

**Univerzita Karlova v Praze  
Přírodovědecká fakulta  
Ústav pro životní prostředí**



**Studijní program: Ekologie a ochrana prostředí  
Studijní obor: Ochrana životního prostředí**

**Acidifikace povrchových vod – problém stále trvá  
(*An acidification of fresh waters is not over*)**

**Bakalářská práce**

**Zpracoval: Filip Beneš**

**Školitel: RNDr. Jolana Tátošová, PhD.**

**Praha, srpen 2010**

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem příloženou bakalářskou práci vypracoval samostatně a že jsem řádně citoval veškerou použitou literaturu.

V Praze dne 13. srpna 2010.

.....

podpis

## **Poděkování**

V první řadě bych chtěl poděkovat mé školitelce RNDr. Jolaně Tátosové, PhD. za to, že se ujala vedení mé bakalářské práce a že mě trpělivě vedla až do zdárného konce. Dále chci poděkovat panu RNDr. Davidu Hardekopfovi za vysvětlení modelu MAGIC.

Největší dík pak patří mým rodičům za jejich trpělivost a především pak mé matce Ing. Janě Benešové za její stylistické připomínky a za to, že mě vždy podporovala ve studiu. Nakonec chci poděkovat mé sestře, mému bratrovi, příbuzným, známým a všem kamarádům za to, že mě více či méně podporovali v dosavadním studiu.

# Obsah

Obsah.....	3
Abstract .....	4
1. Úvod.....	6
2. Vznik kyselé atmosférické depozice .....	7
3. Měření chemismu srážek – vegetace hraje důležitou roli .....	8
4. Faktory ovlivňující rozsah postižení acidifikací .....	9
4.1. Pufrační kapacita vody .....	9
4.2. Chemické složení podloží .....	11
4.3. Chemické složení půd .....	12
4.4. Biochemické přeměny S a N ve vodě a v půdě.....	12
4.4.1. Síra (S).....	12
4.4.2. Dusík (N).....	12
4.5. Geomorfologie/Meteorologie.....	13
5. Procesy v acidifikovaných vodách .....	14
6. Procesy v acidifikovaných půdách .....	16
7. Vliv acidifikace na vodní organismy .....	18
7.1. Šumavská jezera.....	18
7.2. Tatranská jezera.....	20
7.3. Acidifikované potoky v ČR.....	22
8. Zjišťování dat z minulosti a předpovídání vývoje acidifikace v budoucnosti.....	23
8.1. Model MAGIC (Model of Acidification of Groundwater In Catchments).....	24
8.2. Další používané modely .....	25
9. Zotavování (recovery) z acidifikace.....	25
10. Závěr.....	27
Použitá literatura .....	28

## Abstrakt

Acidifikace povrchových vod je od poloviny 20. století problém řady oblastí na celé severní polokouli. Způsobily to průmyslové závody vypouštějící emise oxidů síry a dusíku, ze kterých fotochemickými reakcemi v atmosféře vznikají kyseliny. Kyselá atmosférická depozice způsobila vymizení ryb a většiny druhů vodních organismů v potocích a jezerech. Dále kyselá atmosférická depozice vyplavila z půd do povrchových vod nejen pufrující bazické kationty ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  a  $\text{K}^+$ ), ale i toxické hlinité ( $\text{Al}^{3+}$ ) ionty. Emisní maxima oxidů síry a dusíku byla zaznamenána v 80. letech 20. století a o té doby se emise oxidů síry a dusíku výrazně snížily. Avšak zotavování z acidifikace neprobíhá tak rychle jak by se očekávalo. Brání tomu hned několik procesů.

Jedním z těchto procesů je hystereze, neboli saturace půd sírou a dusíkem, které se teď pomalu vyplavují do povrchových vod ve formě síranů a dusičnanů. Dalším procesem je oligotrofizace jezer, kdy dochází ke srážení důležité živiny – fosforu – hliníkem. V jezerech je pak nedostatek potravy pro organismy. Dalšími důvody zpomalující zotavování z acidifikace může být špatné lesní hospodaření nebo i klimatická změna.

Pro zjišťování, jak dlouho bude proces zotavování trvat, existuje několik modelů. Nejpoužívanějším z nich je model MAGIC, který dokáže zmapovat jak vývoj acidifikace v minulosti, tak i vývoj procesu zotavování v budoucnosti.

## Abstract

Acidification of freshwaters is a problem of many areas over the northern hemisphere from the half of the 20<sup>th</sup> century. It has been caused by industrial factories discharging emissions of sulfur and nitrogen oxides, from which originate acids by the photochemical reactions in the atmosphere. Acidic atmospheric deposition has caused disappearance of fish and the most aquatic organisms in streams and lakes. Acidic atmospheric deposition has also washed up not only the buffering basic cations ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ), but also toxic aluminium ( $\text{Al}^{3+}$ ) ions from soils into the freshwaters. The maximum levels of emissions of sulfur and nitrogen oxides were observed in 1980s and since that time the emissions of sulfur and nitrogen oxides significantly dropped down. However, the recovery from acidification is not as fast as it could be expected. It is impeding by several processes.

One of them is hysteresis or saturation of soils by sulfur and nitrogen, which are slowly washing up into the freshwaters in forms of sulfates and nitrates now. Another process is the oligotrophication of lakes, when the important nutrient – phosphorus – is precipitating by aluminium. There is the lack of food for organisms after that. Another processes slowing down the recovery from acidification could be bad forest management or climate change..

For finding out, how long the recovery process will go on, it exists several models. The most popular is the MAGIC model, which can map the development of acidification in the past and also the development of recovery process in the future.

# 1. Úvod

Acidifikaci povrchových vod můžeme bez nadsázky nazvat globální změnou, neboť postihla oblasti celé severní polokoule. Již v polovině 20. století začali rybáři a přírodovědci pozorovat úbytek ryb a planktonu v jezerech jižní Skandinávie (Kopáček, 1997). Vůbec první zmínky o acidifikaci povrchových vod pocházejí z jezerních oblastí s žulovým podložím, tj. ze Švédska (Almer et al., 1974), z Norska (Wright and Gjessing, 1976; Wright and Henriksen, 1978), z Kanady a USA (Beamish and Harvey, 1972; Likens and Bormann, 1974), jelikož jsou tyto oblasti velmi citlivé vůči působení kyselé atmosférické depozice (Henriksen, 1979) (viz kapitola 2.).

O acidifikaci povrchových vod se poprvé zmiňují Beamish and Harvey (1972) a Almer et al. (1974). Almer et al. (1974) popisují acidifikaci jezer na západním pobřeží Švédska a v jižním Norsku. Ze 400 zkoumaných jezer v této oblasti bylo v letech 1970 až 1972 zjištěno u poloviny z nich pH vody nižší než 6 a v jarních a podzimních měsících kleslo u třetiny jezer pH vody pod 5. V některých jezerech byl zaznamenán pokles pH vody od 30. let 20. století až o 1,8 jednotky (čili se téměř stonásobně zvýšila kyselost vody). Tyto výrazné změny v chemismu povrchových vod měly zásadní vliv na složení a množství biomasy společenstev vodních organismů ve sledovaných jezerech. Almer et al. (1978) vyzorovali, že při pH nižším než 6 většina perlooček z jezer mizí a při  $\text{pH} < 5,8$  mizí také většina druhů rozsivek a zelených řas. Při  $\text{pH} < 5,5$  byla postižena reprodukce většiny druhů ryb a postupně došlo k jejich vymírání. Dokonce odolnější druhy ryb jako je např. okoun nebo štika byly ovlivněny (Almer et al., 1974). Beamish and Harvey (1972) popisují acidifikaci jezer a úhyn ryb v jezerech v kanadském státě Ontario. Základní výzkum byl proveden na 150 jezerech, z nichž jich 33 bylo klasifikováno jako kriticky acidifikovaná jezera s  $\text{pH} < 4,5$  a v dalších 37 jezerech byly naměřeny hodnoty  $\text{pH} 4,5 - 5,5$ .

Později se zjistilo, že za acidifikaci jezer může již zmíněná kyselá atmosférická depozice oxidů síry a dusíku (viz kapitola 2.).

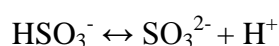
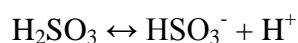
První zmínky o acidifikaci povrchových vod na našem území popisují Fott et al. (1980) (Šumava) a Stuchlík et al. (1985a) (Tatry). Fott et al. (1980) napsali zprávu o stavu acidifikace Černého jezera na Šumavě. Podle nepublikovaných údajů došlo k acidifikaci tohoto jezera již počátkem 60. let 20. století. Hodnota pH povrchové vody v Černém jezeře klesla od roku 1936 do roku 1979 z průměrných 6,6 na průměrných 4,65 (tj. téměř o 2 jednotky pH). Stuchlík et al. (1985a) popsali acidifikaci jezer v Tatrách. Dále se zmiňují o tzv.

„tatranském fenoménu“, kde na rozdíl od ostatních oblastí s acidifikovanými jezery ve světě došlo v tatranských jezerech ke kompletnímu vymizení zooplanktonu.

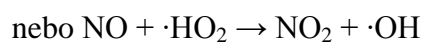
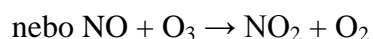
## 2. Vznik kyselých atmosférických depozic

S rozvojem společnosti proběhla ve světě v 19. století tzv. průmyslová revoluce. Rozvoj průmyslu a později ve 20. století dopravy sice zvýšil životní úroveň lidí, ale také přinesl problémy, na které se zpočátku zapomínalo, a které se objevily až daleko později. Těmito problémy byly emise oxidů síry a dusíku vznikající při spalovacích procesech. Oxidy síry vznikají při spalování méně kvalitního hnědého uhlí a jiných fosilních paliv obsahujících síru. Oxidy dusíku vznikají obecně při všech spalovacích procesech, jelikož se při hoření uplatňuje vzduch, který obsahuje 78 % dusíku (N<sub>2</sub>). Z emisí oxidu siřičitého (SO<sub>2</sub>) a oxidů dusíku (NO<sub>x</sub>) z průmyslových oblastí (Hůnová and Janoušková, 2004) vznikají v atmosféře sulfáty (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) a nitráty (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), jež jsou hlavními komponenty, které způsobují okyselení srážkové vody. Vznik sulfátů z SO<sub>2</sub> a nitrátů z NO<sub>x</sub> řadou reakcí v atmosféře vyjadřují následující rovnice (rovnice č. 1 pro SO<sub>2</sub> a rovnice č. 2 pro NO<sub>x</sub>).

**Rovnice č. 1:** SO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O ↔ H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>



**Rovnice č. 2:** NO + NO + O<sub>2</sub> → 2NO<sub>2</sub>



Vzniklé kyseliny – sírová (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) a dusičná (HNO<sub>3</sub>) – pak dopadají na zemský povrch ve formě kyselého deště. Na vzniku tzv. kyselých atmosférických depozic se mohou podílet také vodík (H<sub>2</sub>) a amoniak (NH<sub>3</sub>) (Horecký, 2003).

Přísun kyselých srážek způsobil pokles alkality (neboli kyselinové neutralizační kapacity – KNK) a následně pH v povrchových vodách. Tento proces nazýváme acidifikace povrchových vod. Proces acidifikace může být také definován jako zvýšení acidity (neboli

zásadové neutralizační kapacity – ZNK). Díky dálkovému přenosu emisí oxidů síry a dusíku, které mají dobu zdržení v atmosféře několik dní a po tu dobu se fotochemicky oxidují na příslušné kyseliny, se tyto emise dostávají i do odlehlých a na kyselou atmosférickou depozici citlivých oblastí (Kopáček, 1997). Hodnota pH neacidifikovaných (čistých) atmosférických srážek se pohybuje okolo 5,6, což je stále slabě kyselé. Je to z toho důvodu, že voda (respektive vodní pára) v atmosféře reaguje s přirozeně se vyskytujícím se oxidem uhličitým (CO<sub>2</sub>) za vzniku slabé kyseliny uhličitě (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Veškerý déšť, jehož pH je nižší než 5,6 je považován za kyselý déšť (Botkin and Keller, 2005). V průmyslových oblastech se ještě nedávno pohybovalo pH srážek mezi 3,5 a 4,5 a v 60. letech 20. století se v USA vyskytly i velmi kyselé srážky o hodnotě pH 2,1 (Likens and Bormann, 1974). V České republice se v nedávné době pohybovalo pH srážek v rozmezí 4,3 – 4,5 (Hruška and Kopáček, 2005).

Na celkové acidifikaci povrchových vod a půd se podílí i emise amoniaku (NH<sub>3</sub>), které pocházejí hlavně ze zemědělské výroby. Při reakcích v atmosféře s vodní párou vznikají z NH<sub>3</sub> amonné ionty (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) (viz rovnice č. 3). Ionty NH<sub>4</sub><sup>+</sup> jsou ve vodě i v půdách bakteriemi oxidovány na dusičnany (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) a vznikají při tom kyselé vodíkové (H<sup>+</sup>) ionty (viz rovnice č. 4) (Kalff, 2002). Jen malá část srážkové vody však dopadá přímo do vodních toků a nádrží a tak převážná většina srážek dopadá do povodí a ovlivňuje hlavně půdy (Kopáček, 1997).

**Rovnice č. 3:** NH<sub>3</sub> (plyn) + H<sub>2</sub>O ↔ NH<sub>4</sub><sup>+</sup> + OH<sup>-</sup> (Kalff, 2002).

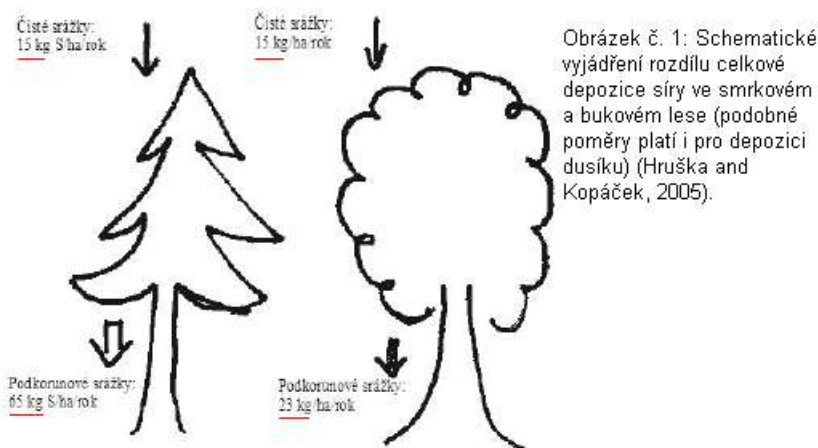
**Rovnice č. 4:** NH<sub>4</sub><sup>+</sup> + 2O<sub>2</sub> → 2H<sup>+</sup> + NO<sub>3</sub><sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O (Kalff, 2002).

### 3. Měření chemismu srážek – vegetace hraje důležitou roli

Jak pH a chemismus půdy a vody působí na vegetaci, tak podobně i vegetace ovlivňuje pH a chemismus půd a potažmo i vod. Děje se tak hlavně v souvislosti s vertikální atmosférickou depozicí (mokrou i suchou). Množství a chemické složení srážek se zjišťuje třemi způsoby. Za prvé se měří mokrá depozice pomocí sběračů otevřených pouze po dobu trvání srážky (na volné ploše bez stromů) (Kopáček, 1997). Druhou metodou je tzv. „bulk“ metoda, kterou se měří celková depozice z volné plochy (Horecký, 2003). „Bulk“ sběrače jsou trvale otevřené a zachycují jak mokrou, tak i suchou vertikální depozici (Kopáček, 1997). Třetí metodou je metoda „throughfall“, která měří podkorunovou depozici. Všechny metody jsou použity pro sledování úhrnů srážek například v povodí Litavky a jiných sledovaných potoků v Brdech (Horecký, 2003). Mokrá a celková depozice na této lokalitě byly zhruba



srovnatelné. Úhrn srážek u podkorunové depozice byl ve sledovaném období nižší než celková depozice z volné plochy, ale zato zde byly naměřeny daleko vyšší hodnoty  $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$  (síranová síra) a  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  (dusičnanový dusík) oproti depozici z volné plochy (Horecký, 2003). To znamená, že srážky z podkorunové depozice byly výrazně koncentrovanější a bylo u nich naměřeno nižší pH. Je to z důvodu, že koruny stromů zachytávají suchou atmosférickou depozici, která je pak srážkami vymývána. Jelikož povodí Litavky a ostatních sledovaných potoků v Brdech byla v době sledování zalesněna, skutečnosti zde tedy odpovídala naměřená podkorunová depozice (Horecký, 2003) a tudíž docházelo na těchto lokalitách k větší míře acidifikace než k jaké by docházelo na otevřených nezalesněných lokalitách. Podkorunová depozice je navíc u smrkového lesa (díky většímu povrchu) daleko vyšší než u bukového lesa. Schematické znázornění tohoto rozdílu mezi smrkem a bukem je na obrázku č. 1 (Hruška and Kopáček, 2005).

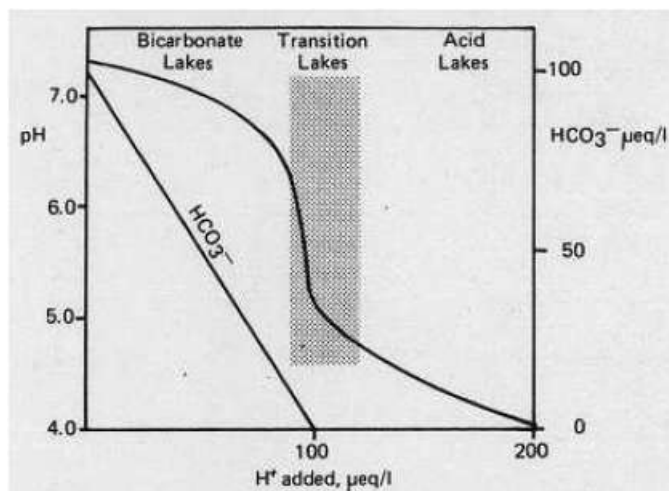


## 4. Faktory ovlivňující rozsah postižení acidifikací

### 4.1. Pufrační kapacita vody

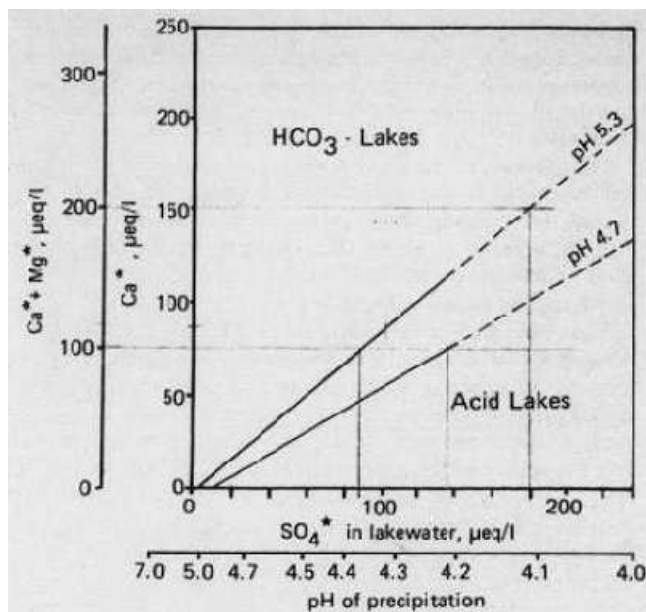
Míra pufrační kapacity vody závisí na množství rozpuštěné kyseliny uhličitě, tj. jejích disociovaných forem: hydrogenuhličitanových ( $\text{HCO}_3^-$ ) a uhličitanových iontech ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) ve vodě. Množství rozpuštěné kyseliny uhličitě ve vodě vyjadřuje také alkalitu vody. Systém kyseliny uhličitě a jejích disociovaných forem ( $\text{CO}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-}$ ) pomáhá neutralizovat (pufrovat) kyseliny vstupující do jezer, řek a jejich povodí. Při vstupu kyselin do těchto ekosystémů se nejdříve vyčerpává  $\text{HCO}_3^-$  a  $\text{CO}_3^{2-}$  a pH klesá velmi pomalu. Zlom nastává ve chvíli, kdy dojde k vyčerpání  $\text{HCO}_3^-$  a  $\text{CO}_3^{2-}$ . Pak dochází ke zvýšení acidity a pH prudce klesá na hodnoty  $< 5$  (Henriksen, 1979). Jedná se vlastně o titraci kyseliny uhličitě

( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ). Henriksen (1980) se ve své práci pokusil potvrdit teorii, že acidifikovaná jezera jsou výsledkem acidobazické titrace. Z té vyplývají tři stádia procesu acidifikace. Prvním stádiem je stav, kdy klesá alkalita, ale pH zůstává na hodnotách vyšších než 6. Jedná se o tzv. „hydrogenuhličitanová jezera“. Ve druhém stádiu je uhličitanový pufrací systém již vyčerpán a dochází k prudkému poklesu pH. Tato jezera se nazývají „přechodová jezera“. V posledním stádiu se jedná o „acidifikovaná (kyselá) jezera“. Ta se vyznačují nízkými hodnotami pH (hluboko pod 5) a zvýšenými koncentracemi kovů, především hliníku (Al). Rovnovážný stav mezi systémem kyseliny uhličité a vodíkovými ionty ( $\text{H}^+$ ) nastává při pH 5,65 díky přirozenému výskytu  $\text{CO}_2$  v atmosféře (Henriksen, 1980). Průběh titrační křivky všemi třemi stádii je na obrázku č. 2.



Obrázek č. 2: Průběh titrační křivky třemi stádii acidifikace jezer (Henriksen, 1980).

Henriksen (1980) dále navrhl způsob jak zjišťovat pH a alkalitu jezer z období před jejich acidifikací. Zjistil, že koncentrace vápenatých ( $\text{Ca}^{2+}$ ) a hořečnatých ( $\text{Mg}^{2+}$ ) iontů se vlivem acidifikace nijak nesnížily, a že tak odpovídají hodnotám alkality před acidifikací. Jeden kationt  $\text{Ca}^{2+}$  nebo  $\text{Mg}^{2+}$  je ekvivalentní k jednomu uhličitanovému aniontu ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), který tvoří základ pufracího systému vodního prostředí a s Ca a Mg tvoří uhličitan vápenatý ( $\text{CaCO}_3$ ) respektive hořečnatý ( $\text{MgCO}_3$ ). Henriksen proto přišel s grafem (obrázek č. 3), do kterého vynesl koncentrace  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Mg}^{2+}$  iontů proti koncentracím  $\text{SO}_4^{2-}$  iontů, které jsou indikátorem kyselé atmosférické depozice vstupující do jezer. Z tohoto grafu lze pak vyčíst, v jakém stavu se jezera nacházejí. Tuto metodu lze také použít k předpovídání vývoje acidifikace jezer v budoucnosti (Henriksen, 1980).



Obrázek č. 3: Graf předpovídající pH jezer na základě koncentrací vápenatých a hořečnatých kationtů a síranových aniontů. Tento graf byl sestaven z dat získaných z výzkumu na 59 jezerech s žulovým podložím v jižním Norsku (Henriksen, 1980).

## 4.2. Chemické složení podloží

Sedimentární horniny, vyskytující se hlavně v nížinách, jsou odolné vůči kyselé atmosférické depozici díky své vysoké alkalitě. Naopak území s vyvřelými či metamorfovanými horninami jsou k acidifikaci více náchylná i při nižších hodnotách kyselé atmosférické depozice, mj. díky pomalému zvětrávání (Kopáček, 1997). Mezi pomalu zvětrávající a tudíž vůči acidifikaci citlivé horniny patří například žula a jiné křemičité horniny (Henriksen, 1979).

Příkladem odlišného vlivu kyselé atmosférické depozice na lokality s různým chemickým složením horninového podloží může být výzkum provedený na 2 sobě nedalekých (asi 7 km od sebe vzdálených) lokalitách s různým geologickým podložím ve Slavkovském lese. Slavkovský les se nachází v západních Čechách nedaleko Sokolovské hnědouhelné pánve, kde se nacházejí 2 tepelné elektrárny spalující hnědé uhlí a vypouštějící velké množství emisí SO<sub>2</sub> a NO<sub>x</sub> způsobující kyselou atmosférickou depozici (Krám et. al., 1997).

Na jedné lokalitě tvoří horninové podloží pomalu zvětrávající žula a na druhé lokalitě je hlavní mateční horninou serpentinit (neboli hadec), což je lépe zvětrávající metamorfovaná hornina bohatá na hořčík (Mg). Na pomalu zvětrávající „žulové lokalitě“ byla nízká schopnost neutralizovat vysoký přísun kyselé atmosférické depozice, což vedlo k poklesu hodnot pH a ke zvýšení hodnot H<sup>+</sup> iontů a toxického hliníku (Al) v půdách a potocích na této lokalitě. Naopak na rychleji zvětrávající „hadcové lokalitě“ se na neutralizaci kyselé atmosférické depozice účinně projevil vysoký obsah Mg. Díky neutralizační schopnosti Mg bylo pH

v potocích na „hadcové lokalitě“ výrazně vyšší (pH  $\approx$  7) než na „žulové lokalitě“ (pH  $\approx$  4) (Krám et al., 1997).

### 4.3. Chemické složení půd

Nejvíce acidifikací ohrožená místa jsou horská území s přirozeně kyselými a mělkými půdami (jako jsou např. lesní půdy v Krušných horách a Jizerských horách a v některých částech Šumavy) (Kopáček, 1997). Takovými půdami jsou například podzoly, které jsou vůbec nejcitlivějším typem půd vůči acidifikaci a které se vyskytují na pomalu zvětrávajícím žulovém podloží (viz výše) (Henriksen, 1979). V ČR jsou obecně přirozené spíše kyselé půdy (viz přednáška z Pedologie).

### 4.4. Biochemické přeměny S a N ve vodě a v půdě

#### 4.4.1. Síra (S)

Síra se do vody a do půdy dostává převážně antropogenní cestou a to díky emisím ze spalování méně kvalitního hnědého uhlí. Do půd a vod se síra dostává ve formě síranového iontu ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Síra není v půdách přeměňována a využívána tolik jako dusík (viz níže) a tudíž dochází hlavně k jejímu vyplavování do povrchových vod a přispívá tak k jejich acidifikaci. V půdě dochází pouze k redukci  $\text{SO}_4^{2-}$  iontů. Přestože v posledních letech docházelo k vyčerpávání  $\text{SO}_4^{2-}$  iontů z horních vrstev půdy, ve spodních často zvodnělých vrstvách dochází stále k jejich akumulaci, jak bylo zjištěno při výzkumu v malém povodí potoka Lehstenbach v pohoří Smrčiny (Fichtelgebirge), které se nachází na severu německého Bavorska (Lischeid et al., 2000).

#### 4.4.2. Dusík (N)

U dusíku je situace poněkud složitější hlavně díky tomu, že podkorunová depozice značně podhodnocuje celkový přísun dusíku do půd, navíc v hlubších vrstvách s podzemní vodou se amonné ionty ( $\text{NH}_4^+$ ) a organický dusík (N-org) vyskytují v neměřitelných hodnotách (Lischeid et al., 2000) a hlavně je dusík využíván a přeměňován rostlinami, houbami a mikroorganismy (viz dále).

Dusík se do půdy a do vody dostává jak přirozenou cestou, tak antropogenní cestou. Přirozenou cestou je vznik oxidů dusíku při bouřkách a následná oxidace na kyselinu

dusičnou a její spadá s deštěm. Další přirozenou cestou je fixace atmosférického dusíku ( $N_2$ ) rostlinami (např. luštěniny), které pomocí symbiotických bakterií přeměňují  $N_2$  na amonné ionty ( $NH_4^+$ ). Důležitým přirozeným zdrojem dusíku v půdě je také rozklad biomasy. Antropogenní přísun dusíku se váže hlavně na hnojiva (dusičnanová i amonná forma) a dále pak na chov dobytka (amoniak) a spalování fosilních paliv (oxidy dusíku a jejich následná přeměna na dusičnany – viz kapitola Vznik kyselé atmosférické depozice). Dusíkaté sloučeniny slouží jako zdroj živin pro mikroorganismy, rostliny a houby. Ty pak amonné ionty asimilují, nitrifikují na dusičnany či transformují na organický dusík v humusu. Dusičnanové ionty mohou být pro změnu denitrifikovány, asimilovány, transformovány a hlavně snadno vyplaveny do potoků a řek (Oulehle and Hruška, 2008). Denitrifikace probíhá hlavně v bažinatých oblastech, kde je zároveň nízký redoxní potenciál (Lischeid et al., 2000).

#### **4.5. Geomorfologie/Meteorologie**

Jak už bylo zmíněno, na acidifikaci odlehlých oblastí se významně podílí dálkový přenos emisí  $SO_2$  a  $NO_x$  a jejich následné vymývání vertikální depozicí. V horských oblastech se navíc uplatňuje horizontální depozice, která se projevuje v podobě rosy, mlhy a mraků nebo jínovatky a námrazy v zimních měsících. Drobné kapičky a částice mraků a mlhy mají kolem kondenzačních jader daleko menší objem vody v porovnání s dešťovými kapkami či sněhovými vločkami. Z toho vyplývá, že nečistoty a vznikající roztoky v drobných částicích horizontální depozice jsou koncentrovanější než u velkých kapek depozice vertikální. Navíc míra výskytu horizontální depozice roste s nadmořskou výškou. Ve Vysokých Tatrách je například roční množství horizontální depozice srovnatelné s ročním úhrnem vertikálních srážek. Horizontální depozice se také projevuje více v oblastech s bohatou vegetací (Kopáček, 1997). Úplně nejvíce jsou tedy postiženy horské lesy horizontální depozicí. Ta bývá v souvislosti s acidifikací prostředí a negativním vlivem na vegetaci horší než vertikální depozice díky již zmíněné vyšší koncentraci znečišťujících a acidifikujících látek.

Při studování průběhu přísunu živin do jezer ve Vysokých Tatrách během celého roku se zjistilo, že nejvyšší koncentrace živin (ať už celkového dusíku – TN nebo celkového fosforu – TP) byly naměřeny během jarního tání díky jejich nakumulování během zimy ve sněhu (Kopáček et al., 1996).

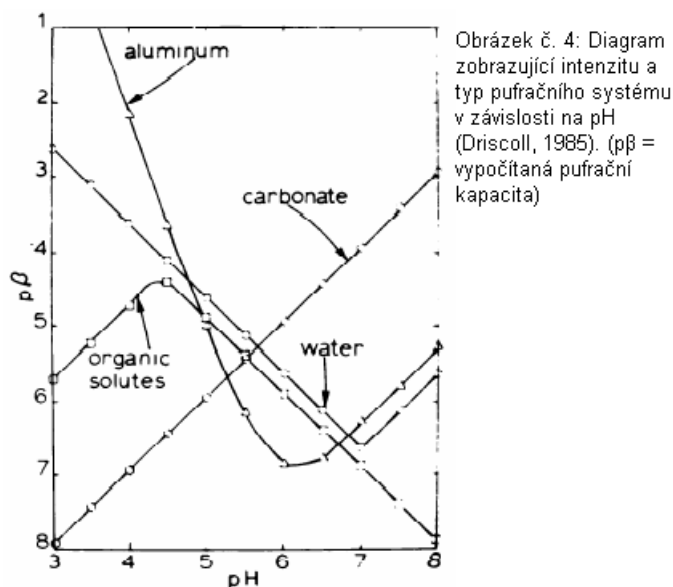
V následujících dvou kapitolách se pokusím vysvětlit mechanismy působení kyselých dešťových srážek přímo na vodní hladinu a celkově na povodí (tj. na půdy).

## 5. Procesy v acidifikovaných vodách

Vodní prostředí se díky své alkalitě neboli pufrční kapacitě brání vlivům kyselé atmosférické depozice její neutralizací. Ve vodě se uplatňuje hlavně uhličitanový pufrční systém (s ionty  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  a  $\text{H}^+$ ) (Kopáček, 1997) (také viz kapitola 4.1.). Ve vodách s vysokou mírou pufrční kapacity dochází při procesu acidifikace k vyčerpávání hydrogenuhličitanových iontů ( $\text{HCO}_3^-$ ) a uhličitanových ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), které tvoří základ uhličitanového pufrčního systému, a pouze k minimálnímu snížení pH. Až po vyčerpání pufrční kapacity uhličitanového systému dochází vlivem zvýšení acidity k prudkému poklesu pH pod hodnotu 5 (Henriksen, 1979). Uhličitanový pufrční systém může být doplněn i o ostatní ionty obsažené ve vodě, jako jsou například ionty vápenaté ( $\text{Ca}^{2+}$ ), hořečnaté ( $\text{Mg}^{2+}$ ), sodné ( $\text{Na}^+$ ), draselné ( $\text{K}^+$ ), amonné ( $\text{NH}_4^+$ ), síranové ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), dusičnanové ( $\text{NO}_3^-$ ), chloridové ( $\text{Cl}^-$ ) a fluoridové ( $\text{F}^-$ ). Vzájemným součtem molárních koncentrací kationtů a rozdílem aniontů je definována kyselinová neutralizační kapacita (KNK) (neboli alkalita) systému (v tomto případě vody) (Kopáček, 1997).

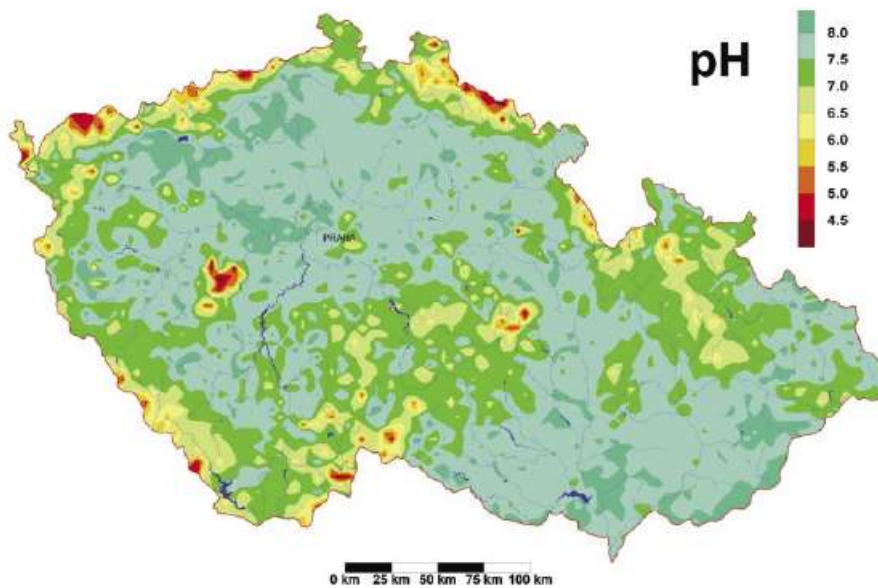
Díky kyselé atmosférické depozici se do povrchových vod dostávají hlinité kationty ( $\text{Al}^{3+}$ ), které jsou vyplavovány z půd v povodí. Kyselé kationty (kromě  $\text{Al}^{3+}$  také  $\text{H}^+$ ) se dostávají do vody tehdy, pokud množství dodaných kyselých aniontů ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ...) překročí množství bazických kationtů (např.  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) obsažených v půdě. Zvýšené koncentrace hliníku (Al) v acidifikovaných vodách byly zaznamenány hlavně v oblastech s vysokým přísunem acidifikujících látek. Al je od určitých koncentrací toxický pro ryby (při koncentracích  $\text{Al}^{3+}$  vyšších než 4 – 8  $\mu\text{mol/l}$ ). Toxicita  $\text{Al}^{3+}$  spočívá v tom, že ryby nejsou schopny dosáhnout svojí osmoregulační rovnováhy a mají dýchací problémy způsobené koagulací žaberní sliznice. Ovšem ve formách, kdy je Al organicky vázaný nebo se vyskytuje ve formě labilního monomerního Al, je jeho toxicita nízká. Dále bylo pozorováno, že zvýšené koncentrace Al zvýšily zásadovou neutralizační kapacitu (ZNK) neboli aciditu jezer. To souvisí s pufrčními schopnostmi Al, které se projevují hlavně při hodnotách pH mezi 4,5 a 5,5. Hliníkový pufrční systém (více viz kapitola 6) se uplatňuje hlavně ve zředěných kyselých vodách. Pufrční systém Al může být brzděn přítomností přírodních organických kyselin, které tvoří s Al komplexní sloučeniny (Driscoll, 1985).

Intenzitu a typ pufrčního systému v závislosti na pH ukazuje diagram na obrázku č. 4. Hliníkový pufrční systém se uplatňuje při nižších hodnotách pH, zatímco při vyšších hodnotách pH je voda pufrována disociací anorganického uhlíku (uhličitanový pufrční systém) (Driscoll, 1985).



Změna pH vody může také ovlivnit dostupnost některých důležitých prvků. Jedním z životně nezbytných prvků je fosfor (P), který se ve vodách vyskytuje zejména ve formě fosfátů ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) a slouží jako důležitá živina pro vodní řasy a ostatní fytoplankton. Při nízkých hodnotách pH mají  $\text{PO}_4^{3-}$  tendenci se vysrážet s přítomným rozpuštěným Al za vzniku komplexních sloučenin (Kopáček et al., 2000). K jejich vzniku přispívá také přítomnost rozpuštěných huminových látek (DHS = dissolved humic substances). Jones et al. (1993) zkoumali vznik komplexních sloučenin s  $\text{PO}_4^{3-}$  při nízkých hodnotách pH a za přítomnosti DHS. Do zkoumaného acidifikovaného jezera přidali chlorid železitý ( $\text{FeCl}_3$ ) a  $\text{PO}_4^{3-}$ . Při nízkých hodnotách pH a za přítomnosti DHS ve vodě došlo k vysrážení komplexů DHS-Fe- $\text{PO}_4^{3-}$  (toto by se dalo aplikovat i na Al), což způsobilo nedostatek fosforečnanového fosforu ( $\text{PO}_4^{3-}$ -P) pro vývoj a růst vodních řas (Jones et al., 1993).

Hodnoty pH povrchových vod na území ČR na přelomu 80. a 90. let 20. století ukazuje obrázek č. 5 (Hruška and Kopáček, 2005).



Obrázek č. 5: pH povrchových vod v ČR za běžných stavů na přelomu 80. a 90. let 20. století (V. Majer, Česká geologická služba in Hruška and Kopáček, 2005).

## 6. Procesy v acidifikovaných půdách

Kyselá atmosférická depozice, způsobená emisemi  $\text{SO}_2$  a  $\text{NO}_x$ , neovlivňuje pouze samotnou vodu v potocích, řekách a jezerech, ale naopak ovlivňuje hlavně povodí jako celek (tzn. má vliv na půdy v povodí). Negativní vliv kyselé atmosférické depozice se projevuje přímo na vegetaci nebo nepřímo na půdu (Kopáček, 1997), ve které probíhají různé procesy a reakce způsobující její acidifikaci. Na celkové acidifikaci půd se podílí stejně jako u vody i emise amoniaku ( $\text{NH}_3$ ). Amoniak v půdě stejně jako ve vodě nitrifikační bakterie přeměňují na dusičnany ( $\text{NO}_3^-$ ) za vzniku vodíkových ( $\text{H}^+$ ) iontů (Kopáček, 1997).

V půdách probíhá neutralizace dopadajících kyselých srážek díky pufrací kapacitě půd neboli kyselinové neutralizační kapacitě (KNK) půd (platí to i pro vodu – viz výše). V půdách a v půdních roztocích se uplatňuje několik pufracích systémů. Jednak je to uhličitanový pufrací systém doplněný o další kationty a anionty (viz výše) a dále se jedná o pufrací systém hliníku (Al) a organických kyselin (např. humínové kyseliny). KNK se vypočítá stejně jako u vody součtem molárních koncentrací kationtů a rozdílem molárních koncentrací aniontů. Pokud je KNK nulová, pak je uhličitanový pufrací systém vyčerpán a děje se tak při pH kolem 5,5. Pak pH poklesne až na hodnotu kolem 4,5, kdy je proces acidifikace stabilizován pufracím systémem Al a humínových kyselin (Driscoll, 1985; Kopáček, 1997). V pufracím systému Al se uplatňuje několik iontových forem Al, které se



souhrnně zapisují jako  $\Sigma(\text{Al}^+)$ , kde  $\Sigma(\text{Al}^+)$  zahrnuje  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{AlOH}^{2+}$  a  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  ionty. Proces pufování kyselých  $\text{H}^+$  iontů hydroxidem hlinitým ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) (minerál gibbsit) zobrazuje rovnice č. 5 (Kalff, 2002).

**Rovnice č. 5:**  $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$  (Kalff, 2002).

Při pufování kyselin v půdách dochází k vyplavování kationtů do povrchových vod. Nejdříve se vyplavují  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , (případně  $\text{F}^+$ ) ionty a když dojde k jejich vyčerpání, tak se do povrchových vod dostávají  $\text{H}^+$  a  $\text{Al}^{3+}$  ionty (D. Hardekopf, ústní sdělení). K acidifikaci půd vede každý proces, který vnáší do půdy anionty, aniž by dodával stejné množství kationtů nebo odstraňuje kationty, aniž by odstraňoval odpovídající množství aniontů (Kopáček, 1997).

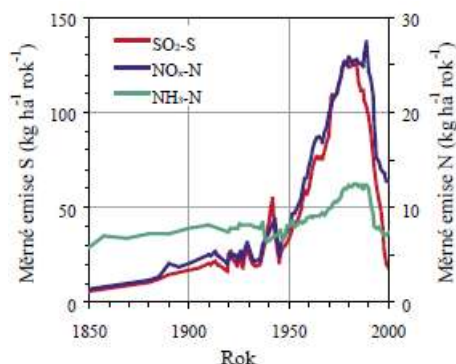
Většina srážkové vody protéká půdním profilem povodí, kde probíhá řada půdních procesů a biochemických pochodů. Mezi nejdůležitější procesy v půdách patří iontová výměna (nahrazení vyplavených  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  a  $\text{F}^+$  iontů  $\text{H}^+$  a  $\text{Al}^{3+}$  ionty), zvětrávání, adsorpce (tj. navázání např.  $\text{SO}_4^{2-}$  a  $\text{NO}_3^-$  iontů do půd), rozpouštění a srážení Al (viz kapitola Procesy v acidifikovaných vodách) a spotřeba živin biomasou v povodí. Záleží tedy nejen na množství kyselin dodaných atmosférickou depozicí, ale také na chemickém složení horninového podloží a půdy v samotném povodí (Kopáček, 1997) (viz kapitola 4).

Acidifikace půd má také vliv na poškození vegetace. Přestože emise  $\text{SO}_2$  v průběhu 90. let 20. století významně klesly na území ČR, poškození lesů (hlavně smrkových) je zhruba na stejné úrovni jako před tím. Je to způsobeno dlouhodobým vyčerpáním půd, ze kterých byly kyselou atmosférickou depozicí vyplaveny důležité prvky k neutralizaci kyselin. Jedná se zejména o kovy alkalických zemin – vápník (Ca) a hořčík (Mg). Po vyčerpání těchto prvků se snížilo pH a začal se uvolňovat hliník (Al), který je toxický pro kořenový systém smrků. V posledních letech navíc dochází ke zvyšování emisí  $\text{NO}_x$  (hlavně díky rozvoji automobilové dopravy) a vznikající kyselina dusičná ( $\text{HNO}_3$ ) má podobné účinky na vegetaci jako kyselina sírová ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) vznikající z emisí  $\text{SO}_2$ . Dusík je navíc důležitou živinou, která podporuje růst stromů, a jeho nadbytek vede k nadměrnému nárůstu biomasy. K tomu je ale nutné větší množství vody a již zmíněných a v půdě chybějících prvků (Ca a Mg). Nedostatek těchto komodit způsobuje celkové chřadnutí stromů a ty jsou pak náchylnější k polomům a napadení hmyzími škůdci (Hruška a Cienciala, 2005).

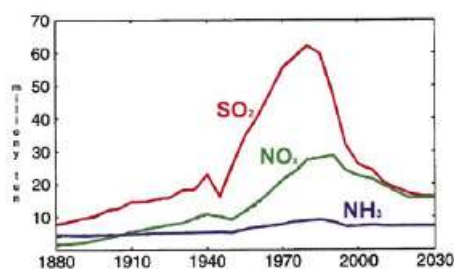
## 7. Vliv acidifikace na vodní organismy

### 7.1. Šumavská jezera

Jezera na Šumavě jsou již od 50. let 20. století postižena acidifikací. Ta způsobila výrazné snížení počtu vodních organismů i jejich celkové biodiverzity, vymizení ryb a většiny drobných koryšů. Ačkoliv se emise  $\text{SO}_2$  a  $\text{NO}_x$ , způsobující acidifikaci povrchových vod, celosvětově výrazně snížily od 80. let 20. století (v případě Středoevropského regionu od konce 80. let 20. století – vývoj emisí hlavních acidifikačních komponent zobrazuje obrázek č. 6 pro území bývalého Československa a obrázek č. 7 pro Evropu – Hruška and Kopáček, 2005), biologické zotavování v acidifikovaných jezerech je opožděné nebo nejisté (Nedbalová et. al., 2006).



Obrázek č. 6: Vývoj měrných emisí  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  a  $\text{NH}_3$  na území bývalého Československa. Údaje jsou v kg na hektar za rok (Hruška and Kopáček, 2005). (Pozor! Levá osa pro S má pětikrát vyšší hodnoty než pravá osa pro N.)



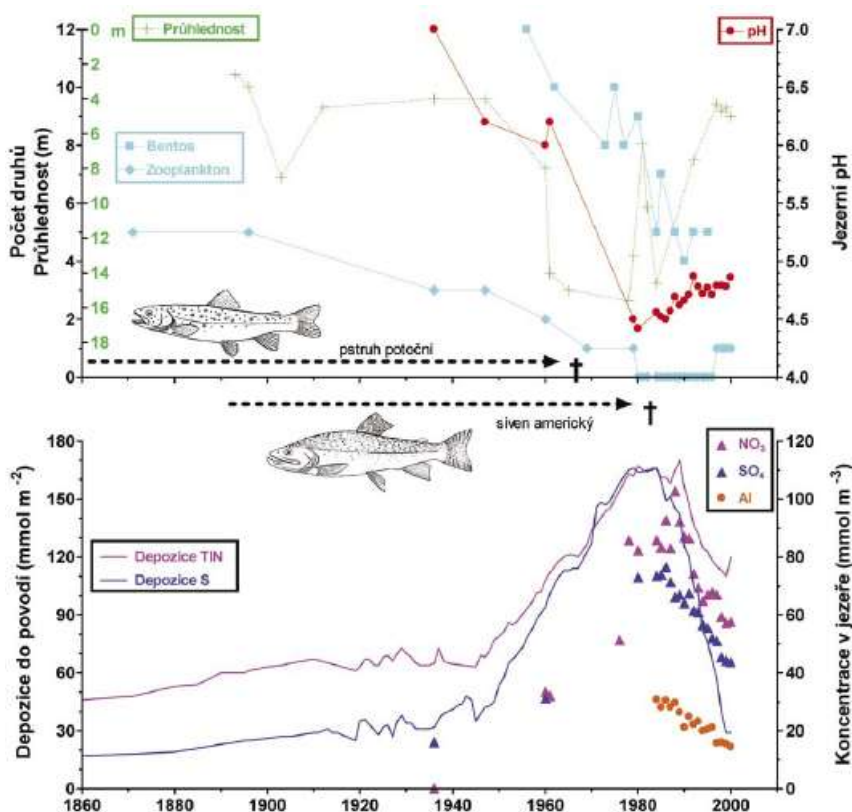
Obrázek č. 7: Vývoj emisí  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  a  $\text{NH}_3$  v Evropě (v milionech tun za rok) (Hruška and Kopáček, 2005).

Výzkum probíhá na 8 jezerech ledovcového původu, z nichž 5 jich je na české straně Šumavy (Černé j., Čertovo j., j. Laka, Prášílské j. a Plešné j.) a 3 na německé straně Šumavy (Kleiner Arbersee, Grosser Arbersee, Rachelsee). Tato jezera byla rozdělena podle stupně acidifikace do 3 kategorií:

1. silně acidifikovaná jezera (Černé j., Čertovo j., Plešné j. a Rachelsee);
2. středně acidifikovaná jezera (Prášílské j. a Kleiner Arbersee);
3. málo acidifikovaná jezera (j. Laka a Grosser Arbersee) (Vrba et al., 2000).

Intenzivní výzkum byl proveden především na jezerech Černém, Čertově a Prášílském, jejichž povodí jsou malá, příkrá a pokrytá smrkem. Jejich geologický podklad tvoří pararula, rula, kvarcit a žula. První výzkum zooplanktonu byl v Černém a Čertově jezeře proveden již v roce 1871 a pak v letech 1892 – 1896 (podrobněji ve Fott et al., 1994), kdy bylo v těchto jezerech objeveno 6 druhů zooplanktonu (*Holopedium gibberum*, *Daphnia*

*longispina*, *Ceriodaphnia quadrangula*, *Bosmina longispina*, *Acanthodiptomus denticornis* (pouze v r. 1871) a *Cyclops abyssorum*). Další výkumy v letech 1935 – 1937, 1947 a 1960 (podrobněji ve Fott et al., 1994) byly zaměřeny jen na Černé jezero, ale od roku 1979 nebyl v Černém ani v Čertově jezeře nalezen žádný planktonní korýš (v Černém jezeře byl nalezen pouze jediný exemplář *Ceriodaphnia quadrangula*) a v Prášilském jezeře se vyskytovaly pouze dva druhy (*Daphnia longispina* a *Cyclops abyssorum*) (Fott et al., 1994). Co se týče ryb, tak se v Černém jezeře až do roku 1962 vyskytoval původní pstruh obecný a v polovině 70. let 20. století vymizel i vysazený siven americký (Vrba et al., 2000, 2003). Na vymizení druhů mělo jistě vliv mj. snížení pH. V roce 1936 se pH vody v Čertově jezeře pohybovalo mezi 5,7 a 6,9 a v Černém jezeře mezi 6,9 a 7,0. V roce 1994 se pH vody v obou dvou jezerech pohybovalo mezi 4,3 a 4,8 a stejně tak i v Prášilském jezeře (Fott et al., 1994). Dlouhodobá limnologická data z Černého jezera jsou na obrázku č. 8 (Vrba et al., 2003).



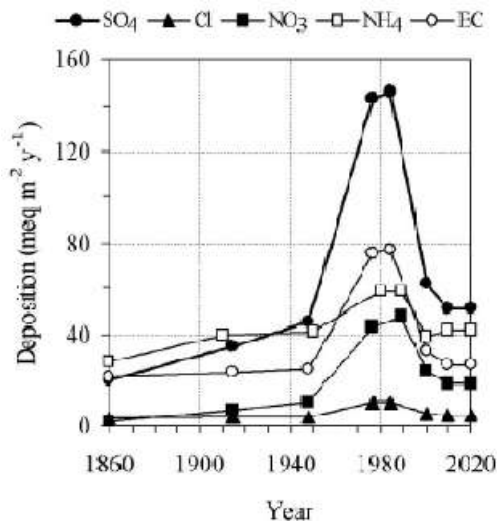
Obrázek č. 8: Dlouhodobá limnologická data z Černého jezera (1871 - 2000): pH jezerní vody (pravá horní osa), počet druhů bentosu a zooplanktonu a průhlednost (levá horní osa), koncentrace dusičnanových, síranových a hlinitých iontů v jezeře (pravá dolní osa), depozice síry (S) a celkového anorganického dusíku (TIN) (levá dolní osa), letopočet (spodní osa), výskyt pstruha potoního a sivena amerického (čárkovaná příčka, křížek označuje pravděpodobné vyhynutí druhu) (Vrba et al., 2003 in Hruška and Kopáček, 2005).

## 7.2. Tatranská jezera

Zooplankton tatranských jezer je studován již od poloviny 19. století a je tedy nejprostudovanější složkou jezer v této oblasti. Během raného výzkumu byl pozorován jen vliv orientace jezera vůči světovým stranám (severní x jižní svah) a nadmořské výšky na biologickém složení jezer (Hořická et. al., 2006). To jsou parametry ovlivňující teplotní režim jezer, který je důležitý pro vegetační pokryv a půdní poměry v povodí. Orientace vůči světovým stranám také ovlivňuje velikost a klimatické poměry jezer. Na severních svazích bývají jezera větší, hlubší a leží v nižších nadmořských výškách. Velikost jezera je taky důležitý parametr při studiu jezer. Malá jezírka s malým povodím jsou díky své citlivosti velmi vhodná ke studiu projevů acidifikace, ale jsou těžko srovnatelná s většími jezery (Stuchlík, 2003).

Chemické i biologické procesy v horských jezerech v Tatrách ovlivňují dva zásadní faktory. Prvním faktorem je typ povodí (od lesního přes luční až po skalní) (Kopáček et al., 1996). Typ povodí svým složením půd a vegetačním pokryvem ovlivňuje zejména koncentraci anorganického dusíku (N-anorg.) a rozpuštěných organických látek (DOC = dissolved organic compounds), které se dostávají do jezer. Druhým faktorem je pH vody, které má vliv na rozvoj společenstva (Stuchlík, 2003). Hodnota pH totiž ovlivňuje koncentraci fosforu (P) (Jones et al., 1993), který je důležitou živinou, a dále ovlivňuje koncentraci toxických forem Al (Driscoll, 1985).

V polovině 70. let 20. století se hlavně ve slovenské části Vysokých Tater projevil negativní vliv antropogenní acidifikace způsobené dálkovým přenosem emisí  $\text{SO}_2$  a  $\text{NO}_x$  a jejich sekundárních produktů vznikajících v atmosféře. To vedlo ke snížení pH vody v jezerech. Vývoj celkové atmosférické depozice ve Vysokých Tatrách zobrazuje graf na obrázku č. 9 (Kopáček et al., 2004).



Obrázek č. 9: Vývoj celkové atmosférické depozice síranových, chloridových, dusičnanových a amonných iontů a bazických kationtů (EC) ve Vysokých Tatrách (Kopáček et al., 2004).

Již první výzkum v roce 1978 odhalil, že v mnoha jezerech nad hranicí lesa nebyl nalezen žádný zooplankton. To vedlo k domněnce o výskytu acidifikace v Tatrách, což se záhy potvrdilo (Stuchlík et al., 1985b). S postupným výzkumem vyplynulo, že acidifikace v Tatrách se projevila mnohem drastičtěji než kdekoliv jinde na světě v lokalitách ovlivněných acidifikací. Například v acidifikovaných jezerech ve Švédsku, Norsku či Kanadě došlo ke snížení počtu druhů zooplanktonu (Stuchlík, 2003), zatímco v Tatrách došlo v mnoha jezerech k úplnému vymření planktonních druhů korýšů (Hořická et al., 2006) a zooplanktonu vůbec (Stuchlík, 2003).

Průzkum na vliv antropogenní acidifikace jezer byl prováděn v Západních a Vysokých Tatrách na 102 jezerech v letech 1978 – 1996, tedy v době, kdy vrcholilo zatížení jezer antropogenní acidifikací (Hořická et al., 2006). Jezera byla podobně jako na Šumavě rozdělena do 3 kategorií podle stupně acidifikace na jezera:

1. neacidifikovaná (pH > 6,2 a KNK > 25  $\mu\text{eq/l}$ );
2. acidifikovaná (pH 5,2 – 6,2 a KNK 0 – 25  $\mu\text{eq/l}$ );
3. silně acidifikovaná (pH < 5,2 a KNK < 0  $\mu\text{eq/l}$ ) (Fott et al. 1994; Hořická et al., 2006).

Neacidifikovaná jezera jsou většinou ta největší a nejhlubší v Tatrách a vyskytují se ve všech nadmořských výškách. Acidifikovaná jezera se objevují ve všech typech povodí, ale nejčastěji jsou nad hranicí lesa a patří mezi nejvýše položená jezera v Tatrách. Silně acidifikovaná jezera jsou většinou malá a mělká, ale jsou rozprostřena rovnoměrně ve všech nadmořských výškách (Hořická et al., 2006). Co se týče množství fytoplanktonu v jezerech, tak nejvíce ho bylo zjištěno v silně acidifikovaných jezerech (pH < 5,2) a pravděpodobně v důsledku uvolnění P z hliníkových vazeb, čímž se stal dostupný pro primární producenty.

Naopak nejméně fytoplanktonu bylo zjištěno v acidifikovaných jezerech při pH 5,2 – 6,2, protože při těchto hodnotách pH může docházet k vysrážení P s  $\text{Al}^{3+}$  ionty (viz výše). Střední hodnoty množství fytoplanktonu byly zjištěny v neacidifikovaných jezerech (pH > 6,2) (Fott et al., 1999), kde naměřené hodnoty chlorofylu-*a* odráží přirozené oligotrofní podmínky vysokohorských jezer. Složení zooplanktonu v tatranských jezerech už bylo naznačeno. V silně acidifikovaných jezerech (pH < 5,2) se objevil pouze jediný druh acidotolerantní perloočky (Cladocera) *Chydorus sphaericus*. V acidifikovaných jezerech (pH 5,2 – 6,2) zooplankton vymizel zcela a v neacidifikovaných jezerech (pH > 6,2) se složení zooplanktonu nezměnilo. Typickými druhy původních planktonních korýšů (Crustacea) v tatranských jezerech jsou *Daphnia pulicaria*, *Arctodiaptomus alpinus*, *Cyclops abyssorum* v hlubokých jezerech a *Daphnia pulex*, *Daphnia obtusa*, *Mixodiaptomus tatricus* v mělkých jezerech (Fott et al., 1994).

Důvod, proč v Tatranských jezerech došlo v průběhu vrcholné acidifikace k tak silné reakci vodních společenstev, není zcela jednoznačný. U silně acidifikovaných jezer (tj. s pH < 5,2) se předpokládá, že příčinou úplného vymizení původních druhů zooplanktonu mohlo být vyplavování toxických iontů  $\text{Al}^{3+}$  jejich rozpouštěním v půdách vlivem nízkého pH. V kategorii jezer acidifikovaných (pH 5,2 – 6,2) sehrál hlavní roli s největší pravděpodobností nedostatek potravy – tzv. acidifikací indukovaná oligotrofizace, spíše než přímé chemické interakce z důvodu (Hořická et al., 2006; Stuchlík et al., in press 2010).

V procesu acidifikací indukované oligotrofizace dochází ke srážení P, který je důležitou živinou pro růst fytoplanktonu, přítomnými  $\text{Al}^{3+}$  ionty. Děje se tak při pH 5,2 – 6,2, tj. v acidifikovaných jezerech. Opačným procesem je tzv. acidifikací indukovaná eutrofizace jezer (Hořická et al., 2006; Stuchlík et al., in press 2010), která probíhá v silně acidifikovaných jezerech při pH < 5,2. Při tomto procesu dochází naopak k uvolňování P z Al-sraženin, ale také se vyplavují toxické  $\text{Al}^{3+}$  ionty.

### 7.3. Acidifikované potoky v ČR

Z výzkumu RNDr. Jakuba Horeckého na několika lokalitách s acidifikovanými potoky v ČR (Brdy, Jeseníky, Jizerské hory, Kralický Sněžník, Krkonoše, Krušné hory, Orlické hory a Šumava) až na výjimky vyplývá, že s rostoucím pH roste i druhová diverzita makrozoobentosu v těchto zkoumaných potocích. Hodnoty pH vody v těchto potocích se pohybovaly v rozmezí od 4,02 (Brdy) do 4,62 (Kralický Sněžník) (Horecký, 2003; Horecký et al., 2006).

Intenzivní výzkum probíhá na potoce Litavka v Brdech. Pramenná oblast Litavky tvoří dvě větve. Jedna větev je zásobena pouze dešťovými srážkami a je silně acidifikovaná (pH 4,1) s vysokými hodnotami reaktivního Al (tj.  $Al^{3+}$  iontů). Druhá větev je zásobena pramenem (tzn. podzemní vodou) a je mírně acidifikovaná (pH 5,6) s nízkými hodnotami  $Al^{3+}$  iontů. Co se týče složení bentických organismů, tak se v mnohém lišilo především díky různému chemismu obou větví Litavky. V silně acidifikované větvi se například vůbec nevyskytovali zástupci z řádu Ephemeroptera (jepice) a Mollusca (měkkýši). Naopak v obou dvou větvích se dařilo například zástupcům z řádu Plecoptera (pošvatky) (Hardekopf et al., 2008). Zástupci z řádu Mollusca se v silně acidifikované větvi nevyskytovali, protože by se jejich vápenitá schránka v tak kyselé vodě rozpustila. Zástupci z řádu Ephemeroptera se v silně acidifikované větvi nevyskytovali především díky tomu, že mají na zadečku žaberní lupínky, kterými dýchají, a ty jsou vystaveny jednak nízkému pH a také přítomným toxickým  $Al^{3+}$  iontům, které způsobí jejich koagulaci a pak nemůžou dýchat. Naopak Plecoptera, které se vyskytují v obou dvou větvích, dýchají celým povrchem těla a tudíž je nízké pH ani toxické  $Al^{3+}$  ionty příliš neovlivní (J. Tátošová, ústní sdělení).

## **8. Zjišťování dat z minulosti a předpovídání vývoje acidifikace v budoucnosti**

Ke zjišťování dat z potoků a jezer z období před acidifikací slouží některé nepravidelné průzkumy z konce 19. století, které byly provedeny hlavně na Šumavských jezerech (Fott et al., 1980). První průzkum (zooplanktonu) byl proveden již v roce 1871 na Černém a Čertově jezeře (Fott et al., 1994). V Tatrách se nepravidelné průzkumy prováděli již od roku 1860. Dalším způsobem zjišťování změn v acidifikovaných jezerech v minulosti jsou paleolimnologické analýzy jezerních sedimentů prováděné např. v Tatrských jezerech (Stuchlík et al., 2002). Analýzy biologických zbytků vodních organismů mohou doložit posun v druhovém složení z acidosenzitivních (tzn. citlivých vůči acidifikaci) druhů zástupců zooplanktonu nebo i bentosu (zde zejména pakomárů) k acidotolerantním (tzn. odolným vůči acidifikaci) druhům. Na základě analýzy deponovaných schránek rozsivek lze provést kvantitativní rekonstrukci pH, neboť pH je primární faktor, který určuje distribuci a druhové zastoupení rozsivek v povrchových vodách. Kromě biologických dokladů lze v sedimentech sledovat tzv. SCP – Spheroid Carbon Particules – uhlíkaté částice, které se do atmosféry dostávají při spalování fosilních paliv (Smoll, 2008).

V současné době se používá ke zpětné rekonstrukci acidifikace v minulosti a k předpovídání vývoje acidifikace v budoucnosti tzv. model MAGIC (Cosby et al., 1986, 2001; Stuchlík et al., 2002; Hruška and Krám, 2003; Jenkins et al., 2003) (viz dále). K předpovídání vývoje acidifikace jezer v budoucnosti lze použít také Henriksenův graf, ve kterém vynesl koncentrace  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Mg}^{2+}$  iontů proti  $\text{SO}_4^{2-}$  iontům (Henriksen, 1980) (viz obrázek č. 3 v kapitole 4.1.).

## 8.1. Model MAGIC (Model of Acidification of Groundwater In Catchments)

Základem modelu MAGIC je velikost zásoby vyměnitelných bazických kationtů v půdách. Díky změnám chemismu atmosférické depozice a chemické rovnováhy mezi půdou a půdním roztokem došlo ke změnám v tocích z a do této zásoby iontů, což mělo za následek změny v chemismu povrchových vod. Velikost změny v aciditě povrchových vod závisí tedy na odtokových faktorech a vlastnostech postižených půd (Jenkins et al., 2003).

Pomocí modelu MAGIC se zjišťuje kromě vývoje acidifikace vody i půdy v povodí také změny chemizmu ve vodách a půdách. V tomto modelu se zohledňují fyzikální a chemické vlastnosti, vegetační pokryv, suchá a mokrá atmosférická depozice a odnos látek (Hruška and Krám, 2003). Vstupními daty do modelu MAGIC jsou tedy: množství a chemické složení srážek (např.  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ...atd. ionty), chemické složení půd a procesy v půdách. Procesy a reakce probíhající v půdách (a v půdním roztoku) zahrnují vazbu (adsorpci) aniontů (především  $\text{SO}_4^{2-}$ ) na půdní částice, adsorpci a výměnu bazických kationtů, rozpouštění a vyplavování Al, zvětrávání minerálů jako zdroj bazických kationtů ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{F}^+$ ), disociace rozpuštěného  $\text{CO}_2$  ve formě  $\text{H}_2\text{CO}_3$  s následnou výměnou  $\text{H}^+$  iontů za bazické kationty (Cosby et al., 1986), pufrování pH půdního roztoku slabými organickými kyselinami (např. humínové a fulvokyseliny) a slabými anorganickými kyselinami (např. amfoterní hydroxidy Al a  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), tvorba Al-komplexů s  $\text{F}^+$  a  $\text{SO}_4^{2-}$  ionty či s organickými látkami a v nové verzi MAGICu je zahrnuta i vazba dusíkatých látek (aniontů –  $\text{NO}_3^-$  a kationtů –  $\text{NH}_4^+$ ) půdami a jejich biologická přeměna a adsorpce (Cosby et al., 2001). Do vstupních dat se také řadí klimatická data (tedy teplota a již zmíněné srážky) a délka měřeného období pro získání vstupních dat bývá jeden měsíc nebo jeden rok (Jenkins et al., 2003).

Zjednodušeně řečeno, do MAGICu vstupuje množství a chemické složení srážek a veškeré chemické reakce a procesy v půdě (respektive v půdní vodě). Všechna tato vstupní



data MAGIC vyhodnotí a výsledná data (tedy výsledek všech reakcí) odpovídají stavu povrchových vod díky vyplavování vzniklých látek do povrchových vod (D.Hardekopf, ústní sdělení). Model MAGIC byl aplikován jak v kyselých prostředích, tak i v alkalických prostředích (Krám et al., 2003).

## 8.2. Další používané modely

Kromě MAGICu se k modelování acidifikujících procesů používají další modely. Jedním z nich je model SAFE (Soil Acidification in Forest Ecosystem). Od modelu MAGIC se liší tím, že se do modelu SAFE nezahrnuje zvětrávání bazických kationtů (ty jsou v jiném přídatném modelu). Dále je SAFE mnohvrstevný model (obvykle se skládá ze čtyř vrstev) a kationtová výměna  $\text{Al}^{3+}$  a  $\text{H}^+$  za (dvojmocné) bazické kationty ( $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Mg}^{2+}$ ) je modelována Gaponovými výměnnými reakcemi (Posch and Hettelingh, 2001).

Dalším modelem je model SMART (Simulation Model for Acidification's Regional Trends), který je podobný modelu MAGIC, ale je jednodušší. Stejně jako model SAFE také model SMART modeluje kationtovou výměnu  $\text{Al}^{3+}$  a  $\text{H}^+$  za dvojmocné bazické kationty ( $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Mg}^{2+}$ ) ovšem pomocí jiných rovnic. Adsorpce  $\text{SO}_4^{2-}$  je modelována podobně jako u MAGICu a později byla do modelu SMART zařazena tvorba komplexů Al s organickými kyselinami. Existuje řada dalších méně významných modelů zabývajících se chemismem půd a procesy v lesních ekosystémech (Posch and Hettelingh, 2001).

## 9. Zotavování (recovery) z acidifikace

Zotavování (neboli „recovery“) povrchových vod z acidifikace začíná nejdříve snížením koncentrací acidifikujících složek (hlavně  $\text{SO}_4^{2-}$  a  $\text{NO}_3^-$ ) v atmosféře a tím pádem zvýšením pH dešťových srážek. Potom následuje zvýšení alkality a pH a snížení koncentrací  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , vyplavených bazických iontů ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  a  $\text{K}^+$ ) a případně iontů kovů (hlavně  $\text{Al}^{3+}$  iontů) v povrchových vodách (v jezerech a v potocích). Nakonec probíhá biologické zotavení, tj. návrat původních druhů organismů od fytoplanktonu, přes zooplankton a zoobentos po ryby. Avšak obecně je biologické zotavení v povrchových vodách na počátku a někde ještě zatím ani nezačalo (např. Keller et al., 2007).

Jedním z příkladů zotavování jezer z acidifikace může být oblast okolo města Sudbury v kanadském státě Ontario (Keller et al., 2007). V této oblasti bylo v 60. letech 20. století

acidifikováno přes 7 000 jezer kyselou atmosférickou depozicí a to díky emisím SO<sub>2</sub> z jednoho z největších metalurgických a hutnických center na světě. Po zavedení přísných emisních limitů začalo docházet v povrchových vodách nejdřív k chemickému zotavování a později i k biologickému zotavování. Ovšem některá jezera jsou stále ještě acidifikovaná a pouze v několika jezerech došlo k navrácení některých druhů fytoplanktonu, zooplanktonu, zoobentosu a ryb (Keller et al., 2007).

Především díky výsledkům z modelu MAGIC víme, jaké byly hodnoty alkality a pH povrchových vod v období před acidifikací. Víme tedy, k jakým hodnotám by se tyto parametry na jednotlivých lokalitách měly v procesu zotavení vrátit. Jak však výzkumy např. na Šumavě (Nedbalová et al., 2006) i v Tatrách (Kopáček et al., 2006) ukazují, proces zotavování neprobíhá všude stejnou intenzitou. Jedním z hlavních důvodů zpomalení chemického zotavování z acidifikace je proces hystereze. Ten se projevuje tak, že přes výrazné snížení emisí SO<sub>2</sub> (o cca 70 %) a menší snížení emisí NO<sub>x</sub> (o cca 35 %) v 90. letech 20. století, jsou v některých jezerech stále vysoké koncentrace SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, respektive NO<sub>3</sub><sup>-</sup> iontů. Je to způsobeno tím, že došlo k nakumulování (saturaci) S a N v půdách a teď se pomalu z půd vyplavují ve formě SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> a NO<sub>3</sub><sup>-</sup> iontů do povrchových vod. Zpomalení navrácení chemismu jezer do stavu, v jakém byla před acidifikací, také zpomalilo biologické zotavení, tedy navrácení původních druhů zooplanktonu do jezer (Kopáček et al., 2002).

Dalšími důvody zpomalující proces zotavování v povrchových vodách mohou být nedostatek bazických kationtů díky jejich vyplavení, zvýšené hodnoty škodlivého UV-B záření, výskyt invazních druhů vytlačující přirozené druhy a v neposlední řadě klimatická změna (Keller et al., 2007).

Chemické zotavování tatranských jezer z acidifikace započalo v roce 1994, ale trvalo dalších 6 let, než došlo ke zvýšení pH a alkality natolik, aby byly vytvořeny vhodné podmínky k zotavení společenstva. Hlavními znaky pro zotavení jezer jsou zvýšení koncentrace chlorofylu-*a* jako míry biomasy fytoplanktonu a návrat vymizelých druhů zooplanktonu. Návrat původních zástupců zooplanktonu lze považovat za nejzřetelnější projev zotavení jezer z acidifikace. V kategorii acidifikovaných jezer byl tento návrat zooplanktonu podmíněn zvýšením množství fytoplanktonu. V kategorii silně acidifikovaných jezerech byl podmíněn hlavně snížením koncentrace toxického reaktivního Al, nicméně v této kategorii jezer však také došlo zároveň ke snížení množství biomasy fytoplanktonu. Návrat původních druhů zástupců planktoních korýšů (Crustacea) a viřníků (Rotatoria) proběhl v tatranských jezerech jen částečně. Ne u všech jezer byl proces zotavení z acidifikace a návratu zooplanktonu tak rychlý, jak by se předpokládal a dokonce u některých jezer návrat

zooplanktonu neproběhl vůbec. Limitujícím faktorem zotavení z acidifikace u silně acidifikovaných jezer je proces oligotrofizace, která se projevuje při pH v rozmezí 5,2 – 6,2. Při oligotrofizaci dochází ke snížení množství fytoplanktonu (tj. chlorofylu-*a*) díky vzniku hydratovaných forem Al, které dokáží srážet důležité živiny – fosfor (P) a organické látky. To se stalo i na několika jezerech v Tatrách, kde v letech 2001 – 2002 zvýšilo pH nad 5,2 a tudíž došlo k vysrážení P. Díky téměř nulové koncentraci chlorofylu-*a* a tedy nedostatku potravy zooplankton opětovně vymizel. Jedním z pravděpodobných důvodů zpomalení procesu zotavení u jezer z kategorie acidifikovaných jezer je kratší doba zdržení neboli větší průtočnost jezera, která nedovoluje udržet stabilní podmínky pro návrat vymizelých taxonů (Stuchlík, 2003). Další důvody zpomalení zotavování z acidifikace budou jistě ještě předmětem studia.

Nejen vysokohorská jezera se zotavují pomalu. Pozorování na lokalitě ve Slavkovském lese (viz výše) ukázala pomalý proces zotavování z acidifikace hlavně u acidifikovaného potoka s žulovým podložím v povodí. V tomto potoce vzrostlo pH vody v letech 1990 – 2002 pouze o jednu desetinu jednotky, přestože acidifikující emise  $\text{SO}_4^{2-}$  působící na toto povodí klesly ve stejném období o téměř 75 % (Hruška and Krám, 2003). To vypovídá o vyplavení bazických iontů schopných neutralizovat kyseliny z půd v tomto povodí.

## 10. Závěr

Tato práce měla formou literární rešerše zpracovat všechny dosud známé poznatky o problému acidifikace povrchových vod. Acidifikace povrchových vod je problém celé severní polokoule již od poloviny 20. století díky kyselé atmosférické depozici vznikající především díky emisím oxidů síry a dusíku. Přestože se tyto emise od 80. let 20. století celosvětově výrazně snížily, oblasti postižené acidifikací se dodnes nezotavili do původního stavu. Především návrat původních vodních organismů (bezobratlých i obratlovců – hlavně ryb) je velmi pomalý.

Důvodů proč je proces zotavování (neboli „recovery“) tak pomalý je několik. Především je to problém hystereze, tj. saturace půd sírou a dusíkem a jejich postupné vyplavování ve formě síranů a dusičnanů. Dalším důvodem je problém oligotrofizace při „recovery“ silně acidifikovaných jezer a existuje řada dalších důvodů zpomalující proces zotavování z acidifikace. Pro zjištění, za jak dlouho dojde ke zotavení jezer do původního

stavu se používá několik modelů. Nejpoužívanějším modelem je model MAGIC. Z něj lze vyčíst, že proces zotavování jezer i potoků bude ještě dlouho trvat.

Ve své budoucí diplomové práci se budu věnovat studiem acidifikací postižených oblastí, především pak oblasti středočeských Brd. Tam budu na modelovém povodí Litavky, kde již probíhá intenzivní výzkum, zkoumat vliv acidifikace na vodní organismy a jejich zotavování se z acidifikace.

## **Použitá literatura**

Almer, B., Dickson, W., Ekström, C., Hörnström, E., Miller, U. (1974): Effect of Acidification on Swedish Lakes. *Ambio* 3 (No. 1), Royal Swedish Academy of Science, Sweden: pp. 30 – 36.

Almer, B., Dickson, W., Ekström, C., Hörnström, E. (1978): Sulfur pollution and the aquatic ecosystem. Nriagu, J.O. (ed.): *Sulfur in the environment, Part 2*, Wiley, New York: pp. 271 – 311.

Beamish, R.J., Harvey, H.H. (1972): Acidification of the La Cloche Mountain Lakes, Ontario, and Resulting Fish Mortalities. *Journal Fisheries Research Board of Canada*, vol. 29, No. 8: pp. 1131 – 1143.

Botkin, D., Keller, E. (2005): *Environmental Science: Earth as a Living Planet*. John Wiley & Sons, Inc., printed in the United States of America: pp. 513 – 517 (article Acid rain).

Cosby, B.J., Hornberger, G.M., Rastetter, E.B., Galloway, J.N., Wright, R.F. (1986): Estimating catchment water quality response to acid deposition using mathematical models of soil ion exchange processes. *Geoderma* 38, Elsevier Science Publishers B.V., printed in the Netherlands, Amsterdam: pp. 77 – 95.

Cosby, B.J., Ferrier, R.C., Jenkins, A., Wright, R.F. (2001): Modelling the effects of acid deposition: refinements, adjustments and inclusion of nitrogen dynamics in the MAGIC model. *Hydrology and Earth System Sciences* 5 (3): pp. 499 – 517.

Driscoll, Ch.T. (1985): Aluminum in Acidic Surface Waters: Chemistry, Transport and Effects. *Environmental Health Perspectives*, vol. 63: pp. 93 – 104.

Fott, J. et al. (1980): Zpráva o současném stavu acidifikace Černého jezera. Katedra parazitologie a hydrobiologie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy, Praha: 25 pp.

- Fott, J., Pražáková, M., Stuchlík, E., Stuchlíková, Z. (1994): Acidification of lakes in Šumava (Bohemia) and in the High Tatra Mountains (Slovakia). *Hydrobiologia* 274, Kluwer Academic Publishers, printed in Belgium: pp. 37 – 47.
- Fott, J., Blažo, M., Stuchlík, E., Strunecký, O. (1999): Phytoplankton in three Tatra Mountain lakes of different acidification status. In: V. Straškrabová, C. Callieri and J. Fott (guest editors): Pelagic food web in mountain lakes, MOUNTAIN LAKES RESEARCH PROGRAM, *J. Limnol.* 58 (2): pp. 107 – 116.
- Hardekopf, D.W., Horecký, J., Kopáček, J., Stuchlík, E. (2008): Predicting long-term recovery of a strongly acidified stream using MAGIC and climate models (Litavka, Czech Republic). *Hydrology and Earth System Science* 12: pp. 479 – 490.
- Henriksen, A. (1979): A simple approach for identifying and measuring acidification of freshwater. *Nature* 278, Oslo, Norway: pp. 542 – 545.
- Henriksen, A. (1980): Acidification of freshwaters – a large scale titration. Proc. Int. conf. ecol. impact acid precip. SNSF project, Norway: pp. 68 – 74.
- Horecký, J. (2003): Zhodnocení vlivu kyselé atmosférické depozice na chemismus a oživení horských potoků v ČR. Doktorandská disertační práce. Katedra parazitologie a hydrobiologie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy, Praha: 69 pp.
- Horecký, J., Stuchlík, E., Chvojka, P., Hardekopf, D.W., Mihaljevič, M., Špaček, J. (2006): Macroinvertebrate community and chemistry of the most atmospherically acidified streams in the Czech republic. *Water, Air, and Soil Pollution* 173: pp. 261 – 272.
- Hořická, Z., Stuchlík, E., Hudec, I., Černý, M., Fott, J. (2006): Acidification and the structure of crustacean zooplankton in mountain lakes: The Tatra Mountains (Slovakia, Poland). *Biologia*, volume 61/Suppl. 18, Bratislava: pp. S121 – S134.
- Hruška, J., Krám, P. (2003): Modelling long-term changes in stream water and soil chemistry in catchments with contrasting vulnerability to acidification (Lysina and Pluhov Bor, Czech Republic). *Hydrology and Earth System Sciences* 7 (4), Praha: pp. 525 – 539.
- Hruška, J., Cienciala, E. (2005): Dlouhodobá acidifikace a nutriční degradace lesních půd – limitující faktor současného lesnictví. Česká geologická služba, Praha, 2. vydání: 153 pp.
- Hruška, J., Kopáček, J. (2005): Kyselý déšť stále s námi – zdroje, mechanismy, účinky, minulost a budoucnost. Edice PLANETA, ročník XII, číslo 5/2005, vydalo MŽP: 24 pp.

Hůnová, I., Janoušková, S. (2004): Úvod do problematiky znečištění venkovního ovzduší. Karolinum, Praha: 144 pp.

Jenkins, A., Larssen, T., Moldan, F., Hruška, J., Krám, P., Kleemola, S. (2003): Dynamic modelling at Integrated Monitoring sites – Model testing against observations and uncertainty. The Finnish Environment 636, Finnish Environment Institute, Edita Prima Ltd., Helsinki: 37 pp.

Jones, R.I., Shaw, P.J., De Haan, H. (1993): Effects of Dissolved Humic Substance on the Speciation of Iron and Phosphate at Different pH and Ionic Strength. Environ. Sci. Technol. 27, No. 6, the Netherlands: pp. 1052 – 1059.

Kalff, J. (2002): Limnology: inland water ecosystems. Prentice Hall Inc., Upper Saddle River, New Jersey, USA: 592 pp.

Keller, W., Yan, N.D., Gunn, J.M., Heneberry, J. (2007): Recovery of Acidified Lakes: Lessons From Sudbury, Ontario, Canada. Water, Air, Soil Pollut.: Focus 7, Springer Science + Business Media B.V., Canada: pp. 317 – 322.

Kopáček, J., Stuchlík, E., Vyhnálek, V., Závodský, D. (1996): Concentration of nutrients in selected lakes in the High Tatra Mountains, Slovakia: effect of season and watershed. Hydrobiologia 319, Kluwer Academic Publishers, printed in Belgium: pp. 47 – 55.

Kopáček, J. (1997): Vliv atmosférické depozice na acidifikaci a trofii povrchových vod horských oblastí. Doktorandská disertační práce. Ústav pro životní prostředí Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy, Praha: 51 pp.

Kopáček, J., Hejzlar, J., Borovec, J., Porcal, P., Kotorová, I. (2000): Phosphorus inactivation by aluminum in the water column and sediments: Lowering of in-lake phosphorus availability in an acidified watershed-lake ecosystem. Limnol. Oceanogr. 45 (1), by the American Society of Limnology and Oceanography, Inc.: pp. 212 – 225.

Kopáček, J., Stuchlík, E., Veselý, J., Schaumburg, J., Anderson, I.C., Fott, J., Hejzlar, J., Vrba, J. (2002): Hysteresis in reversal of Central European mountain lakes from atmospheric acidification. Water, Air and Soil Pollution: Focus 2, Kluwer Academic Publishers, printed in the Netherlands: pp. 91 – 114.

Kopáček, J., Hardekopf, D., Majer, V., Pšenáková, P., Stuchlík, E., Veselý, J. (2004): Response of alpine lakes and soils to changes in acid deposition: the MAGIC model applied to the Tatra Mountain region, Slovakia – Poland. J. Limnol. 63 (1): pp. 143 – 156.

- Kopáček, J., Stuchlík, E., Hardekopf, D. (2006): Chemical composition of the Tatra Mountain lakes: Recovery from acidification. *Biologia*, volume 61/Suppl. 18, Bratislava: pp. S21 – S33.
- Krám, P., Hruška, J., Wenner, B.S., Driscoll, Ch.T., Johnson, Ch.E. (1997): The biogeochemistry of basic cations in two forest catchments with contrasting lithology in the Czech Republic. *Biogeochemistry* 37, Kluwer Academic Publishers, printed in the Netherlands: pp. 173 – 202.
- Krám, P., Hruška, J., Bishop K. (2003): Monitoring and modeling of long-term changes of streamwater chemistry in two small catchments with contrasting vulnerability to acidification. *UNESCO Technical Documents in Hydrology* 67: pp. 197-202.
- Likens, G.E., Bormann, F.H. (1974): Acid rain: A Serious Regional Environmental Problem. *Science*, vol. 184, No. 4142: pp. 1176 – 1179.
- Lischeid, G., Moritz, K., Bittersohl, J., Alewell, Ch., Matzner, E. (2000): Sinks of anthropogenic nitrogen and sulphate in the Lehstenbach catchment (Fichtel gebirge): lessons learnt concerning reversibility. *Silva Gabreta*, volume 4, Vimperk: pp. 41 – 50.
- Nedbalová, L., Vrba, J., Fott, J., Kohout, L., Kopáček, J., Macek, M., Soldán, T. (2006): Biological recovery of the Bohemian Forest lakes from acidification. *Biologia*, volume 61/Suppl. 20, Bratislava: pp. S453 – S465.
- Oulehle, F., Hruška, J. (prosinec 2008): Dusík v lesních ekosystémech. *Vesmír* 87 (Biogeochemie): pp. 866 – 869. ([www.vesmir.cz](http://www.vesmir.cz))
- Posch, M., Hettelingh, J.-P. (2001): From Critical Loads to Dynamic Modelling. *Modelling and Mapping of Critical Thresholds in Europe*, CCE Status Report: pp. 33 – 39.
- Smoll, J. P. (2008): *Pollution of lakes and rivers: a paleoenvironmental perspective*. Blackwell Publishing, 2nd edition, 383 pp.
- Stuchlík, E., Stuchlíková, Z., Fott, J., Růžička, L., Vrba, J. (1985a): Vliv kyselých srážek na vody na území Tatranského Národního Parku. *Zb. Prác. o TANAPu* 26: pp. 173 – 212.
- Stuchlík, E., Stuchlíková, Z., Fott, J., Vrba, J., Černý, M. (1985b): Nové poznatky o acidifikaci jezer ve Vysokých Tatrách. *Sborník přednášek ze VII. konference ČSLS*, Nitra: pp. 225 – 228.
- Stuchlík, E., Appleby, P., Bitušík, P., Curtis, C., Fott, J., Kopáček, J., Pražáková, M., Rose, N., Strunecký, O., Wright, R.F. (2002): Reconstruction of long-term changes in lake water

chemistry, zooplankton and benthos of a small acidified high-mountain lake: MAGIC modelling and palaeolimnological analysis. *Water, Air and Soil Pollution, Focus 2*, Kluwer Academic Publishers, printed in the Netherlands: pp. 127 – 138.

Stuchlík, E. (2003): Vliv acidifikace na ekosystémy horských jezer (komentář k výsledkům 25 let výzkumných prací v Tatrách). Habilitační práce. Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, Praha: 57 pp.

Stuchlík, E., Hardekopf, D.W., Kopáček, J., Tátošová, J., Bitušík, P. (in press 2010): Complexity of the community response to acidification-recovery processes in high mountain lakes: A study based on long-term records, dynamic modeling and paleolimnology. *Journal of Limnology*: in press.

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

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). *The Science of the Total Environment* 310, Elsevier Science B.V.: pp. 73 – 85.

Wright, R.F., Gjessing, E.T. (1976): Changes in lakewater chemistry due to acid precipitation. *Ambio* 5: pp. 219 – 223.

Wright, R.F., Henriksen, A. (1978): Chemistry of small Norwegian lakes, with special reference to acid precipitation. *Limnol. Oceanogr.* 23 (3): pp. 487 – 498.