v měrném odtoku z povodí. Pokles aniontů v základním odtoku je rychlý, ale nadále jsou koncentrace aniontů (především  $\text{SO}_4^{2-}$ ) vysoké. Koncentrace  $\text{SO}_4^{2-}$  v základním odtoku především zajišťuje vymývání naakumulovaných zásob z podzemních rezervoárů, především z půdního horizontu z předcházejících období (Novák et al, 2000). Vymývání naakumulovaných zásob udržuje vysokou koncentraci  $\text{SO}_4^{2-}$  ve vodě v období základního odtoku. Vysoké koncentrace kationtů v základním odtoku jsou důkazem vysoké intenzity zvětrávání přípovrchového rozpukání skalního podloží.

Základní odtok povodí Na Lizu má nejvyšší *KNK* (obrázek 8). Na rozdíl od Jezeří je chemické složení základního odtoku poměrně stabilní nejen dle porovnání *KNK* s koncentracemi  $\text{H}^+$  a průtokem (obrázek 8, 9), ale i dle průběhu koncentrací kationtů a aniontů. Z výsledků Mann – Kendallova testu vyplývá, že v období základního odtoku nebyl nalezen žádný časový trend koncentrací aniontů za celé monitorovací období. Hlavním aniontem vod povodí Na Lizu jsou  $\text{SO}_4^{2-}$ , které ve srážkách na volné ploše a pod korunami stromů zaznamenaly pokles (příloha 12), přesto pokles aniontů v základním odtoku není patrný. Z provedené látkové bilance síry na území povodí Na Lizu vyplývá, že i přes pokles odhadnutých vstupů  $S - \text{SO}_4^{2-}$  přepočítaných na hektar zkoumaného povodí množství  $S - \text{SO}_4^{2-}$  v celkovém odtoku od roku 2003 převyšuje vstupy do povodí. Dle získaných výsledků lze usoudit, že koncentrace síranů v základním odtoku potažmo v podzemních vodách je řízena vymýváním naakumulovaných zásob v půdě za minulá období podobně jako na povodí Jezeří. Časový vývoj koncentrací kationtů dle Mann – Kendallova testu zaznamenal pokles hodnot v základním odtoku, avšak ve srovnání s výsledky testu na povodí Jezeří je statisticky nevýrazný. Menší koncentrace kationtů v základním odtoku, než bylo vyhodnoceno na povodí Jezeří, lze vysvětlit nižší intenzitou zvětrávání či vymýváním horninového prostředí a nižší atmosférickou zátěží v minulosti. I přes mírný pokles kationtů v základním odtoku za posledních 20 let se chemické složení základního odtoku potažmo podzemních vod zásadně neměnilo a ani v následujících letech nelze očekávat podstatné změny chemického složení základního (podzemního) odtoku.

Jak už je výše popsáno, na povodí Jezeří byl zaznamenán velmi strmý pokles koncentrací kationtů, tak i aniontů ve vodě v období základního odtoku, ale i přes zaznamenaný pokles jsou sledované

koncentrace nadále dvakrát tak vyšší než na povodí Na Lizu. Podzemní voda při tvorbě odtoku zajišťuje přísun kationtů ze zvětrávacích procesů skalního podloží. Díky rozdílné atmosférické zátěži v minulosti oproti současné době intenzita zvětrávání především přípovrchového rozpuštění skalního podloží je velmi vysoká na povodí Jezeří. Pokles kyselé atmosférické zátěže byl také zaznamenán ve vodě v období základního odtoku na povodí Na Lizu, ale tento pokles v porovnání s povodím Jezeří je nepatrný. Intenzita zvětrávacích procesů na povodí Na Lizu se v průběhu let výrazněji neměnila a v současné době je nadále nižší, než zaznamenaná intenzita na povodí Jezeří. V současné době, po 20ti letech snižování kyselé atmosférické depozice je chemické složení vod na studovaných českých povodí ovlivňováno vymýváním zásob síranů naakumulovaných z dob kyselé atmosférické depozice na našem území.

#### 8.4 Porovnání výsledků vybraných českých povodí a norského povodí Birkenes

V rámci diplomové práce bylo provedeno srovnání výsledků českých povodí z příhraničních oblastí s povodím Birkenes ležící v oblasti jižního Norska, které je považované za klasickou lokalitu monitoringu acidifikace. Ve srovnání nebyla provedena jen látková bilance síry a dusíku pro nedostatek dat. Při počítání látkové bilance je důležité poměrně přesné odhadnutí vstupů sledované látky ( $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{rok}^{-1}$ ). Vstupy jsou dále rozpočítány na základě procentuálního zastoupení zalesněné plochy a volné plochy v celém zkoumaném povodí. Dle literárních zdrojů je vegetační pokryv povodí tvořen smrkem ztepilým, borovicí a listnatými stromy, avšak pro účely diplomové práce byly poskytnuty jen podkorunové srážky pod smrkem.

Z výsledků Mann – Kendallova testu měsíční depozic hlavních okyselujících látek vyplývá, že žádný významný časový trend v rámci sledovaného období 1994 – 2013 ve srážkách na volné ploše nebyl nalezen. Hypotéza  $H_1$  byla dokonce silně zamítnuta nejvyšší zjištěnou hodnotou  $p$  – value. V období 1999 – 2012 naopak byla potvrzena hypotéza  $H_1$  ve srážkách pod korunami smrků. Dle ostatních statistických charakteristik (Kendalovo tau,  $S$ ) se jedná o mírný a spíše pomalejší pokles srovnatelný s tempem zaznamenaným pod korunami smrků na území českých povodí v období 2004 – 2013. Řádově hodnoty měsíčních depozic hlavních okyselujících látek jsou srovnatelné s hodnotami nalezené v českém povodí Na Lizu. Podobná úroveň znečištění těchto dvou povodí je patrná na obrázku 12.

Povodí Birkenes má oproti českým povodím nejnižší vypočítané  $KNK$ , která v období základního odtoku často nabývá i záporných hodnot (obrázek 9). Podzemní voda převládající v odtoku v období základního odtoku na povodí přináší do vodoteče nejnižší množství kationtů ze všech studovaných povodí. Z obrázků 16A je také patrné, že rozdíly mezi koncentracemi kationtů a aniontů jsou minimální. Hlavním kationtem místních vod je  $\text{Na}^+$  a v případě aniontů jsou to  $\text{Cl}^-$ . Oba ionty pocházejí

především z mořských solí obsažených ve srážkách. Jak již bylo diskutováno v kapitole 8.1., hodnoty *KNK* v období základního odtoku mají největší rozptyl hodnot *KNK*. Pravděpodobné vysvětlení je přítomnost rašeliny a rašelinových půd. Avšak nízké hodnoty *KNK* lze také přičíst na vrub nízké intenzitě zvětrávání ohlazeného granitového podloží s menší četností puklin a nižší dobou zdržení vody v podzemních zónách. Z Mann – Kendallova testu chemického složení odtoku v období základního odtoku klesá jak koncentrace aniontů, tak i kationtů. Za pokles aniontů za celé období základního odtoku může pokles  $SO_4^{2-}$  pocházejícím ze srážek. Průběh koncentrací chloridů, hlavních aniontů místních vod, v základním odtoku nevykazuje žádný časový trend. Klesající trend síranů v odtoku lze vysvětlit s jistým časovým posunem nalezeným klesajícím trendem aniontů obsažených v podkorunových srážkách za období 1999 – 2013.

## 9 Závěr

- V rámci diplomové práce byly analyzovány nejnovější trendy acidifikace podzemních vod na základě dat z monitorovací sítě GEOMON z malých experimentálních povodí Na Lizu a Jezeří (1994 – 2013). Pro porovnání byla analyzována dostupná data z norského povodí Birkenes, které produkuje podobná hydrochemická data.
- Na základě Killeho metody byl spočten dlouhodobý základní (podzemní) odtok, který byl využit na rozdělení chemických databází do dvou skupin: období základního odtoku a období hydrologických událostí.
- Killeho křivka rozdělila chemickou databázi tak, že byl splněn předpoklad na všech studovaných povodí o nejvyšší kyselinové neutralizační kapacitě v období základního odtoku. V případě českého povodí Na Lizu a norského povodí Birkenes byl v období základního odtoku nalezen stabilní obor hodnot koncentrací  $H^+$ . Nalezený stabilní obor hodnot koncentrací  $H^+$  je způsoben dominantním dotováním vodoteče podzemní vodou s vyšší kyselinovou neutralizační kapacitou, která je schopna spotřebovat ionty  $H^+$ .
- Dlouhodobý časový vývoj měsíčních depozic atmosférických depozic  $S - SO_4^{2-}$ ,  $N - NO_3^-$  a  $N - NH_4^+$  (1994 – 2003, 2004 – 2013) byl popsán pomocí Mann – Kendallova neparametrického statistického testu. Bez ohledu na řádově odlišné hodnoty měsíčních depozic  $S - SO_4^{2-}$  na českých studovaných povodí výsledky Mann – Kendallova testu ukázaly strmý pokles v 90. letech 20. století, a to především ve srážkách na volné ploše. Průměrné hodnoty za první dekádu jsou téměř o 50% vyšší, než v následujícím období. Ve srážkách pod korunami smrků nebyl ani na jednom ze studovaných českých povodí zaznamenán statisticky srovnatelný strmý pokles jako v případě srážek na volné ploše. Není ani patrný veliký rozdíl mezi jednotlivými dekádami. V současné době se hodnoty depozice  $S - SO_4^{2-}$  na povodí

Jezeří pohybují na úrovni měsíčních depozic  $S - SO_4^{2-}$  na povodí Na Lizu v 90. letech 20. století.

- Měsíční depozice  $N - NO_3^-$  a  $N - NH_4^+$  ve srážkách na volné ploše v rámci českých povodí zaznamenaly spíše ustálenější a neměnicí se časový vývoj. Naproti tomu v první dekádě monitorovacího období (1994 – 2003) zaznamenaly obě sledované látky mírný růst v podkorunových srážkách. V následném období se tento trend však nepotvrdil, a dokonce na povodí Jezeří byl zaznamenán strmý pokles depozičních hodnot  $N - NH_4^+$  a  $N - NO_3^-$  v podkorunových srážkách.
- V rámci diplomové práce byla provedena látková bilance síry a dusíku. Prosakující atmosférické srážky nesaturevanou zónou (půdní vrstva) vymývají naakumulované zásoby iontů  $SO_4^{2-}$  za období vysoké kyselé atmosférické depozice a přinášejí je k hladině podzemní vody.
- Na povodí Jezeří byl zaznamenán velmi strmý pokles koncentrací kationtů, tak i aniontů ve vodě v období základního odtoku, ale i přes zaznamenaný pokles jsou sledované koncentrace nadále dvakrát tak vyšší než na povodí Na Lizu. Intenzita zvětrávacích procesů na povodí Na Lizu se v průběhu let výrazněji neměnila. V současné době, po 20 – ti letém snižování kyselé atmosférické depozice je chemické složení vod na studovaných českých povodí ovlivňováno vymýváním zásob síranů naakumulovaných z dob kyselé atmosférické depozice na našem území.
- Podzemní voda na povodí Birkenes převládající v odtoku v období základního odtoku na povodí přináší do vodoteče nejnižší množství kationtů ze všech studovaných povodí. Rozdíly mezi koncentracemi kationtů a aniontů jsou na povodí Birkenes minimální. Hodnoty KNK v období základního odtoku mají největší rozptyl hodnot. Pravděpodobné vysvětlení je přítomnost rašeliny, rašelinových půd a nízká intenzita zvětrávání ohlazeného granitového podloží s menší četností puklin a nižší dobou zdržení vody v podzemních zónách. Za pokles aniontů za celé období základního odtoku může pokles  $SO_4^{2-}$  pocházejícím ze srážek. Klesající trend síranů v odtoku je způsoben s jistým časovým posunem nalezeným klesajícím trendem aniontů obsažených v podkorunových srážkách.

## 10 Použité zdroje

- Allen, A.; Chapman, D. 2001:** Impacts of afforestation on groundwater resources and quality, *Hydrogeology Journal*, 9, 390 -400
- Bergkvist, B.; Folkesson, L. 1995:** The influence of tree species on acid deposition, proton budgets and element fluxes in south Swedish forest ecosystems, *Ecological Bulletins*, 44, 90 – 99
- Bishop, K.; Grip, H.; O`Neil, A. 1990:** The origins of acid runoff in a hillslope during storm events, *Journal of Hydrology*, 116 (1-4), 35-61
- Bormann, F.; Likens, G. 1967:** Nutrient Cycling, *Science, New Series*, 155 (3761), 424 -429
- Buchtele, J. 1996:** Rainfall - runoff models as the tools for water balance evaluation and for estimation of natural groundwater storages, *Acta Universitatis Carolinae Geologica*, 40, 193 -203
- Burnash, R.J.C., 1995:** The NWS river forecast system—catchment modeling, In: Singh, V.P. (Ed.), *Computer Models of Watershed Hydrology*, Water Resources Publications, 311–366.
- Černý, J. 1987:** Výzkum malých povodí; Optimalizace geochemických procesů v krajině, *Ústřední ústav, geologický*, Praha, 117 s.
- Černý, J.; Pačes, T. 1995:** Acidification in the Black Triagle Region, *Česká geol. služba, Praha*, ISBN 80 - 7075 - 183 – 5
- Čurda, J. 1992:** Vývoj regionálního znečištění podzemní vody, *Ekohydrogeologický systém Orlické hory; Ústr.úst.geol.* Praha
- Drapela, K.; Drapelová, I. 2011:** Application of Mann – Kendall test and Sens slope estimates for trend detection data from Bílý Kříž, *Beskydy, Mendelova Univerzita Brno*, 4, 2, 133 -146, ISSN 1803 -2451
- Erbánová, L. 2008:** Vliv podzemní vody na kvalitu odtoku v krystalinických oblastech v éře ustupující kyselá deponice, *Disertační práce, Univerzita Karlova, Praha*
- Fendeková, M.; Fendek, M. 1999:** Killeho metoda - Teória a prax, *Podzemná voda*, V.(2), 77-87
- Fottová, D. 2003:** Trends in sulphur and nitrogen deposition fluxes in the GEOMON Network, Czech republic, between 1994 and 2000, *Water Air, and Soil Pollution*, 150 (1-4), 73 -87
- Fottová, D.; Branžovský, A.; Budilová, L.; Buchtele J.; Bůzek, F.; Cosby, J.; Čejková, B.; Čuřík, J.; Dvořák, I.; Evans, Ch.; Hejnák, J.; Hnilica, J.; Hruška, J.; Chuman, T.; Jačková, I.; Kopáček, J.; Krám, P.; Lamačová - Benčoková, A.; Lněničková, Z.; Majer, V.; Navrátil, T.; Němečková, S.; Novák, M.; Oulehle, F.; Polívka, J.; Skořepová, I.; Šípek, V.; Šír, M.; Štěpánková, M.; Tesař, M.; Válková, I.; Wright R.; Zemanová, L. 2011:** Hodnocení vlivu klimatických změn na hydrologickou bilanci a návrh praktických opatření ke zmírnění jejich dopadů, *Česká geol. služba, Ústav po hydrodynamiku AV ČR*, SP/1a6/151/07
- Fottová, D.; Skořepová, I. 1998:** Changes in mass element fluxes and their importance for critical loads: GEOMON network, Czech republic, *Water, Air and Soil Pollution*, 105, 365 -376
- Gran, G. 1952:** Determination of the equivalence point in potentiometric titrations, *Analyst* 77, 661 - 671

**Hall, R.; Likens, G.; Fiance, S.; Hendrey, G. 1980:** Experimental Acidification of stream in the Hubbard Brook Experimental Forest, New Hampshire, *Ecology*, 61, 4, 976 – 989

**Hendl, J. 2012:** Přehled statistických metod: Analýza a metaanalýza dat. Portál, 736 s., ISBN 978-80-262-0200-4

**Henriksen, A.; Brakke, D. 1988:** Sulfate deposition to surface waters; Estimating critical loads for Norway and the Eastern United States, *Environmental Science Technology*, 22, 1, 8 – 14

**Henriksen, A.; Lien L.; Rosseland B.; Traaen, T.; Sevaldrud, I. 1989:** Lake Acidification in Norway: Present and Predicted Fish status, *Ambio*, 18, 6, 314 -321

**Henriksen, A.; Skjelkvale, B.; Mannio, J.; Wilander, A.; Harriman, R.; Curtis, C.; Jensen, J.; Fjeld, E.; Moiseenko, T. 1998:** Northern European lake survey – 1995: Finland, Norway, Sweden, Denmark, Russian Kola, Russian Karelia, Scotland and Wales, *Ambio*, 27, 2, 80 -91

**Hornetvedt, R.; Aamlid, D.; Rora, A.; Joranger, E. 1992:** Monitoring programme for forest damage, An overview of the Norwegian programme, *Norwegian Journal of Agricultural Sciences*, 6, 1-17

**Hrkal, Z. 1992:** Acidification of groundwater in the Bohemian Massif, *Nor.geol.Unders. Bull*, 422, 97 - 102

**Hrkal, Z. 2004:** Changes in acid atmospheric deposition in Krušné Mts. And Šumava (Czech republic) and their impact on groundwater quality, *Water, Air, and Soil Pollution*, 157 (1-4), 163 -178

**Hrkal, Z.; Buchtele J.; Tikkanen, E.; Kämpö, A.; Šantrůček, J. 2002:** The role of groundwater in the acidification of the hydrosphere - examples from small catchments in the Bohemian Massif, *NGU - BULL*, 439 (99)

**Hrkal, Z.; Burda, J.; Fottová, D.; Hrkalová, M.; Nováková, H.; Novotná, E. 2011:** Groundwater quality development in area suffering from long term impact of acidatmospheric deposition - the role of forest cover in Czech republic case study. IN: Voudouris, K. (ed.) *Water quality/book 2*. Intech, Rijeka

**Hrkal, Z.; Prchalová; Fottová, D. 2006:** Trends in impact of groundwater bodies in the Czech republic; an estimation at the horizon 2015, *Journal of Atmospheric chemistry*, 53 (1), 1-12

**Hruška, J.; Cienciala, E. (2005):** Dlouhodobá acidifikace a nutriční degradace lesních půd – limitující faktor současného lesnictví, *Česká geologická služba*, 2. vydání, 158, ISBN 80-7075-655-1

**Hruška, J.; Kopáček, J. 2009:** Účinky kyselého deště na lesní a vodní ekosystém; Emise a depozice okyselujících sloučenin, *ŽIVA, Acedemia*, 2

**Hruška, J., Oulehle, F. (2008):** Dusík v lesních ekosystémech, *Vesmír*, 87, 12, 866-869

**Chow T.; Maidment, D.; Larry, W. 1988:** Applied Hydrology, *Tata McGraw-Hill Education New York*, ISBN 007070242X

**Jeníček, M. 2007:** Rainfall – runoff modeling in small and middle-large catchments – an overview, *Geografie – Sborník ČGS*, 111, 3, 305 -313, ISSN 1212 - 0014

**Johannessen, T. 1995:** Acidification in Norway: The Norwegian monitoring programme for long range transported air pollutants, *Water Air Soil Pollutats*, 85, 617 – 621

**Kendall, C.; McDonnell, J. 1998:** Isotope tracers in catchment hydrology, *Elsevier Science B.V.*, Amsterdam, ISBN 0444815465

**Kille, K. 1970:** Das Verfahren MoMNO, ein Beitrag zur Berechnung der mittleren langjährigen Grundwasserneubildung mit Hilfe der Niedrigwasserabflüsse, *Z.deutsch.geol.Ges., Soderh.Hydrogeol.Hydrogeochem*, 89 -95

**Kirchner, J. 1992:** Heterogeneous Geochemistry of catchment Acidification, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56 (6), 2311 -2327

**Kopáček, J.; Turek, J.; Hejzlar, J.; Porcal, P. 2011:** Bulk deposition and throughfall fluxes of elements in the Bohemian Forest (central Europe) from 1998 to 2009, *Boreal environment research*, 16, 6, 495 – 508, ISSN 1239 - 6095

**Kopáček, J.; Veselý, J. 2005:** Sulphur and nitrogen emissions in the Czech republic and Slovakia from 1850 till 2000, *Atmospheric Environment*, 39 (12), 2179 -2188

**Kopáček, J.; Veselý, J.; Stuchlík, E. 2001:** Sulphur and nitrogen fluxes and budgets in Bohemian Forest and Tatra Mountains during the Industrial Revolution (1850 -2000), *Hydrology and Earth System Science*, 5 (3), 391 -405

**Krám, P.; Hruška, J.; Wenner, B.; Driscoll C.; Johnson C. 1997:** The biochemistry of basic cations in two forest catchments with contrasting lithology in the Czech republic, *Biogeochemistry*, 37 (2), 173 - 202

**Krám, P.; Hruška, J.; Driscoll, T. 2000:** Biochemistry of forest catchments with contrasting lithology; Technical Documents in Hydrology, IHP/UNESCO, Paříž, 37, 65-72

**Krám, P. 2010:** Influence of lithology on streamwater chemistry, *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 74, A537, Pergamon, Oxford, ISBN 0016 -7037

**Krásný, J.; Kněžek, M.; Subová, A.; Daňková, H.; Matuška, M.; Hanzel, V. 1982:** Groundwater runoff from the territory of Czechoslovakia, Czech Hydrometeorological Institute, Praha

**Krásný, J.; Císlarová, M.; Čurda, S.; Datel, J.; Dvořák, J.; Grmela, A.; Hrkal, Z.; Kříž, H.; Marszałek, H.; Šantrůček J.; Šilar, J. 2012:** Podzemní vody České republiky, Regionální hydrogeologie prostých a minerálních vod; Česká geol. Služba, Praha, ISBN 978 - 80 - 7075 - 797 – 0

**Krejčí, R.; Černý, J.; Havel, M.; Hruška, J.; Davies, D.; Bridges, K.; Hůnová, I.; Zeman, Z. 2001:** Poškození smrkového lesa v Krušných horách: Vliv námrazy a změn ve složení emisí elektrárén, *Vesmír*, 80, 10

**Kvindesland, S.; Jorgensen, P.; Frogner, T.; Aamlid, D. 1994:** Hydrogeochemical Processes in a Forested Watershed in Southern Norway

**Libiseller, C. (2004):** MULTMK/PARTMK. A Program for the Computation of Multivariate and Partial Mann-Kendall Test, <http://www.mai.liu.se/~cllib/welcome/PMKtest.html>

**Likens, G.; Bormann H., Eaton, J.; Pierce, R., Johnson N. 1976:** Hydrogen ion input to the Hubbard Brook experimental forest, New Hampshire, during the last decade, *Water, Air, and Soil Pollution*, 6, 2-4, 435 -445



**Likens, G.; Bormann, H. 1995:** Biochemistry of Forested Ecosystem, *Springer Verlag*, ISBN-13: 978-0387945026

**Machlica, A.; Fendeková M. 2006:** Separácia zložiek odtoku v povodí Chvojnice Modelom Bilan, Podzemná voda, XII.(2), 135 -147

**McFee,W. 1980:** Sensitivity of soil regions to long - term acid precipitation, *Acid precipitation - an annotated bibliography, U.S Geological Circular 923*

**Mihaljevič M, B. Moldan (2000):** Otázky biogeochemie. - Nakladatelství Karolinum Praha, 105 str. ISBN 80-246-0035-8.

**Moldan, B. 1991:** Atmospheric deposition; a biogeochemical process, *Academia*, 70 -72

**Moldan, F.; Wright, R.; Löfgren, S.; Forsius, M.; Ruoho-Airola, T.; Skjelkvale, B. 2001:** Long-term changes in acidification and recovery at nine calibrated catchments in Norway, Sweden and Finland, Hydrology and Earth System Sciences Discussions, Copernicus Publications, 5(3), 339 -350

**Mulder, J.; Christophersen, N.; Kopperud, K.; Fjedal, P. 1995:** Waterflow paths and the spatial distribution of soils as a key to understanding differences in streamwater chemistry between three catchments (Norway); *Water, Air, and Soil Pollution*, 81, 1-2, 67 -91

**Mylona, S. 1993:** Trends of sulphur dioxide emissions, air concentrations and depositions of sulphur in Europe since 1880, EMEP/MSC -W report 2/93, Norwegian Meteorological Institute, Oslo

**Neal C.; Robson A., Shand P.; Edmunds W.; Dixon A.; Buckley D.; Hill, S.; Harrow, M.; Neal, M.; Wilkinson, J.; Reynolds, B. 1997a:** The occurrence of groundwater in the lower Palaeozoic rocks of upland central Wales, *Hydrology and Earth System Science*, 1 (1), 2 -19

**Neal,C.; Hill, T.; Hill, S.; Reynolds, B. 1997b:** Acid neutralization capacity measurements in surface and groundwaters in the Upper River Severn, Plynlimon; from hydrograph splitting to water flow pathways, *Hydrology and Earth System Sciences*, 3, 687 -679

**Novák, M.; Kirchner, J.; Groscheová, H.; Havel, M.; Černý J.; Krejčí, R.; Buzek, B., 2000:** Sulphur isotope dynamics in two Central European Watersheds affected By high atmospheric deposition of Sox, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64 (3), 367 -383

**Oulehle, F.; Hruška, J. 2005:** Tree species (*Picea abies* and *Fagus sylvatica*) effects on soil water acidification and aluminium chemistry at sites subjected to long - term acidification in the Ore Mts, Czech republic, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 99, 1822 – 1829

**Oulehle, F.; McDowell, W.; Aitkenhead-Peterson J.; Krám, P.; Hruška, J.; Navrátil, T.; Buzek, F.; Fottová, D. 2008:** Long – term trends in stream nitrate concentrations and losses across Watersheds undergoing recovery from Acidification in the Czech republic, *Ecosystems*, 11, 410 -425

**Önöz, B.; Bayazit, M.; 2003:** The Power of statistical test for trend detection, *Turkish J., Eng, Enviromental Science*, 27, 247 -257

**Pacyna, J.; Steinar, L.; Semb, A. 1991:** European survey for Nox emissions with emphasis on Eastern Europe, *Atmospheric Environment, Part A: general Topics*, 25 (2), 425 -439

**Pitter, P.; 2009:** Hydrochemie, Vydatelství VŠCHT, 4. aktualizované vydání, ISBN 978 -80 - 7080 - 701 -1

**Rask, M.; Appelberg, M.; Hesthagen, T.; Tammi, J.; Lappalainen, A. 2000:** Fish Status Survey of Nordic Lakes species composition, distribution, effects of environmental changes, Nordic Council of Ministers, 58 s., Kodaň

**Reuss, J.; Christophersen, N.; Seip, H. 1986:** A critique of models for freshwater and soil Acidification, *Water, Air and Soil Pollution*, 30, 3-4, 909 -930

**Reuss, J.; Walthall, P. 1990:** Soil Reaction and Acidic Deposition, *Acidic Precipitation, Advances in Environmental Science*, 4, 1 -33

**Robson, A.; Neal, C. 1990:** Hydrograph separation using chemical techniques: An application to catchments in Mid - Wales, *Journal of Hydrology*, 116 (1-4), 345 – 363

**Robson, A.; Neal, C.; Hill, S.; Smith, C. 1993:** Linking Variations in Short - Term and Medium - Term Stream Chemistry to Rainfall inputs - some observations at Plynlimon, Mid - Wales, *Journal of Hydrology*, 144 (1-4), 291 -310

**Skjelkvale, B.; Mannio, J.; Wilander, A.; Andersen, T. 2001:** Recovery from Acidification of lakes in Finland, Norway, Sweden 1990 -1999, *Hydrology and Earth System Sciences*, 5, 3, 327 -337

**Skjelkvale, B.; Wright, R. 1998:** Mountain lakes, Sensitivity to acid deposition and global climate change, *Ambio*, 27, 4, 280 -286

**Soulsby, Ch. 1992:** Hydrological controls on acid runoff generation in an afforested headwater catchment at Llyn Brianne, Mid - Wales, *Journal of Hydrology*, 138 (3-4), 431 -448

**Várhelyi, G. 1985:** Continental and global sulphur budgets - I. Anthropogenic SO<sub>2</sub> emissions, *Atmospheric environmental*, 19, 1029 -1040

**Vrba, J.; Fott, J.; Kopáček J. 2000:** Long -term limnological research of the Bohemian Forest lakes and their recent status, *Silva Gabreta*, 4, 7-28, Vimperk

**Vrba, J., Kopáček, J., Fott, J. 2002:** Šumavská ledovcová jezera na přelomu tisíciletí, *Živa*, 6, 265–269.

**Vrba, J., Fott, J., Kohout, L., Kopáček, J. 2004:** Současné zotavování acidifikovaných jezer na Šumavě, In: Dvořák, L., Šustr, P. (ed.), Sborník konference Aktuality šumavského výzkumu II. Srní, Správa NP a CHKO Šumava, 99-103

**Vrba, J.; Kopáček J.; Fott, J.; Kohout, L.; Nedbalová, L.; Pražáková, M.; Soldán, T.; Schaumburg, J. 2003:** Long - term studies (1871 -2000) on acidification and recovery of lakes in the Bohemian Forest (central Europe), *Science of the Total Environment*, 310 (1-3), 73 -85

**Yue, S.; Pilon, P.; Cavadies, G. 2002:** Power of the Mann – Kendall and Spearman's rho tests for detecting monotonic trends in hydrological series, *Journal of hydrology*, 259, 1-4, 254-271

## 10.1 Internetové zdroje

**Česká geologická služba: 95 let od založení České geologické služby.** [online]. [cit. 2014-12-13]. Dostupné z: [http://www.geology.cz/extranet/kestazeni/95\\_let\\_panely\\_web\\_final.pdf](http://www.geology.cz/extranet/kestazeni/95_let_panely_web_final.pdf)

**Hubbard Brook: Ecosystem study. Attributes of HBEF** [online]. National Science Foundation [cit. 2014-10-11]. Dostupné z: <http://www.hubbardbrook.org/overview/attributes.shtml>

**HydroOffice: Software for Water Science** [online]. Miloš Gregor. Slovakia [cit. 2014-11-30]. Dostupné z: <http://hydrooffice.org/Downloads/List.aspx?section=Software>

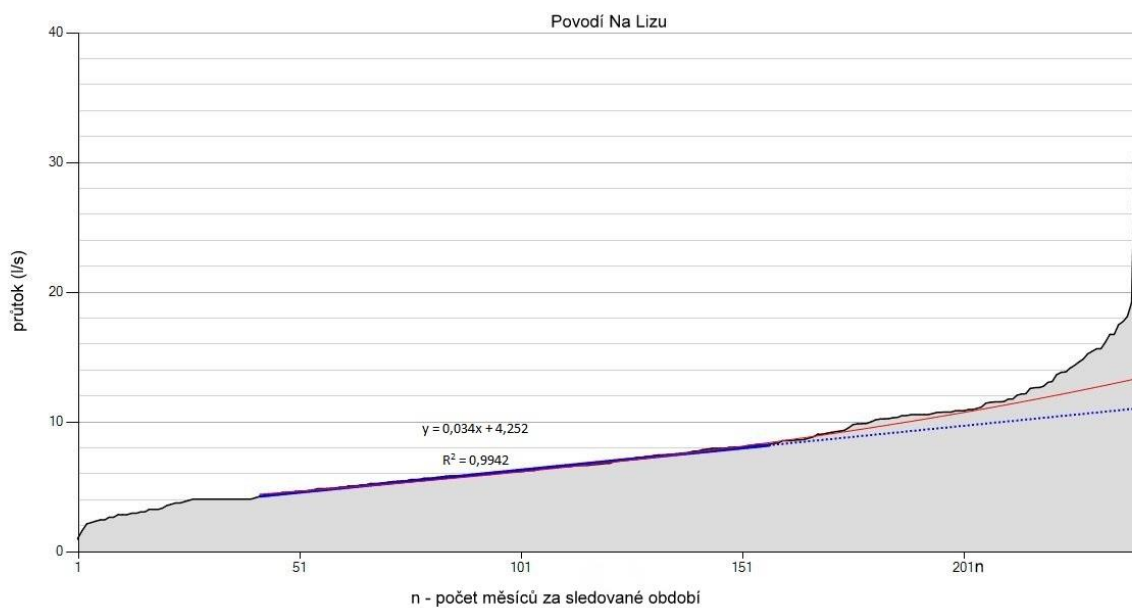
**The EBAS database: EMEP, AMAP and NILU** [online]. [cit. 2014-11-30]. Dostupné z: <http://ebas.nilu.no/>

**Veřejná databáze ČSÚ: Spotřeba hnojiv za hospodářský rok. Český Statistický úřad** [online]. [cit. 2014-12-20]. Dostupné z: [https://vdb.czso.cz/vdbvo/tabparam.jsp?voa=tabulka&cislatab=ZEM0050UU&&kapitola\\_id=11](https://vdb.czso.cz/vdbvo/tabparam.jsp?voa=tabulka&cislatab=ZEM0050UU&&kapitola_id=11)

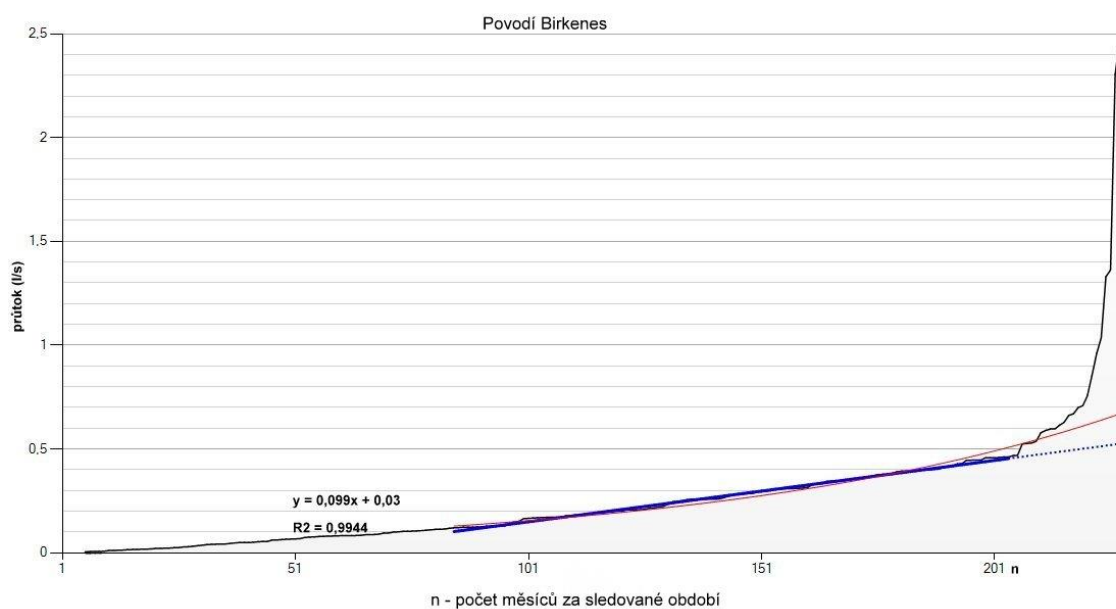
**Veřejná databáze ČSÚ: Evidovaná vozidla v krajích a okresech. Český Statistický úřad** [online]. [cit. 2014-12-20]. Dostupné z: [https://vdb.czso.cz/vdbvo/maklist.jsp?kapitola\\_id=40&](https://vdb.czso.cz/vdbvo/maklist.jsp?kapitola_id=40&)

## 11 Přílohy

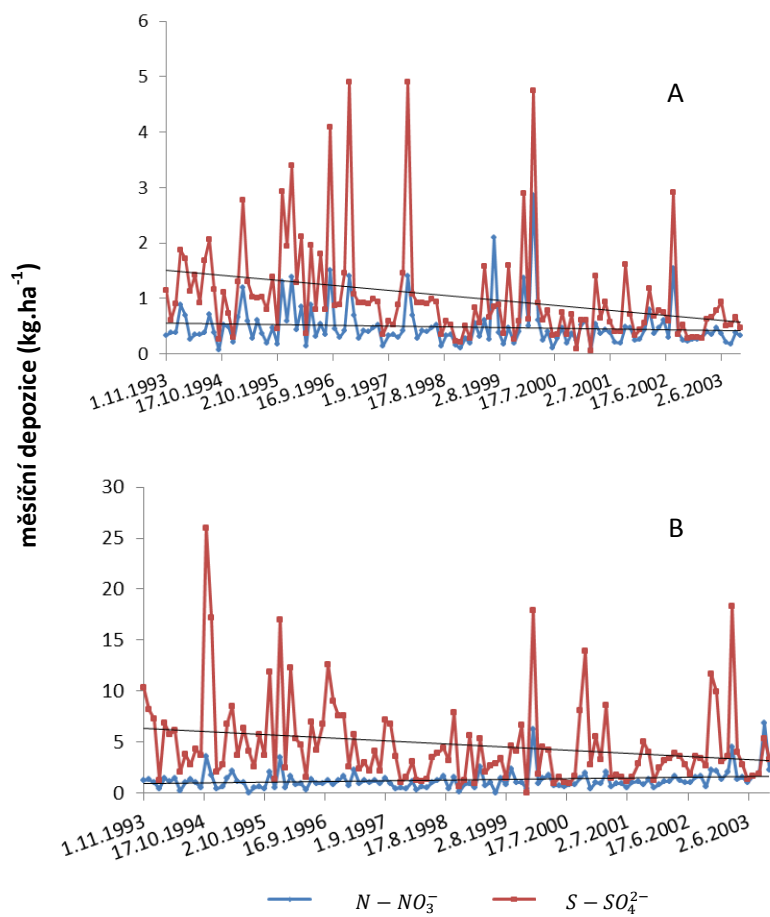
### Příloha 1: Stanovení podzemního (základního) odtoku z povodí Na Lizu Killeho metodou



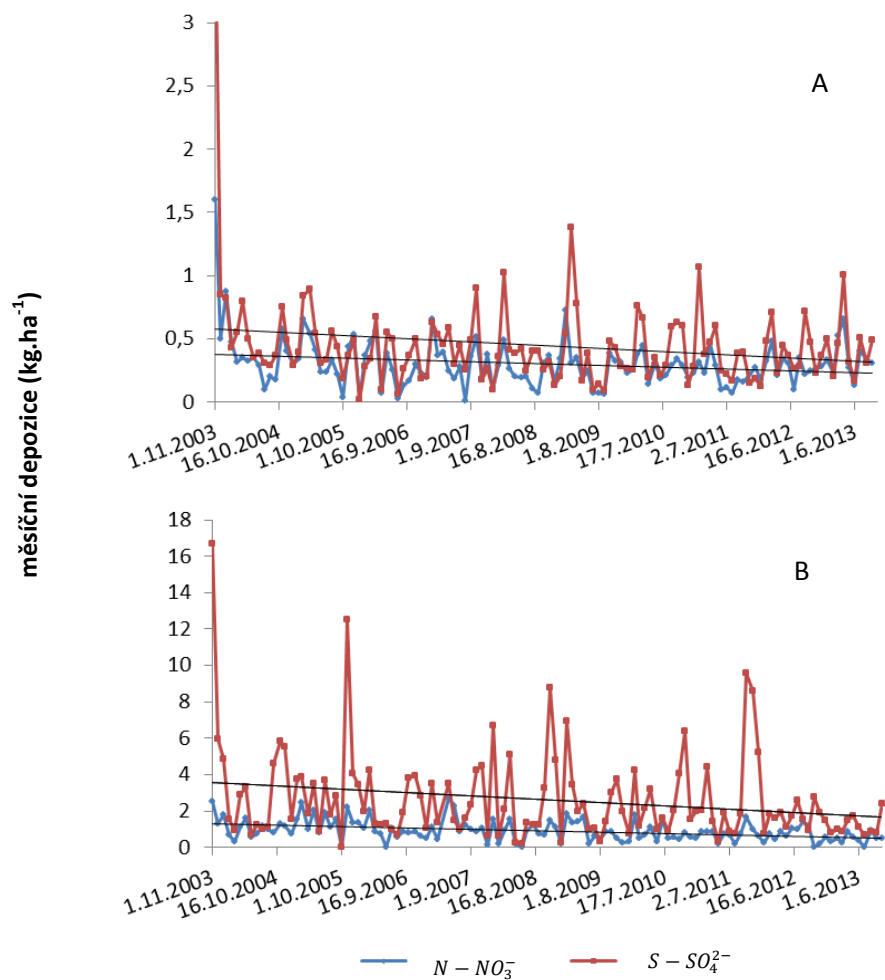
### Příloha 2: Stanovení podzemního (základního) odtoku z povodí Birkenes Killeho metodou



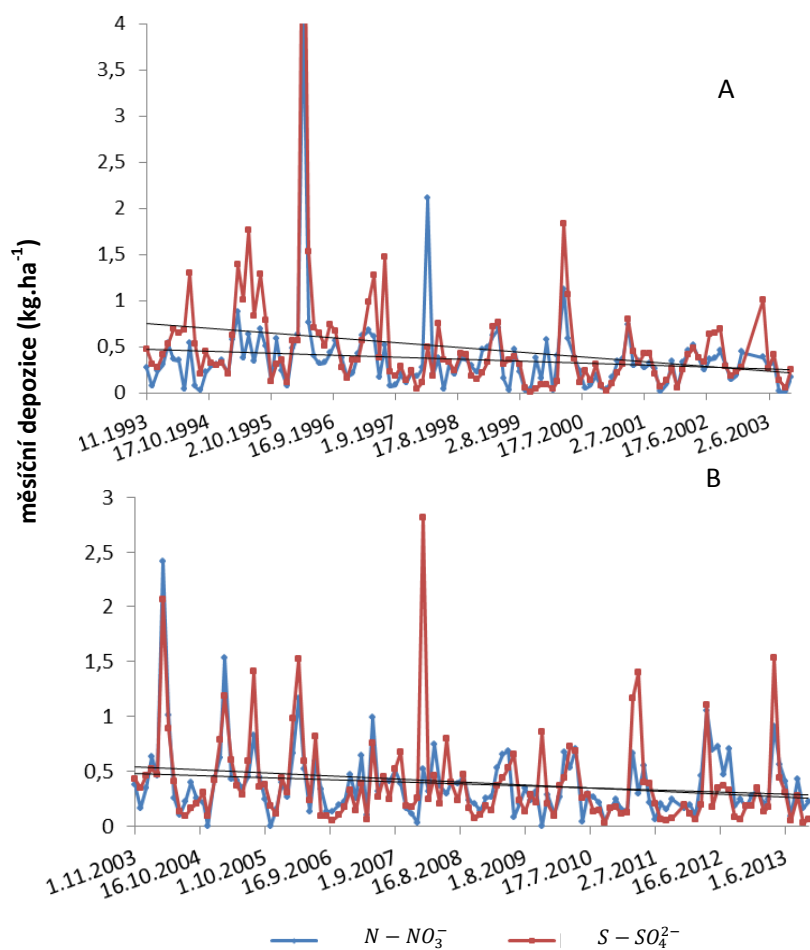
Příloha 3: Časový vývoj měsíčních depozic dusičnanů a síranů na povodí Jezeří pro období 1993 – 2003: A – na volné ploše, B – pod korunami smrků



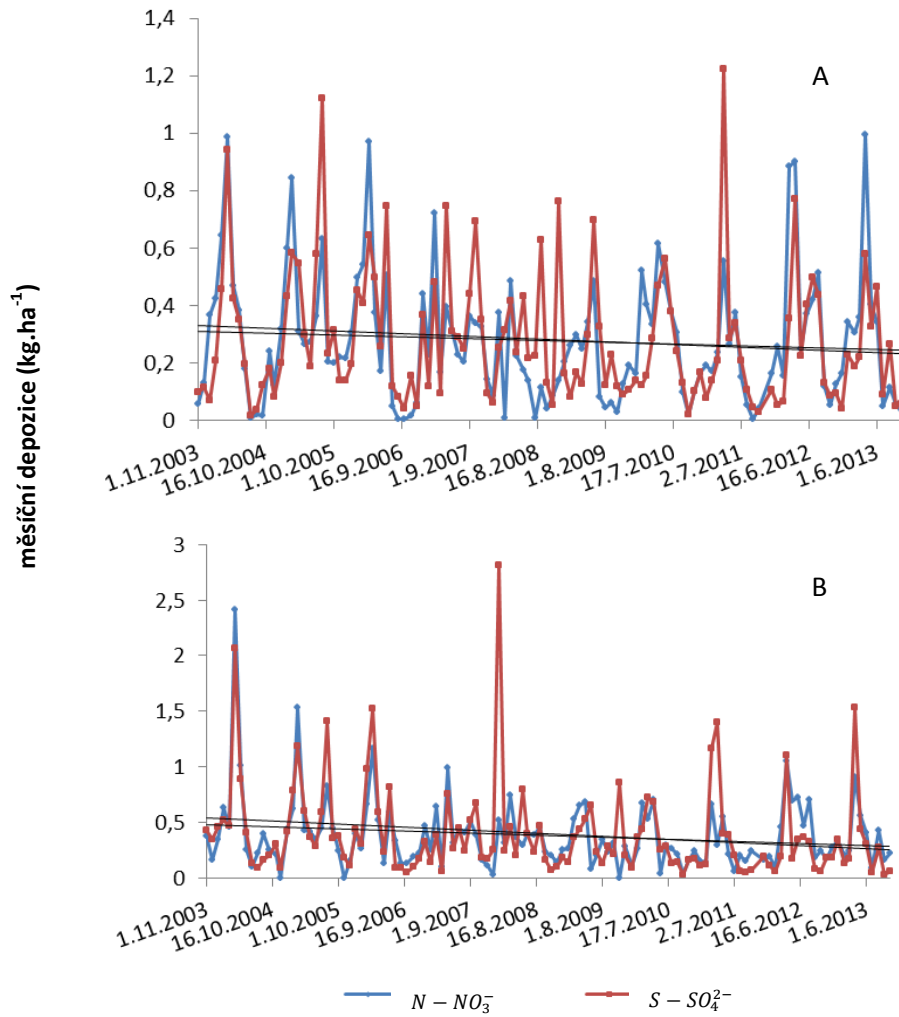
Příloha 4: Časový vývoj měsíčních depozic dusičnanů a síranů na povodí Jezeří pro období 2004 - 2013: A – na volné ploše, B – pod korunami smrků



Příloha 5: Časový vývoj měsíčních depozic dusičnanů a síranů na povodí Na Lizu pro období 1993 – 2003: A – na volné ploše, B – pod korunami smrků

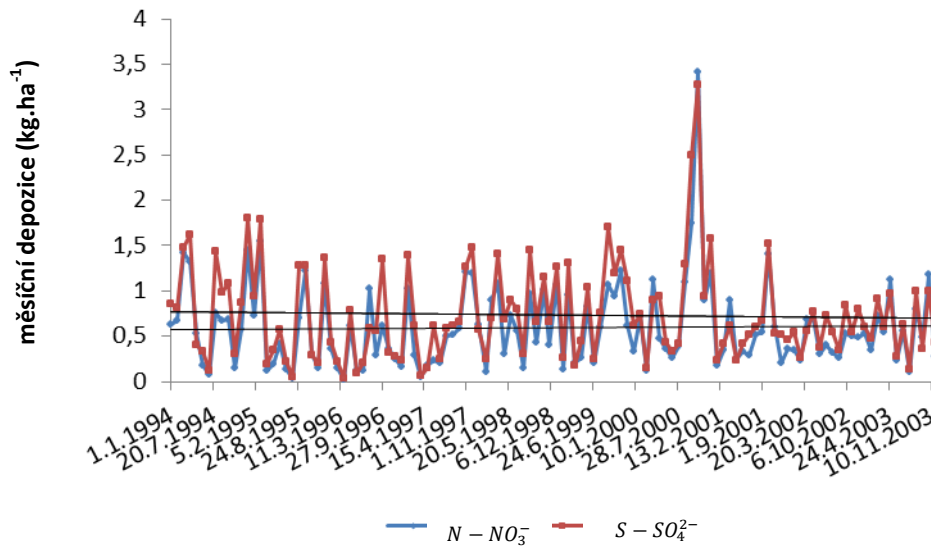


**Příloha 6: Časový vývoj měsíčních depozic dusičnanů a síranů na povodí Na Lizu pro období 2004 – 2013:  
A – na volné ploše, B – srážky pod korunami smrků**

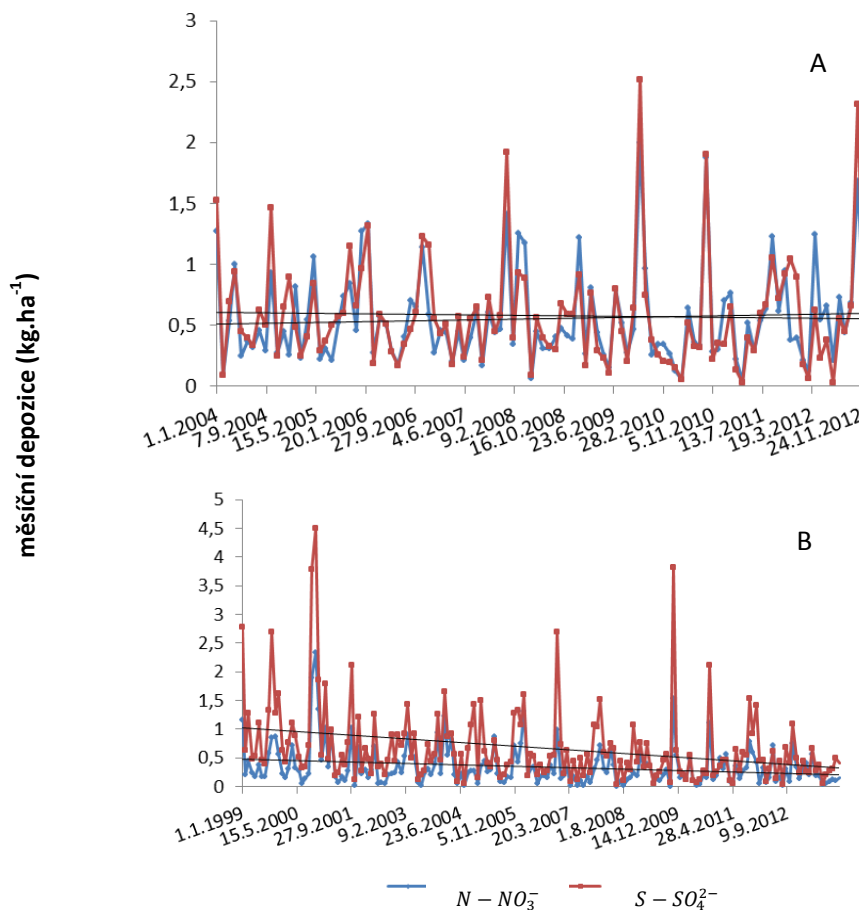




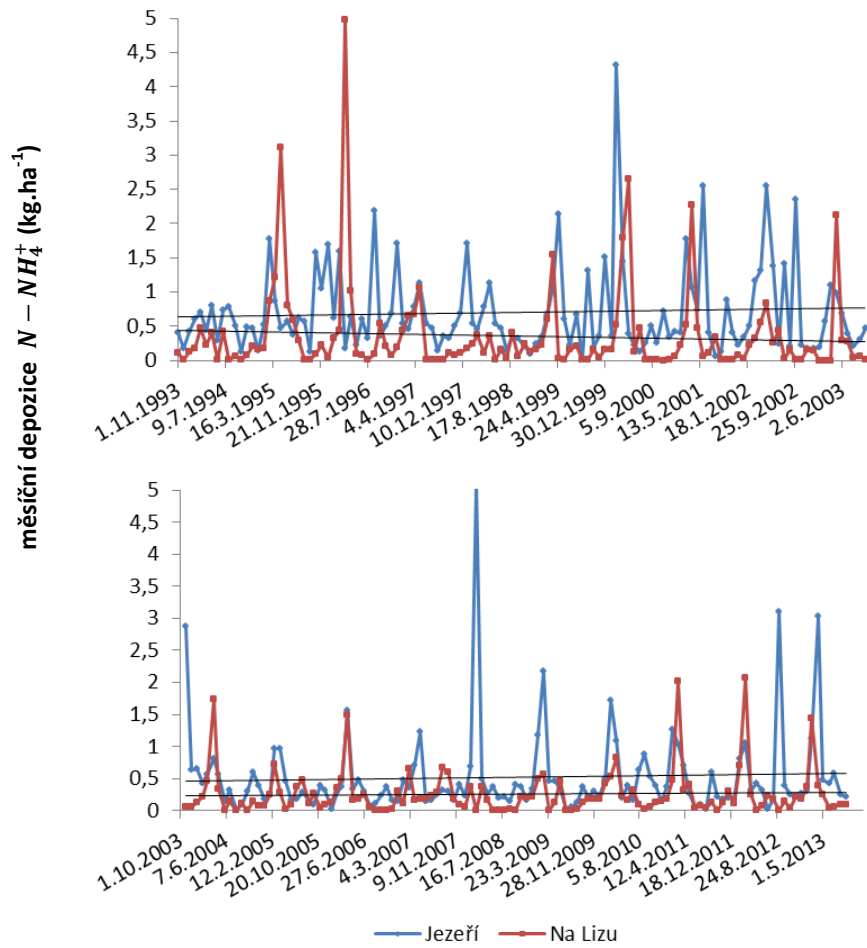
Příloha 7: Časový vývoj měsíčních depozic dusičnanů a síranů na volné ploše na povodí Birkenes pro období 1994 - 2003



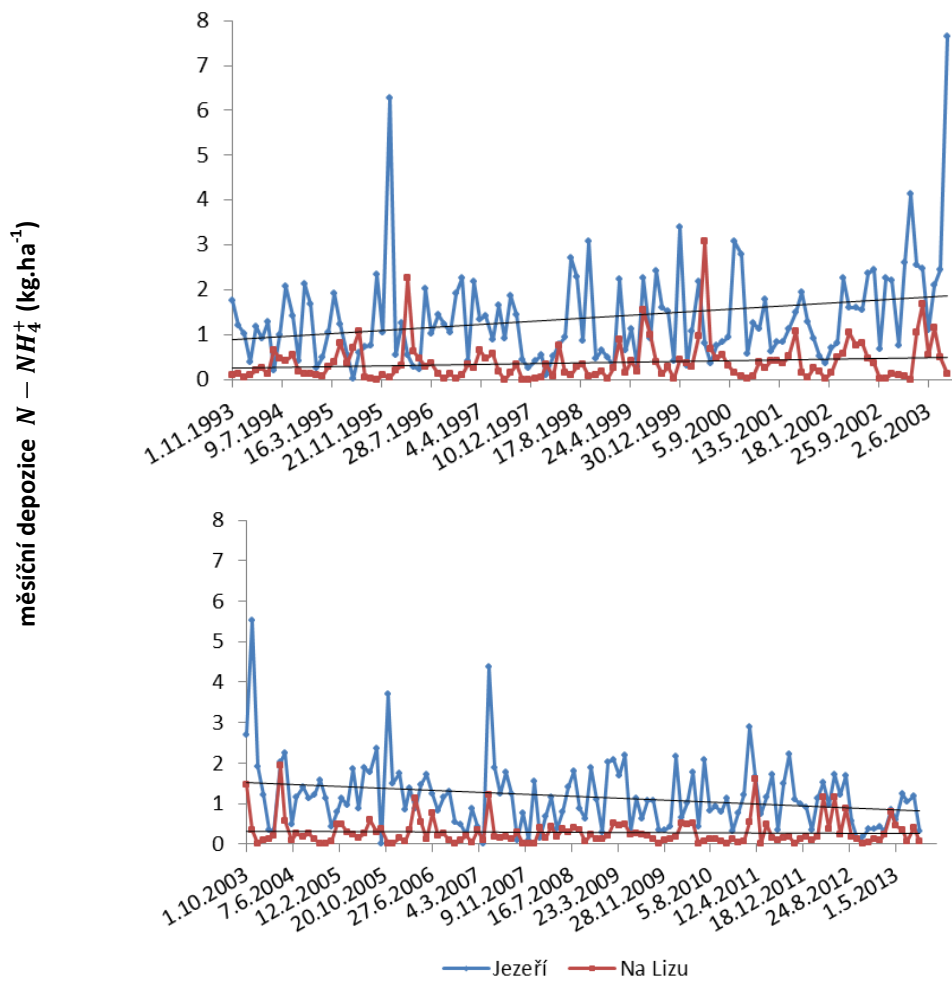
Příloha 8: Časový vývoj měsíčních depozic dusičnanů a síranů na povodí Birkenes: A – na volné ploše (2004 - 2012), B – srážky pod korunami smrků (1999 - 2013)



Příloha 9: Časový vývoj měsíčních depozic  $N - NH_4^+$  na volné ploše pro povodí Jezeří a Na Lizu pro období 1994 - 2013



Příloha 10: Časový vývoj měsíčních depozic  $N - NH_4^+$  pod korunami stromů pro povodí Jezeří a Na Lizu pro období 1994 - 2013



**Příloha 11: Porovnání vstupů a výstupů z povodí Jezeří:** porovnání ročních depozic S -SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> na volné ploše a pod korunami stromů (kg.ha<sup>-1</sup>.rok<sup>-1</sup>); TH – podkorunové srážky; vstup – množství S -SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> v atmosférických srážkách (vypočtených na základě procentuálního zastoupení lesního porostu) – kg.ha<sup>-1</sup>.rok<sup>-1</sup>; výstup – měrný odtok S -SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (kg.ha<sup>-1</sup>.rok<sup>-1</sup>); látková bilance – budget = výstup – vstup; S<sub>výstup</sub>/ S<sub>vstup</sub> - poměr množství S -SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ve výstupu a vstupu

S - SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	volná plocha	TH - smrk	TH -buk	TH - bříza	vstup	výstup	látková bilance (budget)	S <sub>výstup</sub> / S <sub>vstup</sub>
1994	14,90	62,58	-	-	-	63,15	-	-
1995	13,21	89,54	-	-	-	86,81	-	-
1996	22,33	87,12	23,16	-	-	62,80	-	-
1997	14,42	60,27	21,74	-	-	56,43	-	-
1998	14,42	35,72	15,10	-	-	40,16	-	-
1999	8,57	34,90	16,42	18,24	17,10	65,11	-48,01	3,81
2000	13,24	49,29	11,41	11,87	19,08	80,44	-61,36	4,22
2001	8,07	49,45	12,36	14,29	17,84	37,97	-20,13	2,13
2002	9,81	35,93	10,24	10,51	14,76	80,37	-65,61	5,44
2003	6,33	66,71	10,09	9,37	18,58	17,12	1,46	0,92
2004	9,58	44,83	8,56	8,89	15,59	24,62	-9,04	1,58
2005	6,03	35,09	9,63	7,59	12,22	53,26	-41,03	4,36
2006	4,04	37,49	8,90	7,90	11,83	29,98	-18,15	2,53
2007	4,60	26,96	8,61	7,40	9,98	27,90	-17,92	2,80
2008	5,12	27,38	12,61	10,38	11,67	37,14	-25,47	3,18
2009	4,52	35,38	10,36	9,50	12,30	43,76	-31,46	3,56
2010	4,81	26,71	11,00	10,72	11,27	32,67	-21,39	2,90
2011	5,20	33,05	10,18	11,94	12,78	38,18	-25,40	2,99
2012	4,36	30,67	12,42	7,18	11,07	30,34	-19,27	2,74
2013	5,06	15,22	9,98	7,47	8,28	44,31	-36,04	5,35

**Příloha 12: Porovnání vstupů a výstupů z povodí Na Lizu:** porovnání ročních depozic S -SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> na volné ploše a pod korunami stromů (kg.ha<sup>-1</sup>.rok<sup>-1</sup>); TH – podkorunové srážky; vstup – množství S -SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> v atmosférických srážkách (vypočtených na základě procentuálního zastoupení lesního porostu) –kg.ha<sup>-1</sup>.rok<sup>-1</sup>; výstup – měrný odtok S -SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (kg.ha<sup>-1</sup>.rok<sup>-1</sup>); látková bilance – budget = výstup – vstup; S<sub>výstup</sub>/S<sub>vstup</sub> - poměr množství S -SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ve výstupu a vstupu

S - SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	volná plocha	TH - smrk	TH -buk	vstup	výstup	látková bilance (budget)	S <sub>výstup</sub> /S <sub>vstup</sub>
1994	6,52	8,80	-	8,80	14,25	-5,46	1,62
1995	8,98	11,94	-	11,94	18,33	-6,39	1,54
1996	13,15	18,59	-	18,59	20,38	-1,79	1,10
1997	6,54	11,79	-	11,79	15,10	-3,31	1,28
1998	3,73	8,83	-	8,83	8,66	0,17	0,98
1999	3,81	9,46	-	9,46	14,76	-5,30	1,56
2000	4,46	10,97	-	10,97	10,72	0,25	0,98
2001	3,44	6,54	-	6,54	6,73	-0,19	1,03
2002	4,59	7,47	-	7,47	24,25	-16,78	3,25
2003	2,81	13,11	-	13,11	13,90	-0,79	1,06
2004	3,05	6,21	3,33	6,21	14,23	-8,02	2,29
2005	4,76	6,80	5,09	6,80	17,83	-11,03	2,62
2006	3,73	5,45	3,58	5,45	16,80	-11,35	3,08
2007	4,00	4,13	3,66	4,13	12,20	-8,07	2,96
2008	3,37	6,44	4,21	6,44	19,08	-12,64	2,96
2009	3,15	3,38	4,19	3,38	21,70	-18,32	6,41
2010	2,72	4,22	5,31	4,22	13,68	-9,46	3,24
2011	2,94	4,31	3,08	4,31	5,96	-1,65	1,38
2012	3,14	3,05	3,01	3,05	9,56	-6,51	3,13
2013	2,62	3,76	3,02	3,76	19,09	-15,34	5,08

**Příloha 13: Porovnání vstupů a výstupů z povodí Jezeří:** porovnání ročních depozic DIN na volné ploše a pod korunami stromů ( $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{rok}^{-1}$ ); TH – podkorunové srážky; vstup – množství DIN v atmosférických srážkách (vypočtených na základě procentuálního zastoupení lesního porostu) –  $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{rok}^{-1}$ ; výstup – měrný odtok DIN ( $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{rok}^{-1}$ ); látková bilance – budget = výstup – vstup;  $N_{\text{výstup}}/ N_{\text{vstup}}$  - poměr množství DIN ve výstupu a vstupu

DIN	volná plocha	TH - smrk	TH -buk	TH - bříza	vstup	výstup	látková bilance (budget)	$N_{\text{výstup}}/ N_{\text{vstup}}$
1994	11,19	24,93	-	-	-	4,44	-	-
1995	12,77	25,21	-	-	-	5,67	-	-
1996	19,77	33,01	19,73	-	-	4,71	-	-
1997	13,33	31,89	16,02	-	-	4,13	-	-
1998	13,33	22,69	14,22	-	-	3,45	-	-
1999	13,17	25,67	27,05	21,74	19,82	5,30	14,52	0,27
2000	17,58	32,72	13,43	14,41	18,83	4,95	13,88	0,26
2001	13,95	28,14	14,89	18,81	17,96	2,36	15,60	0,13
2002	18,17	29,57	14,15	14,17	18,54	6,67	11,87	0,36
2003	9,18	61,86	13,77	15,45	21,04	1,57	19,47	0,07
2004	12,92	32,60	9,51	13,15	16,01	1,53	14,49	0,10
2005	8,97	30,33	16,08	16,23	15,84	4,29	11,54	0,27
2006	7,94	30,71	13,02	15,50	14,84	3,41	11,43	0,23
2007	7,54	25,52	11,88	11,68	12,54	2,48	10,06	0,20
2008	11,56	19,52	15,09	19,02	15,54	3,73	11,81	0,24
2009	9,30	27,52	14,67	19,15	16,04	3,30	12,75	0,21
2010	10,18	20,24	13,01	19,20	14,85	1,95	12,90	0,13
2011	8,28	24,24	15,35	16,78	14,51	2,62	11,88	0,18
2012	10,17	21,27	15,03	11,44	13,24	2,65	10,59	0,20
2013	11,51	12,62	11,04	10,13	11,27	3,22	8,05	0,29

**Příloha 14: Porovnání vstupů a výstupů z povodí Na Lizu:** porovnání ročních depozic DIN na volné ploše a pod korunami stromů ( $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{rok}^{-1}$ ); TH – podkorunové srážky; vstup – množství DIN v atmosférických srážkách (vypočtených na základě procentuálního zastoupení lesního porostu) –  $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{rok}^{-1}$ ; výstup – měrný odtok DIN ( $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{rok}^{-1}$ ); látková bilance – budget = výstup – vstup;  $N_{\text{výstup}}/ N_{\text{vstup}}$  - poměr množství DIN ve výstupu a vstupu

DIN	volná plocha	TH - smrk	TH -buk	vstup	výstup	látková bilance (budget)	$N_{\text{výstup}}/ N_{\text{vstup}}$
1994	4,96	6,75	-	6,75	2,69	4,06	0,40
1995	12,70	8,67	-	8,67	2,21	6,45	0,26
1996	16,86	10,27	-	10,27	3,14	7,13	0,31
1997	7,52	7,99	-	7,99	1,79	6,20	0,22
1998	6,79	7,25	-	7,25	1,14	6,11	0,16
1999	7,00	11,08	-	11,08	1,92	9,16	0,17
2000	10,15	17,54	-	17,54	1,48	16,06	0,08
2001	7,20	9,81	-	9,81	1,15	8,66	0,12
2002	6,77	11,11	-	11,11	1,98	9,13	0,18
2003	5,06	17,68	-	17,68	1,78	15,89	0,10
2004	6,95	10,86	7,75	10,86	1,06	9,80	0,10
2005	7,26	9,22	9,07	9,22	1,45	7,76	0,16
2006	7,14	8,17	9,23	8,17	0,78	7,39	0,10
2007	6,91	7,89	9,91	7,89	1,23	6,66	0,16
2008	3,42	6,70	6,77	6,70	2,07	4,64	0,31
2009	4,62	7,11	8,25	7,11	2,29	4,82	0,32
2010	6,93	5,80	6,13	5,80	0,97	4,82	0,17
2011	6,30	6,55	9,69	6,55	1,11	5,45	0,17
2012	8,12	9,71	10,65	9,71	1,29	8,42	0,13
2013	6,60	6,77	7,26	6,77	2,02	4,75	0,30