

Metodika měření atmosférické depozice ekologicky
významných látek do lesních porostů pomocí analýzy
látkového toku podkorunové srážky

Certifikovaná metodika

J. Hošek a kol.
Ekologické služby s.r.o.

Hořovice
2022

Metodika byla zpracována v rámci projektu TAČR EPSILON – TH03030513 Vývoj technických prostředků a návrh metodického postupu pro vzorkování a měření vybraných látkových toků ekologicky významných látek atmosférickou depozicí

autoři:

Jan Hošek
Dominik Kebrle
Václav Procházka
Jitka Hošková
Marek Brabec
Viktor Iarema

info@ekologickesluzby.cz

Obsah

1.	Úvod.....	3
2.	Ekologicky významné látky a jejich vlastnosti	4
2.1.	Zdroje látek v ovzduší obecně.....	4
2.2.	Vlastnosti vybraných látek	8
2.3.	Zdroje informací o emisích a imisích a depozici v ČR	21
3.	Procesy atmosférické depozice	26
3.1.	Atmosférické procesy.....	26
3.2.	Gravitační depozice.....	26
3.3.	Hydrologie srážek v lesním porostu.....	27
3.4.	Intercepční procesy	31
3.5.	Interakce látek s vegetací (korunovou vrstvou lesa)	33
3.6.	Izotopy.....	43
4.	Metody měření atmosférické depozice	45
4.1.	Přímé stanovení intercepční depozice -mikrometeorologická metoda.....	45
4.2.	Nepřímé stanovení intercepční depozice.....	46
4.3.	Kvantitativní modelování intercepční depozice a interakcí v koruně (kromě CBM).....	47
4.4.	Biokolektory, biogeochemický monitoring.....	49
5.	Postup měření atmosférické depozice založený na látkové bilanci korunové vrstvy (CBM)	52
6.	Praktická realizace měření atmosférické depozice metodou CBM.....	59
6.1.	Návrh organizace měření	59
6.2.	Instrumentace terénního měření	60
6.3.	Výběr a popis ploch, prostorová organizace měření	69
6.4.	Obsluha zařízení, terénní měření.....	87
6.5.	Laboratorní zpracování vzorků	88
6.6.	Prostředky kontroly správnosti stanovení látkových toků a chemických analýz.....	90
6.7.	Zdroje chyb a možnosti jejich eliminace.....	95
6.8.	Statistické postupy primárního zpracování dat	99
7.	Interpretace výsledků, kritické zátěže	108
7.1.	Kritické zátěže na území ČR.....	109
8.	Literatura	111
9.	Přílohy.....	139
9.1.	Srážkoměr Summer Underground.....	140
9.2.	Srážkoměr Total Underground I	141
9.3.	Plastový lineární (jedinodílný) kolektor	142
9.4.	Korýtkový kolektor - kovová konstrukce, průřez „V“	143
9.5.	Zařízení pro měření a proporční vzorkování (velkých objemů) různých forem podkorunové srážky.....	144
9.6.	Příklady řešení měření stoku po kmeni	145
9.7.	Aktivní zařízení pro odběr mlžné a oblačné vody.....	146
9.8.	Pasivní zařízení pro odběr mlžné a oblačné vody	147
9.9.	Doplňková zařízení	148

1. Úvod

Atmosférická depozice je významný ekosystémový proces, obecně chápaný jako přestup látek (v libovolném skupenství) na různé typy přírodních či umělých povrchů). Depozičními procesy takto přestupují nejrozličnější typy látek přírodního či antropogenního původu, plyny, aerosolové částice různé velikosti, vodné roztoky, fragmenty hornin biologického materiálu apod. (některé definice téma zužují pouze na znečišťující látky). Depozice je přírodním jevem, avšak různými antropogenními činnostmi došlo k jeho velmi výrazné proměně - u mnoha ekologicky významných látek (okyselující látky, živiny, toxické látky) vzrostl mnohařádomě jejich vstup do atmosféry, kde je nacházíme v podobě imisí, a v důsledku toho také vzrostla velikost jejich atmosférické depozice. V důsledku lidské činnosti se rovněž změnila podoba receptorových povrchů, které jsou pro formování některých depozičních toků též významné. Pozorovatelným důsledkem této antropogenně modifikované situace jsou pak různé, většinou nepříznivé, jevy (acidifikace a eutrofizace různých složek prostředí a v jejich důsledku změny v živé přírodě – ochuzení druhového spektra, výrazné prosazení menšího počtu druhů náročných na živiny, biologické expanze, egalizace stanovištních podmínek, ústup citlivých druhů, ohrožení biotopové i hygienické kvality povrchových i podzemních vod apod.). V nedávné historii depozice acidifikujících látek, pocházející především z velkých energetických zdrojů, způsobila rozsáhlý rozvrat (především horských) lesních ekosystémů střední a západní Evropy. Přes velmi výrazný (a dosud trvající) pokles emisí, imisí i depozice hlavních acidifikujících složek je zřejmé, že důsledky tohoto téměř kataklyzmatického impaktu budou v některých složkách zasažených ekosystémů patrné ještě další desítky i stovky let.

Znalost velikosti depozičního vstupu širokého spektra (potenciálně) ekologicky významných látek je tedy významná z řady praktických i vědeckých důvodů.

Předkládaná metodika popisuje postup měření atmosférické depozice v zalesněných územích s využitím konceptu bilance látek v korunové vrstvě porostu (Canopy Budget Model - CBM). V jednotlivých kapitolách se zabývá různými aspekty problému, výběrem vhodné instrumentace, analytickými postupy, zpracováním a interpretací dat s ohledem na cíle prováděného měření a použití jeho výsledků. Zvláštní pozornost je věnována sloučeninám dusíku, které se v současnosti zdají být jednou z nejvýznamnějších skupin látek, výrazně ovlivňujících různorodé děje v živé i neživé přírodě s četnými přímými i nepřímými dopady na klíčové potřeby lidské společnosti. Antropogenní emise sloučenin dusíku klesají pouze zvolna a na jejich vzniku se podílí větší procento malých, mobilních a plošných zdrojů, zlepšování je zde obtížnější než u malého počtu vysoce (koncentrovaných) velkých zdrojů. Určité zlepšení lze očekávat s větším rozvojem elektromobility a zvyšování podílu alternativních zdrojů.

Samostatným tématem je interpretace výsledků měření depozice, které se v současnosti provádí především formou konfrontace velikosti zjištěných depozičních vstupů s tzv. kritickými zátěžemi, které jsou formulovány a s větší či menší jistotou stanoveny pro většinu plošně či hodnotově významných biotopů na území Evropy.

2. Ekologicky významné látky a jejich vlastnosti

2.1. Zdroje látek v ovzduší obecně

Přírodní zdroje (s možným antropogenním vlivem)

Geologické procesy, horninový prach

Minerální prach vznikající zvětřováním hornin je jeden ze základních zdrojů látek v atmosféře, jeho vstup do atmosféry však může být silně modifikován lidskou činností (odlesňování, zemědělství, těžba surovin, stavebnictví). Jemný prach může být transportován větrem na velkou vzdálenost. Díky tomu např. spráše do značné míry reprezentují průměrné složení svrchní kontinentální kůry (Taylor a McLennan, 1985 a odkazy tamtéž; viz též Tab. 2.1/1). Obsah hlavních prvků v horninách a minerálech se zpravidla vyjadřuje v podobě oxidů (SiO_2 , Al_2O_3 atd.), i když jde většinou o složitější sloučeniny, hlavně křemičitany – silikáty.

Oproti hrubšímu prachu a písku bývá jemnější frakce mírně ochuzena o hlavní složku zemské kůry – oxid křemičitý, který často tvoří samostatný minerál – mechanicky a chemicky odolný křemen. Horninový prach je v atmosféře obvykle hlavním zdrojem bazických kationtů, Fe a Mn (viz kapitola 2.6). V atmosférické depozici a biosféře jsou kontrastními indikátory minerálního prachu málo reaktivní prvky obvykle s velmi nízkou koncentrací v biomase: Al, Ti a řada prvků stopových (Zr, Th, Sc, Y, prvky vzácných zemin – lanthanoidy).

Dalším významným přirozeným zdrojem látek v atmosféře je sopečná činnost, významná především pro SO_2 a minerální prach – sopečný popel, jehož složení se sice příliš neliší od běžných vulkanických hornin, avšak na povrchu mohou být významně adsorbované plyny (včetně těkavých těžkých kovů jako Tl, Cd, Zn, Cu, Pb, As, Bi, In – např. Hong et al., 1996).

Ve větší vzdálenosti od sopek pak mají význam hlavně vulkanické plyny. Kromě CO_2 a vodní páry jde většinou o poměrně redukované formy halogenů a síry, N_2 . Značné emise jsou spojeny i s kontinuální degazací (např. Etna uvolňuje asi 190 t fluoru denně a považuje se za největší bodový zdroj F na světě – Fuge (2019) a odkazy tamtéž), k emisím v dlouhodobém průměru však významně přispívají velké výbuchy nebo jinak mimořádné erupce. Pravděpodobně největší výbuch za posledních více než 1000 let (viz též databázi Global Volcanism Program) nastal v roce 1257: sopka Samalas/Rinjani (v dnešní Indonésii) vyvrhla do vzduchu přes 100 km^3 pevných látek, emise v plynné fázi se odhadují na mj. 227 Mt Cl, 158 Mt SO_2 a až 1,6 Mt Br (Vidal et al., 2016). Při erupci spojené s otevíráním trhliny Laki na Islandu v roce 1783-4 dominovaly výlevy lávy a do vzduchu byl vyvržen necelý 1 km^3 pevných látek, avšak emise plynů se odhadují na 122 Mt SO_2 , 7 Mt HCl a až 15 Mt HF (což mělo katastrofální důsledky mj. kvůli postižení dobytka fluorózou) (Thordarson et al. 1996). ale i Hg (Delmelle et al. 2015, Outridge et al. 2018 a odkazy tamtéž).

Zvláště u některých událostí v geologické minulosti se uvažuje i o značném významu emisí plynů, včetně halogenovaných organických sloučenin, při podpovrchové kontaktní přeměně (metamorfóze) sedimentů magmatem (Delmelle et al., 2015 a odkazy tamtéž). Dalším zdrojem je kosmický prach, který je velmi bohatý na tzv. siderofilní prvky (zvl. platinoidy, Ni, Cr, Co, z běžnějších prvků Fe), denně však dopadne do zemské atmosféry jen asi 100 tun kosmického prachu (včetně typických meteorů) a jeho význam je tedy nízký. (viz French, 1998 a odkazy tamtéž).

Srovnání koncentrací hlavních prvků v kontinentální kůře a v oceánu je v tabulce 2.1/1.

Tab. 2.1/1: Průměrné koncentrace 22 prvků, zahrnujících (bez O a H) 16 nejhojnějších prvků v kontinentální zemské kůře (Si až K v %, ostatní v mg/kg) a 18 nejhojnějších v mořské vodě (mg/l; rozpuštěné látky včetně pevných částic do 0,2 µm).

	Si	Al	Fe	Ca	Na	Mg	K	Ti	C	P	Mn
kontinentální kůra (Wedepohl 1995)	28,8	7,96	4,32	3,85	2,36	2,2	2,14	4010	1990	757	716
svrchní k. kůra (Taylor, McLennan 1985)	30,8	8,04	3,5	3	2,89	1,33	2,8	3000			600
mořská voda (James, Wright 2005)	Cl	Na	Mg	S	Ca	K	Br	C	Sr	B	Si
	19500	10770	1290	905	412	380	67	28	8	4,4	2

(pokračování)	S	Ba	F	Cl	Sr	Rb	N	Li	B	Br	I
kontinentální kůra	697	584	525	472	333	78	60	18	11	1	0,8
svrchní kont. kůra		550			350	112		20	15		
mořská voda	F	N *	Li	Rb	I	P	Ba	Al	Fe	Mn	Ti
	1,3	0,5	0,18	0,12	0,06	0,06	0,02	$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-6}$

* bez rozpuštěného N₂

Mořský aerosol

Jde o významný zdroj prvků a iontů soustředěných v rozpustných mořských solích (Cl, Br, I, SO₄²⁻, Na, Mg, Ca, B – viz též tab. 2.1/1), které do značné míry určují i složení aerosolu. I přes různé možné disociační procesy (Ten Harkel, 1997) zůstává molární poměr Na:Cl (0,86) v mořském aerosolu vyrovnaný i daleko od pobřeží (Ivens, 1990).

Biologické procesy

Do atmosféry se dostávají především biogenní plyny a těkavé organické látky, mikroorganismy (zejména prokaryotní, tedy především bakterie), spory, pylová zrna a některé druhy semen. Rostliny jsou také významným zdrojem těkavých organických látek, z ostatních látek je významný hlavně vliv na cyklus N a P (viz příslušné kapitoly). Významné jsou i emise biogenních plynů z oceánu, charakteristická je zvláště produkce plynného dimethylsulfidu v některých oblastech, z nějž se poté síra uvolňuje v podobě oxidu (James a Wright 2005). Podobné procesy mohou omezeně probíhat i v půdách, hlavně zamokřených, za uvolnění redukováných plynných sloučenin S, Se, P, As nebo

Hg. Podobné procesy mohou omezeně probíhat i v půdách, hlavně zamokřených, za uvolnění redukovaných plynných sloučenin S, Se, P, As nebo Hg.

Antropogenní zdroje

Zemědělství

Obdělávání půdy je spojeno s erozí materiálu, jehož složení je kromě horninového prachu, humusu a dalších přirozených složek půdy ovlivněno hnojivy a případně pesticidy. Hnojiva jsou především zdrojem rozpustných sloučenin N a P. Zatímco část N může uniknout v podobě plynů, P může být uvolněn do ovzduší jen v aerosolu. V minerálních fosfátových hnojivech mohou být vyšší obsahy Cd a F, do svrchních půdních horizontů jsou hnojením a chemickým ošetřováním dodávány i další látky (K, Mg, Ca, Fe a stopové kovy, pesticidy).

Významným zdrojem emisí jsou chovy hospodářských zvířat, často mohou být výraznými zdroji ekologicky významných látek, především amoniaku.

Spalovací procesy

Lesní požáry, spalování biomasy a odpadů

Požáry rostlinné biomasy jsou zdrojem plynů, z nichž ekologicky významné jsou hlavně oxidy dusíku (součástí emisí jsou však také NH_x). Složení pevných částic shrnují Bodí et al. (2014). Při teplotě do 450 °C převažuje organický uhlík (nejdříve z hlavních biogenních prvků v průběhu spalování zmizí dusík, pouze malá část zůstane hlavně v heterocyklických sloučeninách), zatímco při vyšších teplotách se chemické složení blíží popelu, který obsahuje převážně oxidy a uhličitany Ca, K, případně Mg, s menším podílem fosforečnanů a síranů.

Podstatně více dusíku než dřevo obsahuje zelená biomasa. Spalování komunálních odpadů nebo kontaminovaných tuhých paliv může při nedostatečném čištění spalin produkovat specifické, vysoce toxické halogenované organické sloučeniny (viz např. Yasuhara et al., (2001)).

Spalování uhlí

Při spalování uhlí halogeny, síra, selen a rtuť unikají v plynech. Prvky, které při teplotě venkovního vzduchu netvoří plyny, lze rozdělit na tzv. cizí popeloviny a vlastní popeloviny (např. Bouška, (1977) a odkazy tamtéž). Cizí popeloviny jsou soustředěny v nehořlavých minerálech, např. jílových; v roštových topeništích (která se většinou používala před zavedením čištění spalin) obvykle převážně zůstávají ve spečeném popelu (škváře), část je emitována v podobě hrubšího aerosolu. Vlastní popeloviny zahrnují prvky rozptýlené přímo v hořlavině (v uhelné hmotě nebo sulfidech), které sice tvoří pevné oxidy, ale jsou koncentrovány v nejjemnějším – úletovém popílku (nebo na povrchu větších částic); patří sem řada stopových prvků, jako As, Ge, Pb, často i Be, Mo, U. Moderní spalování uhlí v elektrárnách a teplárnách se zachycováním popílku a odsiřováním má nízké emise většiny škodlivých látek. Významnější mohou být emise rtuti a při nedokonalém spalování organické látky, rizikové jsou zejména polycyklické aromatické uhlovodíky.

Spalování ropných paliv a zemního plynu

Spalovací motory bez čištění výfukových plynů emitují významné množství škodlivých látek přímo do přízemních vrstev ovzduší. U nafty byl zvláště v minulosti problém s příměsí síry, přetrvávají emise tuhých částic. Značné množství oxidů síry dosud emitují hlavně motory velkých nákladních lodí, spalujících tzv. těžkou naftu – v podstatě odpad po frakční destilaci ropy: donedávna se používala paliva s obsahem až 3,5 % S, od roku 2020 platí v dálkové dopravě limit 0,5 % S.

Jedovatý oxid uhelnatý (CO) byl navzdory dříve vysokým emisím ve venkovním ovzduší vždy spíše lokálním problémem u frekventovaných silnic, podílí se však na fotochemickém smogu. Delší setrvání v životním prostředí mají aromatické uhlovodíky. Zejména motory bez katalyzátorů produkují i významné množství oxidů dusíku (NO_x). Používání tetraethylolova jako antidetonační přísady (rovněž ve starších motorech; v posledních desetiletích v množství 0,15 g Pb na 1 l benzínu) bylo v ČR, podobně jako ve velké části Evropy, ukončeno v roce 1999.

Katalyzátory uvolňují do prostředí stopová množství palladia a platiny (jde o jedny z mála anorganických polutantů, jejichž emise v posledních desetiletích výrazně vzrostly).

V emisích z leteckých motorů jednoznačně dominují oxidy dusíku a tuhé částice.

Při spalování zemního plynu mohou být významné pouze emise NO_x .

Emise z dopravy (ostatní)

Emise ze silniční dopravy (kromě pohonu vozidel) shrnují Thorpe a Harrison (2008). Vzhledem k povaze zdrojů jde především o záležitost spíše úzce spojenou s okolím komunikací a dopady především v hygienické oblasti – otěr pneumatik (uhlovodíky včetně PAU, Zn), otěr materiálu třecích brzd (Cu, Sb, v minulosti i azbest), otěr kolejnic, železničních brzd a trolejí (Cu, Fe).

Těžba a zpracování rud

Většina barevných kovů je primárně získávána ze sulfidických rud, jejichž těžba je vzhledem k povrchové nestabilitě sulfidů podpovrchová nebo hlubinná. Vzniká značné množství těžebních odpadů, v nichž může být vysoká koncentrace částečně nebo vůbec nevyužitých stopových prvků (např. As, Co, Cd, Tl, Se). Těžené i doprovodné prvky mohou být značně koncentrovány i ve struskách, podobně jako V, Cr a další stopové prvky v železářských a ocelářských struskách. S pokrokem v technologiích úpravy a rostoucí poptávkou jsou těžební odpady i strusky využívány i jako druhotné zdroje stopových prvků. Na druhé straně opakovaným zpracováním dochází ke zjemnění materiálu a tím i ke zvýšení jeho mobility a dostupnosti v prostředí, což je problém hlavně v rozvojových zemích (viz Piatak a Ettler, (2021) a odkazy tamtéž).

Při pražení sulfidických rud se uvolňují síra a selen v podobě plynů (SO_2 , SeO_2), které dosud volně unikají do ovzduší z některých provozů bez čištění spalin.

Vysokoteplotní průmyslové procesy

Patří sem především zpracování anorganických nekovových materiálů, hlavně výroba stavebních hmot, keramiky a skla. Při vysokých teplotách se uvolňují kromě vodní páry a CO_2 halogeny (z nichž bývá významný obvykle pouze fluor) a v různých podobách další těkavé prvky (Pb – výroba olovnatého křišťálu, Tl - cementárny, As, Sb,

Se – některá skla, omezeně i alkálie). Také tyto emise jsou ve vyspělých zemích účinně minimalizovány čištěním zplodin.

Při vysokoteplotním zpracování organických látek v redukčních podmínkách vznikají vedle téměř čistého uhlíku (v současnosti jde hlavně o výrobu koksu) také polycyklické aromatické uhlovodíky (za normálních okolností jsou koncentrovány v dehtu).

Z ostatních průmyslových procesů jsou významné hlavně emise těkavých organických látek (viz kapitola 2.8).

Nejvýznamnější množství emisí antropogenních znečišťujících látek ve světě pochází z dopravy a průmyslu. Při porovnání celkového množství emisí mezi roky 1990 a 2018, je patrný někdy i výrazný nárůst u většiny odvětví (kromě dopravy). V případě České republiky jsou rovněž největšími znečišťovateli doprava a průmysl, avšak u všech znečišťujících látek je patrný celkový pokles proti roku 1990 (Tab. 2.2/1). Rovněž při srovnání množství emisí As, Hg a Pb či Zn a dalších látek v ČR a Německu je patrný klesající trend mezi lety 1980 a 2019 (Tab. 2.2/2).

2.2. Vlastnosti vybraných látek

Sloučeniny dusíku

Plynný molekulární dusík N_2 je hlavní složkou atmosféry a představuje 78,08 % objemu suchého vzduchu. Je velmi málo reaktivní, dusík jako prvek je však obsažen v mnoha sloučeninách a je čtvrtý z hlavních biogenních prvků, což má za následek velmi složitý koloběh v přírodě. Dusík je významným biogenním prvkem ve většině terestrických ekosystémů představuje limitující živinu (Vitousek, 1982; Tyler a Falkengren-Grerup, 1998).

Mezi anorganické sloučeniny patří oxidy dusný N_2O , dusnatý NO a dusičitý NO_2 , dále kyseliny dusičná HNO_3 a dusitá HNO_2 , a od nich odvozené dusičnanové (NO_3^-) a dusitanové (NO_2^-) anionty. Jako NO_x jsou souhrnně označovány NO a NO_2 , a jako NO_y všechny oxidované sloučeniny N kromě N_2O , tedy všechny (včetně organických), v nichž má dusík oxidační číslo II až V. Redukované sloučeniny představuje amoniak NH_3 a od něj odvozený amonný iont NH_4^+ , které bývají souhrnně označovány jako NH_x , a podstatně vzácnější kyanidy a kyanovodík. Spíše redukovaný charakter má i většina dusíku organického, který je převážně vázán na kapalnou a pevnou fázi (s výjimkou vysoce oxidovaných nitrosloučenin jako peroxyacylnitráty, které vznikají reakcemi ve znečištěném ovzduší). Aktuální problematice sloučenin dusíku v atmosféře se zřetelem na ČR se věnuje ve shrnující studii Hůnová (2016).

Globální cyklus dusíku, zdroje a propady reaktivního dusíku

V ovzduší vznikají oxidy dusíku oxidací N_2 bouřkovou činností nebo oxidací amoniaku (Levine, 1991). Z elementárního dusíku vznikají oxidy i při vysokoteplotním spalování, které je hlavním zdrojem NO_x . Při pálení biomasy vznikají oxidy především z dusíku obsaženého v rostlinách (vzniká také amoniak). Z toho mají menší podíl lesní požáry a používání dřeva na palivo, významný podíl má vypalování lesů v rozvojových lesích. Skladba oxidů dusíku při spalování rostlinné biomasy se liší od pálení fosilních paliv větším podílem N_2O . Při lesních požárech vznikají i kyanidy a kyanovodík (Li et al., 2000).

Do biosféry vstupuje dusík biotickou fixací atmosférického N_2 a z „recyklovaných“ sloučenin N různého původu. Výstupem jsou emise N_2 , N_2O a NO (event. NO_2) při bakteriální denitrifikaci a nitrifikaci v půdách a vodách, uvolňování (volatilizace) amoniaku při rozkladu organické hmoty, vyplavování NO_3^- , NO_2^- a NH_4^+ do podzemních vod, a dále emise především NH_3 živočichy i rostlinami.

Zásobu N_2 v atmosféře lze v praxi považovat za stálou (velmi pomalé jsou i změny v geologickém čase) a tento „nereaktivní“ dusík odlišujeme od reaktivního (N_r), což jsou v podstatě všechny sloučeniny N v biosféře, atmosféře a hydrosféře i většina N v půdách; tyto látky se zúčastňují intenzivních biochemických cyklů. Přeměnou N_2 na N_r je *fixace* v širším smyslu (Galloway et al., 1995); za přírodní fixaci lze považovat kromě biotické fixace i vznik NO_x za bouřky a při lesních požárech. Naopak jediným přírodním procesem, při němž může být N_r převeden na N_2 , je denitrifikace. Určitý propad N_r představuje pohřbívání v sedimentech, v nichž se může (hlavně v podobě NH_4^+ - Holloway a Dahlgren, 2002) dostat hluboko do zemské kůry nebo i pláště; naopak vulkanické emise sloučenin N jsou zanedbatelné.

V 90. letech minulého století byla přírodní biotická fixace N na pevninách odhadnuta na 90-130 Tg/rok a antropogenní fixace na 140-150 Tg/rok, celkem tedy (bez biotické fixace v oceánu) zhruba 250 Tg/rok (Galloway et al., 1995, 1998). Z antropogenní fixace představuje podle těchto autorů 30 Tg pálení fosilních paliv, 80 Tg výroba a aplikace umělých hnojiv a 40 Tg pěstování plodin se značně vysokou biotickou fixací (rýže, luštěniny; ve prospěch druhů s vysokou fixací N je často změněna druhová skladba vegetace i na pastvinách). Později Fowler et al. (2013) odhadují celkovou fixaci N na 413 Tg/rok, z toho 210 Tg antropogenní. Biotická fixace v moři představuje zhruba 140 ± 50 Tg/rok, autoři naopak uvádějí poměrně nízkou přirozenou biotickou fixaci na pevnině (63 Tg/rok, hypotetická preindustriální úroveň 58 Tg/rok), blesky přispívají 5 Tg. Z antropogenní fixace tvoří 120 Tg/rok Haber-Boschova syntéza, tedy výroba amoniaku především pro hnojiva, dalších 50-70 Tg přispívá navýšení biotické fixace zemědělskými plodinami. Emise NO_x z fosilních paliv přispívají zhruba 30 Tg N (dalších 5 Tg z požárů a pálení biomasy a 5 Tg z půdy je již dříve fixovaný dusík).

Denitrifikace na pevninách přeměňuje podle Fowlera et al. (2013) ročně zhruba 100 Tg N_r na N_2 (dalších 13 Tg v podobě N_2O , 40 Tg NO a 60 Tg NH_3 emitovaných spolu s 5,5 Tg N_2O z oceánu při denitrifikaci, nitrifikaci a mineralizaci je jen přeměna různých forem N_r na jiné, stejně jako cyklus N uvnitř ekosystémů). Velmi obtížná je kvantifikace opětovné přeměny N_r na N_2 denitrifikací v oceánu, pro niž autoři uvádějí rozsah 100-280 Tg/rok. Řekami a atmosférickou depozicí je z pevniny do oceánu transportováno asi 70-100 Tg N za rok. Poměrně významné může být pohřbívání N v oceánských sedimentech, vyčíslené na 20 Tg/rok (Fowler et al. 2013 a odkazy tamtéž). Tento proces je pravděpodobně ovlivněn i člověkem, neboť objem sedimentů přinášných do moře se lidskou činností nejméně zdvojnásobil (Taylor a McLennan, 1985 a odkazy tamtéž).

Nejdéle ze sloučenin dusíku setrvává v atmosféře poměrně málo reaktivní oxid dusný – 120 let (Cornell et al., 2003), jehož koncentrace pomalu stoupají (Khalil a Rasmussen, 1992). Je sledován jako skleníkový plyn: podle IPCC (2007) je podíl emisí N_2O na antropogenním zesílení skleníkového efektu (*anthropogenic radiative forcing*) 7,9 %, v dlouhodobějším výhledu (např. na 100 let) je však jeho podíl na potenciálním oteplení (GWP, *Global Warming Potential*) díky dlouhému setrvání významnější. Tato čísla jsou však zavádějící, neboť jsou počítána z rozdílů koncentrací oproti předpokládaným hodnotám v roce 1750 a neberou v úvahu možnost růstu koncentrací skleníkových plynů (včetně N_2O) v důsledku oteplování z přirozených příčin (kterou dokládají variace

koncentrací i v době, kdy byl vliv antropogenních emisí vyloučen – viz Schilt et al., (2010)).

Po ukončení výroby freonů je oxid dusný (resp. produkty jeho fotochemického rozkladu) nejvýznamnější z látek, které reagují se stratosférickým ozónem, což zpomaluje obnovu oslabené ozónové vrstvy (Ravishankara et al., 2009).

Hlavní zdroj NO_x je antropogenní spalování, přičemž klesá dříve dominantní podíl velkých stacionárních zdrojů. Zatímco uhlí samo obsahuje dusík (z něž lze velkou část získat destilací v podobě amoniaku – Bouška, 1977), při vysoké teplotě dochází k oxidaci N_2 ze vzduchu (zvláště ve spalovacích motorech, kde takto vzniká zhruba 15 g NO na 1 kg paliva – Grennfelt et al. (1986) a odkazy tamtéž). Emise NO_x z velkých stacionárních zdrojů značně poklesly díky zavádění Denox filtrů a nižší teplotě spalování ve fluidních kotlích. Rovněž emise NO_x z automobilů lze do značné míry eliminovat katalyzátory, účinnost systémů kontroly emisí v praktickém provozu (teoretická je až 99 % nebo i více) se však již blíží limitům racionálních technických možností. Letadla se podílejí na 3 % antropogenních emisí NO_x (Schumann, 1997), v horní troposféře však zvyšují obsah NO_x o 20-60 % (Stevenson et al., 1997).

Při spalování tvoří NO naprostou většinu původních emisí NO_x , poměrně rychle (obvykle v řádu hodin) je však oxidován na NO_2 , který tak naprosto převažuje ve větších vzdálenostech od zdroje, kde je pouze malé množství NO udržováno fotochemickým rozkladem NO_2 . Oxidy mohou dále reagovat na kyseliny (převážně dusičnou, omezeně dusitou) a organické nitráty (Grennfelt et al., 1986; Hůnová et al., 2016 a odkazy tamtéž; viz též 2.8).

U amoniaku převažují přírodní a zemědělské zdroje. Značný význam mají emise z chovů hospodářských zvířat. Globální emise amoniaku v r. 1990 byly odhadnuty na 54 Tg N (Bouwman et al., 1997). Z toho z živočišné výroby pocházelo 21,6 Tg, zatímco z divoce žijících zvířat jen 0,1 Tg; člověk a domácí zvířata produkovali 2,6 Tg. Ze zemědělských půd uniklo 12,6 Tg N, z přírodních půd 2,4 Tg, z moří 8,2 Tg. Při požárech a spalování biomasy bylo emitováno 5,9 Tg, spalováním fosilních paliv a průmyslovou výrobou (hnojiv aj.) 0,3 Tg. Nejistota stanovení globálních emisí je 25 %. Velmi podobné hodnoty uvádějí i Paulot et al. (2013). Také emise amoniaku v Evropě klesají. V letech 1980-1998 se snížily přibližně o 14 % (Erisman, 2003). Na českém území byly emise amoniaku poměrně vysoké již v r. 1850 – 60 000 t N na území dnešní ČR a SR (Kopáček a Veselý, 2005). Jejich další vývoj se vyznačuje mírným nárůstem do r. 1930, a po výkyvech prudkým nárůstem od konce 40. let až na 140 000 t N v první polovině 80. let minulého století. Potom přišel nejprve mírný a vzápětí strmější pokles až na 80-90 000 t N v roce 2000 (Kopáček a Veselý, 2005), následovaný dalším pomalým poklesem. Vývoj v posledním období viz též tabulka 2.2/1.

Sloučeniny síry

Síra je významným biogenním prvkem, v atmosféře dominují její anorganické formy. Většina síry je emitována v podobě oxidu siřičitého SO_2 , přímým zdrojem síranů je mořský aerosol. Oxid siřičitý SO_2 vzniká též oxidací sulfanů a dimetylsulfidu, v atmosféře je dále oxidován hlavně ve vodních kapénkách za vzniku síranového aniontu. Dalšími přirozenými zdroji SO_2 je vulkanická činnost a oxidace sulfanu vznikajícího mikrobiálním rozkladem odumřelé biomasy v půdách a sedimentech.

Antropogenní emise se k roku 2014 odhadují zhruba na 100 Tg SO_2 /rok, např. Zhong et al. (2020). Z toho připadlo 73 Tg na rozvojové a rozvíjející se země (včetně Číny

s emisí 24 Tg), měrné emise na obyvatele těchto zemí však byly srovnatelné s průmyslově vyspělými státy (s celkovou emisí 14 Tg), v obou skupinách nejméně polovina emisí vznikla při výrobě energie. Zbývajících 16 Tg připadlo na mezinárodní námořní dopravu. Ve 20. století se hlavním zdrojem SO₂ stalo zejména spalování fosilních paliv (především nekvalitního hnědého uhlí), jichž je síra přirozenou součástí (Pittner, 2009). Sestupný trend emisí SO₂ započal v globálním měřítku již v 70. a 80. letech minulého století (kdy se roční hodnoty blížily až 150 Tg), zejména díky omezování spalování nekvalitního hnědého uhlí a odsiřováním a snižováním energetické náročnosti v průmyslu. (Zhong et al., 2020).

Celkově v Evropě klesly v letech 1980 až 2004 roční emise SO₂ z 55 Tg na 15 Tg, čímž dosáhly podobné úrovně jako ve 30. letech (Vestreng et al., 2007), pokles emisí však dále pokračuje (viz též tab. 2.2/2).

V 80. letech patřilo ke státům s nejvyššími emisemi na světě i Československo (jen na českém území bylo emitováno více než 2 Tg SO₂ za rok – viz též tab. 2.2/2). Emise zejména z elektráren (včetně popílku a dalších polutantů) vedly k extrémnímu znečištění provázené mimo jiné dramatickým rozpadem lesních ekosystémů při severní hranici Českých zemí. Rovněž měly značným vlivem na zdraví obyvatel. Nejvýraznější pokles emisí SO₂ proběhl v 90. letech, kdy se vrátily na úroveň přelomu 19. a 20. století (Hruška a Kopáček, 2005).

V době, kdy byly emise a koncentrace SO₂ v Evropě největší, byla oxidační kapacita v ovzduší nižší než v současnosti, což zpomalovalo oxidační reakce na síran. Proto atmosférická depozice síranů poklesla méně než emise SO₂ (Vestreng et al., 2007).

Halogeny

V atmosféře se vyskytují především v podobě jednoduchých rozpustných aniontů, ale existuje i velké množství organických sloučenin, z nichž některé jsou značně stabilní a mohou se hromadit v různých složkách přírodního prostředí. Blíže zde diskutujeme pouze F a Cl. Brom se chová zpravidla podobně jako chlor, přičemž poměr Cl/Br se v přírodě pohybuje v řádu stovek. Jód (na rozdíl od Br esenciální mj. pro člověka), jehož cyklus v atmosféře je snad nejvíce ze všech halogenů ovlivněn organickými sloučeninami, je výrazně koncentrován v mořských sedimentech. V atmosférické depozici jsou Br a I sledovány vzácně.

Fluor

Zdroje a chování fluoru v životním prostředí shrnul Fuge, (2019). Zhruba do roku 1930 mohl být hlavním zdrojem F v atmosférické depozici horninový prach, v současnosti pravděpodobně antropogenní zdroje převažují nad přírodními, a to hlavně kvůli primitivní výrobě cihel v rozvojových zemích. Ta uvolňuje do atmosféry zhruba 1,8 Tg/rok, což je více než polovina všech emisí (včetně přírodních) v plynné podobě. Emise z velkých zdrojů byly zdokonalujícím se čištěním spalin značně potlačeny, v minulosti však představovaly značný problém emise z hliníkáren (už v 50. letech se objevily vážné projevy znečištění prostředí, hlavně fluorózy zvířat) a zčásti přetrvávají vysoké emise ze spalování uhlí např. v některých oblastech Číny (s vysokou koncentrací F v uhlí).

K atmosférické depozici F může poněkud přispívat také rozklad fluorovaných uhlovodíků, jehož typickým produktem je kyselina trifluoroctová. V aerosolu mohou být významným zdrojem fosfátová hnojiva, obsahující v průměru zhruba 1 % F.

V ČR dosud zůstává hlavním zdrojem fluoridů spalování uhlí, což se projevuje mj. vysokou korelací se sírany v atmosférické depozici (např. Ouhlehl et al., 2017).

Chlor

Obecně je hlavním zdrojem chlóru mořský aerosol, tvořený původně malými kapkami vody s rozpuštěnými solemi. Nebezpečnější jsou sloučeniny chlóru vznikající za vysokých teplot, jejichž přírodním zdrojem je vulkanismus a případně kontaktní metamorfóza (viz kap. 2.1). Při požárech vzniká z organických sloučenin (především PVC) plynný chlorovodík. V chladnoucím kouři pak HCl reaguje na různé organické látky, včetně vysoce toxických a karcinogenních dioxinů. Podobné procesy mohou nastat při požárech nebo spalování biomasy či tuhých paliv kontaminovaných chloridy (např. slanou vodou). Řízené spalování odpadů bohatých na Cl se provádí hlavně v cementárnách, kde je Cl odstraňován chloridovým bypassem.

Sloučeniny fosforu

Fosfor je jeden z nejdůležitějších biogenních prvků (mj. součást nukleových kyselin, kostí, zubů), v zemědělství představuje druhou nejvýznamnější složku hnojiv po dusíku (ve srovnání s hnojivy je jiné průmyslové využití fosfátů i jiných forem P nepatrné). V horninách je nejhojnějším minerálem fosforu apatit (nejčastěji fluorapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$), který je (na rozdíl od poměrně běžných horninotvorných fosfátů stopových prvků) málo odolný v kyselém prostředí, a díky tomu je zdrojem biologicky dostupného P v půdě. Významná může být i příměs P v silikátech, hlavně alkalických živcích. Ve zvětralinách, sedimentech a kyselých půdách může být fosfor vázán spíše na oxidy a hydroxidy Fe a Al, případně tvořit železité a hlinité sekundární fosfáty.

Ve sladkovodních ekosystémech je fosfor nejčastější limitující živinou (Pitter, 2009), někdy může být limitující i v moři, v půdách bývá limitující živinou na vápencích (Falkengren-Grerup et al., 2000). Spolu s dusíkem má klíčovou roli v eutrofizaci povrchových vod, způsobené hlavně odpadními vodami a splachy z polí. Negativním projevem eutrofizace je přemnožení řas (včetně sinic, vytvářejících „vodní květ“ a produkujících různé toxické látky) spojené s hrozbou nadbytku kyslíku a později naopak jeho spotřebování a anoxie, někdy až doslova zarůstání stojatých či pomalu tekoucích vod.

Atmosférická depozice fosforu ze vzdálených zdrojů je malá, v transportu P mezi různými ekosystémy nebo jejich částmi však může být důležitý ptačí trus (Chaichana et al., 2010). Zdrojem fosforu je také pyl (Doskey a Ugoagwu 1989; Kopáček et al., 2009).

Bazické kationty, železo, mangan, bor

Bazické kationty v půdě (Ca, Mg, K, Na) patří k základním minerálním živinám, i když sodík má pro většinu rostlin význam podstatně menší. Jejich hlavním zdrojem je obvykle zvětrávání horninového podloží, zvláště na minerálně chudých podkladech, jako jsou křemenné pískovce, však může být relativně významný i příspěvek atmosférické depozice (kde je jejich zdrojem horninový prach a mořský aerosol). Vápník je hlavní složkou běžných karbonátových hornin (vápence a – spolu s Mg – dolomity, včetně mramorů), navíc jsou uhličitany, zvláště vápníku, snadno rozpustné v kyselém prostředí. Reaktivnější zdroj Ca představuje beton a některé strusky. Samotný

hořík je výrazně koncentrován v ultrabazických horninách, jako peridotit nebo serpentinit (hadec). Z běžnějších bazických hornin v ČR převažují alkalické bazaltoidy („čediče“), zpravidla bohaté Mg, Ca, Fe i alkáliemi, přecházející do hornin světlejších (jako znělec) a podstatně chudších Mg a Fe. Granitoidní horniny a jim chemicky zčásti podobné metasedimenty a jemnozrnné sedimenty mají z bazických kationtů obvykle alespoň dostatek K. Zvláštností variských vyvřelin Evropy, včetně Českého masívu, jsou durbachity, horniny poměrně bohaté K a zároveň Fe, Mg, Ca a mnoha stopovými prvky, s vysokou přirozenou radioaktivitou (např. v třebečském masívu).

Před zavedením odlučování popílku v 80.-90. letech byly důležitým zdrojem emisí bazických kationtů, do jisté míry neutralizujícím kyseliny, také uhelné elektrárny (Hruška a Kopáček, 2005, 2009). V poměrně velké části Evropy na jih od Alp je významným zdrojem prach ze Sahary (van Loon et al., 2005).

Ve výzkumu chování zvláště Ca a K v ekosystémech lze využít i jejich chemické analogy – Rb (omezeně Cs) a Sr, včetně poměrů izotopů $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ reprezentujících zdrojové horniny, a rovněž umělé radionuklidy ^{137}Cs a ^{90}Sr přetrvávající v prostředí z jaderných výbuchů v minulosti. Poměry izotopů lehčích prvků, včetně Ca a Mg, jsou kromě složení zdroje významně ovlivněny také frakcionačními procesy, které je třeba odlišit (např. Schmitt et al., 2012; Novák et al., 2020a, 2020b).

Železo, převážně dvojmocné, je v horninách typickou složkou většiny tmavých minerálů (silikátů i oxidů). Při zvětrávání, stejně jako při korozi železných a ocelových konstrukcí, vznikají hydroxidy a železité oxyhydroxidy („limonit“), které často koncentrují řadu stopových prvků. Trojmocné železo je málo rozpustné, jeho mobilita v roztoku je podmíněna vysokou koncentrací organických kyselin. Železo patří k esenciálním živinám v suchozemských i vodních ekosystémech, zvláště v moři je často i živinou limitující (James a Wright 2005). Antropogenní emise a následně depozice Fe je dosti velká, avšak je poměrně řídká samostatně zkoumána. Spíše se obohacení půdy železem - snadno zjistitelné magnetometricky - využívá jako indikátor zvýšeného antropogenního znečištění vůbec - včetně toxických prvků (např. Magiera et al., 2019).

Mangan v horninách substituuje hlavně dvojmocné železo a zčásti i vápník, při zvětrávání vznikají méně rozpustné oxidy a hydroxidy manganité a hlavně manganičité. Redoxní reakce Mn (podobně jako Fe a S) v půdách a vodě mohou být spojeny s aktivitou bakterií. Jde o esenciální prvek pro rostliny i živočichy, ve vyšší koncentraci však škodlivý. Antropogenním zdrojem je hlavně těžba Mn rudy, slitiny Mn, svařování nebo suché alkalické baterie (Röllin, 2011).

Bor je rovněž významný biogenní prvek zvláště pro rostliny, v jejichž biomase má koncentrace zhruba srovnatelná s horninami. Horninotvorné minerály bohaté B (hlavně turmalíny) jsou nepravidelně rozšířené a chemicky velmi odolné, významnější zdroj dostupného boru je depozice mořského aerosolu a zvětrávání běžných silikátů jako živce, v nichž je bor stopovou příměsí.

Těžké kovy, toxické a esenciální prvky

V environmentálních oborech se jako *těžké kovy* zpravidla označují kovové, ale i polokovové prvky těžší než železo a dále Cr, V, případně Mn (značně toxický, ale lehký kov je Be). Z těžkých kovů jsou v následujícím textu podrobněji diskutovány především ty těkavější, které mají větší význam v atmosférické depozici a zároveň jejich reaktivita zpravidla zvyšuje i ekologická rizika, a dále esenciální prvky. Pro některé kovy má

atmosférická depozice význam zanedbatelný – např. cín, nebo velmi omezený – např. molybden, který je esenciální pro člověka i řadu jiných organismů (mj. pro mikroorganismy fixující dusík).

Hliník

Patří k základním složkám hornin i půd, včetně jílových minerálů. V půdách, zvětralinách a sedimentech se kromě silikátů Al vyskytují také hydroxid hlinitý a AlOOH , i když jejich tvorba v mírném klimatu je velmi omezena. Běžné toxické působení Al v půdě nesouvisí se znečištěním hliníkem, ale s okyselením půdy, které uvolňuje hliník do půdního roztoku. Jinak hliník patří k velmi málo těkavým prvkům a v atmosférické depozici je většinou přítomen v horninovém prachu.

Berylium

Jeho vysoká toxicita je mezi lehkými prvky výjimečná. V horninách se vyskytuje hlavně v silikátech (živce, slídy), významná je však koncentrace v hořlavině v uhlí, z níž se dostává do jemného popílku. Používá se hlavně v různých slitinách. Také rozpustnost Be v půdě a vodě výrazně zvyšuje acidifikace (Hruška et al., 2009b).

Arsen, antimon

V horninách se Arsen vyskytuje v redukované podobě hlavně v sulfidech, z oxidovaných sloučenin jsou důležité arseničnany (analogy fosfátů), které často vznikají jako sekundární minerály při zvětrávání sulfidů (dále např. uranových rud). Díky známé toxicitě pro široké spektrum organismů sloužily sloučeniny As jako jedny z prvních pesticidů, ale i chemických léků; dále se uplatnil ve slitinách, polovodičích aj. Převažujícím antropogenním zdrojem As v atmosféře je popílek ze spalování uhlí.

Antimon se v přírodě chová podobně jako arsen a má i podobné zdroje, je však méně těkavý i toxický. Používá se v poměrně širokém spektru výrobků, přítomen může být i v plastech.

Vanad, chrom, nikl, kobalt

Tyto kovy jsou výrazně koncentrovány v bazických horninách, a zvláště nikl ještě více v ultrabazických. Akumulace jsou hlavně v oxidických rudách, kobalt a méně nikl také v sulfidech, vanad může v podobě vanadičnanu i doprovázet fosfáty, významný je i obsah V v ropě. Tyto kovy se používají hlavně jako příměsi v ocelích (např. v nerezové Cr a Ni), výrazně stoupá hlavně spotřeba kobaltu pro elektroniku a potenciálně i pro akumulátory. Často jde o esenciální prvky (pro člověka pravděpodobně všechny kromě Ni), předmětem toxikologického zájmu je hlavně nikl a šestimocný chrom.

Měď

Měď je esenciální pro rostliny i živočichy (ve větším množství však toxická) a měďnatý kationt má výjimečnou afinitu k organickým látkám. Důsledkem je mj. vysoká koncentrace Cu v humusu (např. Sucharová et al., 2012), ale také v některých organických sedimentech včetně ropy. Surovinovým zdrojem jsou převážně sulfidy. Hlavní využití představují elektrické vodiče a slitiny (mosaz, bronz).

Olovo, baryum

Oba prvky se vyskytují v horninách primárně hlavně jako příměs nahrazující draslík (díky podvojným substitucím). Surovinovým zdrojem olova je sulfid (PbS), v půdě je silně vázáno na organickou hmotu. Ve střední Evropě, kde olovo donedávna patřilo k nejzávažnějším toxickým polutantům, v atmosféře dominují antropogenní zdroje, hlavně spalování uhlí. V blízkém okolí hlavních silnic pak bylo v minulosti hlavním zdrojem spalování olovnatého benzínu (Novák et al., 2010). Zdrojem emisí Pb může být i recyklace autobaterií. V ČR je výrazná anomálie Pb v humusu i biomase v okolí Příbrami (Suchara a Sucharová, 2004).

Informace o zdrojích olova poskytují i poměry jeho izotopů. Např. poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v Čechách zpravidla klesá v řadě: granitoidní horniny – uhlí (popilek) – polymetalické rudy a kovové výrobky – olovo z benzínu (Novák et al. 2010 a odkazy tamtéž).

Baryum sulfidy netvoří, při jejich oxidaci však často vzniká velmi málo rozpustný síran barnatý. Na rozdíl od Pb je Ba v atmosféře především v horninovém prachu a navzdory toxicitě mj. pro člověka a ekosystém obvykle nepředstavuje riziko.

Zinek, kadmium

Zinek patří k esenciálním prvkům pro většinu vyšších organismů, toxický je zpravidla až v poměrně velkém množství. V horninách tvoří hlavně příměs v silikátech (substituce za Fe^{II}), hlavní rudy jsou sulfidy. V půdě může být vázán na jílové minerály, limonit i organickou hmotu. Používá se k pokovení ocelových konstrukcí, ve slitinách (mosaz), v barvách aj. Patrně kvůli vysokému obsahu v pneumatikách v současnosti znečištění prostředí zinkem v Evropě příliš neklesá, na rozdíl od mnoha jiných kovů (viz též tab. 2.2/2).

Kadmium v přírodě doprovází zinek, a to v běžných horninách stejně jako v ložiskových akumulacích, substituují však také Ca (s čímž souvisejí i některé projevy jeho vysoké toxicity). Hlavními zdroji Cd dlouhodobě byly hutnictví, těžební odpady a spalování uhlí. Dosud významný je obsah Cd v hnojivech vyráběných ze sedimentárních fosfátů. Od roku 2022 platí v EU nejvyšší přípustný limit 60 mg Cd na 1 kg P_2O_5 ve fosfátovém hnojivu, jednotlivé státy mohou mít limit přísnější (ČR 50 mg Cd / kg P_2O_5 , některé země jen 20 mg Cd / kg P_2O_5).

Rtuť

Jde o prvek toxický i v nízkých, obtížně měřitelných koncentracích. Primární vstupy do atmosféry se odhadují zhruba na 500 t/rok z vulkanismu a na 2500 t/rok z lidské činnosti (převážně ze spalování uhlí; čištění spalin od Hg je dosud obtížné), větší však je objem reemisí z dříve deponované rtuti (Outridge et al. 2018). Více než 95 % Hg je v ovzduší v elementární plynné podobě. Průmyslové použití rtuti je v současnosti značně omezeno.

Thalium

Thalium je značně toxický prvek. Geochemii Tl přehledně shrnují např. Baker et al. (2009). V horninách Tl výrazně kopíruje Rb (tedy do značné míry i K) (Procházka et al. 2019), surovinovými zdroji jsou však spíše sulfidy Pb a Zn. V půdách a sedimentech může být významné i trojmocné Tl, vázané především na oxidy a hydroxidy Fe. Značně volatilní charakter Tl při vysokých teplotách se projevuje vysokými emisemi z vulkanismu, stejně jako ze spalování uhlí, hutnictví barevných kovů a cementáren.

Selen

Selen je nejvzácnější z prvků, které jsou pro člověka prokazatelně esenciální. Zdroje Se i chování v atmosféře jsou zčásti podobné jako v případě síry, avšak s větším významem přirozených emisí organických sloučenin (dimetylselenid aj.), nejvíce z moře (Wen a Carignan, 2007). Podobnost chování selenu se sírou může způsobit zhoršení dostupnosti Se (navzdory nepochybnému antropogennímu zvýšení depozice Se).

Těkavé organické látky (VOC)

Obvykle jsou z hlediska čistoty ovzduší i přímého vlivu na ekosystémy traktovány jen těkavé organické látky bez metanu (*non-methanic volatile organic compounds*, NMVOC). Metan rovněž splňuje fyzikálně chemickou definici VOC, ale je méně reaktivní a v přírodě hojnější. Česká legislativa ve shodě s eurounijní (Zákon o ochraně ovzduší č. 201/2012 Sb.) definuje VOC takto: „... jakákoli organická sloučenina nebo směs organických sloučenin, s výjimkou methanu, která při teplotě 20 °C má tlak par 0,01 kPa nebo více nebo má odpovídající těkavost za konkrétních podmínek jejího použití“. Teplota varu (event. sublimace) VOC je obvykle do 150 °C. Tyto látky, často nepříjemně páchnoucí a někdy toxické nebo karcinogenní, výrazně zhoršují kvalitu ovzduší hlavně ve městech a interiérech. Nejvýznamnější antropogenní zdroje jsou rozpouštědla, barvy a laky a odpařování benzínu při čerpání atd.

NMVOC zahrnují nízkomolekulární látky z různých chemických skupin: alkany, alkeny, aromáty, alkoholy, aldehydy, ketony a halogenované deriváty těchto látek. Karboxylové kyseliny (které jsou, stejně jako alkoholy, rozpustné ve vodě) vznikají spíše reakcemi v ovzduší. Nejreaktivnější skupinou jsou alkeny (Holoubek, 2003). K alkenům patří i izopren, od nějž jsou odvozeny i terpeny – původ izoprenu i terpenů v ovzduší je však dominantně přírodní. Nejméně reaktivní z VOC jsou halogenované deriváty alkanů bez vodíku, které se dostávají až do stratosféry, kde zvláště freony (CFCl_3 aj.), dříve používané ve sprejích a chladicích zařízeních, způsobily poškození ozónové vrstvy.

Fotochemický smog, přízemní ozón a peroxyacylnitráty

Na rozdíl od tzv. ozónové vrstvy ve stratosféře (fakticky jde jen o zvýšené, ale pořád stopové koncentrace ozónu), pohlcující část škodlivého UV záření, je přízemní ozón nežádoucí pro jeho toxicitu a především poškozování povrchů rostlin (včetně epikutikulárních vosků) i některých materiálů (guma) (Emberson et al. 2018; Holoubek 2003). Zvýšená tvorba ozónu v troposféře je nejvýznamnějším projevem fotochemického smogu. Jde o souhrn reakcí, při nichž vznikají volné radikály $\text{O}^\bullet$, $\text{OH}^\bullet$ a následně množství látek se značnými oxidačními účinky. Podmínkou většího uplatnění těchto reakcí je kromě slunečního záření především přítomnost oxidů dusíku a těkavých organických látek (které usnadňují tvorbu radikálů $\text{OH}^\bullet$). Působením slunečního záření dochází k rozpadu NO_2 na NO a $\text{O}^\bullet$, který oxiduje O_2 za vzniku ozónu. Vzniká určitá rovnováha mezi NO , NO_2 a O_3 závislá na intenzitě slunečního svitu. Dále může ozón vzniknout např. fotochemickými reakcemi aldehydů (Holoubek, 2003). Fotochemicky je disociována také kyselina dusitá, přičemž vzniká opět NO a radikál $\text{OH}^\bullet$ – v poslední době se považuje HNO_2 i přes její nízké koncentrace za velmi významný zdroj radikálů: podle některých autorů (Su et al., 2011) má 30% podíl na tvorbě $\text{OH}^\bullet$.

Nejlepší podmínky pro tvorbu přízemního ozónu jsou při intenzivním slunečním záření a vysoké teplotě, tedy především v létě, zvláště při smogových situacích s omezeným prouděním vzduchu (Porter a Heald, 2019). Reakce probíhají nejrychleji při určitém optimálním poměru NO_y k VOC, proto může být tvorba ozónu efektivnější dále od zdrojů znečištění (viz též Wedow et al., (2021) a odkazy tamtéž; také v ČR jsou v současnosti koncentrace přízemního ozónu vyšší spíše na venkovských než městských stanicích – viz Tab. 2.3/2). Ozón a radikál $\text{OH}^\bullet$ podporují také oxidaci NO_2 na HNO_3 , která vyřazuje část dusíku z dalších fotochemických reakcí.

Troposférický cyklus ozónu je poměrně izolovaný, i když dochází k omezenému přísunu O_3 ze stratosféry (Hu et al., 2017). Celosvětově se odhaduje suchá depozice ozónu na zhruba 1000 Tg/rok, což je asi pětina jeho produkce, zbytek je spotřebován reakcemi v atmosféře (Hardcare et al., 2015).

Charakteristickými látkami, které vznikají výhradně při fotochemickém smogu, jsou peroxyacetylnitráty (PAN nebo též PANs). Nejvýznamnějším z PAN je vysoce fytotoxický peroxyacetylnitrát $\text{CH}_3\text{COO}_2\text{NO}_2$ (PAN v užším smyslu).

Podobné reakce jako v typickém fotochemickém smogu se uplatňují působením slunečního záření v kouřových vlečkách vůbec, v lesích znečištěných NO_y reakcemi s přírodními uhlovodíky (zvláště izoprenoidy), ale i v neznečištěných oblastech při rozsáhlých požárech (Takegawa et al., 2003).

Působením slunečního záření a případně i ozónu může dojít také k přeměně organického dusíku na různé anorganické formy např. v kapkách mlhy (Anastasio a McGregor, 2000; Zhang a Anastasio, 2003).

Pesticidy

Jde zpravidla o složité organické látky z různých skupin. Většinou jsou aplikovány postřikem na povrch zemědělských plodin a půdy. Sorbují se na organickou hmotu, v sušší půdě i na jílové minerály (při dešti pak mohou být náhle uvolněny do ovzduší); některé se mohou vlivem kapilárních sil hromadit na povrchu půdy (Barbash, 2003). Přibližné doby setrvání (rozdělené do 9 tříd) 22 pesticidů (většina z nich je již v EU zakázaných, některé i celosvětově, přestože neobsahují těžké kovy) v různých složkách prostředí uvádějí Mackay et al. (1997): v atmosféře se pohybuje obvykle v řádu několika dnů, v půdě obvykle do 4 měsíců, u některých chlorovaných sloučenin (včetně DDT) až několik let.

Ostatní organické kontaminanty

Pro netěkavé organické látky, které jsou oproti svým nízkomolekulárním analogům (VOC) i méně rozpustné ve vodě, je atmosférická depozice méně významná. Na druhé straně se však díky menší reaktivitě mohou dostat i velmi daleko od zdrojů znečištění, nebo mohou být kumulovány v půdě a v potravním řetězci. Karcinogenní polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU, PAH) jsou spíše součástí hrubého aerosolu (saze, guma), v současnosti jsou jejich hlavním zdrojem v ČR domácí topeniště na tuhá paliva. Z chlorovaných sloučenin místy dosud představují významnou kontaminaci hlavně polychlorované bifenylly (PCB), i když jejich výroba byla v Československu ukončena v 80. letech (produktem byly vždy směsi různých PCB od neškodných po karcinogenní a toxické), používaly se jako rozpouštědlo nebo transformátorový olej. Emise PAU,

PCB, dioxinů a některých pesticidů jsou klasifikovány jako perzistentní organické polutanty (POPs, viz též databáze EMEP).

Radionuklidy

Přírodní radionuklidy zahrnují hlavně izotop draslíku ^{40}K (tvoří 0,0119 % atomů K) a přeměnové řady thoria a uranu: $^{232}\text{Th} \rightarrow ^{208}\text{Pb}$, $^{238}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$ a $^{235}\text{U} \rightarrow ^{207}\text{Pb}$. Prvky těžší než olovo nemají stabilní izotopy (i když radioaktivitu bismutu ^{209}Bi lze v praxi zanedbat). V rozpadové řadě se v případě uzavřenosti systému postupně ustavuje radioaktivní rovnováha, kdy dceřiné radionuklidy přibývají stejně rychle, jako se rozpadají. To má za následek, že prvky jako Ra, Rn nebo Po, resp. izotopy s geologicky krátkými poločasy rozpadu se v přírodě vyskytují jen v chemicky zanedbatelném množství, mají však velký podíl na celkovém záření. Z přírodních radionuklidů je sledován hlavně plynný radon, obvykle jediný relevantní zdroj vnitřní kontaminace organismu zářiči α . – např. Pilátová et al. (2011)).

Kosmogenní radionuklidy jako ^3H (tritium) nebo ^{14}C , ovlivněné i jadernými výbuchy a ^3H také běžným provozem jaderných elektráren (viz např. Thinová et al. 2010), mají význam především ve výzkumu, protože jejich příspěvek k přirozenému radioaktivnímu pozadí je zanedbatelný. To platí z velké části (s výjimkou extrémně kontaminovaných lokalit) i pro ty nuklidy, jejichž jediným významným zdrojem byly jaderné výbuchy a havárie (^{137}Cs , ^{90}Sr , plutonium), event. přepracování paliva (^{129}I). Aktivita ^{90}Sr , ^{238}Pu a ($^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}$) v kůře smrků odebrané v r. 1995 z 25 lokalit v ČR uvádějí Hölgye et al. (2013). Podle SÚRO se v současnosti na ozáření obyvatel ČR (vyčísleném jako dávkový příkon, tzn. dávka ionizujícího záření za jednotku času) podílí zbytky spadu z havárie JE Černobyl 0,3 % a výpustě jaderných elektráren 0,04 %.

Tab. 2.2/1: Přehled množství antropogenních emisí látek znečišťujících ovzduší dle odvětví v globálním měřítku a na území ČR v roce 1990 a 2018 v gigagramech (Gg), tedy tisících tun. Údaje jsou převzaty z databáze EDGARv6.1 air pollutants (Emission database for Global Atmospheric Research) dostupné z https://edgar.jrc.ec.europa.eu/dataset_ap61. První číslo udává hodnotu za rok 1990, druhé (tučně) za rok 2018 a třetí údaj v závorkách (pouze pro ČR) vyjadřuje procentní nárůst/pokles hmotnosti emisí. Zeleně podbarvená pole ukazují pokles a naopak červeně podbarvená pole nárůst hmotnosti emisí v rámci ČR o více než 50 %.

Emise	Území	Rok 1990/2018 (% rozdíl)							
		Průmysl	Doprava	Spalování biomasy	Zpracování odpadu	Energetika	Ropný průmysl/těžba	Zemědělství	Celkem
BC	Svět	862,9/ 1303,9	2265/2356	239,4/ 382,6	10,51/13,58	122,9/ 199,2	375,4/ 591,4	0/0	3876/ 4846
	ČR	4,22/ 1,04 (-75)	6,46/ 6,08 (-6)	0,67/ 0,5 (-25)	0/0(0)	1,38/ 0,15 (-89)	0,87/ 2,46 (183)	0/0(0)	13,6/ 10,2 (-25)
SO ₂	Svět	28977/ 35987	22148/19545	179,1/ 298,8	70/91	62306/ 58046	3010/3663	0/0	116690/ 117631
	ČR	251,8/ 34,5 (-86)	173/ 30 (-83)	0,42/ 0,36 (-14)	0/0,01(453)	532,7/ 110,8 (-)	4,2/ 11,09 (164)	0/0(0)	961,8/ 186,7 (-81)
OC	Svět	1281/2091	7043/6069	1680/2731	22,8/22,21	139,1/304,1	53,73/105,9	0/0	10220/11323
	ČR	6,07/ 1 (-84)	33/ 17,9 (-46)	3,75/ 3,06 (-18)	0/0(0)	1,94/ 0,15 (-92)	0,11/ 0,31 (182)	0/0(0)	44,9/ 22,4 (-50)
NO _x	Svět	14037/ 22700	58558/ 58213	1242/ 2039	80,5/ 103,9	22464/ 34680	1849/2599	3094/ 4012	101325/ 124346
	ČR	169,5/ 37,5 (-78)	119,1/ 112,2 (-6)	2,68/ 2,06 (-23)	0,01/ 0,1 (900)	150,3/ 78,1 (-48)	2,51/5,5(119)	16,2/ 10,1 (-38)	460/ 245,5 (-47)
NH ₃	Svět	787/ 1013	3211/ 4396	940,4/ 1498,8	107,1/ 150,9	99,1/ 133,4	633,1/ 986,2	37912/ 50100	43689/ 58278
	ČR	1,42/ 1,63 (15)	4,3/ 8,7 (101)	2,24/ 1,89 (-16)	0,57/ 0,47 (-18)	0,1/ 0,63 (530)	0,09/ 0,06 (-33)	168,6/ 99,4 (-41)	177,3/ 112,7 (-36)
NMVOC	Svět	18661/ 28806	47860/33237	2533/ 4217	2558/3158	454,2/ 914,9	34525/ 53111	5533/ 8837	112125/ 132280
	ČR	80,97/ 42,7 (-47)	150,1/ 64,6 (-57)	4,33/ 2,56 (-41)	16,91/ 10,73 (-37)	3,46/ 2,61 (-25)	97,9/ 38,9 (-60)	30,2/ 14,5 (-52)	383,8/ 176,6 (-54)
PM ₁₀	Svět	9135/ 16033	24590/ 26185	2658/ 4312	287,1/357,3	4542/ 9895	3204/ 5416	1378/ 2158	45794/ 64356
	ČR	66/ 20 (-70)	83,3/ 68,5 (-18)	6,25/ 4,98 (-20)	0,01/ 0 (-100)	64,65/ 6,99 (-89)	4,03/ 7,92 (97)	5,22/ 2,47 (-53)	229/ 111 (-52)
PM _{2,5}	Svět	6698/ 11926	15043/ 15905	2527/ 4102	193,7/227,4	3109/ 6440	921/ 1568	383/ 522	28875/ 40691
	ČR	49,7/ 14,5 (-71)	58,28/ 39,2 (-33)	5,95/ 4,74 (-20)	0,01/ 0 (-100)	44,74/ 4,34 (-90)	2,49/ 6,13 (146)	1,34/ 0,6 (-55)	162,5/ 69,5 (-57)

BC, černý uhlík (black carbon); NH₃, amoniak; NMVOC, těkavé organické látky bez methanu (non-methane volatile organic compounds); NO_x, oxidy dusíku NO a NO₂; OC, organický uhlík (organic carbon); PM₁₀, tuhé částice s efektivním průměrem pod 10 µm; PM_{2,5}, tuhé částice s efektivním průměrem pod 2,5 µm; SO₂, oxid siřičitý.

Kategorie byly definovány dle kódů IPCC 2006. Do kategorie Průmysl byly zařazeny kategorie: zpracování kovů, zpracovatelský a stavební průmysl, výroba skla, chemický průmysl, výroba cementu, výroba vápna, ostatní zpracování karbonátů, neurčená výroba, neurčené a ostatní; do kategorie Doprava byly zařazeny kategorie: silniční doprava bez sekundární prašnosti, sekundární prašnost (resuspence) ze silniční dopravy, železniční doprava, vodní doprava, civilní letectví, ostatní; samostatnou kategorií jsou Emise ze spalování biomasy; do kategorie Energetika byly zařazeny kategorie: výroba elektřiny a výroba tepla; kategorie Ropný průmysl/těžba zahrnuje kategorie: rafinace ropy a plynu, zpracování paliv, neenergetické zpracování ropy a používání rozpouštědel; do kategorie Zemědělství byly zařazeny kategorie: emise z obdělávání půd, nakládání s hnojem, aplikace močoviny, vápnění, pěstování rýže; do kategorie Zpracování odpadu byly zařazeny kategorie: spalování odpadu, biologické zpracování pevných odpadů, odpadní vody a jejich čištění, skládkování pevných odpadů.

Tab. 2.2/2: Antropogenní roční emise vybraných polutantů (PM10 jsou tuhé částice s průměrem do 10 μm^1) na současném území ČR a Německa v některých letech v období 1980-2019 (dle databáze EMEP); SO₂ až PM10 v tisících t, As až Zn v tunách.

		SO ₂	NO _x jako ekviv. NO ₂	NH ₃	NMVOC	PM10	As	Hg	Pb	Zn
ČR	1980	2257	937							
	1990	1755	749	170	566	429	69,5	5,2	318	105
	2000	233	298	106	314	66	3,9	3,3	219	64
	2010	164	248	91	255	58	1,7	3,1	23	56
	2019	80	172	85	215	47	1,3	2,3	17	42
Německo	1980	7514	3334	835	3224					
	1990	5474	2850	715	3891		85,9	35,5	1900	475
	2000	651	1905	627	1804	303	7,9	18,2	357	278
	2010	405	1471	619	1361	228	7,3	11,1	171	289
	2019	264	1137	587	1121	204	5,5	7,2	161	295

¹ Jde o tzv. aerodynamický průměr, určený podle rychlosti klesání jako ekvivalent kulovité částice o hustotě 1 g/cm³

2.3. Zdroje informací o emisích a imisích a depozici v ČR

Emise

Antropogenní zdroje emitující do ovzduší znečišťující látky jsou podle zákona č. 86/2002 Sb. o ochraně ovzduší celostátně sledovány v rámci tzv. Registru emisí a zdrojů znečišťování ovzduší (REZZO), spravovaného ČHMÚ. Zdroje se dělí do čtyř kategorií: REZZO 1 – velké stacionární zdroje, REZZO 2 – střední stacionární zdroje (za normálních okolností se spalováním paliv o tepelném výkonu 0,2 až 5 MW), REZZO 3 – malé stacionární zdroje, REZZO 4 – mobilní zdroje (z letecké dopravy se počítá pouze fáze vzletu a přistávání). Emise zdrojů kategorií REZZO 1 a 2 jsou vykazovány jednotlivě, zdroje REZZO 3 a REZZO 4 hromadně. Ze zdrojů REZZO 3 (zpravidla plošných – např. zástavba domků s lokálními topeništi, pole a zemědělské objekty) jsou vypočítány modelové emise na základě údajů o spotřebě paliv, hnojiv, počtu zvířat apod. Stejně tak přibližné hodnoty emisí v REZZO 4 jsou vypočteny na základě údajů o provozu a spotřebě paliva. REZZO tvoří součást Informačního systému kvality ovzduší (ISKO) provozovaného rovněž ČHMÚ.

Aktuálně jsou k dispozici informace o jednotlivých zdrojích kategorie REZZO 1 a REZZO 2 za rok 2019 v podobě tabulek (pro jednotlivé okresy) nebo interaktivní mapy: https://www.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/web_generator/plants/index_CZ.html. Emise podle REZZO podle krajů za období 2005-2019, nebo podle mezinárodních sektorů za období 1990-2020 (v obou případech jednotlivé roky), je k dispozici na stránce: https://www.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/oez/emisnibilance_CZ.html.

Tab. 2.3/1a: Emise znečišťujících látek (součet REZZO 1 až REZZO 4) v jednotlivých krajích v roce 2009

	TZL	SO ₂	NO _x	CO	VOC	NH ₃	PM _{2,5}	PM ₁₀
Hl. m. Praha	1,4	1,5	11,4	29,8	8,3	0,3	0,9	1,2
Středočeský	9,2	19,7	33,5	99,2	36,8	13,0	6,2	7,5
Jihočeský	4,6	8,7	11,9	54,4	16,6	11,2	2,8	3,6
Plzeňský	4,1	10,1	10,6	50,8	15,3	8,2	2,7	3,3
Karlovarský	2,6	8,9	10,6	22,1	6,9	1,8	1,3	1,9
Ústecký	8,0	61,8	61,6	47,8	17,9	3,5	3,2	5,6
Liberecký	1,8	2,2	4,5	29,4	7,5	2,1	1,4	1,6
Královéhradecký	3,7	5,1	7,8	43,3	14,6	6,5	2,4	2,9
Pardubický	3,0	11,1	15,4	39,1	12,9	6,9	2,0	2,3
Vysočina	4,1	2,0	11,0	46,9	15,6	11,2	2,5	3,3
Jihomoravský	4,5	3,5	15,7	62,7	19,0	8,2	2,8	3,6
Olomoucký	3,1	4,1	9,8	46,5	13,9	5,6	2,1	2,6
Zlínský	2,4	5,0	7,5	43,1	14,4	3,8	1,8	2,1
Moravskoslezský	8,3	21,9	27,1	174,0	26,0	5,0	5,0	6,7
Celkem	60,9	165,5	238,4	789,2	225,6	87,3	37,0	48,3

Tab. 2.3/1b: Emise znečišťujících látek (součet REZZO 1 až REZZO 4) v jednotlivých krajích v roce 2019, s rozlišením celkových emisí pro ČR na REZZO 1 až 4.

	TZL	SO ₂	NO _x	CO	VOC	NH ₃	PM _{2,5}	PM ₁₀
Hl. m. Praha	1,0	0,2	8,3	12,4	6,6	0,3	0,6	0,9
Středočeský	7,5	13,8	24,5	77,5	25,5	12,4	4,9	6,2
Jihočeský	3,9	3,2	11,0	45,7	15,7	9,7	2,6	3,4
Plzeňský	3,4	3,5	8,3	37,8	13,1	7,9	2,2	2,9
Karlovarský	1,8	5,0	5,8	15,5	5,7	1,9	0,9	1,4
Ústecký	6,2	25,0	30,1	35,5	14,0	4,0	2,6	4,4
Liberecký	1,7	1,1	4,9	22,0	6,6	2,1	1,3	1,6
Královéhradecký	2,9	3,2	6,8	32,3	12,2	5,8	1,9	2,4
Pardubický	3,2	4,9	11,7	31,4	11,5	7,1	1,8	2,5
Vysočina	3,4	1,9	8,6	40,0	13,9	10,4	2,2	2,9
Jihomoravský	3,6	1,3	13,8	47,1	16,1	7,4	2,0	2,9
Olomoucký	2,7	3,2	8,3	40,4	11,7	5,1	1,8	2,4
Zlínský	2,1	2,5	6,3	35,3	10,9	3,7	1,5	1,9
Moravskoslezský	5,3	13,3	18,9	176,3	24,0	4,6	3,3	4,3
Celkem	48,8	82,1	167,3	649,5	187,5	82,5	29,9	40,1
z toho:								
REZZO 1	6,8	64,9	67,9	159,6	19,0	0,6	3,4	5,0
REZZO 2	0,02	0,03	0,58	0,14	0,16	0	0,01	0,02
REZZO 3	36,4	17,1	30,2	397,9	152,7	80,9	22,1	29,5
REZZO 4	5,6	0,1	68,6	91,8	15,6	1,0	4,4	5,5

Imise

Na území ČR pracuje v nepřetržitém provozu zhruba 200 stanic automatického imisního monitoringu (AIM), které předávají naměřené údaje v reálném čase do center ČHMÚ. Na webu https://www.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/web_generator/tab_reports/automated/index_CZ.html jsou (s několikátýdenním zpožděním) k dispozici též data z několika polských stanic. Měřené složky zahrnují především NO₂, SO₂ a PM₁₀, na menším počtu stanic také O₃ nebo CO, vybrané stanice AIM měří i koncentrace některých těkavých organických látek (benzen, toluen, xylen). Data jsou aktualizována v AIM každou hodinu a po verifikaci prezentována jako měsíční průměr, maxima a koncentrační třídy z hodinových průměrů (v případě CO osmihodinových). Nejaktuálnější (neverifikovaná) data jsou pak k dispozici v interaktivní mapě přímo na hlavní stránce ČHMÚ: <https://www.chmi.cz/#>.

Manuálně jsou měřeny již jen koncentrace PM₁₀ na některých stanicích a ojediněle SO₂ (denní průměry): https://www.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/web_generator/tab_reports/manual/index_CZ.html.

Tab. 2.3/2: Koncentrace vybraných látek/polutantů na dvou městských a jedné venkovské stanici v roce 2019 (vše v $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

	SO ₂		PM ₁₀		NO _x		O ₃	
stanice	průměr	maximum	průměr	maximum	průměr	maximum	průměr	maximum
Praha-Libuš	2	7	17	62	24	337	56	117
Ostrava-Fifejdy	5	41	26	177	30	152	54	110
Košetice	1,1	5,6	13,4	46,0	4,3	17,4	66	118

Depozice

V ČR dochází dlouhodobě (od r. 1990) ke snižování depozice většiny prvků (Hůnová et al., 2014, 2004; Kopáček et al., 2011; Sucharová and Suchara, 1998), avšak stále má depozice silni acidifikační účinek především v horských oblastech (Kopáček et al., 2011).

Chemické složení srážek a atmosférická depozice se na území ČR sleduje na 39 lokalitách. Z toho na 14 lokalitách Český hydrometeorologický ústav (ČHMÚ), na 10 Česká geologická služba (ČGS), na 10 z hlediska ovlivnění lesních porostů Výzkumný ústav lesního hospodářství a myslivosti (VÚLHM), na 2 lokalitách Hydrobiologický ústav (HBÚ AV ČR), a po jedné lokalitě Ústav pro hydrodynamiku (ÚH AV ČR), Ústav výzkumu globální změny (ÚVGZ AV ČR) a Geologický ústav Akademie věd ČR (GLÚ AV ČR). Dále jsou získávána data z 6 polských lokalit v příhraničních oblastech (GIOS) (viz obr. 2.3/1). Data jsou shromažďována v národní imisní databázi ISKO (Informační systém kvality ovzduší) (ČHMÚ, 2021).

Stanice ČHMÚ měří čisté srážky („wet-only“) v týdenním intervalu. Výjimku tvoří Národní atmosférická observatoř Košetice, kde jsou odebírány i srážky typu „bulk“ a „throughfall“. Na lokalitách ostatních organizací se měří v měsíčních (popř. nepravidelných) intervalech koncentrace ve srážkách typu „bulk“ na volné ploše, popř. „throughfall“. Na všech stanicích jsou prováděny i analýzy těžkých kovů (ČHMÚ, 2020). V případě mokré depozice (déšť a sníh) je dusík velmi dobře kvantifikován. Depozice z mlhy a námrazy se měří pouze na několika stanicích. U nás se jejím sledováním zabývá Ústav pro hydrodynamiku a Ústav fyziky atmosféry AVČR (Hůnová, 2016).

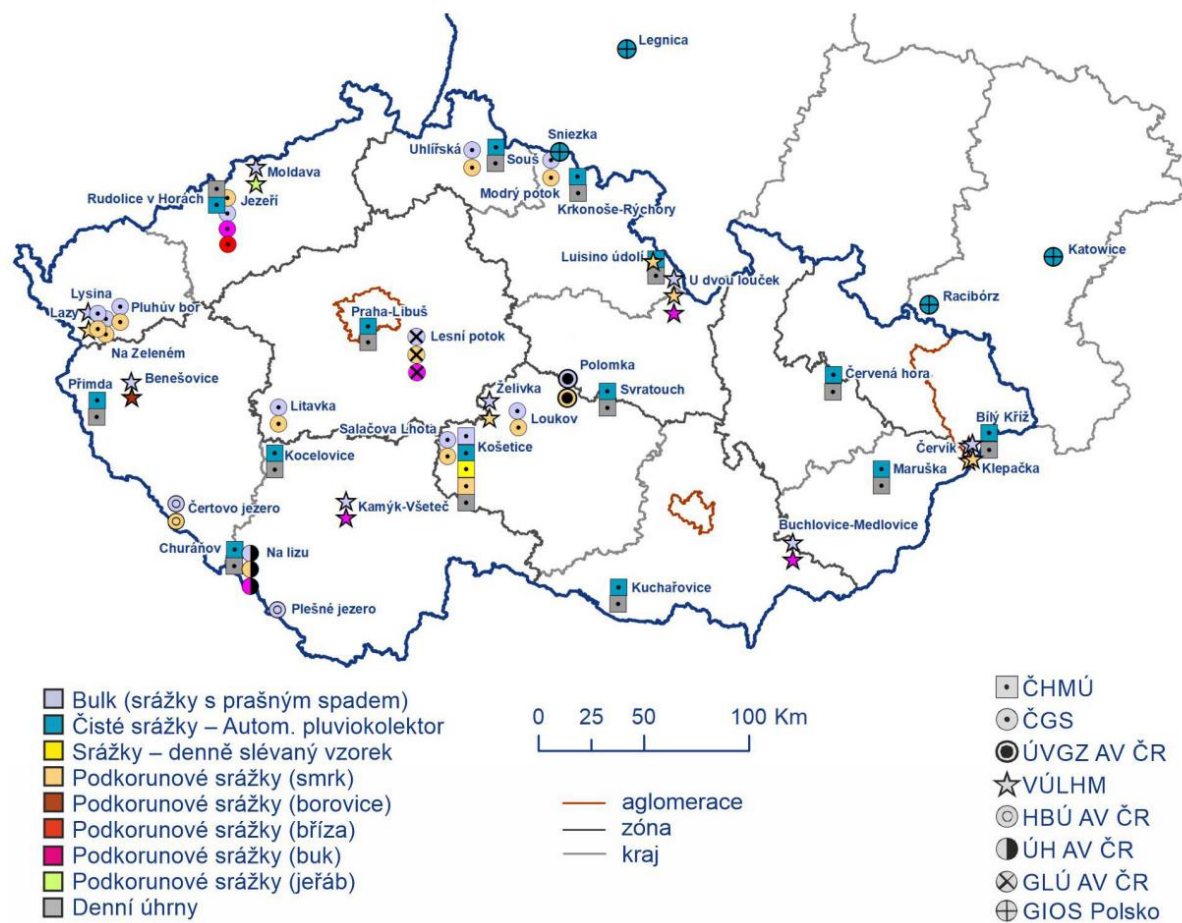
Z naměřených hodnot látek se vytváří mapy znázorňující jejich prostorovou variabilitu, které jsou pravidelně publikovány v grafických ročenkách ČHMÚ a volně dostupné na www.chmi.cz. (Hůnová, 2016). Ukázka odhadu celkové roční depozice (dle typu depozice) vybraných složek na území ČR z roku 2020 a srovnání s rokem 2000 je zobrazeno v tabulce 2.3/3.

Tab. 2.3/3: Odhad celkové roční depozice uvedených složek na plochu České republiky za rok 2000 a 2020, v tunách a v kg/ha (ČHMÚ, 2021, 2000).

Rok 2000	Depozice [t] (kg/ha)		
	mokrá	suchá	celková
S	40 157 (5,1)	30 229 (3,8)	70 386 (8,9)
N (ox)	27 878 (3,5)	19 002 (2,4)	46 880 (5,9)
N (red)	37 972 (4,8)		
N (ox + red)	65 850 (8,4)	19 002 (2,4)	84 852 (10,8)
H ⁺	1 082 (0,1)	3 244 (0,4)	4 326 (0,5)
Pb	216 (0,027)	45 (0,006)	
Cd	12	1,6	

Rok 2020	Depozice [t] (kg/ha)		
	mokrá	suchá	celková
S	13 793 (1,7)	16 784 (2,1)	30 577 (3,9)
N (ox)	14 382 (1,8)	13 397 (1,7)	27 779 (3,5)
N (red)	28 617 (3,6)		
N (ox + red)	42 999 (5,5)		56 396 (7,2)
H ⁺	218 (0,03)	2 006 (0,3)	2 224 (0,3)
Pb	31 (0,004)	17 (0,002)	
Cd	2,0	0,9	

Obr. 2.3/1: Staniční síť sledování kvality atmosférických srážek a atmosférické depozice v ČR (ČHMÚ, 2021).



3. Procesy atmosférické depozice

3.1. Atmosférické procesy

Základním procesem výstupu látek z atmosféry je mokrá depozice, tedy především vymývání srážkami, které je účinné hlavně pro iontové soli a páry kyselin (jako je HNO_3), pro SO_2 a NO_x podstatně méně (Grennfelt et al., 1986; Wurzler et al., 1995). Procesem vymývání klesá množství látky v daném objemu vzduchu exponenciálně s množstvím srážek.

Kromě vymytí srážkami (*washout*) je významné i "vypršení" (*rainout*), kdy se částice jemného aerosolu stávají přímo kondenzačními jádry, přičemž se významně uplatňují amonné soli jako hydrogensíran amonný NH_4HSO_4 (letovicit) (Colberg et al., 2003). Na začátku deště rychle klesají koncentrace většiny iontů v dešťové vodě, neboť dochází k rychlému vymývání zvláště pevných částic větších než $1\text{ }\mu\text{m}$ a plynů (*washout*) (Seymour a Stout, 1983; Hansen et al., 1994 a odkazy tamtéž). Množství rozpuštěných látek z kondenzačních jader (*rainout*) však klesá v průběhu deště jen velmi zvolna, neboť bez kondenzačních jader téměř neprší (kvůli pomalé tvorbě vodních kapek by v takovém případě nastaly srážky až při relativní vlhkosti 300–400 % (Bednář a Zikmunda, 1985; Farmer et al., 2015)). Nejvíce se tedy koncentrace látek mění na začátku deště (rychlý pokles), zatímco po úhrnu několika mm koncentrace závisí hlavně na intenzitě deště, s níž mají negativní korelaci.

Mezi neutralizačními reakcemi v atmosféře dominuje tvorba amonných solí (Möller a Schieferdecker, 1985). Depozici síranů i dusičnanů usnadňuje také Ca; vápencový prach se projevuje i na povrchu receptorů, kde podporuje depozici dusičnanů a naopak snižuje depozici NH_x , protože způsobuje rozklad amonných solí na jehličí za vzniku plynného amoniaku (Berger et al., 1996). Vliv vápencového prachu na depozici dalších složek byl doložen i v Českém krasu (Špičková et al., 2008).

Někdy tvorba neutrálního aerosolu prodlužuje setrvání látky v atmosféře, např. pevný dusičnan amonný má delší životnost než plynný amoniak i kyselina dusičná (Metzger et al., 2002). Suchá depozice amonných solí (dusičnan, síran, hydrogensíran) je významná ve větších vzdálenostech od zdroje oproti plynnému NH_3 .

3.2. Gravitační depozice

Děšť a sníh (vertikální srážky) a sedimentace hrubšího aerosolu (prašného spadu) tvoří gravitační depozici, jejíž velikost nezávisí na kvalitě povrchu a má výraznou korelaci s množstvím srážek. Naopak intercepční depozice – horizontální srážky (skrytá depozice = *ocult deposition*), depozice plynů a jemného aerosolu – je v prostoru mnohem proměnlivější, a značný význam má jak kvalita povrchu (především velké povrchy rostlin), tak i lokální morfologie terénu a orientace vůči směru větru a zdrojům sledovaných látek. Jiné možné rozdělení je na mokrou a suchou depozici, přičemž mokrá zahrnuje všechny druhy vertikálních i horizontálních (usazených) srážek a suchá

depozici plynů a aerosolu (často se však nepřesně používá termín „mokrý depozice“ pro gravitační a „suchá depozice“ pro intercepční).

Pro pevné a kapalné částice může být hranice mezi gravitační a intercepční depozicí neostrá (Gallagher et al. 1997; Herckes et al., 2002). Intercepční depozice nastává procesem impakce díky turbulentnímu proudění vzduchu, gravitační depozice procesem sedimentace, která závisí na hustotě a velikosti částic a její význam stoupá při nízké rychlosti větru. Podle Stokesova zákona je rychlost klesání kulovité částice přímo úměrná druhé mocnině jejího poloměru a nepřímo úměrná dynamické viskozitě vzduchu (která je ovlivněna teplotou i tlakem, tedy i nadmořskou výškou):

$$v = \frac{2 r^2 \rho g}{9 \mu} \quad (3.2/1)$$

,kde v je rychlost sedimentace [m/s], r je poloměr částice [m], g je tíhové zrychlení [m.s^{-2}], ρ je hustota částice [kg/m^3] (přesněji rozdíl hustot částice a vzduchu, hustotu vzduchu lze však pro většinu částic zanedbat) a μ je dynamická viskozita vzduchu [N.s.m^{-2}].

Např. pro pevný aerosol převažuje gravitační depozice nad intercepční přibližně od velikosti částic 2-3 μm (Gallagher et al., 1997 + převzatá data), pokud jsou receptorem stromy; přesná hodnota této hranice závisí mj. na skutečném tvaru částic. Aerosol ze vzdálených zdrojů jemnější než zhruba 0,5-1 μm se může přiblížit zemskému povrchu jen tehdy, když jej tam zanese vzdušné proudění.

3.3. Hydrologie srážek v lesním porostu

Metodice stanovení vodní bilance byly věnovány podrobné výzkumy. Např. Carlyle-Moses et al. (2014) srovnávali různé způsoby odběru vody (pro vyčíslení podílu podkorunové srážky - TF) v jehličnatém lese a za nejpřesnější označili postup, kdy jsou „bodové“ odběráky (standartní velikosti v řádu několika dm^2) během deště přemísťovány (*roving gauges*); poněkud přesnější než vzorkování stacionárními „bodovými“ odběráky je podle těchto autorů také využití dlouhých žlabů.

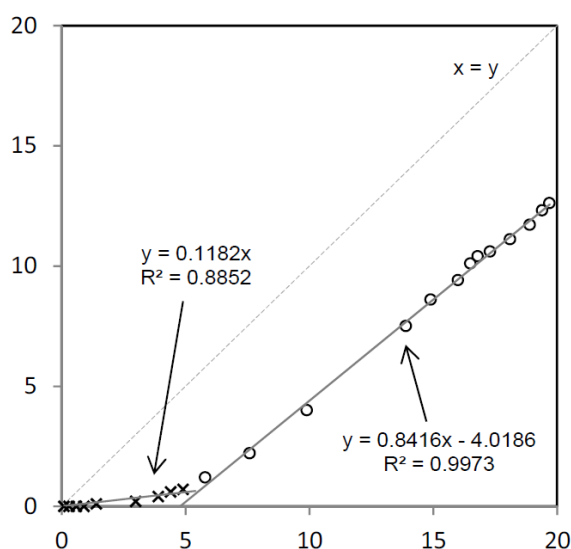
Podíl podkorunové srážky (TF) a stoku po kmeni (SF) na původním množství srážkové vody stoupá s úhrnem deště a je nižší pod olistěnými korunami než bezlistými. Srovnání pro buk lesní (Staelens et al., 2008a) je v tabulce (statistika nezahrnuje sněhové srážky, které tvořily jen 4 % úhrnu).

Tab. 3.3/1: Podíl vody v TF a SF při deštích s různými úhrny ve vegetační sezóně a mimo ni (bukový les, Belgie) (Staelens et al., 2008a):

období	vegetační (olistěné větve)			dormance (bezlisté větve)		
	TF %	SF %	IC %	TF %	SF %	IC %
úhrn deště						
< 1 mm	3,2	0	97	44	1,5	54
1-2 mm	16	0,1	84	68	2,2	29
2-5 mm	50	3,3	47	75	7,3	17
5-10 mm	65	5,9	30	79	11	10
10-15 mm	74	7,1	18	85	11	4
15-35 mm	73	8,9	18	83	13	4,1
celkem	63	6,4	31	79	10,0	11

I při větším dešti jsou tedy zpočátku podkorunové srážky velmi malé. Pokud lze vztah úhrnu pod korunami a na volné ploše v této fázi aproximovat jako lineární (viz obr. 3.3/1), tak sklon regresní přímky odpovídá podílu vody, která propadne mezi větvemi (*free throughfall*). Po zaplnění intercepční kapacity korun (zpravidla po úhrnu deště v nízkých jednotkách mm) již voda skapává z mokrých větví (jen malý podíl vody se odpařuje) a objem podkorunových srážek začíná výrazně stoupat. Na obr. 3.2/1 je příklad konkrétního deště ve smrkovém lese na Šumavě, kdy byl „*free throughfall*“ vyčíslen na 11,8 % a úhrn, při němž došlo k naplnění intercepční kapacity korun, na 4,8 mm (celkově za dvě vegetační sezóny jsou tyto hodnoty zhruba 17 % a 2 mm) (Dohnal et al., 2014).

Obr. 3.2/1: Závislost úhrnu srážek (mm) pod korunami (svislá osa) na úhrnu na volné ploše (vodorovná osa) v průběhu deště 25.-26.9. 2012 (smrkový les, povodí Liz) (Dohnal et al., 2014).



Intercepci obecně zvyšuje výška stromů a jejich tloušťka, relativní plocha listů/jehličí (LAI) a celkové zakrytí plochy korunou (měřitelné opticky); vliv mají i meteorologické podmínky včetně intenzity srážek (např. Levina a Frost, 2003; Staelens et al. 2006; Llorens a Domingo 2007). Podle výzkumu v bukovém lese (Staelens et al., 2006) má větší vliv na velikost podkorunové srážky v daném bodě zakrytí větvemi než listím.

Snadné nasycení intercepční kapacity bylo doloženo v mladém listnatém lese s intercepční pouze 12,9 % (Bellot a Escarre, 1998). Příklad pomalého nasycení koruny (kůry) pro stok po kmeni (buk východní, Írán, letní období) uvádějí Ahmadi et al. (2009): zatímco úhrn podkorunové srážky stoupal se srážkovým úhrnem na volné ploše lineárně už od nejmenších zkoumaných dešťů, stok po kmeni exponenciálně (podíl stoku po kmeni, v průměru jen 2 %, byl přímo úměrný úhrnu). Data i pro velmi vysoké úhrny jednotlivých dešťů pak prezentovali např. Jeong et al. (2019). V tomto případě (cypřišový les v Japonsku) úhrn podkorunové srážky stoupal lineárně a jeho podíl se tedy při velkých deštích blížil konstantnímu (zhruba 50 %), ale podíl stoku po kmeni od srážkového úhrnu zhruba 100 mm mírně klesal (celkově však byl SF vysoký – 19 %).

Také u břízy může být díky hladké kůře významný stok po kmeni, jeho podíl závisí mj. na úhrnu, intenzitě deště a teplotě (Zabret a Šraj, 2021a, 2021b). Stok po kmeni se objevil při prahových srážkách již 0,7 mm, ale souvislý až od úhrnu 8 mm a dosahoval v průměru 3,8 %, maxima však přes 10 % úhrnu na volné ploše (podkorunová srážka celkově okolo 60 %). Současně byl zjištěn většinou zanedbatelný stok po kmeni a velmi nízká podkorunová srážka (téměř vždy < 50 %) pod borovicí černou, přestože šlo jen o jednotlivé stromy ve městě (Zabret a Šraj, 2021b). Podle Yue et al. (2021) je podíl podkorunové srážky v průměru dokonce vyšší pod jednotlivými stromy (keři) stejného druhu než v souvislém porostu (což by však ve skutečnosti mohlo být způsobeno různými strategiemi vzorkování).

Parametry ovlivňující bilanci dešťové vody (bez sněhových srážek) pod stromy i keři v různých krajinách a klimatických podmínkách ve světě shrnují Yue et al. (2021). Keře mají poněkud nižší TF, ale vyšší SF než stromy, takže celková intercepce je srovnatelná. Jehličnaté druhy mají obecně oproti listnatým nižší TF (ne však SF), tedy i vyšší intercepci.

Podobně i shrnutí literatury zkoumající hydrologii v evropských středomořských lesích (Llorens a Domingo 2007), hlavně ve Španělsku, Portugalsku, Francii a Itálii (celkem 83 lokalit, často jde o druhy běžné i ve střední Evropě), ukázalo vysoký podíl SF v keřích (průměr 19,2 % oproti 3,2 % pod stromy), zároveň však výrazně nižší TF (49,2 % oproti 78,8 %) a díky tomu i průměrně vyšší intercepci v keřových porostech. Do statistiky nebyly zahrnuty výsledky významně ovlivněné výskytem mlh.

Interakce dešťové vody s rostlinami se zeleným stonkem je prozkoumána hlavně pro zemědělské plodiny (Lin et al. 2020, Antoneli et al. 2021). Některé rostliny (např. lilek brambor) mají značně vysoké hodnoty SF, zatímco TF je obecně srovnatelný jako pod zapojenými korunami stromů v lesích (viz tab. 3.3/2). Běžné jsou však i velmi nízké hodnoty TF a vysoká intercepce.

Tab. 3.3/2: Podíl TF a SF v zemědělských kulturách některých plodin (Antoneli et al., 2021)

	kukuřice	pšenice	lilek brambor	cukrová řepa	jabloň	olivovník	banánovník
TF %	58 - 62	70 - 89	54 - 70	31 - 58	50 - 84	56 - 70	61 - 74
SF %	11 - 49	3 - 20	20 - 46	19 - 25	0,8 - 10	1,5 - 24	6 - 26

Změněné vlastnosti půdy v blízkosti kmenů buku, kde se díky stoku po kmeni vsakuje značné množství vody na malé ploše, popisují např. Metzger et al. (2021).

Velikost kapek a její význam

Rozdělení velikosti vodních kapek (DSD = *drop size distribution*), které je v dešti na volné ploše zkoumáno už od počátku 20. století (mj. kvůli významu pro erozi půdy a později také pro emise plynů z půdy), bylo věnováno několik studií i v lesích (např. Levia et al. 2017, Lüpke et al. 2019 a odkazy tamtéž). Ty prokázaly, že průchod srážek korunovou vrstvou transformuje i jejich fyzikální podobu. V případě kapalných srážek (deště) část padajících kapek projde mezerami v korunách (*canopy gaps*) bez jakékoliv interakce (*free throughfall*). Část se po dopadu na povrchy rozstříkuje, z jedné kapky vzniká větší počet menších, které pak dopadají přímo na zemský povrch (*splash*

throughfall), nebo na povrchy vegetace, kde společně s dalšími zachycenými kapkami vytvářejí vodní film a po nasycení záchytné kapacity povrchů v podobě velkých kapek odkapávají jako tzv. okap z korun (*canopy drip*), který je společně s rozstříkovou složkou nazýván *release throughfall*. Společně s intanktní složkou pak tvoří podkorunovou srážku (*throughfall*) jako celek. Ulpělá část, která se v průběhu srážky a zejména navazujícího období vypaří, pak představuje intercepci vody (intercepční ztrátu). V důsledku popsaných jevů dochází k výrazné transformaci kapkového spektra, kdy oproti srážce před interakcí s korunami se významně zvyšuje podíl velkých a malých kapek (Levia et al., 2017), viz obr. 3.3/1.

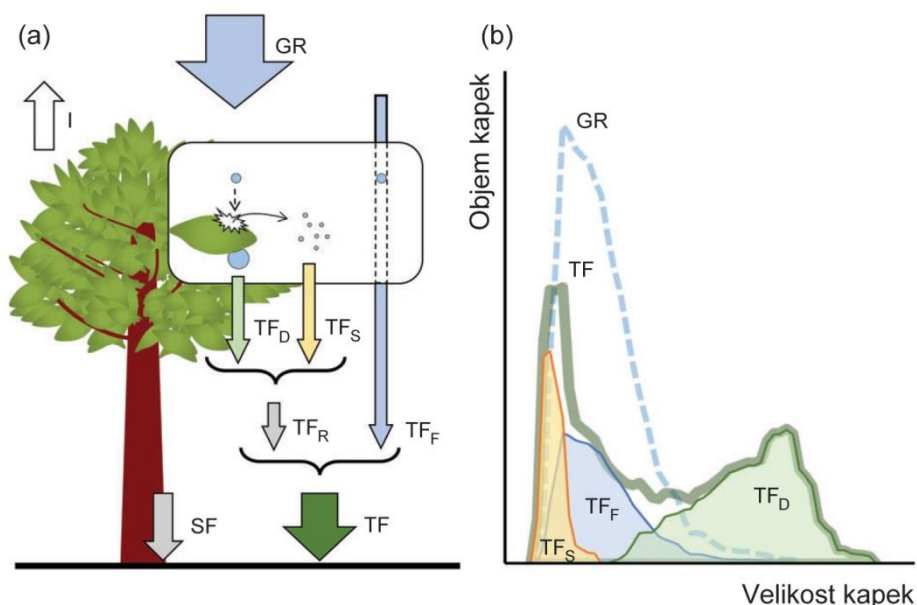
Při kumulativním vyjádření četnosti kapek různých velikostí² přibližně reprezentuje velikost ohraničující prvních 10 % objemu (D10) *splash* a analogicky stanovená hodnota D90 *drip*. Ke srovnávání kapek z různých míst je používána hlavně veličina D50; jako příklad lze uvést studii v bavorském lese v letním období (Lüpke et al., 2019) s hodnotami D50 na volné ploše (nad korunami) mírně přes 1 mm, pod bukem 2,7 mm a pod smrkem 0,8 mm.

Srovnání DSD pod 12 druhů stromů (převážně v Japonsku, včetně všech jehličnanů) publikovali Levia et al. (2019). Pod jehličnatými tvořil *drip* 51 % objemu kapek, zatímco pod listnatými 69 %. Pod bezlistými stromy (listnaté druhy) jsou kapky tvořící *drip* (TF_d) menší než pod olistěnými (D50 = 2,24 / 4,32 mm), velikost TF_d pod jehličnany byla většinou mezi těmito hodnotami.

Předpokládá se, že plošná variabilita úhrnu podkorunových srážek i DSD může ovlivňovat chemismus půdy (Levia et al. 2017, Lüpke et al. 2019 a odkazy tamtéž). Oddělené analýzy složení kapek různých velikostí (a případně i rychlostí) by tedy mohly pomoci odlišit dílčí procesy interakce v koruně. Kapky představující „pravý“ *throughfall* (tedy TF_d a TF_s) dopadají nižší rychlostí než volný TF, rozdíl je však malý (např. podle autorů Pinos et al., (2020) průměrně 3,97 oproti 4,34 m/s).

² velikost kapky je zpravidla vyjádřena jako průměr koule stejného objemu (skutečné kapky se od kulového tvaru odchyľují tím více, čím jsou větší)

Obr. 3.3/1: Schéma transformace srážky při průchodu korunami stromů, velikostní distribuce kapek jednotlivých složek podkorunové srážky (vysvětlení symbolů v textu výše). Převzato z Levia et al., (2017).



3.4. Intercepční procesy

Zvláště v lesních porostech charakterizovaných velkým povrchem stromů má kromě gravitační depozice značný význam i intercepční depozice, kterou tvoří depozice plynů a jemného aerosolu, včetně látek rozpuštěných v kapkách mlhy apod. Intercepční depozice nad určitou vodorovnou plochou je nejjednodušeji modelována jako součin depoziční rychlosti a imisní koncentrace dané látky. Tuto depozici je třeba odlišit od koloběhu látek uvnitř ekosystému, k nimž patří mj. vyluhování některých živin z nadzemní biomasy dešťovou vodou a jejich následný návrat do půdy, nebo určitý podíl emisí plynů z půdy, který může být zachycen v korunách. Avšak i na vnitřním oběhu látek se podílejí další procesy, zejména opad (nejen listů a jehličí, ale i kůry a úlomků větviček), kterým se také může dostat do půdy nebo podrostu část látek zachycených v korunách, včetně původních prachových částic.

Plyny i částice jsou nejprve transportovány hlavně turbulentním prouděním k mezní vrstvě vzduchu v blízkosti povrchu (v porostech tedy především k mezní vrstvě listů) s kvazilaminárním prouděním. Mezní vrstvou pak pronikají plyny difúzí, částice Brownovým pohybem (Wesely a Hicks 2000; Zhang et al., 2021). Následuje zachycení na povrchu, které závisí na mnoha faktorech, mj. je usnadněno vlhkostí (Burkhardt a Eiden, 1994). Depoziční rychlost plynu pak lze vyjádřit jako reciprokou hodnotou odporu, který je součtem aerodynamického odporu R_a (stejného pro všechny látky),

odporu v kvazilaminární mezní vrstvě R_b (výrazně ovlivněném difuzivitou daného plynu), a odporu samotného povrchu při zachycení R_c :

$$V_d = 1 / (R_a + R_b + R_c) \quad (3.4/1)$$

Pro částice jsou R_b a R_c nahrazeny jediným členem, který závisí i na jejich velikosti a vyžaduje zohlednění sedimentace (Wesely a Hicks, 2000 a odkazy tamtéž). Pokud jsou receptorem rostliny, lze odpor povrchu vyjádřit (analogicky s elektrickým odporem) jako paralelní odpory průduchů (k průduchovému odporu může být přičten v závislosti na zkoumané látce odpor mezofylu), kutikuly a nezelených povrchů.

Přesné stanovení intercepční depozice na přírodní povrchy je možné (za určitých podmínek) pouze instrumentálně náročnou mikrometeorologickou metodou, která kombinuje měření koncentrací s měřením proudění vzduchu.

Usazené (horizontální) srážky

Do intercepčních procesů patří i interepční depozice vody (skrytá depozice). Patří sem mlha, nízká oblačnost, rosa, jinovatka a námraza. Pro tvorbu drobných kapek v rámci tohoto procesu jsou (stejně jako v případě deště) potřebná kondenzační jádra, a to hlavně hygroskopické látky (Swietlicki et al. 2008), více než na chemismu v tomto případě záleží na velikosti částic (Dusek et al. 2006). Vhodný dostatečně jemný aerosol tvoří hlavně sírany a dusičnany, z kationtů se nejvíce uplatňuje NH_4^+ . Pokles znečištění ve střední Evropě i v mnoha jiných regionech se projevil i zřetelným poklesem četnosti mlh, i když určitý význam mohly mít i změny klimatu (viz též Hůnová et al. 2018, 2020b, 2021 a odkazy tamtéž). Kondenzační jádra podporující zejména tvorbu mlhy a nízké oblačnosti však vznikají i z organických látek uvolňovaných samotnými lesy (Kavouras et al., 1998), významný faktor ovlivňující distribuci oblačnosti je i vysoká transpirace lesů (Makarieva a Gorshkov, 2008).

Specifickou vlastností mlhy a usazených srážek obecně bývají vysoké koncentrace iontů, včetně těch, které mohou být ve srážkách na volné ploše i pod korunami obtížně měřitelné (např. Fišák et al., 2002).

Samotná depozice vodních kapek se řídí stejnými fyzikálními principy jako depozice pevných částic, komplikací však je současné odpařování části vody, po němž již většina látek deponovaných po impakci či sedimentaci kapky zůstává na receptorovém povrchu. Mikrometeorologické modely pro lesy byly vyvinuty v 80. letech (Lovett et al. 1982, Lovett, 1984, Lovett a Reiners, 1986). Modely z nich odvozené aplikovali ve středoevropských podmínkách např. Eliáš et al., (1995) a Herckes et al., (2002). Jde o kombinaci dvou (sub)modelů, z nichž jeden (odporový) simuluje turbulentní difúzi a depozici kapek a druhý kondenzaci a vypařování na povrchu stromů.

Horizontální srážky mohou být vyčísleny i nepřímo přesným stanovením vodní bilance v korunách, kdy je intercepce v případě mlhy extrapolována na základě regrese v obdobích bez mlhy (Prošková a Hůnová, 2006 a odkazy tamtéž).

3.5. Interakce látek s vegetací (korunovou vrstvou lesa)

Látková výměna na povrchu vegetace

V nadzemních částech rostlin lze z hlediska látkové výměny rozlišit tři základní typy povrchů:

- otevřené průduchy listů/jehličí
- kutikula na olistění mimo průduchy na mladých výhoncích dřevin (případně stoncích bylin)
- kůra dřevin.

Výměna plynů

Plyny jsou přijímány průduchy, nebo rozpuštěny ve srážkové vodě či tenkém vodním filmu na povrchu a poté buď vstřebávány přes kutikulu (event. kůru), nebo smývány v podkorunových srážkách (zde je třeba dát pozor na duplicitní stanovení např. části depozice plynů NH_3 a HNO_3 a z nich vzniklých NH_4^+ , resp. NO_3^- v TF), případně jsou znovu emitovány do ovzduší. Dále je třeba mít na paměti, že část plynů zachycených v korunách může pocházet z opadu a z půdy. Reemise byly zkoumány hlavně v zemědělských plodinách, kde jsou vzhledem ke značným vstupům dusíku hnojením emise plynů sloučenin N rostlinami velmi časté (např. Sutton et al., 1998; Nemitz et al., 2001).

Koncentrace určité látky ve vzduchu, při níž je rostlina v rovnováze se svým okolím a nedochází k depozici dané látky ani k její emisi rostlinou, se nazývá *kompenzační bod*. Hodnota kompenzačního bodu se ovšem v čase významně mění, a většinu udávaných hodnot je proto třeba brát jako průměrné. Kompenzační bod se např. výrazně zvyšuje s teplotou (např. Schjoerring et al., 1995). Dalším významným faktorem je vlhkost. Tenké vodní filmy na listech (jejichž tvorbě napomáhají částice aerosolu) usnadňují depozici (nejen) hygrokopických látek jako NH_3 (Burkhardt a Eiden, 1994; Wyers a Erisman, 1998; Fowler et al., 1998).

Tab. 3.5/1: Příklady koncentrací odpovídajících kompenzačnímu bodu

NH_3 smrč	NH_3 smrč	NO_2 smrč	NO_2 smrč	NH_3 buk	NO_2 buk
2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	2,5 ppb	1,7 ppb	1,64 ppb	3-3,5 ppb	1,8-1,9 ppb
Andersen et al. (1999)	Gessler et al. (2002)	Thoene et al. (1996)	Gessler et al. (2000)		

Výměna plynů průduchy

Míra otevření průduchů je aktivně řízena rostlinou, za normálních okolností hlavně fotosynteticko-transpiračním kompromisem: na jedné straně je potřeba jisté otevření pórů pro získání dostatečného množství CO_2 , na druhé straně by otevření průduchů nemělo vést k příliš velké ztrátě vody (otevření průduchů tedy závisí i na dostupnosti vody v půdě). Díky dosud pokračujícímu nárůstu koncentrací CO_2 tedy v současnosti stačí pro získání stejného množství uhlíku menší otevření průduchů než před několika desetiletími. Průduchová vodivost pro všechny látky je pozitivně ovlivněna i fotosynteticky aktivním zářením (Thoene et al. 1996, Weber a Rennenberg 1996).

Průduchy mají kromě vodní páry, CO_2 a O_2 klíčový význam pro některé další plyny, hlavně málo rozpustný NO_2 , O_3 , ale také páry rtuti (Ericksen et al., 2003). Z rozpustnějších plynů je významný hlavně průduchový příjem amoniaku. Naopak v případě NO a HNO_2 je příjem průduchy malý a u HNO_3 nepatrný (Stulen et al., 1998; Draaijers et al., 1997; Hansona a Garten).

Zatímco vysoká vlhkost způsobuje uzavírání průduchů (Gessler et al., 2000), přiměřeně zvýšená vzdušná vlhkost usnadňuje díky tvorbě tenkých vodních povlaků průduchový příjem i hůře rozpustných plynů jako NO_2 (Thoene et al., 1996; Weber a Rennenberg, 1996). Příjem roztoků průduchy (i otevřenými) je nicméně omezený kvůli velkému povrchovému napětí.

Depoziční rychlost příjmu průduchy se označuje jako průduchová vodivost (*stomatal conductance*) a pro látky se zanedbatelným podílem jiných mechanismů příjmu ji lze použít k výpočtu celkové depozice³. To platí pro NO_2 , při nízké vlhkosti i pro NH_3 (Gessler et al., 2000). Průduchová vodivost dané látky je kontrolována kromě otevření průduchů také složením apoplastického roztoku (který zajišťuje látkovou výměnu mimo vodivá pletiva), tedy např. u amoniaku závisí na koncentraci amonných iontů (která je ovlivněna i rychlostí jejich spotřeby), pH, a teplotě (Asman et al., 1998; Hanstein et al., 1999; Nemitz et al., 2001). Oxidy dusíku v apoplastu reagují na dusitany nebo dusičnany a pro asimilaci musí být nejprve redukovány rovněž na NH_4^+ (Stulen et al., 1998).

Pro stanovení okamžitého otevření průduchů lze použít průduchovou vodivost vodní páry (Gessler et al., 2000) nebo CO_2 .

Depozice vybraných plynných látek

Ze sloučenin dusíku rostliny nejlépe zachycují plynnou HNO_3 , významná je také depozice plynného amoniaku.

Schopností využít NO_2 jsou známé slunečnice (Latus et al., 1990), u nichž experimenty prokázaly lineární závislost asimilace NO_2 na otevření průduchů a jeho vnější koncentraci v celém testovaném rozsahu (5–73 ppb) (Segschneider et al., 1995).

Podobně jako v případě NH_x (Hůnová, 2016), také suchá depozice SO_x je celkově (při zahrnutí všech způsobů příjmu) účinnější v podobě plynného SO_2 než síranového aerosolu. Např. Luo et al. (2016) uvádí depoziční rychlost SO_2 v polích s různými plodinami (16 lokalit v Číně) v rozmezí 0,20–1,33 cm/s, při depoziční rychlosti síranů v aerosolu 0,07–0,32 cm/s. Vyšší depoziční rychlosti plynných SO_2 , HNO_3 a NH_3 oproti SO_4^{2-} , NO_3^- a NH_4^+ v aerosolu byly zjištěny také v lesích, např. smrkovém (Zimmermann et al., 2006), a dubovém (Puxbaum a Gregori, 1998). Velká část deponovaného SO_2 se na povrchu rostliny mění na sírany, které jsou pak stanoveny v TF.

Depozice ozónu v terestrických ekosystémech se odehrává zhruba z poloviny průduchy; pro O_3 se uvádí průduchová vodivost poněkud vyšší než pro vodní páru, nevyjasněnou otázkou je však její vztah k reakcím ozónu v biomase (Wedow et al., 2021 a odkazy tamtéž). V mezní vrstvě u povrchu listu může být koncentrace ozónu poněkud

³ Takto definovaná depoziční rychlost je zpravidla stanovena na jednotkovou plochu povrchu listů/jehlicí a pro stanovení depozice nad vodorovnou plochou je třeba ji vynásobit indexem listové plochy (LAI, konkrétně *one-sided leaf area index*, který na listnatých stromech odpovídá polovině poměru povrchu listů k vodorovné ploše; analogicky je vyjádřen pro jehlicí s určitou korekcí na typický napůl válcovitý tvar jehlice)

snížena reakcemi s těkavými uhlovodíky. Další zvláštností ozónu je, že jeho toxické působení může omezit fyziologickou kontrolu otevírání průduchů, což má pak za následek mj. zvýšený příjem O_3 , neboť rostliny mají tendenci reagovat na jeho vyšší koncentrace uzavíráním průduchů; naopak výraznější poškození biomasy ozónem jeho další depozici snižuje; možné je i pomalé přizpůsobení do jisté míry zvýšeným koncentracím (Wedow, 2021 a odkazy tamtéž). Záleží tedy i na odolnosti druhů proti oxidačnímu stresu.

Plynnou HNO_3 rostliny zachycují natolik intenzivně, že při běžných koncentracích se chovají téměř jako "dokonalý propad" (Tarnay et al., 2002). Ukázalo se však, že HNO_3 je na listech nejprve adsorbována a plné vstřebání dusičnanů přes kutikulu trvá několik dní (Cadle et al., 1991; Hanson a Garten, 1992). Podle experimentů Hansona a Gartena, (1992) s párou HNO_3 značkovanou izotopem ^{15}N jsou dusičnanové ionty z HNO_3 zachycené listy při brzkém dešti často opět uvolněny, a to mnohem více z jehličnatých stromů než z listnatých. Sorpční kapacita povrchu listů je sice omezena, toto omezení by se však u reálných koncentrací HNO_3 zřejmě projevilo až po dlouhém suchém období.

Depoziční rychlost HNO_3 vyjádřená jako celková listová vodivost je podle experimentů Hansona a Gartena, (1992) u borovice o řád vyšší než u javoru a dubu. Na druhé straně však po napodobení deště bezprostředně po fumigaci párou kyseliny dusičné zůstalo v jehličí borovice jen 3 % značeného NO_3^- , zatímco v javorových listech 39 % a v dubových 48 %; při opláchnutí po dvou dnech bylo již ze značkováného NO_3^- absorbováno v jehličí borovice 25 %, v listech javoru 52 % a v listech dubu 69 %. Zvláště u listnatých stromů tedy nelze počítat s tím, že by se depozice kyseliny dusičné dostatečně projevila v podkorunovém toku dusičnanů.

Velmi nejednoznačný je vliv koncentrace NH_3 na jeho příjem listy (resp. jehličím) dubu, buku, břízy a borovice podle pokusů se semenáčky, které provedli Adriaenssens et al., (2012c) (nejnižší koncentrace, 5 ppb, byla blízká průměru změřenému na lokalitě). Příjem nikdy nebyl největší při nejvyšší koncentraci (100 ppb), ale spíše při 50 nebo 20, nebo dokonce i 5 ppb (podle druhu stromu a části sezóny). Tento výsledek, pouze částečně vysvětlitelný značnou reemisí slabě vázaného amoniaku po skončení fumigace, názorně ukazuje, že depoziční rychlost může být (i při koncentraci nad kompenzačním bodem) konstatní často jen za úzce omezených podmínek.

Také depozice Hg, která se v ovzduší vyskytuje hlavně jako páry ryzí rtuti, se odehrává převážně v plynné podobě. Rtuť je akumulována v listí a jehličí (její koncentrace výrazně stoupají se stářím jehlic) a na povrch půdy se dostává převážně v opadu. Ve smrkových lesích na Šumavě představuje opad jehličí zhruba polovinu tohoto toku, i když koncentrace v některých jiných složkách opadu jsou vyšší; gravitační depozice na volné ploše ($2,6 \mu g m^{-2} rok^{-1}$) odpovídala necelých 10 % toku Hg v opadu ($32-45 \mu g m^{-2} rok^{-1}$) (Navrátil et al., 2019). Dominantní tok v suché depozici, resp. opadu odpovídá většině výzkumů z evropských i severoamerických lesů, přičemž jen malá část toku v opadu odpovídá redepozici Hg emitované z půdy (Navrátil et al., 2019 a odkazy tamtéž). Poněkud nižší, ale rovněž na většině lokalit převažující podíl opadu na depozici Hg byl zjištěn v listnatých a smíšených lesích ve východní části USA (Risch et al., 2017); v tomto případě však byl opad odebírán jen v období padání listů, čímž byly podceněny jeho ostatní složky.

Interakce s rozpuštěnými látkami a aerosolem

Výměna látek kutikulou nebo kůrou je v případě nepoškozeného povrchu spíše pasivní proces, závislý hlavně na fyzikálně chemických vlastnostech molekul. Nejlépe jsou vstřebávány ionty rozpustné ve vodě, a to především kationty (Tyree et al., 1990).

Většina nerozpuštěných částic aerosolu je z listí a jehličí pravděpodobně rychle smyta deštěm, aspoň podle výzkumu ve dvou bukových lesích (Lequy et al., 2014). Nevýřešenou otázkou zůstává jejich pohlcování v kůře. Velmi nízký obsah minerálních částic zjištěný ve stoku po kmenech ve stejné studii (Lequy et al. 2014) by mohl být vysvětlen právě jejich zadržováním v kůře, které by navíc mělo být ještě významnější na stromech s drsnější kůrou. Data ze smrkového lesa v povodí Plešného jezera (Kopáček et al., 2009) ukazují, že tok Al v hlavních složkách opadu do půdy je zhruba $1 \text{ kg ha}^{-1} \text{ rok}^{-1}$, z toho přibližně polovina v tenkých větvičkách (včetně jejich kůry) a zbytek v jehličí a v kůře ze silnějších větví a kmene (kůra odebraná přímo ze stromu měla několikrát nižší koncentraci Al než opad kůry, u větviček však byl rozdíl poměrně malý). Značná část tohoto množství hliníku by mohla pocházet z depozice horninového prachu.

Nevyjasněné je chování nanočástic výrazně menších než $1 \mu\text{m}$, obtížné pozorovatelných ve viditelném světle i skenovacím elektronovým mikroskopem.

Srážková voda jako polární rozpouštědlo uvolňuje z rostlinné biomasy, případně též z epifytických lišejníků apod., hlavně kationty K^+ , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} (Bredemeier, 1988; Draaijers a Erisman, 1995) a anionty organických kyselin. Zpravidla jen malý podíl těchto složek v podkorunovém toku pochází z atmosférické depozice. Naopak H^+ , NH_4^+ a případně NO_3^- bývají v korunách pohlcovány. Kromě toho je voda kontaminována pevnými částicemi, hlavně fragmenty biomasy a drobnými organismy. Výměna některých rozpuštěných iontů (Na , Cl a SO_4^{2-}) v korunách se často považuje za zanedbatelnou, resp. tyto ionty jsou považovány za „inertní“ a jejich podkorunový tok (přesněji TF+SF) by pak odpovídal celkové depozici (Ulrich, 1983; Bredemeier et al., 1988; Meesenburg et al., 2009; Adriaenssens et al., 2012a), což je však sporné zvláště v podmínkách nízké depozice těchto iontů (problematika je diskutována v kap. 5).

Při loužení koruny je srážková voda obohacována o anionty hlavně procesem difúze, o kationty pak hlavně iontovou výměnou (Schaefer a Reiners, 1990). Difúze závisí na koncentračním gradientu mezi vnějším prostředím a apoplastem a na odporu kutikuly a epikutikulárního vosku pro daný iont (Wilson, 1992; Reiners a Olson, 1984). Uvolňování kationtů společně s anionty naznačuje např. korelace mezi K a slabými organickými kyselinami v podkorunovém toku (Balestrini a Tagliaferri, 2001; Kopáček et al., 2009; Adriaenssens et al., 2012b). Jak difúze, tak i výměna iontů silně závisí na vlhkosti, a tím i na smáčivosti listů, která se liší pro různé druhy. Poškození epikutikulárních vosků zpravidla zvyšuje setrvávání vody a tím i depozici (Cape, 1983). Podle některých autorů je při intenzivnějších deštích loužení koruny méně účinné, protože voda setrvává na povrchu poměrně krátce a ionty se nestačí doplňovat (Draaijers et al., 1994 a odkazy tamtéž).

Ve stoku po kmenech je soustředěn jen menší podíl srážkové vody, která však může mít velmi vysoké koncentrace některých látek, pokud stéká dostatečně pomalu (což mohou kromě drsnosti kůry způsobit také nízké teploty). Jde hlavně o K, Mn, Ca a Mg, jejichž toky mohou být významné i při malém objemu vody (Levia a Herwitz, 2000; Levia, 2003; Van Stan a Gordon, 2018). I když jde převážně o loužení kůry, představující hlavně vnitřní oběh živin, významné by mohly být i uvolněné látky z atmosférické depozice, zdánlivě imobilizované v kůře.

Intenzivně je v koruně pohlcován hlavně anorganický dusík – amonné a v menší míře dusičnanové ionty, a to zvláště ve vegetačním období (Bowden et al., 1989; Potter et al., 1991; Brumme et al., 1992; Veithen, 1996; Hansen, 1996; Stachurski a Zimka, 2002; Kopáček et al., 2009; Adriaenssens et al., 2011, 2012b). Poměrně ojediněle je podkorunový tok navzdory interakcím v koruně považován za dostatečně přesné určení celkové atmosférické depozice dusíku (Butler a Likens, 1995).

Pohlcování amonných iontů stoupá lineárně s jejich koncentrací (Lovett et al., 1989; Gebauer et al., 1991; Brumme et al., 1992; Veithen, 1996; Hansen, 1996). Veithen, (1996) stanovil kompenzační bod (koncentraci, od níž je látka biomasou, v tomto případě bukovým listím a smrkovým jehličím, z vnějšího roztoku přijímána) NH_4^+ ve vodě mezi 28 a 46 $\mu\text{mol/l}$. Příjem dusičnanů podle některých experimentů rovněž stoupá lineárně (Brumme et al., 1992, Eilers et al., 1992), podle jiných je jeho kapacita omezena podle saturační křivky (Gebauer et al., 1991). Brumme et al., (1992) aplikovali izotopicky značené roztoky s NH_4^+ a NO_3^- na nadzemní části buků starých 3-9 let přímo v lese po dobu 4 měsíců. Po skončení experimentu bylo 6 až 12 % přidaného dusíku translokováno do kořenů; přídavky nezvýšily koncentraci N v biomase.

Adriaenssens et al., (2011, 2012b) zkoumali příjem NH_4^+ a NO_3^- semenáčky čtyř druhů stromů. Příjem NH_4^+ byl u všech druhů vyšší než příjem NO_3^- (poměr koncentrací v roztoku se projevoval jen málo; v některých experimentech se současnou aplikací NH_4^+ a NO_3^- (Brumme et al., 1992, Eilers et al., 1992) byl tento faktor významnější, kontrasty v poměru koncentrací však byly mnohem větší). V listí/jehličí přijala nejvíce N (v poměru k jeho hmotnosti) bříza, méně buk a dub a nejméně borovice. Tyto rozdíly podle autorů souvisejí mj. se smáčivostí, která je vyšší na hladkých listech břízy a buku. V kůře větvíček listnatých stromů se při stejném experimentu (Adriaenssens et al., 2012b) zachytilo podstatně méně N než v listí (celkově opět několikrát více NH_4^+ než NO_3^- , přičemž jejich vzájemný poměr v aplikovaném roztoku měl tentokrát větší vliv než v případě samotného listí/jehličí), významný však byl příjem borovými větvíčkami, jejichž kůra je drsnější. Zčásti šlo spíše jen o adsorpci. Autoři (Adriaenssens et al., 2012b) také upozorňují, že v řadě experimentů dokládajících vysoký příjem N z mokré depozice (Brumme et al., 1992; Eilers et al., 1992; Garten et al., 1998; Wilson a Tiley, 1998) byly použity značně vysoké koncentrace, čímž mohlo dojít k přecenění CU; na druhé straně je třeba zohlednit rozdíly mezi mladými stromy a staršími, které mají mj. větší povrch kůry.

Význam nezelených povrchů větvíček pro příjem N potvrdily také experimenty se smrkem ztepilým (Wilson a Tiley, 1998), červeným smrkem (Bowden et al., 1989) a jedlovcem (Dail et al., 2009); naopak dominantní význam jehličí smrku ztepilého uvádějí Eilers et al., (1992).

V korunách je také pohlcován rozpustný reaktivní fosfor (DRP) (Gordon et al., 2000; Kopáček et al., 2009).

Voda v TF a ještě více v SF (Van Stan a Stubbins, 2018) je výrazně obohacována též o rozpustné organické látky.

Rostliny zpravidla silně blokují příjem fluoru kořeny, jeho přímý vstup z atmosférické depozice do listů však může být významný (Davison a Weinstein, 2006). V současnosti je hodnocení chování fluoru včetně interakce v korunách ztíženo výrazným poklesem depozice, kdy jsou výpočty toků F (např. Oulehle et al., 2017) zatíženy velkými chybami souvisejícími především s nízkými koncentracemi často pod mezí detekce. Ze stejných důvodů je nutná opatrnost při hodnocení dat z literatury nebo dostupných databází zvláště u stopových prvků.

Většina kovů je deponována hlavně v aerosolu. O stopové prvky, včetně těžkých kovů, je často obohacen hlavně jemný prach (včetně nanočástic), a příjem těchto prvků listy je často významnější než kořeny. Částice může být buď pomalu rozpouštěna ve vodě, což umožňuje vstup látky průduchy nebo póry v kutikule, nebo může být vstřebána skrz kutikulu, zvláště pokud na povrchu listu došlo k obalení částice voskem (Shadid et al., 2017 a odkazy tamtéž).

Z kovů bývají v korunách stromů významně absorbovány hlavně Zn a Cd (Stachurski a Zimka, 2000, Procházka et al., 2011). Srovnání BP, TF a SF v bukovém lese v Krkonoších (Marková, 2007) naznačuje, že Zn a Cd jsou pohlcovány v kůře, zatímco Pb spíše v listí. Významné pohlcování Pb (ne však Zn ani Cu) v korunách ve smíšeném lese dokládají i Skřivan et al., (1995); v korunách buku je podle stejných výsledků určitá absorbce Zn pravděpodobnější. Toky Mn a v menší míře Zn v TF pod bukem na stejné lokalitě se výrazně lišily na dvou různých horninových podložích, což zřejmě souvisí s rozdílnou dostupností těchto prvků v půdě a následně i koncentrací v biomase (Skřivan et al., 1995). Možná, ale zpravidla méně významná, je absorbce Cu (viz např. Stachurski a Zimka, 2000). Železo naopak může být z korun i vyluhováno, i když zdaleka ne v takové míře jako Mn (Kopáček et al., 2009).

Z méně často měřených prvků bylo publikováno například významné loužení Si (Turpault et al., 2021).

Vliv epifytů a mikroorganismů

Výměnu látek z atmosférické depozice v koruně ovlivňují i lišejníky a další organismy. Experimentální odstranění lišejníků (*Ramalia Menziesii*) z části dubového lesa (*Quercus douglasii*, Kalifornie, USA) vedlo ke snížení příjmu dusíku v korunách o 2,85 kg ha⁻¹ rok⁻¹ a fosforu o 0,15 kg ha⁻¹ rok⁻¹, v gravitační (srážkové) depozici ve stejném období byl tok 0,88 kg N a 0,06 kg P (Knops et al., 1996). Lišejníky mohou významně pohlcovat i organický dusík (Dahlman et al., 2004) a také toxické látky, hlavně těžké kovy, protože jejich povrch není krytý kutikulou (Shadid et al., 2017 a odkazy tamtéž).

Z hlediska bilance N v koruně může uvolnění organického dusíku do značné míry kompenzovat vstřebávání amonných iontů. Tento jev je významnější ve vlhkém prostředí, usnadňujícím růst epifytů (Ferm a Hultberg, 1999). Transformaci NH₄⁺ na organický dusík v korunách podporují i výsledky ze smrkových lesů na Šumavě (Kopáček et al., 2009), kde pravděpodobně tvoří většinu organického N v pevných částicích v BP, ale i v TF, biomasa mikrobů (Kopáček et al., 2009). Část dusíku tedy přechází z rozpuštěných forem do pevných částic, které jsou v případě, že je analyzován jen jemně filtrovaný vzorek, ztraceny.

Z důvodu reakcí různých sloučenin N v koruně, ale částečně i v odběrných nádobách, stejně jako obtížné specifikace různých forem organického dusíku (Cornell et al., 2003), je třeba stanovit vedle NH₄⁺ a NO₃⁻ i celkový dusík, případně celkový organický dusík.

Na příjmu NH_x se mohou podílet i endofytické nitrifikační bakterie. Papen et al., (2002) zjistili v korunách smrku (les Hoglwald, Bavorsko) ve významném množství obě skupiny bakterií klíčových pro nitrifikaci (oxidujících amonné ionty a dusitany). Nacházejí se hlavně uvnitř jehlic a jejich aktivita byla doložena experimenty s inhibicí potřebného enzymu (amoniummonooxygenázy). Část nitrifikovaného dusíku je pak „ztracena“ v plynné podobě. Meesenburg et al., (2009) nevylučují nitrifikaci (snad na povrchu větví) jako vysvětlení sníženého poměru NH₄⁺/NO₃⁻ v TF a zvláště SF v některých bukových lesích v Německu.

Biotická fixace N vyžaduje mikroaerobní prostředí, což komplikuje fixaci v nadzemních částech rostlin. Přesto existuje i endofytická symbiotická fixace N_2 – např. v cukrové řepě nebo v pouštních travách (viz Dalton et al., 2004 a odkazy tamtéž).

Podobně i rozpustný reaktivní fosfor ve srážkové vodě je v korunách rychle spotřebováván hlavně mikroorganismy, a tím přechází do pevných organických částic (např. ve smrkových lesích na Šumavě (Kopáček et al., 2009)).

Suchá depozice a filtrace srážek v podrostu, oboustranné toky plynů v podrostu a půdě

Na možné podcenění významu suché depozice v lesním podrostu upozornili Draaijers et al., (1996), avšak bez konkrétních informací. Schwarz et al., (2014) vzorkovali podkorunové srážky v lesích pouze 30 cm nad zemí, což do značné míry zahrnulo i podrost. Podle těchto autorů podrost, zvláště při vysoké diverzitě, významně přispívá k retenci N; určitou výhodu pravděpodobně mají druhy schopné využít dusičnany, protože amonné ionty jsou do značné míry spotřebovány v korunách stromů.

Významný vliv podrostu na depozici ozónu v borovém lese doložili na základě měření technikou *eddy covariance* Lamaud et al., (2002). Tato část depozice byla obecně vyšší v době nižší průduchové vodivosti; značný význam má zvlhčení povrchu rosou. Naproti tomu Finco et al., (2018) stanovili v listnatém lese pouze 2% podíl podrostu na depozici ozónu, avšak 18 % celkově deponovaného ozónu bylo spotřebováno reakcí s NO emitovaným z půdy.

Emisemi i vnitřními toky biogenních těkavých organických látek v lese s převahou borovice ve Finsku se zabývali Zhou et al., (2017).

Ze sloučenin dusíku je depozice plynů v půdě významná u amoniaku a v mnohem menší míře u oxidů, zvláště NO_2 . Huber et al., (2002) měřili výměnu NH_3 s povrchem ve znečištěném Högelwaldském lese. V létě byla měřena depoziční rychlost, která činila průměrně 1,3 cm/s ve smrkovém, 1,17 cm/s ve vápněném smrkovém a 0,79 cm/s v bukovém lese. Na základě těchto hodnot a celoročního měření imisních koncentrací byl pro tyto tři porosty určen roční vstup amoniaku do půdy ve výši 10, 9 a 6 kg N ha⁻¹ rok⁻¹; podkorunové srážky přispěly cca 30 kg N ha⁻¹ rok⁻¹, z toho 20 kg v podobě NH_4^+ . Intercepční depozice NH_3 v půdě tedy měla významný podíl na vstupu dusíku do systému.

V lesích významně limitovaných dusíkem může převažovat pohlcování půdou nad emisemi i u oxidu dusného (Rennenberg et al., 1998; Butterbach-Bahl et al., 2001).

Ke stanovení vstupu plynů do půdy, stejně jako jejich emisí z půdy se používají téměř výhradně tzv. uzavírací metody, které vylučují vliv interakce s korunami stromů. Část emisí reaktivních plynů z půdy je však v korunách stromů zachycena. Ze sloučenin dusíku jde zvláště o NH_3 a NO_x . Odhaduje se, že v lesích mírného pásu je takto pohlcena přibližně polovina původních emisí NO – zvláště v podobě NO_2 , na něž je NO oxidován (Yienger a Levy, 1995) (v tropických pralesích dokonce více než 90 % N emitovaného z půdy jako NO (Rummel et al., 2002)).

Výměna oxidů dusíku mezi atmosférou a lesní půdou byla intenzivně studována v Bavorsku (Rennenberg et al., 1998; Butterbach-Bahl et al., 1998, 2001). Byl vyvinut model umožňující vyčíslit emise NO, N_2O a N_2 z půd lesů mírného pásu (Stange et al., 2000, Li et al., 2000, Butterbach-Bahl et al., 2004). Dlouhodobá kontinuální měření ukázala, že emise plynů (včetně N_2 , které jsou měřitelné pouze v laboratoři v umělé atmosféře) byly zdaleka nejvýznamnějším výstupem dusíku z bukového lesa (18 kg ha⁻¹

rok⁻¹), zatímco v případě smrkového lesa odpovídaly asi polovině ztráty N v podobě dusičnanů.

Rovněž měření v jehličnatém lese se značně vysokou depozicí N (přes 100 kg ha⁻¹ rok⁻¹) v Anglii, prováděná kontinuálně asi 10 dnů v létě dva roky po sobě, ukázala vysoké emise N₂O s průměrem 35-40 μg N m⁻² h⁻¹ (Ineson et al., 1998). Pro významný podíl plyných emisí na výstupech N hovoří i data z neznečištěných (nebo málo znečištěných) lesů v USA s dlouhodobými experimentálními přídávky NH₄NO₃ ve výši 150 kg N ha⁻¹ rok⁻¹ (Venterea et al., 2003), i když v tomto případě šlo asi jen o desetinu vstupů dusíku.

Prostorová a časová variabilita látkových toků v lesích

Pro reprezentativní stanovení podkorunových toků látek uvnitř lesa je třeba náhodně rozmístit dostatek odběrových zařízení pro překonání rozdílů v hustotě korun (a tedy ploše receptoru intercepční depozice). Koncentrace rozpuštěných látek jsou na rozdíl od množství vody spíše vyšší pod většími stromy a hustšími korunami. Rozdíly v koncentracích zpravidla převáží nad spíše opačnými trendy v objemu srážek, a proto jsou v blízkosti kmenů, resp. pod hustšími korunami nebo částmi korun toky látek obvykle vyšší (Beier et al., 1993). Rovněž je třeba vzorkovat dostatečně dlouhé období, aby byly překonány krátkodobé variace a chyby způsobené retencí v korunách. Pro celkové stanovení depozice v ekosystému je však třeba počítat s nehomogenitami jako okraje lesa nebo paseky; variabilitu podkorunového toku lze i využít např. k lepšímu rozlišení suché depozice a interakcí v koruně.

Již z teorie vyplývá, že intercepční depozice by měla být nejvyšší v horní části korun, a to hlavně díky vyšší rychlosti větru. Pro aerosol tento předpoklad podporují i experimenty ve větrném tunelu s modely smrků (Ould-Dada, 2002). V případě smrku se ukázalo, že v horní části koruny se lépe tvoří vodní filmy na jehličích (Burkhardt a Eiden, 1994). Vůbec mladší jehlice, jejichž podíl je v horní části koruny vyšší, jsou celkově fyziologicky aktivnější (Niinemets, 2007), což vede mj. k většímu příjmu dusíku (Eilers et al., 1992). Předpoklad vyšší depozice v horní části koruny smrku potvrzují také vertikální profily koncentrací iontů ve vodě setřené při dešti přímo z povrchu větví (Fritsche et al., 1989).

Pokles suché depozice iontů, zvláště těch soustředěných v jemném aerosolu a plynu, směrem k dolní části korun v listnatém lese (duby s javorem; S. Amerika) dokumentují Lovett a Lindberg, (1992). Byly použity náhradní povrchy - Petriho misky pro sedimentaci hrubého aerosolu a svisle orientované filtry zachycující jemný aerosol. Množství zachyceného K (jehož suchá depozice však byla nízká) stoupalo směrem dolů, což lze vysvětlit částicemi uvolněnými ze samotných stromů. Podle autorů jsou v různých výškách v koruně koncentrace K, Ca, SO₄²⁻ i NH₄⁺ (v aerosolu a případně i ekvivalent v plynu) i NO₃⁻ v aerosolu srovnatelné a rozdíly v jejich suché depozici jsou způsobeny jen vyšší rychlostí větru v horní části koruny (v menší míře i na spodním okraji korun). Pouze koncentrace značně reaktivní plyné HNO₃ ukázaly systematický pokles z nejvyšší úrovně koruny k nejnižší téměř o polovinu.

Měření *throughfall* v různých částech koruny smrku prezentovali Hansen, (1996), později Adriaenssens et al., (2012a) na základě stejných dat. V korunách dvou stromů (smrk ztepilý) bylo umístěno celkem 31 sběrných nádobek ve 4 různých vzdálenostech od kmene a v 5-6 různých výškách. Toky látek byly vyšší v blízkosti kmene (ve vzdálenosti 1 dm až 3x větší než na kraji koruny). Kumulativní toky látek sice stoupaly i

směrem dolů, nejvyšší suchá depozice však byla zjištěna v horní části koruny, kde zároveň bylo nejintenzivnější vstřebávání NH_4^+ ve vegetační sezóně. Koncentrace amonných iontů byly nejnižší (méně než poloviční oproti dešťové vodě) v horní části koruny a směrem dolů stoupaly; v malé míře to platilo i pro dusičnany. Odběr *throughfallu* jen pod dolním okrajem korun by tedy vedl (v podmínkách tohoto experimentu) k podcenění suché depozice i vstřebávání N.

Nověji byl zkoumán vertikální gradient podkorunové depozice buku (Adriaenssens et al., 2012a). Podkorunové toky většiny opět narůstaly směrem dolů. Dílčí toky většiny hlavních rozpuštěných látek pro jednotlivé vrstvy byly jednoznačně nejvyšší v horní části korun (pouze v případě K a slabých kyselin v druhé nejvyšší vrstvě). Z toho vyplývá, že suchá depozice (s možnou výjimkou slabých kyselin) se odehrála převážně v nejvyšší části koruny, kde bylo také pohlceno nejvíce H^+ , NH_4^+ a NO_3^- . Vyluhování Mg a Ca, zčásti i K však bylo významné ve všech úrovních koruny.

Loužení živin z koruny také závisí na jejich dostupnosti v půdě, resp. na jejich koncentraci v biomase (Matzner et al., 1983; Mohr et al., 2005), i když ani tyto vztahy neplatí jednoznačně (viz též Meesenburg et al., 2009 a odkazy tamtéž). Více látek se uvolňuje spíše ze starších jehlic a listů než z mladých s čerstvou kutikulou (Parker, 1990; Fritsche, 1992), zároveň však může být významnější vyluhování vyvíjejících se listů na jaře (Staelens et al., 2007). V průběhu sezóny dochází k redistribuci živin mezi listy a kmenem/větvi, což zákonitě ovlivňuje i výměnu těchto prvků se srážkovou vodou, která je obecně nejintenzivnější v listech (vztah obsahu prvků v listech buku a jejich podkorunových toků v průběhu sezóny zkoumali Turpault et al., 2021).

Srovnání smrkových porostů čtyř věkových skupin (11, 24, 91 a 116 let) ve stejném lese prezentovali Mašek a Astel, (2007). Koncentrace všech měřených složek kromě Mn byly nejvyšší v nejstarší skupině (kde však byl zároveň nejmenší tok vody, takže srovnání látkových toků je již méně jednoznačné). Zkoumaný les je značně neobvyklý tím, že v korunách docházelo k výraznému pohlcování nejen Zn, NH_4^+ a NO_3^- , ale i Na, Cl, Ca a Mg (snad vlivem nedostatku bazických kationtů v půdě).

Vyluhování korun je zpravidla také zvýšeno poškozením vegetace hmyzem, houbami, náhlými mrazy apod. (Tukey a Morgan, 1963). Usmrčení stromů při kůrovcové kalamitě u Plešného jezera nevedlo k významné změně podkorunových toků látek, aspoň v prvních letech (Kopáček et al., 2011), i když zčásti mohlo jít také o vzájemně kompenzované snížení suché depozice a vyluhování korun po ztrátě jehličí.

Významný vliv na velikost atmosférické depozice mají okraje lesa. Depozice je zvýšena nejen na návětrných, ale i na ostatních okrajích lesa díky větší turbulenci (Beier et al., 1992; Weathers et al., 1995; De Jong a Klaassen, 1997; Devlaeminck et al., 2005); naopak na volné ploše v závětrří za lesem je depozice snížena. Další práce (Fangmeier et al., 1994; Pitcairn et al., 2001) zdůrazňují strmý gradient imisních koncentrací amoniaku na okraji lesa u zemědělských zdrojů znečištění.

Beier et al., (1992) porovnávali depozici bazických kationtů na okraji smrkového lesa (na úrovni posledních kmenů) a ve vzdálenostech 5, 10, 15 a >15 m směrem dovnitř. Na okraji lesa byl čistý podkorunový tok (NTF) Na^+ více než 10x vyšší než ve vzdálenosti 15 m a více; v případě K, Mg a Ca, významně ovlivněných loužením v koruně, byly rozdíly v podkorunovém toku menší, ale rozdíl v suché depozici mohl být podobný jako u Na.

Vliv okraje lesa na depozici byl napodoben i experimentálně s malými modely smrků ve větrném tunelu (Wuyts et al., 2008). Ukázalo se, že pozvolné zvyšování stromů na

kraji lesa depozici (ve srovnání s ostře ohraničeným okrajem lesa) výrazně snižuje, a to i se započtením depozice na ploše, o jakou se les takovýmto zarovnáním případně zvětší.

Odchylný průběh okrajového gradientu byl zaznamenán v rámci experimentu, při němž byly z části ostře ohraničeného okraje listnatého lesa odstraněny keře, mladé stromy a dokonce i větve vysokých stromů do poloviny výšky jejich korun, vedl k přesunu zóny s nejvyšší suchou depozicí nejméně 25 m směrem dovnitř lesa (Weathers et al., 2001).

V bukovém lese byl zjištěn na okraji (do vzdálenosti 50-80 m od kraje) výrazně vyšší zvláště podkorunový tok Na a Cl, mírně Ca, Mg, NH_4^+ , NO_3^- a SO_4^{2-} (Devlaeminck et al., 2005).

Méně je prozkoumán vliv okrajů menších bezlesých ploch, jako jsou paseky. Pouze pro Fe, Al, Mn a stopové kovy provedli srovnání vnitřní části horského smrkového lesa (v Číně) a okraje paseky (Tan et al. 2019). Většina kovů (kromě Mn a uvnitř lesa také Al) však byla v korunách pohlcována a není jasné, zda okraj paseky skutečně ovlivnil suchou depozici.

Vývoj koncentrací iontů v *throughfall* během jednotlivých srážkových událostí byl sledován v jedlovém a smrkovém lese (Hansen et al., 1994). Na začátku deště byly koncentrace v podkorunové srážce ve smrkovém lese až 15x vyšší než ve srážkové vodě z volné plochy.

Koncentrace v podkorunové srážce mají negativní korelaci s intenzitou deště, která z velké části odráží podobné variace v dešťové vodě, vliv však mohou mít i rozdíly v době setrvání vody na jehličí. V počáteční fázi deště (ve smrkovém lese podle Hansena et al., (1994) asi do úhrnu 1,5 mm na volné ploše) je však korelace mezi intenzitou deště a koncentrací všech iontů pozitivní, neboť látky na zčásti ještě suchém povrchu se teprve rozpouštějí. Po smytí rozpuštěného aerosolu z větví by se měla koncentrace iontů v podkorunové srážce přiblížit čistým srážkám. Reálně však na konci srážkové události, i velmi dlouhé, jsou koncentrace v podkorunové srážce vždy vyšší než v čisté srážce z volné plochy. Vysvětlením může být paralelně probíhající vypařování vody, pomalé smývání suché depozice z málo exponovaných míst (např. spodní strana jehlic), trvání suché depozice i za deště, kdy je navíc často vyšší rychlost větru, a loužení / opětovné uvolnění části látek, které byly na počátku deště pohlceny (Draaijers et al., 1994).

3.6. Izotopy

Poměry izotopů prvků, zvláště lehkých včetně H, C, N a O, mají v přírodě jistou variabilitu i bez ovlivnění radioaktivními přeměnami. Při různých fyzikálně-chemických procesech, kdy se část určitého množství fáze obsahující daný prvek mění na jinou fázi, dochází k frakcionaci – změně poměru izotopů v obou fázích (např. při odpařování je vzniklá pára izotopicky lehčí než zbývající roztok). Dalším faktorem jsou rovnovážné izotopické výměnné reakce, kdy se poměry izotopů prvku ve dvou různých látkách stabilizují na rovnovážných hodnotách, které se mezi oběma látkami liší tím méně, čím vyšší je teplota ustavení rovnováhy.⁴

Obvykle se měří odchylka poměru látkových množství těžšího a lehčího izotopu od standardního poměru (např. standard průměrné mořské vody, SMOW, lze použít pro O i H), která se vyjadřuje v promile. Např. pro kyslík:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} [\text{‰}] = 1000 \cdot [({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O})_{\text{vzorek}} - ({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O})_{\text{SMOW}}] / [({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O})_{\text{SMOW}}] \quad (3.6/1)$$

Analogicky se vyjadřují poměry ${}^2\text{H}/{}^1\text{H}$ ($\delta^2\text{H}$, označovaná též δD), ${}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$, ${}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}$ aj. Rozdíl hodnot δ pro daný prvek mezi dvěma látkami nebo stejnou látkou v různých rezervoárech se označuje symbolem Δ

Při vynesení poměrů $\delta^{18}\text{O}$ a δD ve vodě (viz obr. 3.6/1) leží tzv. meteorická voda, což je voda ze srážek (včetně většiny povrchových i ekologicky důležitých podzemních vod), stejně jako výpar z povrchu přibližně na přímce, která se nazývá *meteoritic water line* (MWL) a globálně může být vyjádřena rovnicí:

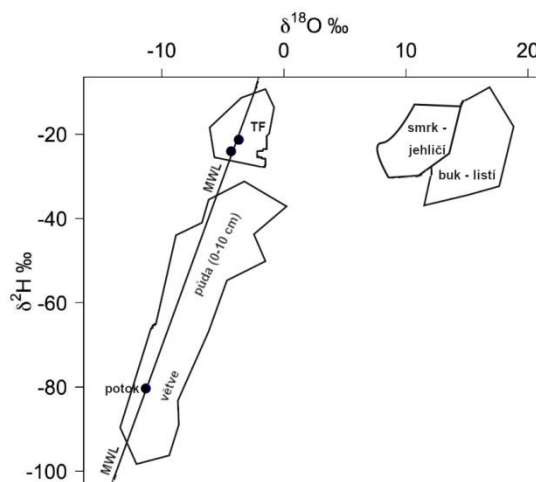
$$\delta\text{D} = 8 \cdot \delta^{18}\text{O} + 10 \quad (3.6/2)$$

(s možnými drobnými regionálními upřesněními – viz též Goldsmith et al., (2018) a odkazy tamtéž).

Voda v zelené biomase může být výrazně napravo od MWL, tedy s relativně izotopicky těžším kyslíkem než vodíkem (obráz. 3.6/1). Voda v podkorunových srážkách je obvykle poněkud izotopicky těžší než původní dešťová, hlavně vlivem výparu části vody z korun (Goldsmith et al., 2018); teoreticky nelze vyloučit ani vliv izotopicky výrazně těžšího kyslíku ve vodě v listech/jehličích podle dat těchto autorů (obráz. 3.6/1), variabilita izotopů v TF je však příliš velká.

⁴ Frakcionace izotopů přírodními procesy má poměrně omezený rozsah, a proto nebrání využití stopovacích látek (tracerů) uměle silně obohacených o určitý stabilní, případně i radioaktivní izotop v experimentech zjišťujících chování těchto látek.

Obr. 3.6/1: Schematické srovnání poměrů izotopů O a H ve vodě ve smíšeném lese (dešťová voda, podkorunová srážka, půdní a povrchová voda a voda extrahovaná z biomasy; podle: Goldsmith, (2018) (složení srážkové vody je vyznačeno dvěma body uvnitř pole podkorunové srážky)



Rovněž podle studie zkoumající korelaci rozdělení velikostí a rychlostí kapek s celkovými poměry izotopů H a O v TF (Pinos et al., 2020) je TF (v borovém lese) izotopicky poněkud těžší než původní dešťová voda, rozdíl je však významný pouze v počáteční fázi deště, kdy je větší podíl TF, tedy malých kapek rozstříknutých po nárazu na větvě, které jsou více ovlivněny odpařováním. Podobně Liu et al., (2008) zjistili významné rozdíly mezi izotopovým složením vody na volné ploše, v podkorunové srážce a stoku po kmeni (hodnoty stoku po kmeni ležely spíše mezi podkorunovou srážkou a dešťovou vodou) spíše při malých deštích.

Voda mlhy je izotopicky těžší než dešťové i podkorunové srážky, což teoreticky umožňuje vyčíslení podílu mlhy na množství vody v podkorunové srážce, v praxi proveditelné hlavně v lesích s častými mlhami (Scholl et al., 2011 a odkazy tamtéž). Hůnová et al., (2020c) srovnali izotopové složení kyslíku a vodíku ve vodě mlhy a srážek na volné ploše a pod korunami na 5 lokalitách (Šumava, Krkonoše, Jizerské hory). Mlha byla izotopicky nejtěžší, oproti očekávání však byly izotopy (hlavně H) nejlehčí v podkorunových srážkách, což výpočet podílu mlhy na množství vody v podkorunové srážce znemožnilo. Problémem byla zřejmě změna izotopového složení po odběru vzorku vzhledem k odpařování z nádob (tomu lze zabránit izolační vrstvou parafínu, která však komplikuje chemické analýzy).

4. Metody měření atmosférické depozice

4.1. Přímé stanovení intercepční depozice - mikrometeorologická metoda

Mikrometeorologická metoda je založena na principu analýzy gradientu (přirozeného) poklesu koncentrace dané látky v ovzduší nad receptorovou plochou.

Mikrometeorologické měření vyžaduje dostatečně velkou horizontálně homogenní plochu. Měření koncentrací a proudění jsou prováděna nad porostem v přízemní vrstvě atmosféry (vrstvě konstantního toku), jejíž vertikální tloušťka je rovna u homogenní kruhové plochy (v jejím středu) přibližně setině poloměru kruhu (Wesely a Hicks, 2000 + odkazy tamtéž), a obvykle se nad nepřilíš členitým povrchem pohybuje v desítkách metrů. Záleží i na výšce porostu. Např. v jedlovém lese vysokém 21 m (Erisman et al., 1997) byla měření prováděna ve výškách do 34 m, ve vysokohorské tundře s výškou porostu 11 cm jen ve výškách do 2 m (Ratray a Sievering, 2001). Předností postupu je vysoká přenos a nevýhodou je nemožnost měření depozice při velmi slabém proudění vzduchu (Wesely a Hicks, 2000) a vysoké technické nároky a náklady.

Mikrometeorologická metoda má dvě základní modifikace – metodu gradientu toku a metodu eddy covariance.

Aerodynamická metoda (metoda gradientu toku)

Depoziční tok v dané výšce je součinem koeficientu turbulentní výměny a vertikálního gradientu určité látky. Koeficient turbulentní výměny je přímo úměrný třetí rychlosti a výšce, dále musí být korigován podle stability atmosféry. Třetí rychlost je úměrná rychlosti větru, dále závisí mj. na výšce, drsnosti povrchu a stabilitě atmosféry. Z toho vyplývá značná složitost plnohodnotného výpočtu. V praxi proto bývají výpočty po kalibraci na danou lokalitu prováděny zjednodušeně na základě koncentrací a několika základních meteorologických parametrů (blíže viz např. např. Ruijgrok et al., 1997; Gallagher et al., 1997; Wesely a Hicks, 2000; Ke et al., 2020).

Metoda turbulentní kovariance (eddy covariance, eddy correlation)

Je poněkud jednodušší, ale vyžaduje detektory s rychlou odpovědí pro měření větru i koncentrací. Depoziční tok je určen na základě toho, jak se liší koncentrace látky při vzestupném a sestupném proudění, jako vážený průměr součinů ($\Delta w \cdot \Delta c$), kde Δw je odchylka okamžité vertikální rychlosti od průměrné a Δc odchylka okamžité koncentrace od průměrné (Gallagher et al., 1997; Geddes a Murphy, 2014).

Měření imisních koncentrací

Přímé měření aktuálních imisních koncentrací

Stanovení imisních koncentrací pro krátký časový úsek vyžaduje čerpání vzduchu o známém objemu přístrojem, tedy i zdroj energie. Lze použít denudery, v nichž vzduch proudí úzkou mezerou mezi dvěma povrchy, obvykle válcem a vnějším prstencovým pláštěm, s absorpční látkou (např. pro amoniak může být použit NaHSO_4 ; několik typů denuderů pro měření amoniaku porovnávají Buijsman et al., (1998) v souvislosti s celostátní měřicí sítí v Nizozemí). Druhá možnost je volumetrická metoda, kdy je vzduch čerpán přes filtr, podobně jako při měření koncentrace aerosolu. Takto lze měřit např. NO_2 a SO_2 (Ferm a Svanberg, 1998).

Měření pasivními vzorkovači (samplery, „dozimetry“)

Pro dlouhodobé integrální měření průměrných koncentrací plynů (NH_3 , NO_2 , SO_2 , ozónu, těkavých organických látek aj.) i jejich depozice je to levný a zároveň dostatečně přesný způsob (Gair et al., 1991; Schjoerring, 1995; Dammgen et al., 1996; Krochmal a Kalina, 1997; Thijssen et al., 1998; Ferm a Svanberg, 1998; Hansen et al., 1998, 1999; Ahrends et al., 2020). Vzorkovač tvoří jedna nebo několik trubiček uvnitř pokrytých reaktivní látkou, uspořádané tak, aby měly stejnou účinnost při různých směrech větru a pokud možno byly chráněny před deštěm apod. (uspořádání s několika pevnými trubkami umožňují i porovnání depozice při různých směrech větru). Pro výpočet depozice i koncentrací je třeba znát aspoň průměrnou rychlost větru. Každý nový, i jen mírně upravený typ vzorkovače je vhodné kalibrovat referenční metodou. Vzorkovače mohou být i umístěny v různých výškách a použity v kombinaci s průměrnou rychlostí větru i k přímému výpočtu depozice, analogicky s mikrometeorologickou gradientovou metodou (Schjoerring, 1995).

4.2. Nepřímé stanovení intercepční depozice

Pro modelové stanovení intercepční depozice existuje několik základních přístupů, které se značně liší instrumentální náročností a složitostí výpočtu. Bez chemických dat přímo ze zájmové lokality lze depozici modelovat na základě emisí, předpokládaného transportu látek a jejich přeměn, a klimatických a dalších charakteristik lokality (*emission-based models*, EBM). Vivanco et al., (2018) aplikovali 14 různých modelů (EBM) pro stanovení depozice S a N v Evropě.

Většina nepřímých metod stanovení intercepční depozice je založena na měření imisních koncentrací (v jediné výšce) a depoziční rychlosti (*inferential models*, IFM) (Schmitt et al., 2005; Zimmermann et al., 2006). O depozičních rychlostech nejdůležitějších látek v lesích pojednává kapitola 3.5. Pro tyto modely je často dostačující měření průměrných koncentrací plynů pasivními vzorkovači (např. Schjoerring, 1995; Krochmal a Kalina, 1997; Ahrends et al., 2020).

Ahrends et al., (2020) porovnávali stanovení depozice N v německých lesích podle EBM, podkorunových srážek (CBM) a podle imisních koncentrací (IFM). Celkově se depozice anorganického N v letech 2000-2015 pohybovala podle různých metod od 6-9 do 37-47 $\text{kg ha}^{-1} \text{rok}^{-1}$, přičemž podle EBM vychází zpravidla nižší než podle druhých dvou metod (Ahrends et al., 2020).

Kalibrací EBM na základě měření toků S a N ve srážkách a případně TF a aplikací takto nastavených modelů pro stanovení atmosférické depozice v minulosti na celém území ČR (na základě odhadu historických emisí) se zabývali Oulehle et al., (2016).

Zásadní význam pro sledování atmosférické depozice v lesích mají metody založené na látkové bilanci korunové vrstvy (modely *Canopy budget*, CBM – podrobný popis viz kap. 5).

4.3. Kvantitativní modelování intercepční depozice a interakcí v koruně (kromě CBM)

Inferenciální modely

Inferenciální modely počítají depozici jako součin depoziční rychlosti a imisních koncentrací, měřených s různým časovým rozlišením, zpravidla hodin až (v případě použití pasivních vzorkovačů na místě) několika týdnů. Depoziční rychlosti jsou stanoveny empiricky, průměrovány pro různé typy receptorových povrchů, roční/vegetační období apod., příklady viz tab. 4.3/1 a graf na obr. 4.3/1.

Depoziční rychlosti jsou pro plyny přijímané hlavně průduchy, jako SO₂ a NO₂, zpravidla vyšší ve vegetačním období (např. Puxbaum a Gregori, 1998; Schmitt et al., 2005; Zimmermann et al., 2006), zatímco pro NH₃ a HNO₃ se v tomto směru údaje různí, zvláště HNO₃ však může mít nejvyšší depozici spíše v chladných obdobích (Zimmermann et al., 2006; Fowler et al., 1998).

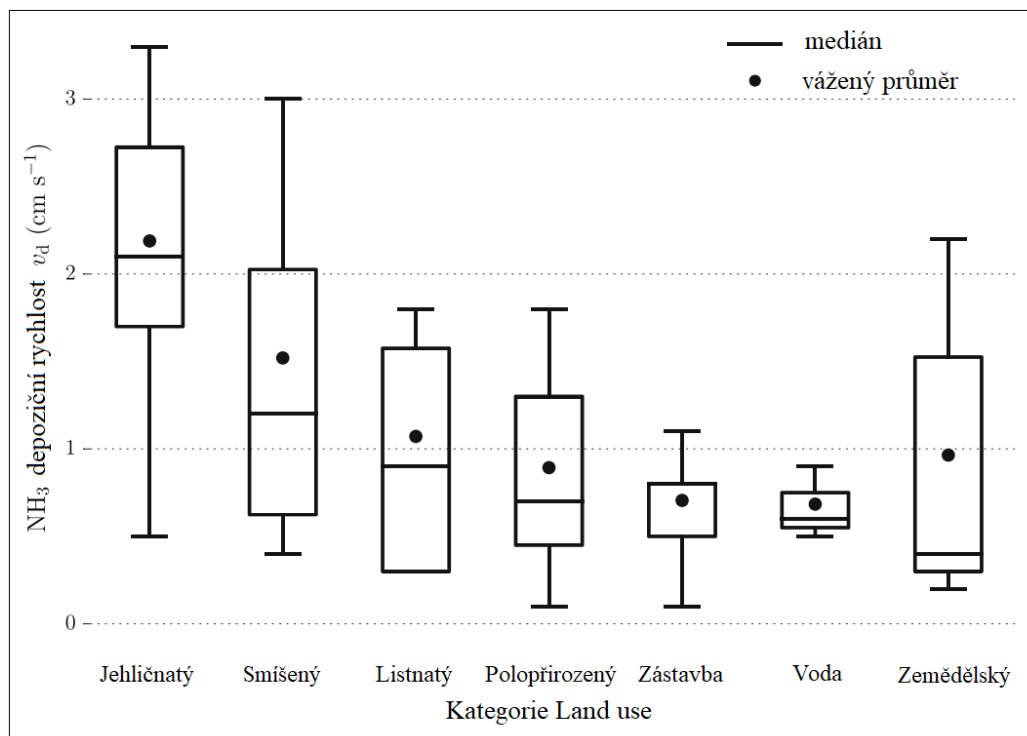
Také inferenciální metody mohou fungovat na různých úrovních komplexnosti. Schmitt et al., (2005) pro švýcarské lesy v prvním přiblížení aplikovali depoziční rychlosti rozlišující pouze jehličnaté a listnaté lesy (Rihm, 1996). Ve druhém přiblížení byla pro výše položené lokality vypočtena korekce na základě delšího trvání zimního období s předpokládanou nižší depoziční rychlostí. V tomto případě pro NO₂ i NH₃ (pětinovou). Kirchner et al., (2014) upozorňují na nevhodnost používání neměnných depozičních rychlostí v členitých terénech a aplikovali pro lokality v bavorských Alpách korekce na sklon svahu, expozici vůči větru a četnost větrů stoupajících po svahu (všechny tyto faktory depozici zvyšují), a rovněž korekci na četnost inverzí (která depozici snižuje).

Tab. 4.3/1: Příklady depozičních rychlostí v různých ekosystémech v Evropě

porost, oblast	jehličnaté l., Německo		listnaté l., Německo		smrkový les, Sasko				dubový les, Rakousko				bažina – nízký porost, Skotsko
látka	NH ₃	NO ₂	NH ₃	NO ₂	SO ₂	NO ₂	HNO ₃	NH ₃	SO ₂	NO ₂	HNO ₃ *	NH ₃	NH ₃
V _d (cm/s)	2,6	0,33	1,55	0,28	1,32	0,12	6,48	3,33	0,31	0,26	2,39	0,81	0,5 - 3
zdroj	Ahrends et al. (2020)				Zimmermann et al. (2006)				Puxbaum a Gregori (1998)				Fowler et al. (1998)

* stejná V_d počítána pro HCl

Obr 4.3/1: Distribuce depozičních rychlostí amoniaku dle různých kategorií využití půdy (Land use) – výsledek rozsáhlé metaanalýzy. Boxy vymezují 75%tní kvartil dat, sloupce plný rozsah, medián je vyznačen horizontální příčkou a vážený průměr černým bodem (Schrader a Brummer 2014).



Regresní modely

Regresní modely, předpokládající lineární závislost příspěvku suché depozice v podkorunovém toku na trvání předchozího období bez deště a lineární závislost interakcí v koruně na úhrnu srážky a jejím složení (Lovett a Lindberg, 1984; Lovett et al., 1996), se používají hlavně v USA. Model dle Lovetta (Lovett et al., 1989) počítal výměnu K^+ a NH_4^+ v koruně na základě difúze při předpokládaném rozdílu koncentrací mezi srážkovou vodou a apoplastickým roztokem, přičemž obnova zásoby K, resp. metabolizace NH_4^+ v apoplastickém roztoku v čase byly zanedbány. Podle Draaijerse (Draaijers et al., 1997) mohou být tyto modely vhodné pro oblasti s méně častými a intenzivními srážkami, ale regresní model testovaný v podmínkách bližších středoevropským (jedlový les v Nizozemí) se neosvědčil. Příčin je více, např. vlhké větve po dešti lépe absorbují plyny, což zvyšuje intercepční depozici. Po menším dešti také často nejsou pevné látky z větví zcela spláchnuté, navíc i část nově deponovaných rozpuštěných látek zůstane po odpaření vody na povrchu rostliny.

Pomocí extrapolace a regrese lze využít také prostorovou variabilitu depozice. Takto byl zpřesněn výpočet velikosti depozice bazických kationtů ve smrkovém lese (v Dánsku) srovnáním s návětrným okrajem s velmi vysokou depozicí aerosolu (Beier et al., 1992), což umožňuje podstatně správnější stanovení vzájemných poměrů kationtů v pevných částicích, než poměry v dešťové vodě (resp. BP). Výsledky výpočtů podle

modelů *canopy budget* (viz dále) zahrnovaly těžko vysvětlitelné variace interakcí v koruně a zvláště nereálně intenzivní pohlcování Ca, Mg a K v korunách na kraji lesa. Beier et al., (1992) vypočítali depozici za předpokladu, že 100 % Na, 90 % Ca a Mg a 5 % K v čistém podkorunovém toku na okraji lesa představuje suchá depozice.

Jiné využití regrese spočívá v odhadu celkové depozice na základě gravitační depozice na volné ploše (BD). Schmitt et al., (2005) stanovili na čtyřech lokalitách (lesy ve Švýcarsku) lineární vztahy mezi součtem mokré depozice N (měřené pluviokolektorem) a modelové suché depozice jeho hlavních forem (na základě imisních koncentrací) na jedné straně, a depozicí na volné ploše (BD) na druhé straně.

Použití umělých povrchů

Tyto postupy jsou založené na expozici arteficiálních struktur – tzv. náhradních povrchů (*surrogate surfaces*), nejčastěji vyrobených z plastů (různá geometrická tělesa, imitace větvíček či stromů apod., přičemž jejich hlavních výhodou by měla být eliminace interakcí, které normálně probíhají s povrchy dřevin (vegetace).

Při použití inertních materiálů odpadají komplikace způsobené látkovou výměnou s vlastní biomasou. Porovnání složení roztoku získaného mytím umělých (např. polyethylenových) a přírodních větvíček čistou vodou umožňuje zpřesnit výměny v koruně a absorpci plynů průduchy, a tak poskytnout důkazy např. o vstřebávání NH_4^+ , nebo vyluhování organických kyselin z koruny (Draaijers et al., 1997). Nicméně umělé větvíčky se mírně liší od přírodních také např. setrváním vody po dešti, což poněkud ovlivňuje i suchou depozici (Draaijers et al., 1997).

Rodrigo a Ávila, (2002) shrnují monitorování dvou dubových lesů v Pyrenejích za období 1983-2000. Zatímco depozice na volné ploše byla průměrně $5,7 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ rok}^{-1}$, suchá depozice podle mytí větvíček byla určena na $9 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ rok}^{-1}$; velká část depozice N byla pohlcena v koruně, takže bez umělých větvíček by byla značně podceněna.

Jiná možnost je nechat umělé povrchy omývat jen deštěm a porovnat s běžnými podkorunovými srážkami. Tento přístup zvolili např. Stachurski a Zimka, (2000, 2002) na polské straně Krkonoš (umělé větvíčky byly opláchnuty čistou vodou jen jednou na konci sezóny). Výsledky ukázaly, že ve skutečných větvích byly pohlcovány NH_4^+ i NO_3^- , stejně jako Zn, Cd a Pb.

Adrianssens et al., (2012a) upozorňují, že výpočet na základě inertních větvíček suchou depozici spíše přeceňuje, protože malé větvíčky nedokážou napodobit pokles turbulentního proudění a tím i snížení depozice v hlubší části koruny.

4.4. Biokolektory, biogeochemický monitoring

V tomto případě nejde o stanovení velikosti depozice, ale spíše o postup indikativního semikvantitativně interpretovatelného monitoringu vhodných, alespoň částečně standardizovatelných, substrátů – biomasy, svrchních půdních horizontů apod. Sledování je často prováděno formou rozsáhlých kampaní, které mohou pokrývat rozsáhlé oblasti či dlouhé gradienty. Získané výsledky mají povahu především indikativní, jsou semikvantitativně interpretovatelné (kalibrovatelné), při zachování standardních postupů je možné vyhodnocovat trendy probíhajících změn. Samotné

obsahy látek pak kromě toho poskytují informaci o rozsahu kontaminace příslušných substrátů, interpretovatelné např. ve smyslu kritických zátěží viz kap. 6.

V Evropě je významné hlavně dlouhodobé sledování chemismu mechů, které začalo ve Skandinávii (Rühling a Tyler, 1971, 1984). Díky primitivnímu metabolismu mechů je obsah většiny prvků v mechu rostoucích na zemi dán hlavně atmosférickou depozicí v příslušném vegetačním patře. Vzorkované nadzemní části mechu proto nejsou omývány, stejně jako jiná biomasa. Ze stejného důvodu jako mechy jsou vhodné i lišejníky (Conti a Cecchetti, 2001).

Srovnání rostlinné biomasy různých druhů umožňuje např. 120 km dlouhý profil v Norsku, kde bylo analyzováno cca 40 lokalit s překryvem různých druhů (Reimann et al., 2006, 2007). Ukázalo se, že aglomerace Osla jako dominantní zdroj antropogenního znečištění ovlivnila v mechu (rokytník světlý) koncentrace 17 z 29 kvantitativně stanovitelných prvků, zatímco v listové biomase dalších 4 druhů (hasivka orličí, bříza pýřitá, jeřáb ptačí, smrk ztepilý) jen 7 prvků (z toho jen Fe v každém druhu). Vzdálenost od moře ovlivnila hlavně koncentrace Na (všechny druhy) a B (všechny druhy s možnou výjimkou mechu, kde byl zpravidla neměřitelný). Zajímavým zjištěním je indikace rtuti u jediného z testovaných druhů a to z listů břízy pýřité (Reimann et al., 2007).

Kromě mechorostů, lišejníků a listů a jehličí různých druhů dřevin lze využít pro analýzu depozice rovněž kůru dřevin (McCrindle a Panichev, 2004). V kůře mohou být navíc naakumulovány vyšší koncentrace (až dvojnásobné) některých prvků, včetně kovů (např. Cr, Cu, Fe nebo Pb) než v listech (Sawidis et al., 2011), nebo dokonce v půdě (Mandiwana et al., 2006). Avšak koncentrace jsou závislé rovněž na struktuře kůry, kdy např. v kůře borovice jsou vyšší koncentrace těchto kovů než v kůře platanu (Sawidis et al., 2011).

Stopové prvky, ale rovněž nanočástice (pevné částice menší než 100 nm) navíc mohou být absorbovány listy stromů a přemístěny do různých částí stromu, včetně dřeva kmene. Z jednotlivých letokruhů pak lze (např. pomocí hmotnostní spektrometrie) zjistit historické působení depozice stopových prvků v dané oblasti (Cocozza et al., 2021). Průnik těchto látek do xylému však může být velmi nepatrný, zvláště při jejich nízkých koncentracích v depozici (Cocozza et al., 2016).

Kromě rostlinných tkání však může být detekována kontaminace toxickými kovy i pesticidy pomocí analýzy včelího medu. Na území Slovenska byla takto indikována kontaminace As, Cd, Cr, Hg a Pb analýzou medu vyprodukovaného domácími včelstvy (Lazor et al., 2012). Dobrým ukazatelem depozice toxických, ale také netoxických prvků mohou být rovněž těla samotných včel, která navíc mohou obsahovat i násobně vyšší koncentrace znečišťujících prvků než samotný med (Ćirić et al., 2021). Kromě medu a těl včel lze získat údaje o znečištění prostředí také z včelami nasbíraného pylu, jak provedli např. Šlachta et al., (2020) ve studii sledující výskyt pesticidů u samotářských včel.

Systematický výzkum je koordinován v programu OSN (resp. UNECE) ICP-Vegetation. V ČR probíhá mapování chemismu mechu (převážně travník *Schreberův*, *Pleurozium schreberi*) v jehličnatých lesích (hlavně smrkových) od 90. let (viz Sucharová et al., (2008) a odkazy tamtéž). V průběhu monitorování podle očekávání klesly koncentrace většiny prvků s původně vysokými emisemi z elektráren a průmyslu (podobně jako jinde v Evropě – např. Harmens et al., (2015)). Dílčí nárůst byl pozorován např. u india (měřeno jen v mechu z r. 2000 a 2005), což může být vysvětlitelné výstavbou větrných a solárních elektráren. S poklesem depozice ze

vzdálených zdrojů stoupá význam místního horninového prachu pro obsahy prvků v mechu (Sucharová et al., 2008).

Tab. 4.4/1: Biogeochemický monitoring v jehličnatých lesích ČR (VÚKOZ): přehled odběrů mechu do r. 2010 a provedených analýz.

období vzorkování	1991-92	1995-96	2000	2005-6	2010
počet ploch	33	192	250	280	273
měřené hlavní prvky/živiny	Fe	S, Fe, Al	N, S, Fe, Mn, Al	N, S, Fe, Mn, Al	N, S, Fe, Mn, Mg, Ca, K, Na, Al
počet měřených stopových prvků	9	11	31	32	32

V r. 2010 byl na většině ploch s monitoringem mechu v ČR vzorkován také minerální půdní horizont (2 úrovně), humus, tráva (nejčastěji *Avenella flexuosa*), a roční a dvouleté jehlice (Sucharová et al. 2012). Jako obecně nejspolehlivější bioindikátor znečištění se ukázal mech (Suchara et al. 2011). Vztahem chemismu biomasy a svrchních půdních horizontů ke geologickému podloží na základě těchto dat se zabývali Procházka et al. (2019). Ukázalo se, že většina prvků v biomase má vztah k horninovému podkladu i půdním minerálním horizontům velmi slabý (výjimky jsou např. Ca, Mg, K, Rb, Cs, Mn), což nepřímo svědčí o významu atmosférické depozice. Humus může být ovlivněn i staršími kontaminacemi, které se v biomase již neprojevují.

5. Postup měření atmosférické depozice založený na látkové bilanci korunové vrstvy (CBM)

Jde o postupy stanovení atmosférické depozice a její chemické interakce s biomasou nadzemních částí rostlin (obvykle korun lesních stromů) na základě podkorunových toků hlavních rozpuštěných látek a jejich srovnání s toky na volné ploše. Interakce mezi deponovanými látkami a těmito specifickými receptorovými povrchy jsou velmi komplexní, většina látek je pohlcována či vylučována za účasti různých fyzikálně chemických a biologických mechanismů. Na druhou stranu reálný receptorový povrch aktuálně přítomné vegetace představuje vhodnou příležitost pro realistické, v čase a prostorem proměnlivé, zachycení především intercepčních složek atmosférické depozice. Proto jsou již dlouhou dobu (od 80. let minulého století) hledány postupy, které by umožnily jednotlivé interakce v nadzemní biomase (korunách stromů) definovat a tuto strukturu využít ke stanovení depozice různých látek.

Různé varianty postupů založených na využití (kvantitativně) uchopitelné interakce deponovaných látek s nadzemní biomasou rostlin se nazývají *canopy budget modely* (CBM). Pro popis dílčích depozičních procesů začíná být užíván koncept, ve kterém se hlavní rozdělení na procesy mokré (WD) a suché (DD) depozice nahrazuje experimentálně snáze uchopitelným konceptem, ve kterém je celková atmosférická depozice členěna nejprve na procesy gravitační a intercepční, kde hlavním kritériem je vztah k receptorovým povrchům – pro procesy gravitační depozice (PD) je jejich charakter nevýznamný, neboť je zprostředkována především gravitací, zatímco u intercepční depozice (ID) dominují fyzikální a chemické procesy úzce spojené s morfologií, chemickými vlastnostmi, apod. receptorových povrchů. Hranice mezi oběma skupinami je neostrá, drobnější kapky, lehké sněhové vločky, atd., vykazují též částečně intercepční chování. Intercepční procesy se dále člení na procesy záchytu plynů (IDgas) a jemného aerosolu a procesy tzv. skryté depozice (*occult deposition* - IDpart), kam patří intercepce kapének mlžné a oblačné vody, kondenzace na površích, námraza, jinovatka, atd., tedy procesy z meteorologického hlediska charakterizované jako tzv. usazené srážky, dříve též horizontální. Při interakci různých složek depozice s korunami stromů probíhají různé transformace některých z nich, některé jsou krátkodobě vázány na površích, nahrazovány jinými látkami v iotově výměnných procesech, přijímány stomaty (průduchy) apod. Látkový tok podkorunové srážky je pak obohacen některými látkami, které nemají svůj původ v depozici – byly přijaty dřevinou z půdního roztoku. Těchto procesů se účastní i makroskopické a mikroskopické oživení povrchu rostlin (mechy, lišejníky, bakterie, atd.). Tyto chemické procesy probíhající v korunové vrstvě se nazývají výměna v korunách (*canopy exchange*-CE), která se dělí na příjem korunami (*canopy uptake*-CU) a vyluhování z korun (*canopy leaching*-CL). Část srážkového toku prošlá korunami se nazývá podkorunová srážka (*throughfall*-TF), část roztoků stékajících po kmeni se nazývá tok po kmeni (*stemflow*-SF). Souhrn těchto dvou toků představuje stanovištní depozici (*stand deposition*-SD). Vzájemné vztahy jednotlivých procesů atmosférické depozice v lesním porostu a užívanou terminologii ilustruje schéma na obr. 5/1. Pro praktické využití postupů CBM v plné šíři je nezbytné paralelně

sledovat látkový tok na volné ploše v analogických podmínkách, jako je měřen tok podkorunový, ovšem bez vlivu lesního porostu. Ten je sledován buď jako tok gravitační (srážkové) depozice se spadem BD (*bulk deposition*) pomocí trvale otevřených odběrových zařízení, nebo jako čistá gravitační (mokrá) depozice (*wet-only deposition*) pomocí odběrových zařízení otevřených pouze v průběhu srážkové události, tzv. pluviokolektorů (*wet-only collector*, *pluviocollector*). Rozdíl mezi látkovým tokem na volné ploše a v podkorunové srážce se nazývá čistá podkorunová srážka NTF (*net throughfall*).

Ulrich, (1983) jako první prezentuje model založený na látkové bilanci korunové vrstvy, vychází při tom z následujících základních předpokladů:

1. Prvky Na, Cl a S jsou ve vztahu k receptorovým povrchům inertní, neprobíhá jejich příjem ani uvolňování, v případě síry dochází pouze k oxidaci SO_2 na sírany. Podkorunový tok Na, Cl i S tedy odpovídá jejich celkové depozici (TD), tedy $\text{TF} = \text{TD} = \text{PD} + \text{ID}$

2. Poměry bazických kationtů, síranů i chloridů k sodíku v aerosolu jsou stejné jako ve srážkách na volné ploše; díky tomu lze vypočítat depozici těchto (biogenních) kationtů podle poměru látkového toku Na na volné ploše a v podkorunové srážce. Přebytek pak K, Mg a Ca v podkorunovém toku odpovídá jejich vyluhování z biomasy v koruně, přebytek S a Cl v TF odpovídá depozici plynů a aerosolů.

Pro bazické kationty tedy platí:

$$\text{ID}_i = \text{PD}_i \cdot (\text{TF}_{\text{Na}}/\text{PD}_{\text{Na}} - 1) \quad (5/1)$$

a zároveň

$$\text{CE}_i = \text{TF}_i - \text{TD}_i = \text{TF}_i - (\text{PD}_i + \text{ID}_i) = \text{TF}_i - \text{PD}_i \cdot (\text{TF}_{\text{Na}}/\text{PD}_{\text{Na}}) \quad (5/2)$$

Veličina $(\text{TF}_{\text{Na}}/\text{PD}_{\text{Na}} - 1)$ se nazývá sodíkový faktor nebo obecně *dry deposition factor* (DDF) a označuje se symbolem f_{Na} (obecně f_{xx}). Např. v intenzivně zkoumaných plochách programu ICP Forest v Evropě byla střední hodnota f_{Na} 0,34 (de Vries et al., 2001). Analogicky mohou být použity f_{Cl} , f_{S} aj.

Samozřejmou podmínkou použitelnosti rovnic (5/1) a (5/2) je, aby tento faktor (tzn. relativní hodnota NTF – čistě podkorunové srážky) nebyl záporný (v opačném případě mohou být následně záporné i vypočtené intercepční složky atmosférické depozice).

Bredemeier, (1988) přidává do původního Ulrichova modelu dílčí výpočty bilance H^+ , které upřesňují rozmezí jeho intercepční a celkové depozice. Model, přizpůsobený tehdejšímu západnímu Německu, aproximoval srážky (tehdy většinou značně kyselé) v podstatě jako zředěný roztok kyseliny sírové a dusičné.

Ulrich, (1994) navrhl analogicky podle sodíku vypočítat i depozici NH_4^+ a NO_3^- v aerosolu. Tento model aplikovali např. Meesenburg et al., (2009), i když výslovně upozorňují na jeho problematičnost, včetně předpokladu podobné depoziční rychlosti částic s NH_4^+ a NO_3^- a částic s Na. Depozice NH_4^+ a NO_3^- v plynné podobě po odečtení vypočtené depozice částic může vyjít i záporná (v takovém případě se počítá nulová) a příjem těchto iontů v koruně se s jejich depozicí v plynné podobě navzájem vylučují, což samozřejmě neodpovídá skutečnosti (viz též Veithen, 1996; Garten et al., 1998) a depozice N je zpravidla podceněna. Další chyby vznikají ze zprůměrování látkových toků za dlouhé období, obvykle celý rok (viz též Staelens et al., 2007, 2008b). Model dle

Ulricha (Ulrich, 1994) lze však použít jako odhad pro dolní hranici skutečné depozice (reaktivních sloučenin) N (Meesenburg et al., 2009).

Vypočtená depozice plynů SO_2 , HCl a HNO_3 je po odečtení depozice plynného NH_3 podle modelu (Ulrich, 1994) ekvivalentní intercepční depozici H^+ (pro nějž se používá i termín „proton“, bez ohledu na skutečnou speciaci) v plynné podobě.

Inertní složka (tracer)

Ve většině modelů se považují za inertní Na, Cl a S (síra je v roztoku téměř výhradně v podobě SO_4^{2-} , část síranů v TF však vzniká depozicí a reakcemi plynného SO_2 na vlhkém povrchu). Přímé experimentální ověření těchto předpokladů se zaměřilo hlavně na síru, která je významná též jako biogenní prvek. Pokus s přidávkou izotopicky značené síry do půdy v jedlovém lese (Wyers et al., 1994; Draaijers et al., 1994, 1997) ukázal, že vyluhování síry tvoří nanejvýš několik % z podkorunového toku S, což by v podstatě jen kompenzovalo značně omezený průduchový příjem SO_2 (který se v TF neprojeví).

Jako tracer se však používá nejčastěji sodík (který netvoří plynné sloučeniny). V laboratorních podmínkách při expozici mladých smrků umělým srážkám byla doložena určitá výměna Na v korunách (Fassbender, 1977). Nepřesnost vycházející z (ne zcela platného) předpokladu inertnosti Na (a případně Cl) je malá v oblastech s vysokou depozicí mořského aerosolu. (Např. v Nizozemsku ve vzdálenosti prvních kilometrů od pobřeží Severního moře byla zjištěna gravitační depozice Na běžně překračující $100 \text{ kg ha}^{-1} \text{ rok}^{-1}$ - Ten Harkel, (1997) a odkazy tamtéž). Naproti tomu v oblastech ležících hlouběji ve vnitrozemí (např. povodí síť GEOMON v ČR) se gravitační depozice Na za období 1994-2014 pohybovala v rozmezí pouze $1\text{--}5,5 \text{ kg ha}^{-1} \text{ rok}^{-1}$ (Oulehle et al., 2017).

V Krkonoších bylo díky poměrně nízké absolutní velikosti atmosférické depozice doloženo pohlcování Cl v korunách buku - a to hlavně v kůře, jak ukázaly nízké koncentrace ve stoku po kmenech (Marková, 2007). Citlivost ke všem aspektům prováděného měření v takových situacích však mimořádně narůstá a získaný výsledek může být snadno spíše experimentálním artefaktem.

Pohlcování Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} a Mg^{2+} bylo doloženo ve smrkovém lese v Beskydách na velmi kyselých půdách s nedostatkem bazických kationtů (Mašek a Astel, 2007). Deště byly v době výzkumu ještě značně kyselé a lze předpokládat, že kationty byly snadno dostupné v podobě dobře rozpustných solí, hlavně síranů; o vstřebávání bazických kationtů svědčí i nižší pH podkorunových srážek oproti volné ploše.

O absorpci Na i S v korunách by mohly svědčit i zanedbatelné hodnoty NTF těchto prvků v bukovém lese dokumentované např. v severovýchodní Francii (více než 300 km od moře) (Turpault et al., 2021).

Významné pohlcování Cl a SO_4^{2-} v korunách (kdy byly v TF a SF jejich koncentrace nižší než v BP) dokládá výzkum v listnatém, jehličnatém i smíšeném porostu ve vždyzeleném lese v oblasti s vysokou gravitační depozicí S v západní Číně (Zhao et al., 2017).

Zvýšený NTF chloru a síranů často nastává na podzim, což naznačuje vyluhování Cl a S z (odumírajících) listů před jejich opadem, naopak v době rašení listů může docházet k vyššímu vyluhování Na (viz Staelens et al., (2007); další odkazy viz Staelens et al., (2008b)). Modely mohou být zpřesněny opravou na pravděpodobnou výměnu „inertní“ složky v části sezóny tak, že se použije DDF stanovený v období, kdy k této výměně pravděpodobně nedochází.

Další podmínkou přesnosti aplikace metody CBM je srovnatelná velikost aerosolových částic inertní složky a dalších látek, jejichž depozice je podle ní počítána. Pro výpočet depozice lze k charakterizaci střední velikosti částic použít průměr vážený podle hmotnosti (*mass median diameter*, MMD). Např. pro bazické kationty ve vzdálenosti zhruba 25 km od mořského zálivu v Nizozemsku uvádějí Ruijgrok et al., (1997) největší velikost částic Ca (MMD = 7,73 μm), nižší pro Mg (5,92 μm) a Na (5,12 μm), a nejmenší pro K (1,64 μm); u NH_4^+ , SO_4^{2-} a NO_3^- převažují submikronové částice, i když určitý menší podíl na distribuci má i velikost kolem 4 μm . V těsné blízkosti pobřeží jsou částice mořského aerosolu podstatně větší – např. více než polovinu suché depozice Na představují částice větší než 20 μm (Ten Harkel, 1997). Adriaenssens et al., (2013) variantně použili korekci pro výpočet depozice K na základě odlišné velikosti částic.

Při kvantifikaci výměny látek v roztoku (viz dále) by měl být potlačen rušivý vliv přítomnosti hrubého hůře rozpustného aerosolu. Proto je vhodnější používat na volných plochách *wet only* kolektoru (pluviokolektoru) (Staelens et al., 2008b). Naopak pro stanovení látkových toků zprostředkovaných nerozpustnými částicemi (významné např. pro silikátový prach nebo organický dusík), lze použít srovnání filtrovaných a nefiltrovaných vzorků v BP i TF (Lequy et al., 2014; Kopáček et al., 2009, 2011).

Bilance iontů (zachování elektrického náboje) a její využití ke zpřesnění toku N

Van der Maas a Pappe, (1991) doplnili model dle Ulricha (Ulrich, 1983) o výpočet bilance kationtů a aniontů, který umožňuje stanovit příjem NH_4^+ a H^+ v koruně. Uvolnění bazických kationtů z biomasy je kompenzováno převážně příjmem H^+ a NH_4^+ (přičemž v základním modelu se v tomto konceptu předpokládá stejná účinnost výměny za H^+ a za NH_4^+), a také uvolněním aniontů slabých kyselin. Při sledování nábojové bilance látkových toků je vhodné koncentraci všech zúčastněných látek vyjadřovat v ekvivalentech (látkové množství vynásobené absolutní hodnotou náboje daného na jednotku plochy za čas, např. $\text{meq m}^{-2} \text{rok}^{-1}$):

$$\text{CU}(\text{NH}_4^+) + \text{CU}(\text{H}^+) = \text{CL}_{\text{BC}} - \text{CL}_{\text{WA}} \quad (5/3)$$

V takto doplněném modelu je depozice slabých kyselin (*weak acids*, WA) kalkulována ve stejné výši jako jejich mokrá depozice (viz též Draaijers a Erisman, 1995; de Vries et al., 2001); vzhledem k obvykle výrazně vyšší koncentraci slabých kyselin v TF než BP (viz též Kopáček et al., 2011) by nepřesnosti tohoto odhadu, stejně jako zanedbání suché depozice WA, neměly mít velký vliv na další výpočty (Draaijers a Erisman, 1995). Slabé kyseliny v BP i TF byly stanovovány nepřímo jako rozdíl ekvivalentních koncentrací kationtů a ostatních aniontů (mimo WA); v případě nepřesných analýz nebo vynechání některých důležitých kationtů (např. Mn v TF) však může vést tento výpočet i k záporným hodnotám koncentrací WA.

Van der Maas et al., (1991) dále upravují výpočet na základě poznatků získaných z experimentů s jedlovými větvemi, že účinnost výměny bazických kationtů za H^+ je 6 krát vyšší než výměny za NH_4^+ ; tento poměr se označuje jako účinnostní faktor $x\text{H}$ (tedy $x\text{H} = 6$; lze však použít i jiné hodnoty – viz též Staelens et al., (2008b)).

Nejprve je tedy vypočteno vyluhování K, Mg a Ca (CL_{BC}), viz (5/2) a od něj se odečte množství vyluhovaných slabých kyselin (CL_{WA}), viz (5/3). Příjem NH_4^+ v koruně se pak vypočítá na základě účinnostního faktoru. Množství dostupného NH_4^+ a H^+ v koruně pro výměnu iontů je v jednodušším případě odhadnuto jen podle jejich

gravitační depozice (BD, resp. PD v případě použití *wet only* kolektoru) (de Vries et al., 2001), nebo jejich toků v (TF+SF) (Van der Maas et al., 1991; Draaijers et al., 1994) – (5/4):

$$CU(NH_4) = \frac{(TF + SF)_{NH_4}}{(TF + SF)_{NH_4} + \chi H \cdot (TF + SF)_{H^+}} \cdot (CL_{BC} - CL_{WA}) \quad (5/4)$$

Místo (TF+SF) lze alternativně dosadit BD. Z $CU(NH_4^+)$ lze po úpravě rovnice (5/3) vypočítat $CU(H^+)$.

Alternativně lze k odhadu množství NH_4^+ a H^+ dostupných pro interakce v koruně použít jejich toky na volné ploše i pod korunami ((De Schrijver et al., 2004); tuto autoři použili pro porost borovice černé účinnostní faktor $\chi H = 1$). Po doplnění SF a louhování slabých kyselin vychází tento vztah (Staelens et al., 2008b):

$$CU(NH_4) = \frac{(PD + TF + SF)_{NH_4}}{(PD + TF + SF)_{NH_4} + \chi(H) \cdot (PD + TF + SF)_{H^+}} \cdot (CL_{BC} - CL_{WA}) \quad (5/5)$$

Slabé kyseliny (přesněji anionty disociovaných slabých kyselin) lze stanovit třemi základními způsoby (de Vries et al., 2001). První je výpočet HCO_3^- na základě parciálního tlaku CO_2 , disociační konstanty a pH, a výpočet organických kyselin na základě koncentrace DOC (rozpuštěného organického uhlíku), obsahu karboxylových skupin v DOC a disociačních konstant (další kyseliny jako fosforečná se obvykle zanedbávají). Druhá možnost je stanovení alkality Granovou titrací. Změřená alkalita odpovídá rozdílu aktivit aniontů slabých kyselin spolu s anionty OH^- a kationtů H^+ , slabé kyseliny lze tedy dopočítat na základě pH. Podrobně se otázkou určení celkové koncentrace organických kyselin v TF a jejím stanovením titrací zabývají Fillion et al., (1998). Třetí možnost je nepřímé stanovení WA na základě rozdílu ekvivalentních koncentrací kationtů a aniontů silných kyselin. Výsledky podle těchto tří postupů, které jsou k dispozici pro některé české, německé a finské plochy zkoumané v programu ICP-Forest se značně liší, i když první a třetí varianta se poměrně dobře shodovaly, v případech, kdy rozdíl mezi sumou ekvivalentních koncentrací kationtů a aniontů silných kyselin byl menší než 20 %. Byl proto zaveden kombinovaný postup, kdy je koncentrace aniontů slabých kyselin určena jako vyšší z těchto dvou teoretických hodnot: a) suma WA podle bilance iontů, b) koncentrace samotného HCO_3^- na základě pH (De Vries et al., 2001).

V praxi lze koncentraci HCO_3^- při pH nižším než cca 5,5 zanedbat a pro výpočet koncentrace aniontů organických kyselin použít zjednodušené empirické vztahy k DOC. Kopáček et al., (2009) uvádějí pro srážky i TF v šumavských smrkových lesích tuto lineární závislost:

$$WA^- [\mu eq/l] = 4 \cdot DOC [mg/l] \quad (5/6)$$

Po dosazení koncentrace slabých kyselin do rovnic (5/3), (5/4) a výpočtu CU pro H^+ i NH_4^+ lze pak vypočítat intercepční depozici H^+ a NH_4^+ :

$$ID = CU + (TF+SF) - PD \quad (5/7)$$

Rovnice (5/3) zanedbává příjem aniontů silných kyselin, což je diskutabilní zvláště v případě dusičnanů a může vést k podcenění depozice N. Podle některých autorů je zanedbání $CE(NO_3^-)$ přijatelné v oblastech s velkým úhrnem srážek, jako např. v horských oblastech (Zimmermann et al., 2006; Balestrini et al., 2007; Kopáček et al. 2009).

De Vries et al., (2001) a Schmitt et al., (2005) vyčíslili příjem NO_3^- na základě poměru k $CU(NH_4^+)$ (vypočítanému podle rovnice (5/4) – po doplnění SF (Staelens et al., 2008b) takto:

$$CU(NO_3 + NH_4) = \frac{\chi_{NH_4} \cdot (TF + SF)_{NH_4} + (TF + SF)_{NO_3}}{\chi_{NH_4} \cdot (TF + SF)_{NH_4}} \cdot CU_{NH_4} \quad (5/8)$$

De Vries et al., (2001) a Schmitt et al., (2005) použili (pro různé lesy v Evropě) hodnotu $\chi_{NH_4} = 6$. Ve studii optimalizující CBM pro dva různé lesy (Staelens et al., 2008b) byla pro bukový les (v Belgii) rovněž použita hodnota $\chi_{NH_4} = 6$, avšak pro javorový les (v Kanadě) $\chi_{NH_4} = 3$. Staelens et al., (2008b) zároveň upozorňují, že celý uvedený postup výpočtu CU a následně i $DD(NO_3^-)$ (de Vries et al., 2001) je již značně složitý a citlivý na různé nepřesnosti, navíc hůře respektuje zachování elektrického náboje. Pro javorový les sice doporučili stejný postup (s hodnotou $\chi_H = 3$), pro bukový les však navrhli stanovit $CU(NO_3^-)$ jako ekvivalentní $CU(H^+)$ (viz též Stachurski a Zimka, (2002)). Nejprve je tedy dle autorů Staelens et al., (2008b) stanoveno $CU(NH_4^+)$ podle rovnice:

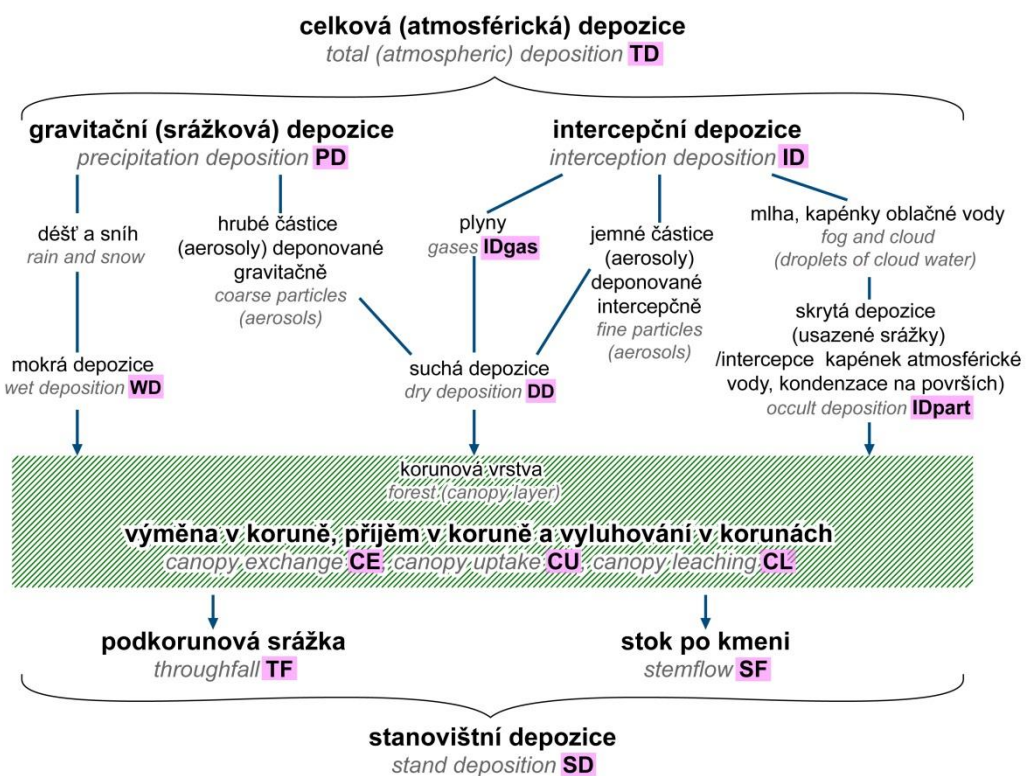
$$CU_{NH_4} = CL_{BC} - CL_{(WA+Na+Cl+SO_4)} \quad (5/9),$$

přičemž CL pro Na, Cl i SO_4^{2-} jsou uvažovány pouze sezónně. Nakonec je stanoven CU dusičnanů podle rovnice (5/8) a $CU(H^+)$, který se považuje za shodný s $CU(NO_3^-)$.

Na základě experimentů (Adriaenssens et al., 2012b) prezentují Adriaenssens et al., (2013) účinnostní faktory χ_{NH_4} pro buk, dub a borovici v různých ročních obdobích. V závislosti na sezóně se χ_{NH_4} výrazně měnil hlavně u borovice: zatímco letní hodnota (4,0) je srovnatelná s listnatými stromy, jindy (hlavně na jaře) byla mnohem vyšší, takže roční průměr dosáhl 49 (Adriaenssens et al., 2013).

Adriaenssens et al., (2013) navazuje na výše citované Stalensovy práce (Staelens et al., 2008b), vyhodnocuje vliv úprav výpočetních postupů a parametrů různých modelů CBM v rámci stovek variant výpočetních postupů, které byly aplikovány na depoziční data naměřená ve Flandrech (Belgie). Studie se zaměřila kromě absolutního vyčíslení depozice (též na úrovni jediného stromu – buku) také na srovnávání listnatých a jehličnatých porostů a na vývoj depozice v čase.

Obr. 5/1:. Dílčí depoziční procesy v porostu (adaptováno dle Talkner et al., 2010).



6. Praktická realizace měření atmosférické depozice metodou CBM

6.1. Návrh organizace měření

Návrh organizace měření závisí především na potřebách, kterými je toto měření motivováno. Typicky se může jednat o:

1. dlouhodobé (standardizované) kvantitativní sledování významného ekologického / environmentálního procesu s potenciálním dopadem na základní potřeby lidské společnosti (voda, biodiverzita, ekosystémy)
2. sledování látkového vstupu do konkrétních přirozeně či arbitrárně definovaných území, obvykle pro potřeby přírodovědeckého výzkumu (např. výpočty látkových bilancí)
3. cílený monitoring důsledků provozu konkrétního zdroje (zdrojů) emisí – dosud málo obvyklé, indikované v případech, kdy se pouhý imisní monitoring jeví nedostatečný

Pro každou z těchto modelových situací jsou na uspořádání měření poněkud odlišné požadavky. V případě ad 1) jde především o vhodnou lokalizaci měřištní plochy (ploch), která by měla být taková, aby umožnila co nejširší prostorovou extrapolaci výsledků prováděných měření. Dalším požadavkem zde je co nejvyšší standardizace receptorového systému, tedy struktury porostu (obvykle lesního), ve kterém je měření prováděno, tak, aby časové změny hodnot reflektovaly především změny (potenciálního) depozičního látkového toku a nikoliv změny charakteru porostu (s výjimkou cyklických sezónních změn). V situaci ad 2) je důležité, aby měřištní plochy dobře reprezentovaly plošně a funkčně významné struktury zkoumaného území (z prostorového i časového hlediska). V situaci ad 3) je naproti tomu důležité, aby měřištní plochy ležely na průsečíku citlivých, potenciálně zranitelných přírodních stanovišť a modelovaných či měřených dlouhodobých a krátkodobých maxim koncentrací sledovaných látek emitovaných daným zdrojem.

Dalším důležitým aspektem je předpokládaná doba měření. Bez zřetele na jeho cíle je s ohledem na klimatickou variabilitu dobré postihnout alespoň několik (minimálně 3) celoročních sezón. U dlouhodobých režimních sledování a projektů dlouhodobého ekologického výzkumu (LTER) pak nebývá doba měření dopředu limitována, záleží spíše na (finanční) podpoře příslušných projektů.

S cíli projektu též úzce souvisí výběr látek, které budou sledovány. To se odráží ve volbě instrumentace, některé látky či skupiny látek vyžadují specifické modifikace zařízení (podrobněji viz kap. 6.2).

Další významnou okolností při koncipování měření jsou fyzicko-geografické podmínky, především nadmořská výška, se kterou souvisí klíčové meteorologické charakteristiky silně ovlivňující depoziční procesy. Jde především o:

- srážkový úhrn a jeho distribuci v čase
- typ srážek (déšť, sníh, horizontální (usazené) srážky)
- teplota, vlhkost

Pro horské oblasti s velkým podílem sněhových srážek, s dlouho přetrvávající sněhovou pokrývkou, nižšími teplotami, vyšší vzdušnou vlhkostí, jsou adekvátní jiné prostředky než pro teplou a suchou nížinu.

Významné jsou rovněž různé praktické okolnosti (fyzická dostupnost ploch, dostupnost / kvalifikace pracovníků pro obsluhu, připojení k elektrické síti i ekonomické možnosti projektu). Náklady se budou vždy odvíjet od počtu ploch a spektra sledovaných látek, frekvence obsluhy zařízení, rozsahu a kvalitě instrumentace plochy.

6.2. Instrumentace terénního měření

Stanovení atmosférické depozice ve smyslu zde popisovaných metodických postupů (CBM) je vždy spojeno s látkovým tokem vody - v kapalném či pevném skupenství. Voda, resp. vodný roztok je zde sledovaným interakčním médiem i v případech, kdy sledovaný látkový tok přímo s tokem vody nesouvisí (suchá depozice plynů a částic apod.). Jednou z významných potřeb je tedy co nejpřesnější podchycení jednotlivých složek toku vody (vodních roztoků). Obecně lze tuto potřebu rozčlenit do několika různých úkolů:

- správné prostorové a časově reprezentativní stanovení srážkového úhrnu
- zachování kvalitativních znaků vzorku (ochrana před kontaminací a jinými změnami složení),
- správná a dostatečně přesná chemická analýza získaných vzorků.

Měření úhrnů (zachycených objemů) srážek a získávání vzorků může být zajištěno společně jedním zařízením konstruovaným s ohledem na výše naznačené požadavky, anebo může být rozděleno mezi dvě různá zařízení, z nichž první slouží pouze k určení úhrnu a druhé k zachycení a uchování vzorku pro následnou analýzu.

Většina používaných konstrukcí vychází ze zařízení původně určených k meteorologickým účelům, kde bylo výlučným cílem zjištění srážkového úhrnu.

Pro sledování specifických látkových toků (voda vs sníh, volná plocha vs podkorunový prostor) jsou zařízení modifikována tak, aby umožňovala současné určení úhrnu i zachycení a uchování vzorku pro chemickou analýzu). Používaná zařízení lze dělit dle různých kritérií:

1. Dle možnosti rozlišení srážkové a mimosrážkové depozice:

a) Trvale otevřená zařízení různého typu pro kapalně i pevně srážky – patří sem klasické srážkoměry s nálevkou, sněhové srážkoměry, korýtkové srážkoměry atd. Záchytný otvor zařízení je neustále otevřený, kromě kapalných i pevných srážek do něj mohou sedimentovat i různé typy částic v mimosrážkovém období, na vnitřních površích mohou být v menším rozsahu intercepčně deponované látky.

b) Zařízení otevřená pouze v průběhu srážek (*wet only collector, pluviocollector*) – jde o zařízení obvykle s kruhovou záchytnou plochou, jehož záchytný otvor je v mimosrážkovém údobí těsně uzavřen a otvírá se pouze na dobu srážek (s jistým časovým přesahem následujícím po srážce). Používají se především pro stanovení látkového toku gravitační srážkovou depozicí na volné ploše. Pro stanovení atmosférické depozice je jejich užití vhodnější než použití trvale otevřených zařízení. Vzhledem k vyšší ceně a provozním nárokům jsou jako přijatelné přiblížení užívána

zařízení trvale otevřená a jimi získané údaje se korigují pomocí vhodných korekčních faktorů vycházejících z empirických srovnání.

2. *Dle skupenství srážek, pro které je zařízení určeno* – zde rozlišujeme:

a) Zařízení určená výlučně pro kapalně srážky (většina zařízení s nepříliš hlubokými nálevkami většinou přímo propojenými se soustředovací nádobou na vzorek, korýtková zařízení, zařízení na stok po kmeni)

b) Zařízení určená pro sníh – v klasickém provedení jde o manuálně obsluhované válcové, trvale otevřené nádoby. Pokročilejší konstrukce jsou vyhřívané a vzorek zde může již průběhu srážky být taven a ukládán v kapalném skupenství. Samostatně bývá vyhříván břit zachytného otvoru, aby se zde nezachytával sníh či nevytvářela námraza a neměnil se tak efektivní průřez zachytného otvoru pro vstup srážky. Specifickou subkategorií jsou lyzimetrické konstrukce, které jímají tavnou vodu uvolňovanou ze sněhové srážky při jejím přirozeném tání v úrovni povrchu půdy. Volně sem náleží i postupy založené na vzorkování sněhu ležícího na různých površích následované laboratorním roztavením vzorku, stanovením vodního ekvivalentu a chemickou analýzou.

c) Kombinovaná zařízení – jsou konstruována ke vzorkování pevných i kapalných srážek, při přechodu k jinému skupenství je však obvykle třeba měnit některé součásti zařízení. Patří sem též totalizátory, do kterých se (v případě meteorologických aplikací) přidávají látky omezující promrzání vzorku a látky omezující odpar.

3. *Dle možné délky expozice* – rozlišujeme zařízení:

a) Zařízení pro krátkodobou expozici v řádu dnů až cca jednoho měsíce

b) Zařízení pro dlouhodobou expozici (totalizátory, které umožňují pokrýt např. celou zimní sezónu). Problémem zde bývá zachování odebraného množství (je nutná ochrana proti odparu) a zachování chemického složení. Řeší se uložením vzorku v chladu, temnu, důsledným oddělením alespoň hrubších pevných kontaminantů od kapalného vzorku, případně přidáním biocidů (ty však často nepříznivě interferují s analytickými postupy).

4. *Dle látek, na které je sledování zaměřeno* – zde můžeme rámcově rozlišit:

a) Zařízení pro sledování makrobiogenních, obvykle anorganických, složek a pomocných charakteristik (vodivost, DOC, slabé kyseliny, Mn, Al) – jde o nejčastěji sledované látky, přítomné obvykle v nezanedbatelných koncentracích. Rizika kontaminace součástmi zařízení, obdobně sorpce na nich, nejsou velká a dají se volbou vhodných materiálů účinně eliminovat. Významné u této skupiny látek mohou být především změny složení většinou zapříčiněné biologickými procesy (nitrifikace). Jejich omezení je možné buď dostatečnou frekvencí odběrů, uložením zachyceného vzorku v temnu a chladu (v podzemí) či konzervací.

b) Zařízení pro sledování anorganických látek přítomných ve stopovém množství – toxické esenciální kovy a polokovy, obecně látky přítomné ve velmi malém množství. Nároky na použité konstrukční materiály, které přicházejí do styku se vzorkem, jsou vyšší, než u skupiny a), je třeba zohlednit konkrétní sledované složky.

c) Zařízení pro sledování rtuti – vlastnosti rtuti vytvářejí specifické požadavky na konstrukci zařízení jak z hlediska použitých materiálů, tak z hlediska omezení difuze rtuťových par do odebraného vzorku z okolního prostředí.

d) Zařízení pro sledování izotopů vodíku, kyslíku a dusíku – u izotopů vodíku a kyslíku je velmi důležité účinně omezit odpar, který může významně narušit izotopové poměry ve vzorku. U všech biogenních izotopů je důležitou biologickou činností v zachyceném vzorku, neboť organismy jednotlivé izotopy přijímají selektivně a tím opět narušují biotopové složení.

e) Zařízení pro sledování volatilních látek a pesticidů – zájmové složky jsou obvykle bezprostředně po zachytu sorbovány na vhodnou matrici, čím je zabráněno jejich ztrátě a změnám.

f) Zařízení pro specifické látky, např. přírodní organické sloučeniny, DNA, rezidua biologického materiálu, mikroplasty.

5. Dle přístupu k vzorkování látkového toku:

a) Zařízení uchovávající celý objem zachyceného vzorku – jde o nejběžnější typ řešení, v některých případech je však z přirozených příčin nutné zachytit a uložit velké objemy vzorků, což může být složité a nepraktické (např. stok po kmeni, korýtkové srážkoměry s větší zachytnou plochou apod.)

b) Zařízení umožňující zachytit pouze definovaný podíl vzorku – jejich využití pro měření depozičních toků není autorům známo; jejich možná aplikace byla ověřena autory tohoto textu (podrobněji viz níže)

c) Zařízení využívající sorbci sledovaných látek na iontoměničích – u této konstrukce se zachytávají pouze sledované látky obsažené ve vzorkovaném roztoku v koloně naplněné iontoměničem, která je součástí zařízení, voda se obvykle vypouští.

6. Dle možnosti registrace intenzity vzorkované srážkové události (události):

a) Zařízení bez registrace

b) Zařízení s registrací (obvykle elektronickou) – jde o doplňkovou informaci, využitelnou při interpretaci depozičních dat (doba od posledního deště, počet a celkové trvání, intenzita srážkových událostí atd.).

7. Dle tvaru a velikosti zachytné plochy:

a) Zařízení s izometrickým obvykle kruhovým či pravoúhelníkovým vstupním otvorem

b) Zařízení korýtková – ve sklonu uložená korýtka s různou délkou jsou užívána pro měření a vzorkování především v podkorunovém prostoru

c) Velkoplošné zachytné systémy (zastřešení části plochy či celého mikropovodí), rastr lamel či koryt odvádějících podstatné procento podkorunové srážky z většího prostoru apod. (jde spíše o nástroje výzkumných projektů)

8. Dle uložení a úrovně ochrany vzorků:

a) Vzorek je uchováván v průhledné či průsvitné nádobě nad zemí, s žádnou či částečnou ochranou proti světlu a tepelnou izolací

b) Vzorek je uchován nad zemí s krytem, omezujícím ohřev a přístup světla k vzorku, konstrukce krytu někdy umožňuje pasivní konvektivní ventilaci

c) Uložení vzorku v zásobní nádobě pod zemí (případně s dodatečnou svrchní tepelnou izolací) – výrazně omezuje maximální i průměrnou teplotu vzorku a vzorek je ve tmě

d) Vzorek je specificky chráněn před odparem (nutnost při izotopových analýzách), či před následnou sorbcí látek z atmosféry (nutné při sledování rtuti)

e) Aktivní chlazení vzorku – vzorek je chlazen elektrickým chladicím systémem, je tak chráněn nejdokonaleji, nevýhodou je komplikovaná konstrukce a obvykle nutnost elektrického připojení.

9. *Dle možnosti rozčlenění vzorku do částí* (v rámci pevně nastaveného časového intervalu či předvolených charakteristik vzorkované srážkové události) – takováto zařízení umožňují odděleně analyzovat jednotlivé srážkové události či jejich části a upřesnit tak popis dílčích depozičních procesů. Používají se spíše v rámci výzkumných projektů.

Typy a významné charakteristiky zařízení pro sledování látkových toků

Pro měření atmosférické depozice metodou CBM jsou potřebné následující skupiny zařízení:

1. zařízení pro měření a vzorkování látkového toku na volné ploše
2. zařízení pro měření a vzorkování látkového toku v podkorunovém prostoru
3. zařízení pro měření stoku po kmeni – v případech, kde je tato složka shledána významnou a je přikročeno k jejímu sledování

Pro sledování látkových toků ad 1) se nejběžněji používají trvale otevřená odběrová zařízení s kruhovou záchytnou plochou, s konstrukční modifikací pro kapalně srážky a sněh, rozmístěné v lesním porostu. Méně časté je použití korýtkových konstrukcí. Měření na volné ploše (ad 2) je nejběžněji zajištěno zařízením shodné konstrukce jako v podkorunovém prostoru – navzdory tomu, že metodicky vhodnější je zde využití *wet only* zařízení. Výsledky z trvale otevřených zařízení jsou před zahrnutím do výpočtů korigovány empiricky zjištěnými koeficienty.

V podkorunovém prostoru se někdy variantně užívají korýtková odběrová zařízení různé délky, v různém prostorovém uspořádání. Motivem k jejich použití je především lepší postižení prostorové variability kvantitativních i kvalitativních vlastností podkorunové srážky. Jejich záchytná plocha při větší délce může snadno převýšit plochu mnoha desítek či stovek bodových zařízení a jejich vliv na podchycení variability je příznivý, avšak nemusí být dostatečný pro podchycení variability látkových toků většího prostorového měřítka, především ve strukturně bohatých porostech.

Při výběru či konstrukci trvale otevřených zařízení pro volnou plochu či podkorunové srážky je třeba posoudit či zohlednit následující aspekty:

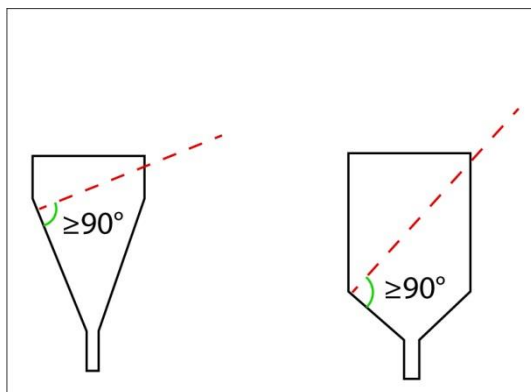
1. Velikost záchytné plochy – nejběžněji jsou užívána zařízení s průměrem záchytné plochy 10 až cca 25 cm, dle doporučení WMO (WMO, 2008 in Clarke et al., 2021) je požadována plocha alespoň 200 cm², za vhodné se pokládá rozmezí 200 – 500 cm², což odpovídá rozpětí průměru 16 – 25,2 cm, avšak v územích silně zatížených větrem může být vhodnější použití většího počtu odběrových zařízení s menší záchytnou plochou, která jsou méně citlivá k aerodynamickým efektům omezujícím vstup srážek (Draaijers et al., 2001). Matematicko fyzikální simulace naznačují, že nejvhodnější velikost záchytné plochy je okolo 200 cm² (Nešpor a Sevruc, 1999 in Ptáček, 2012). V územích s malými srážkovými úhrny, je vhodné naopak použití zařízení s velkým záchytným otvorem. Velikost záchytného otvoru by měla být známa s přesností alespoň $\pm 2\%$ a v průběhu měření občasně ověřována. Pro sníh se obvykle doporučují poněkud větší

plochy záchytných otvorů. To však sebou nese riziko zkreslování úhrnu, zejména ve větrných oblastech.

2. Okraj, hrana vstupního otvoru (*rim*) – okraj vstupního otvoru je obvykle formován do podoby břitu zkoseného směrem k vnějšímu povrchu zařízení pod úhlem 45°, či ostřejším. Kovová zařízení mají v této části obvykle zesilující prstenec, který zesiluje tuhost konstrukce a stabilizuje velikost a tvar vstupního otvoru. Obecně by okraj měl být zhotoven z mechanicky odolného materiálu nepodléhajícího tvarovým a rozměrovým změnám, jeho rostoucí tloušťka však může nepříznivě ovlivnit větrné pole při obtékání srážkoměru a snížit účinnost zachytu srážek (Sevruk et al., 1994, Draaijers, 2001). Pro sněhové srážky by měl být okraj konstruován tak, aby co nejvíce zamezoval usazení sněhu či tvorbě námrazy, které způsobují zmenšení plochy záchytného otvoru. U zařízení užívaných pro atmosférickou depozici se někdy upravuje okraj do tvaru ostrých vertikálních zubů, které slouží před usedáním ptáků a znečišťování trusem. Tento postup se především na větrně exponovaných místech (a obecně volných plochách) jeví jako nepříliš vhodný (má obtížně předvídatelné důsledky pro účinnost zachytu).

3. Tvar vstupní části zařízení (nálevky apod.) – je-li vstup kapalných srážek do zařízení zprostředkován nálevkou, má na vnitřní okraj jejího vstupního otvoru nejprve navazovat válcová, svisle dolů směřující konstrukce a na ní pak s jistým hloubkovým odstupem kónický tvar nálevky, aby se eliminovalo riziko ztrát rozstříkem dopadajících kapek. Toho může být dosaženo buď relativně krátkým vertikálním úsekem, na který naváže nálevka s ostrým úhlem nebo naopak hlubší válcová část může být zakončena plošším tvarem nálevky, viz obr. 6.2/1. Jako vhodnější se jeví ostřejší úhel kónusu, který snižuje riziko ulpívání kapek na povrchu a následnou ztrátu jejich úhrnu odparem.

Obr. 6.2/1: Schéma svislého řezu vstupními nálevkami pro kapalně srážky s „bezpečnou konstrukcí“ vůči ztrátám způsobem rozstříkem



4. Konstrukční materiály – části zařízení přicházející do styku se vzorkem musí být hladké, nesmáčivé a samotný materiál inertní vůči vzorkovanému roztoku, nesmí do vzorku žádné látky vylučovat, ani ty v něm obsažené pohlcovat, v pochybnostech je vhodné tyto vlastnosti ověřit laboratorním pokusem. Pozornost je třeba věnovat různým aditivům (pigmenty, plnidla, separační látky apod.) užívaným k výrobě plastových komponent či vlastní konstrukci odběrových zařízení. Materiály dále musí splňovat podmínku dostatečné odolnosti vůči klimatickým podmínkám obvyklým v přírodě v prostoru expozice (vysoké teploty, mráz, UV záření). Výběr materiálů závisí též na

okruhu sledovaných látek – pro nejběžněji sledované makrobiogenní látky vyhovují konstrukce z běžných polyolefinů – polyetylenu, nízko- či vysokohustotního (ten je vhodnější) polyetylenu a polypropylenu. Polyetylén však vlivem tepla měkne a nabývá na objemu. Jednostranně osluněné konstrukce (zejména tmavé barvy) se mohou výrazně ohýbat, deformovat apod. Z těchto důvodů je většinou vhodnější použití polypropylenu, (či vhodná kombinace obou druhů materiálu) u něhož může být nevýhodou křehnutí za hlubších mrazů, v současných podmínkách v ČR je toto málo významné. Pro většinu potřeb je využitelné i PVC, dále různé varianty ušlechtilých fluorovaných plastů – jejich využití může v důsledku vysoké ceny omezené. Ve většině případů sledování běžných makrobiogenních látek je možné též využití nerezové oceli dobré kvality - případně v kombinaci s vhodnou povrchovou úpravou (s povlakem PTFE či jiného plastu), vhodnost použití kovů v konstrukci závisí na spektru sledovaných látek a jejich bezpečnost z hlediska možné kontaminace je vhodné ověřit laboratorně. Pro sledování stopových těžkých kovů je nutné části odběrových zařízení pravidelně louhovat ve zředěných roztocích minerálních kyselin. Specifické nároky sledování rtuti: součásti by měly být z borosilikátového nebo křemenného skla, případně fluorovaných plastů – PTFE (Skřivan et al., 1995). Skleněné a kovové konstrukce jsou pak vhodnější u látek, kde hrozí sorbce do plastových součástí zařízení.

5. Barva – u nadzemních vnějších částí je vhodná světlá (bílá) barva, která může významně omezit zahřívání zařízení a vzorku slunečními paprsky, to platí zčásti i o interiéru nálevky a nádob na snih. Využit se dají různé druhy průmyslových trubek, někdy vyráběné koextruzí materiálů různé barvy (např. vnější strana bílá, vnitřní černá). U části zařízení, které přicházejí do styku se vzorkem, je třeba dbát na jejich inertnost, pigmenty použité při výrobě plastových komponent mohou být rizikem (viz předchozí bod). Obecně je nejbezpečnější použití přírodní podoby plastu, s tím však souvisí průsvitnost, která může být z jiných důvodů nežádoucí.

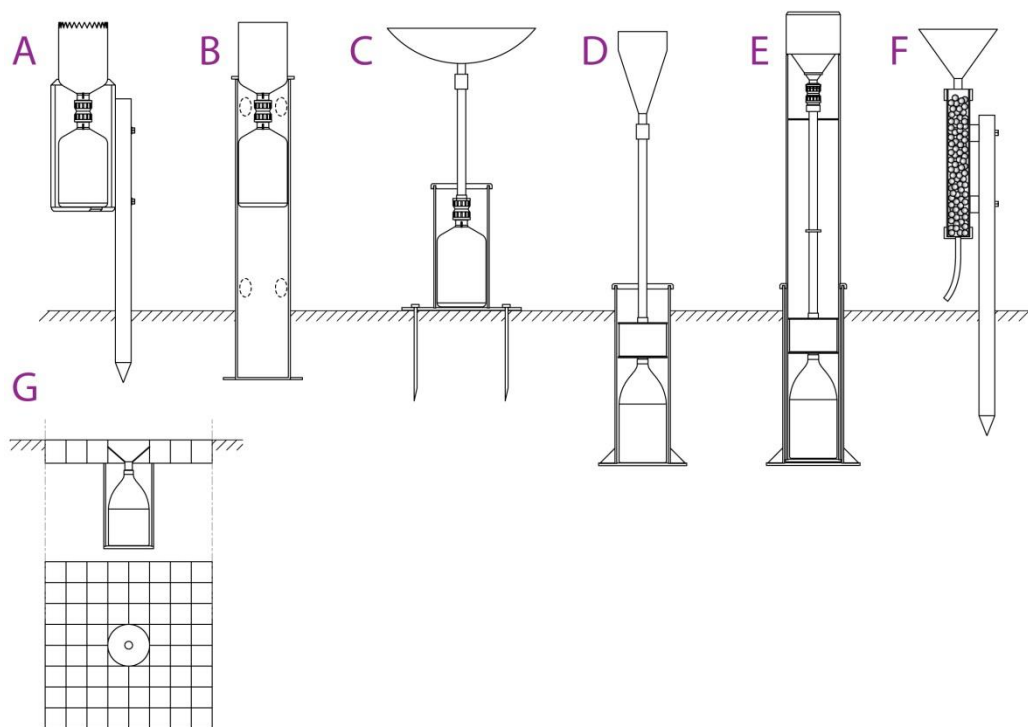
6. Výška záchytného otvoru nad terénem – umístění ve vhodné výšce je prostředkem redukujícím riziko kontaminace materiálem pocházejícím z půdního povrchu. Doporučená výška roviny záchytného otvoru je 1 až 1,5 m nad úrovní terénu, pro podmínky ČR lze obecně doporučit cca 1,3 m, což je výška přijatelná pro lokality s nezanedbatelnou sněhovou pokrývkou, zároveň dobře přístupná obsluze.

7. Filtrace v odběrovém zařízení – je vhodné zařazení součástí pro zabránění vstupu (alespoň) hrubších nečistot různého původu do záchytné nádoby se vzorkem. K tomuto účelu se používají různé síťoviny s velikostí oka 0,1 až 1 mm instalované vhodným způsobem v zužujícím se profilu nálevky či v jejím hrdle. Filtrační prostředky musí být umístěny tak, aby neomezovaly průtok. Konstrukce, které vedou ke koncentraci zachycených nečistot do profilu, kterým protéká zachycená voda a vynucují tak jejich „promývání“ veškerou vstupující vodou, nejsou příliš vhodné. Je možné též použít kaskádu dvou různě hustých sít, případně i s hustotou umožňující zachycení mikroorganismů (Clarke et al., 2021). Jemnější síta a filtry je vhodné při každé obsluze měnit za nová a hrubší síta, v případě opětovného užití důkladně čistit.

8. Ochrana proti kontaminaci ptačím trusem – před dosedáním ptáků na okraj odběrových zařízení by měla být chráněna zařízení pro odběr pod korunami i na volné ploše, přičemž na volné ploše je toto opatření nezbytné. Obvykle se používají mechanické zábrany, buď jde o kruh kopírující určitým odstupem vstupní otvor odběrového zařízení, nebo prstenec jehel s ostrými hroty z tenkého drátu horizontálně směřujících vzhůru zamezující usednutí ptáků (viz obr. b v příloze 9.9). Kontaminaci podkorunové srážky ptáky sedícími na větvích stromů však prakticky nejde zabránit.

9. Celková konstrukce zařízení a způsob uložení vzorku – vstupní část konstrukce u zařízení pro kapalné srážky je obvykle představována nálevkou (viz bod 2). Ta je buď přímo propojena (vhodnou zátkou s přechodovou armaturou apod.) se zásobní nádobou na vzorek (obvykle plastovou lahví), případně je s ní propojena prostřednictvím trubičky a nádoba je pak uložena v nějaké schránce níže nad povrchem půdy, či pod ním (viz schéma na obr. 6.2/2).

Obr. 6.2/2: Různé koncepce odběrových zařízení pro zachyt kapalných srážek – u variant A-C je vzorek s různou úrovní ochrany uložen nad zemí, řešení vstupní nálevky u varianty C a částečně D minimalizuje nepříznivé aerodynamické jevy vyvolané hmotou konstrukce. U varianty D a E je zásobní lahev pro vzorek uložena v podzemní jámce. Varianta G (tzv. jámový srážkoměr) představuje řešení se vstupním otvorem v úrovni terénu a podzemním uložením vzorku. Ve variantě F je zásobní nádoba nahrazena kolonou s náplní iontoměniče a kapalný vzorek se zde vůbec nezachovává. V praxi jsou možné různé kombinace těchto přístupů.



Objem nádob by měl být dimenzován tak, aby zachytil i méně četné srážkové události v dané lokalitě. Pokud jsou části potrubí převádějícího vzorek exponovány dennímu světlu, použije se černý materiál, aby se zabránilo nárůstu řas apod. uvnitř potrubí. Potrubí by mělo být pokud možno svislé bez zatáček, náklonů apod.

Různé typy sledovaných látek mohou klást specifické úpravy konstrukce zařízení, např. pro sledování izotopů vodíku a kyslíku ve vodě je nezbytné spolehlivé zabezpečení proti odparu. To se řeší buď krytím hladiny olejem, či např. plovoucím

materiálem kryjícím hladinu, případně zaústěním vstupu na dno odběrové nádoby a její odvodu pomocí dlouhé kapiláry (vyklučující turbulentní proudění a ztrátu vodních par). U zařízení pro rtuť je při dlouhodobější expozici nutné zamezení další sorpce odebraného vzorku z ovzduší. U většiny biogenních látek, ale zejména u sloučenin dusíku, je nutné omezení biologických procesů, kterého se nejlépe docílí omezením teploty a přístupu světla ke vzorku.

10. Specifické požadavky pro záchyt sněhových srážek – manuál EMEP (EMEP, 2001 in: Clarke et al., 2021) doporučuje použití válcových odběrových nádob s průměrem 20 cm, přičemž jejich hloubka má být alespoň dvojnásobná než jejich průměr, aby se zabránilo vyfoukávání sněhu. Pro území s velkým podílem sněhových srážek a intenzivními sněhovými srážkovými událostmi se doporučují zařízení s větším zachytným otvorem ($\geq 500 \text{ cm}^2$). Takováto zařízení však produkují velké objemy vzorků a výrazně zvyšují nároky na logistiku měření. Určitým zjednodušením může být uzpůsobení zařízení tak, aby zachycený sníh mohl být odebírán a přepravován v plastovém pytli – ten za tím účelem může být zakotven uvnitř konstrukce srážkoměru. Nezbytné je pro takový účel použít dostatečně těsné pytle vyrobené ze silného materiálu (Clarke et al., 2021).

Další možností je použití totalizátorů schopných pokrýt úhrn celé zimní sezóny s následným odebráním vzorku po odtátí v jarním období. Zařízení však musí pro takový účel být spolehlivě zajištěno proti odparu a degradaci zachyceného vzorku a jeho spolehlivost v tomto směru ověřena experimentálně.

Korýtková/žlabová odběrová zařízení

Jde o zařízení užívaná k měření úhrnu a získání vzorku podkorunové srážky. Mají podobu různých širokých (jednotky až desítky cm) a různě dlouhých (1m až desítky m) koryt či žlabů vyspádovaných k jedné straně, kde je jímán zachycený vzorek. Využitím tohoto typu zařízení je možné docílit mnohonásobně větší zachytné plochy než u klasických odběrových zařízení s nálevkou a tím výrazně lépe pokrýt (především maloměřítkovou) variabilitu látkového toku v podkorunovém prostoru. Někteří autoři však upozorňují, že zvýšení reprezentativnosti nemusí být příliš významné v důsledku vysoké prostorové autokorelace a doporučují spíše využití většího počtu rozptýlených kratších korýtek než malého počtu (či jednoho) dlouhých. Jako další riziko jsou zmiňovány chyby v určení látkových toků způsobené velkými intercepčními a evaporačními ztrátami a chyby způsobené rozstříkáním dopadajících kapek, kdy část srážky směřující do zachytného profilu srážkoměru nakonec skončí mimo. Chyby prvního typu lze do značné míry omezit volbou vhodného, hladkého, nesmáčivého materiálu pro konstrukci korýtek a dostatečným sklonem jejich podélné osy. Chyby způsobené rozstříkáním lze omezit volbou vhodného příčného profilu (vhodný poměr mezi hloubkou a šířkou a tvar dna). Tento typ zařízení je použitelný pouze pro kapalnou srážku. Srážku zachycenou korýtkem lze zachycovat a sledovat individuálně – pro samostatná jedná až několik metrů dlouhá korýtká, anebo hromadně – jejich propojením. To je možné provést dvěma odlišnými způsoby: buď se spojí více korýtek za sebou do série a voda postupně přetéká z jednoho do druhého, až nakonec z posledního nejnižší položeného vstupuje do odběrového zařízení; nebo paralelně, kdy jsou jednotlivé (např. 1 až 3 m dlouhé) úseky zaústěny do páteřního potrubí směřujícího k odběrovému zařízení.

Odběrová zařízení otevřená pouze v průběhu srážek (*wet-only*) - pluviokolektory

Jde o elektromechanická zařízení, obvykle s kruhovou záchytnou plochou, u kterých je vstupní otvor v mimosrážkovém období těsně uzavřen a zařízení jsou otevírána na počátku srážkové události, což je iniciováno elektronickým detektorem srážek, po skončení srážky se zařízení opět uzavírá. Dle požadavků Světové meteorologické organizace (WMO, 2004) je pro dosažení přijatelné srovnatelnosti požadovaná chyba menší než +0 až -20% pro srážkový ekvivalent v rozsahu 0,5 – 2,5 mm a +0 až -10% pro ekvivalent > 2,5 mm. Vzhledem k ceně a náročnosti provozu se tato zařízení většinou nahrazují zařízeními trvale otevřenými a získané výsledky se korigují pomocí korekčních faktorů, které však mají spíše regionální platnost.

Zařízení pro stok po kmeni

Kolektory mají podobu záchytných límců, které spirálně nebo kruhově obepínají přízemní část kmene. K jejich konstrukci se užívá buď hadice z vhodného materiálu, podélně rozřízlá, ke kmeni mechanicky připojená s dotěsněním vhodnými těsníci tmely, nebo je límec modelován z polyuretanové pěny aplikované přímo na kmen, případně s využitím různých pracovních oporných konstrukcí a bandáží. Po vytvrzení je povrch dotvarován a upraven opět pomocí vhodných těsnících tmelů (vhodné jsou neutrální silikonové tmely). V případě spirálního tvaru límce se doporučuje větší sklon jeho počátku ($> 25^\circ$), aby se zabránilo zachytu překážek pro tekoucí vodu i jejímu rozstříku (Draaijers et al., 2001 in: Clarke et al., 2021). Příčný profil záchytného límce musí být volen s dostatečnou rezervou pro krátkodobé extrémní průtoky, podobně musí být přiměřeně velkoryse dimenzováno potrubí odvádějící vzorek od zařízení. Požadavky na kvalitu povrchu jsou obdobné jako ostatních zařízení. Povrchy by měly být hladké, málo smáčivé, chemicky inertní (alespoň v rozsahu prováděných stanovení). Získaný vzorek je odváděn do soustředovací nádoby (kanistr, sud apod.) umístěné na povrchu půdy v blízkosti stromů s izolací proti světlu anebo umístěných v podzemí. Velké stromy některých druhů (buk) ve srážkově bohatších oblastech produkují velké množství vody (např. až nižší jednotky tisíc l za 14 dnů). Uchovávání celých zachycených objemů je v takových případech nepraktické. Problém je možné řešit pomocí měřicího a vzorkovacího zařízení, které je schopné změřit množství zachycené vody a v průběhu zachytu odebírat uživatelsky určený podíl (úhrnem vážený), příklad zařízení viz příloha 9.5.

Odběrová zařízení na usazené (horizontální) srážky

Princip zařízení je založen na intercepci kapek na vhodných površích, obvykle plastových vlákních, přes které prochází vzdušina s kapénkami, buď v důsledku přirozeného proudění (pasivní zařízení), nebo je hnaná ventilátorem (aktivní zařízení). Další konstrukční variantou je rotující buben s intercepčními vlákny. Zařízení jsou vhodná především jako nástroj pro získání vzorku. Realistická kvantifikace úhrnu těchto srážek je velmi obtížná. Nově rozvíjené postupy využívají tenzometrického vážení živých stromů, na které je voda deponována (Friesen et al., 2008). Úhrn takto vstupujících srážek netvoří velké procento vstupu vody, ale obsahy látek zde bývají

významně vyšší a poměry odlišné od běžné gravitačně deponované srážky. Podobné je to u různých forem pevných usazených srážek. Zde lze vzorek získat i oddělením z reálných přírodních nosičů (větví stromů apod.) při technickém vyřešení rizika kontaminace biologickým materiálem. V rámci ČR zasluhují tyto procesy pozornost ve vysokých horách.

Prostředky pro omezení vlivu proudění větru na záchyt srážek

Na větrem exponovaných lokalitách může docházet k významnému podhodnocení srážkového úhrnu, což se týká především měření na volných plochách. Zvlášť výrazný je tento problém v případě sněhu. Jde o dlouhodobě známý problém, chybu lze částečně eliminovat použitím ochranných větrných štítů (*wind shield*). Obvykle jde o souvislý či segmentový límec obepínající s jistým odstupem vstupní otvor odběrového zařízení. Jeho části jsou buď pohyblivé, či pevné, různé varianty jeho provedení ukazuje obr. a v příloze 9.9.

6.3. Výběr a popis ploch, prostorová organizace měření

Zásady lokalizace ploch

Při lokalizaci měřištních ploch je třeba zohlednit reprezentativnost širšího území z následujících hledisek:

1. geomorfologie – jde především o nadmořskou výšku, geomorfologické charakteristiky. Všechny tyto charakteristiky se odrážejí v topoklimatu návětrné/závěrné polohy, směřující údolí, inverzní polohy atd. Při lokalizaci může být užitečná předběžná analýza reliéfu ve vztahu k topoklimatu.

2. geologie – složení přítomných hornin a z nich odvozených půd bude ovlivňovat geogenní – minerální složku ve sledovaných látkových tocích. S jejím vlivem je nutné počítat.

3. Land use a krajinný pokryv – tyto charakteristiky mohou výrazně ovlivnit měřené látkové toky koincidující klimatické jevy

4. aktuální zdroje emisí – blízké zdroje mohou velmi podstatným způsobem kvalitativně i kvantitativně modifikovat získaný obraz depoziční situace. Je třeba se zabývat jednak blízkými výraznými zdroji a jejich možný vliv posoudit třeba i pomocí jednoduchých rozptylových studií a dále pak pole imisních koncentrací pocházející z režimních měření v oblasti

5. staré zátěže - v silně zatížených oblastech může docházet k reemisi různých dříve deponovaných kontaminantů, ale i látek uložených na různých skládkách apod.

6. orientační znalost vybraných látkových toků, zejména u zvolených či kandidátních stopovacích látek. Tato informace umožní orientační odhad spolehlivosti výpočtů, které budou v rámci připravovaného měření prováděny

7. dostupnost (prostorová blízkost) využitelných doplňkových měření – jde především o meteorologické ukazatele, případně i měření v povrchových vodách apod. Údaje z meteorologických stanic mohou být prospěšné ke kontrole vlastních dat i jejich interpretaci, především v situaci, kdy získávání těchto dat není součástí projektu měření.

Stanovení velikosti vzorkovací plochy

Velikost vzorkovací plochy souvisí především s cíli prováděného měření a strukturní variabilitou lesního porostu. Pokud je cílem realistické podchycení látkového (depozičního) vstupu do systému, pak musí struktura plochy dostatečně reprezentovat území segmentu, pro jehož reprezentaci (extrapolaci zjištěných hodnot) byla vybrána. V praxi to znamená, že se zde alespoň v minimálním počtu opakování musí vyskytnout všechny strukturně významné komponenty (druhy a velikosti dřevin, případně jejich specifické kombinace či skupiny, porostní mezery apod.). V případě strukturně jednoduchých mladých porostů může stačit i méně než 0,1 ha, v případě komplexněji strukturovaných porostů pak 0,25 ha či více. Potřebnou velikost lze stanovit exaktně dle analýzy heterogenity porostu na větší ploše prostřednictvím analýzy struktury (viz následující kapitola) či orientačních měření vybraných látkových toků. Tvar plochy by měl být spíše izometrický, jednoduše vytýčitelný (čtverec, kruh), u opakujících se drobnozrnných struktur lze s ergonomických důvodů použít hierarchizované intenzity popisu (velké a máločetné objekty se charakterizují podrobněji, celoplošně, ostatní buď méně podrobně anebo jenom na výběrových reprezentativních podplohách). Rozpětí nadmořských výšek u plochy by nemělo být příliš velké, neboť jde o parametr významně modifikující depoziční látkové toky.

Výchozí analýza struktury lesního porostu

Fyzická struktura lesa, vertikální i horizontální, v různých prostorových měřítcích má zásadní význam pro formování depozičního toku, a to především jeho intercepčních složek.

Z temporálního hlediska má pak význam fenofáze – především u opadavých dřevin. Provedení výchozího průzkumu struktury lesa je důležité pro stanovení potřebné velikosti plochy, určení optimálního/minimálního počtu zařízení a počtu potřebných opakování.

Postupy popisu struktury porostu

Následující text je návrhem provedení výchozího šetření, které může být provedeno klasickými prostředky beze zbytku pozemní formou či může různou měrou využít metod dálkového průzkumu s pomocí dronů apod. prostředků, případně prostředků pozemního skenování a fotogrammetrie či jejich kombinace. Návrh postupu je formulován jako příkladný a měl by být modifikován, doplněn, rozšířen apod. dle účelu, ke kterému je měření depozice prováděno.

1. **Poloha stromu** – především vzájemná poloha objektů (živých a mrtvých stromů) má velký význam pro utváření látkových toků porostu. Vzhledem k omezením, vyplývajícím ze zakrytí oblohy více či méně zapojeným lesním porostem, je možnost využití GPS omezená. Pro lokalizaci jednotlivých objektů (především se jedná o živé a mrtvé stojící stromy) lze s výhodou využít rektifikovaná ortofota (podrobněji viz níže) a objekty, které v půdorysných záběrech nejsou viditelné, doplnit v rámci pozemního terénního šetření. Pozemní šetření lze provést různými postupy a v různé úrovni přesnosti. Lze využít především těchto postupů:

- standardní geodetické prostředky (totální stanice), které je však relativně pracné a pro dané účely nadbytečně přesné
- specializovaný systém pro lesnickou praxi Field map – zde je výrazně vyšší produktivita a přesnost k danému účelu dostačující. Horizontální orientace je stanovována buď jako relativní (přesněji) anebo jako absolutní (vůči magnetickému severu)
- mapování do pevného pravidelného čtvercového rastru vytýčeného v terénu – objekty se lokalizují odhadem anebo doměřením od pevných, geodeticky rozmístěných značek
- polární mapování od souboru pravidelně či nepravidelně rozmístěných, geodeticky zaměřených bodů (velikost plochy, kterou lze pokrýt z jednoho bodu, závisí na hustotě porostu a jeho podrostu)

Výše uvedené metody lze různým způsobem kombinovat, je možné/vhodné zohlednit předpokládaný význam jednotlivých objektů nebo sledovaný jev – mohutné stromy jsou lokalizovány (i dokumentovány) přesněji a podrobněji, ostatní pouze zběžně. Arbitrární stanovení rozměrového prahu významnosti není možné, závisí to na relativních poměrech konkrétního porostu a cílech konkrétního projektu měření.

2. **Výška stromu** – je-li popis založen pouze na klasických postupech pozemního šetření, je možné výšku měřit pomocí různě komfortních komerčních pomůcek. Vzhledem k tomu, že není nezbytná vysoká přesnost, je možné měření provést pouze občasné a ve většině případů postupovat odhadem, který je občas korigován měřením. Při použití distantních metod (fotogrammetrie, lidar) lze výšku určit (polo)automaticky.
3. **Aerodynamická drsnost porostu** – je sekundární charakteristika, která se odvozuje od výškové variability horního stromového patra, např. je to vzdálenost mezi nejvyšším a nejnižším decilem výšek
4. **Tloušťka stromu** – konvenčně se měří v tzv. výčetní výšce 130 cm nad terénem, u svažitých ploch je za úroveň terénu pokládán průnik paty kmene a nejvýše položeného bodu terénu. U nakloněných a ohnutých kmenů se tato výška měření v ukloněné ose sledující osu kmene. Vlastní měření se provádí buď pomocí průměrky nebo bodového pásma. Pokud sebraná data nemají sloužit i k dalším účelům, mohou být tloušťky stanoveny pouze přibližně, např. přiřazením k vhodně koncipovaným tloušťkovým třídám zohledňujícím místní porostní poměry.
Z tlouštěk se odvozují klíčové parametry porostu, např. suma plochy výčetních základů – součet ploch průřezů všech přítomných stromů vztažených k jednotce plochy porostu (m^2/ha). Jde o základní dendrometrickou charakteristiku referující o biomase přítomných stromů a též míře vyčerpání potenciální pro její další rozvoj.
5. **Výška olistění živé koruny** – jde o vzdálenost mezi vrcholkem stromu a dolním okrajem té části koruny, kde jsou ještě přítomny (v nezanedbatelné míře) živé listy či jehlice. Využije se obdobných prostředků jako při stanovení výšky stromu, dostatečný je odhad korigovaný občasným měřením. V nižších porostech lze využít měrné latě či výsuvného metru.
6. **Úplnost korunové struktury** – vlivem různých typů disturbančních událostí dochází k postupné či jednorázové ztrátě části korunové hmoty – příčným zlomem, podélným roztržením, vylomením významných větví způsobeným např.

námrazou apod., přičemž ostatní zde uvedené charakteristiky nemusí tento významný parametr poskytnout. Je proto potřebné ho jako semikvantitativní parametr zaznamenat. K danému účelu lze užít odhadu (v řádu desítek %) s rozlišením na:

- a) kmen a větve 1. řádu
- b) větve dvou nejnižších řádů
- c) ostatní

Jde především o to, aby se výskyt významněji poškozených stromů zohlednil při lokalizaci vzorkovacích zařízení či interpretaci výsledků.

7. **Korunová projekce** – korunovou projekci je třeba znát alespoň u stromů úrovnových a nadúrovnových vrstev (sociální postavení 1-3 dle stupnice viz níže). Důležité je postihnout hlavní lomové body průniku koruny, počet potřebných bodů závisí především na velikosti stromu a komplexnosti tvaru průmětu. U menších pravidelných stromů lze vystačit se 4 body, u pravidelných mladých porostů lze jako zjednodušení použít aproximaci na kruh a průmět charakterizovat jedinou hodnotou – poloměrem. Naopak u velkých stromů s významným sociálním postavením je třeba bodů více. U jednoduchých porostů s jednoduchou strukturou korunové vrstvy (zejména jehličnatých) lze s výhodou využít algoritmických postupů zpracování dat DPZ (podrobněji viz níže). Korunové projekce různých velikých stromů se pochopitelně mohou překrývat. Pro měření depozice je potřeba mít co nejpřesněji vymezené korunové mezery – ty se vymapují shodnými prostředky jako projekce korun (obecně jde o doplněk průniku korunových projekcí stromů všech výšek a sociálních tříd na ploše). Z jiných oblastí jsou analogickou metrikou korunový zápoj, tj. součtová pokryvnost vegetačních pater nad úrovní prováděného odběru, „*canopy openness* – otevřenost korun“ jako výstupní parametr 2D analýzy hemisférických fotografií apod.
8. **Hustota olistění** – asimilační aparát a jeho plocha, morfologie, prostorová orientace je charakteristikou významnou pro formování látkových toků intercepční depozice, vhodnou metrikou je LAI (*Leaf Area Index*) vyjadřující poměr celkové plochy jehlic či listů k projekční ploše terénu (půdorysu vzorkovacího zařízení či celé vzorkovací plochy). Pro určení hodnoty lze užít různých prostředků, např. analýzu hemisférických fotografií, či speciální měřicí nástroj LAI meter.
9. **Sociální postavení stromu** – z prostorově strukturního hlediska podává především informaci o relativní (zejména) vertikální pozici daného stromu vůči stromům ostatním. K hodnocení se užívá různých druhů stupnic, pro potřebu této metodiky lze užít např. modifikované Kraftovy stupnice (viz tab. 6.3/1).

Tab. 6.3/1: KRAFTOVA stupnice pro účel hodnocení vertikální pozice daného stromu vůči stromům ostatním.

1	<u>Předrůstavý</u> : má mohutně vyvinutou korunu, zřetelně ční nad hlavní vrstvu úrovnových stromů.
2	<u>Úrovnový</u> : stromy této třídy se plně podílejí na horním korunovém zápoji; jejich koruny jsou pravidelné (symetrické) a dobře vyvinuté.
3	<u>Zčásti úrovnový</u> : stromy této třídy se rovněž podílejí na horním korunovém zápoji, ale v porovnání s hlavními úrovnovými stromy mají už zřetelně méně dobře vyvinutou (zpravidla jednostrannou) korunu.
4	<u>Podúrovnový</u> : stromy této třídy se již nepodílejí na utváření horního korunového zápoje nebo je jejich podíl na tomto zápoji jen malý; vrcholky stromů podúrovnových, ustupujících jsou však stále ještě volné a nejsou zastíněny větví nebo větvemi okolních stromů; vrcholky ustupujících stromů zasahují hlavně do korunového prostoru tvořeného spodními částmi korun úrovnových stromů.
5	<u>Potlačený</u> : vršek potlačených stromů už není v dotyku s korunami hlavní části porostu; vrcholky stromů této třídy jsou zcela zastíněny četnými větvemi sousedních stromů.
X	Vzhledem k nízkému zápoji není relevantní definování sociálního postavení stromu. Dále sem patří solitérní stromy v bezlesí, výstavky apod.

Z hlediska formování látkových toků intercepční depozice jsou významné především 2-3 nejvyšší třídy. Na ty je třeba následně zaměřit pozornost při rozmísťování jednotlivých zařízení, ale i při extrapolaci a interpretaci získaných výsledků.

10. **Vitalita stromu** – jde o charakteristiku významnou pro formování složení látkového toku podkorunové srážky. U méně vitálních a odumírajících jedinců mohou poškozené a dekomponující tkáně vylučovat výrazně vyšší koncentrace biogenních látek, významné to může být zejména při formování chemismu stoku po kmeni. Pro posuzování vitality jsou užívány různé stupnice, u jehličnatých dřevin je kladen důraz na barevné změny, které mají (kromě jiných symptomů) význam pro klasifikaci hlavních příčin poškození, např. žloutnutí starších ročníků jehlic je symptomem dlouhodobé Mg – deficiencie vyvolané chronickou acidifikací především půdního prostředí. Specifické symptomy pak mají i krátkodobé účinky různých škodlivin (ozón, fluor apod.). Symptomatická specifická u listnatých dřevin je obecně poněkud nižší, symptomy někdy interferují se symptomy vyvolanými biotickými či neimisními abiotickými činiteli. V posledních letech k tomu přibývají symptomy klimatické, zejména vliv sucha, někdy rozsáhlejší mrazová poškození předčasně rašících dřevin (dub, buk). S ohledem na potřeby metodiky není, s výjimkou specificky zacílených studií, nezbytné podrobněji rozlišovat genezi symptomů. Obvykle stačí generálně popsat jejich rozsah, např. s využitím stupnice uvedené v tab. 6.3/2.

Tab. 6.3/2: Stupnice pro hodnocení vitality stromu.

1	normální (včetně ev. nadprůměrné)
2	nízká
3	odumírající strom
4	z většiny odumřelý strom
5	mrtvý strom

11. **Habitatové subtypy, strukturní abnormality** – jedná se především o podchycení abnormálního habitu – např. stromy vyrostlé za nadstandardních světelných podmínek mají odlišnou architekturu větvení, jindy jsou příčiny genetické. U jehličnanů (především smrku) jsou velmi rozdílné habitové typy (*brush, comb, plate* (Geburek et al., 2008)), kde architektura větvení může významně ovlivňovat formování podkorunových toků. V případě stoku po kmeni je významný charakter morfologie kůry. I u stromů stejného druhu a rozměrů mohou být někdy významné difference. Dalším významným znakem může být náklon či ohyb stromu, jde o symptom způsobený rozmanitými příčinami, významný je především pro formování stoku po kmeni. Pro prostorovou distribuci podkorunové srážky má význam též úhel nasazení větví (vzhledem k vertikále), významné je to zejména u druhů s výraznou dostředivou koncentrací *throughfall* (buk). Struktura koruny stromů, které se formovaly mimo porostní konkurenci, může být v tomto směru velmi odlišná. Exaktní kvantifikace je ovšem obtížná.
12. **Mrtvé dřevo v koruně, poranění exsudáty** – jde o jevy, které mohou významně ovlivnit chemismus všech forem *throughfall*, ale především stoku po kmeni. Dekomponující tkáň uvolňuje zejména v nich obsažené biogenní prvky, sorbované látky atd. Aktivní výtoky mízy mohou tedy významně ovlivnit chemismus stoku po kmeni. Větší výrony pryskyřice u jehličnanů jsou pak často symptomem rozvoje parazitických hub v kmeni (např. václavka) a jsou významné z hlediska prognózy vitality stromu. Pro klasifikaci těchto specifických symptomů je možné použít vlastní stupnice (konstruované s ohledem na poměry lokalit a cíle prováděného měření).
13. **Epifytické a epixylické organizmy** – na kmeni, větvích různého řádu i asimilačních orgánech mohou být přítomny různě rozvinuté (hloubkově strukturované a vitální) nárůsty epifytických a epixylických organismů, především mechorostů a lišejníků. Ty mohou podstatným způsobem transformovat chemismus všech forem podkorunového toku. Proto je vhodné jejich přítomnost zohlednit, některé druhy jsou navíc dobrými indikátory imisní situace či integrátory (biokolektory) využitelnými pro doplňkový monitoring.

Výše uvedený postup je spíše maximalistický a lze ho s ohledem na možnosti konkrétních projektů zjednodušovat, vždy však s ohledem na možnost co nejpodrobnější kvantitativní interpretace provedených měření.

Dále je třeba mít na paměti, že referenčním receptorovým povrchem je v našem případě les, tedy soubor interferujících a vyvíjejících se živých organismů. Výsledky měření tak reflektují jak vývoj imisních (a interferujících klimatických) podmínek, tak tohoto receptorového systému. Proto je vhodné provádět jak výchozí analýzu (v intencích obdobných výše popsanému), tak její občasnou revizi s krokem např. 5-10 let.

Při interpretaci výsledků měření je pak možné (alespoň částečně) rozhodnout, jaká část změn souvisí se změnami receptorového systému a jaká část se změnami imisní a související lokální klimatickou situací.

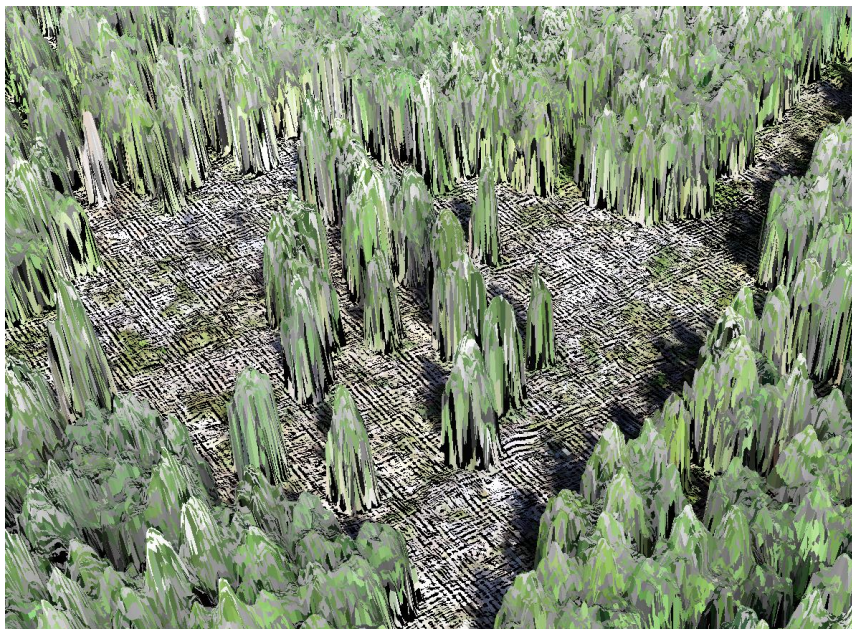
Využití prostředků dálkového průzkumu pro vyhodnocení struktury lesního porostu

Struktura porostu významnou měrou ovlivňuje objemy a látkové toky v podkorunových srážkách. Je proto nezbytné provést dostatečný popis struktury stromového patra. K tomuto účelu lze využít řadu přístupů. Jedním z možností je využití dálkového průzkumu Země (DPZ). Pro detailní analýzu relativně malé oblasti je vhodným řešením využití bezpilotních leteckých prostředků (UAV) v kombinaci s běžnými digitálními kamerami (řadí se mezi pasivní zařízení). Výhodou UAV v porovnání s jinými prostředky (satelitní data, letecké nosiče) je relativně nízká pořizovací cena dat, dostatečné rozlišení pro podrobný popis porostu a vhodné časové rozlišení (lze cíleně nasnímat porost v době olistění, či bez olistění) (Lisein et al., 2013). Pro nasnímání porostu lze využít různých leteckých platforem, avšak jako vhodné UAV nosiče senzorů pro tento účel jeví drony (různé multikoptéry či křídla). Pro území v řádu jednotek až desítek hektarů lze využít multikoptéry, pro větší území v řádu desítek až stovek hektarů je vhodnější křídlový typ UAV. Omezením pro UAV může být nevhodné počasí, kdy může působit obtíže vítr nebo námraza nebo světelné podmínky (např. při jasném počasí dopadající sluneční paprsky generují na snímku stíny, které snižují kvalitu části pixelů) (Klouček et al., 2019).

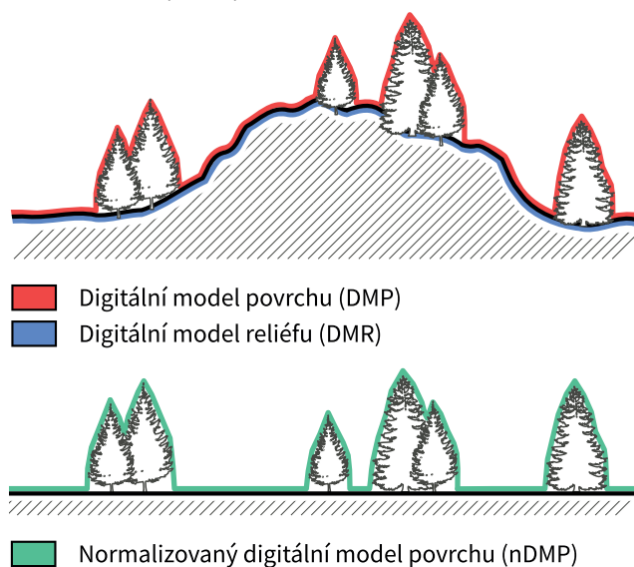
Sběr dat pomocí pasivních senzorů

Po nalétnutí území jsou následně pořízené snímky z digitální kamery fotogrammetricky zpracovány, kdy z dvojrozměrných snímků bude získána trojrozměrná informace o zájmové lokalitě/objektu. Princip metody je založen na hledání identických bodů na základě lokálních extrémů na snímcích s centrální projekcí. Stabilním bodům je následně přiřazena jejich orientace. Identické body se nacházejí na překryvech jednotlivých snímků a tímto způsobem lze jednotlivé snímky propojit. Výsledkem je bodové mračno, ze kterého lze vytvořit trojrozměrnou rekonstrukci lokality/objektu (Klouček et al., 2019). Dalším zpracováním lze získat digitální model povrchu (tj. model reliéfu včetně vegetace a ostatních vrchních ploch na terénu) a ortorektifikovanou mozaiku (v mapovém zobrazení) (postup zpracování je uveden např. v práci Miřijovského, (2013)). Klasifikací digitálního modelu povrchu (DMP) lze získat i digitální model reliéfu (DMR), avšak z pasivních UAV senzorů nelze získat přesnou polohu reliéfu v místech hustého zápoje (kde není terén viditelný). Z tohoto důvodu je nutné využít dat pořízených na aktivních DPZ senzorech (např. za úplaty distribuovaným Digitálním modelem reliéfu 5. generace (DMR 5G) dostupným pro celou ČR. Odečtením DMR od DMP lze získat normalizovaný model povrchu (nDMP), tj. výšky objektů nad terénem (Klouček et al., 2019) , viz obr. 6.3/1 a 6.3/2.

Obr. 6.3/1: Ukázka 3D zobrazení normalizovaného modelu povrchu a ortofoto snímku (zdroj vlastní).



Obr. 6.3/2 Zobrazení digitálního modelu reliéfu a povrchu a normalizovaného digitálního modelu povrchu (Klouček et al., 2019).



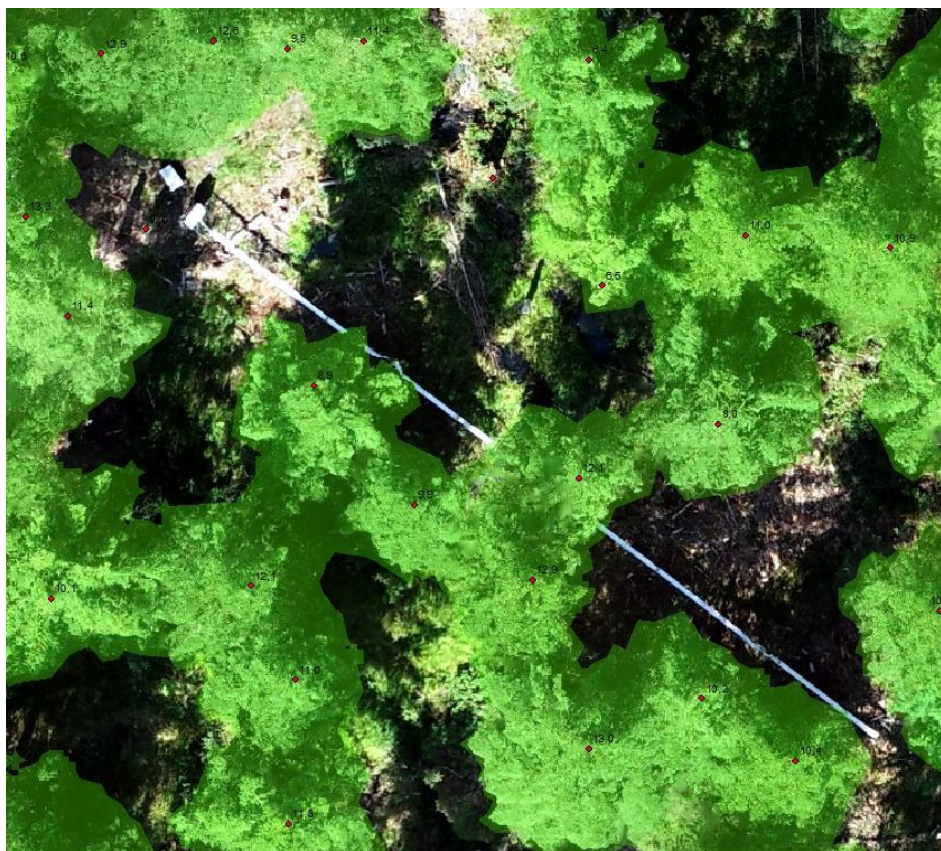
Analýza dat pasivních senzorů

Z takto pořízených dat (nDMP) lze zjistit výšku stromů/porostu či celkový zápoj porostu. Toto zpracování je možné provést v jakémkoli GIS softwaru (např. QGIS, ArcGIS). Zde je ukázka postupu analýzy dat a získání požadovaných výstupů popsána na příkladu s využitím software ArcGIS (konkrétně aplikace ArcMap) a v tomto

programu dostupných nástrojů. Pomocí metody inverzního povodí (Panagiotidis et al., 2017), kdy dojde k převrácení nDMP a pomocí hydrologických nástrojů se hledají nejnížší hodnoty (tedy vrcholy stromů a hranice povodí = hranice korun). Pro tento účel je nutné vynásobit nDMP hodnotou -1. Následně je nutné rastr mírně generalizovat pro eliminaci nalezení falešných vrcholů vlivem malých depresí vzniklých strukturou koruny (FOCAL STATISTICS). Následně se vypočte směr odtoku (FLOW DIRECTION) a následně délka toku (FLOW LENGTH). Pomocí deklasifikace rastru (RECLASSIFY) se předdefinují nejnížší hodnoty (tedy vrcholky stromů) jako 1 a ostatní hodnoty jako NOData. Následně se rastr převede do vektorového formátu (RASTER TO POLYGON + FEATURE TO POINT). Následně se k bodům přiřadí výška z nDMP a získá se informace o poloze a výšce jednotlivých stromů (Panagiotidis et al., 2017).

Pro extrakci korunového zápoje z nDMP je nutné oříznout daný rastr ve výšce nad zařízeními pro eliminaci podrostu, který netvoří zápoj. Následně se opět nDMP generalizuje pro eliminaci nalezení falešných povodí, převrátí se (vynásobení hodnotou -1) a spočítá se směr odtoků (FLOW DIRECTION). Následně se vyliší jednotlivá povodí tvořená projekcí korun (BASIN) a rastr se převede do vektorového formátu (RASTER TO POLYGON) (Panagiotidis et al., 2017). Ukázka výstupu z popsané procedury je zobrazena na obr. 6.3/3.

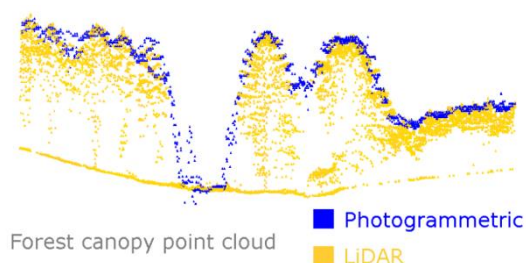
Obr. 6.3/3: Zobrazení automaticky identifikovaných stromů s jejich výškou a korunovou projekcí získaných z analýzy nDMP získaného z dronu s pasivním senzorem (zdroj vlastní).



Sběr dat pomocí aktivních senzorů

Tímto způsobem lze získat základní informace o výškách jednotlivých stromů a celkovém zápoji porostu. Pro detailnější popis např. vertikální hustoty zápoje je možné využít dat z laserového skenování, neboli LiDAR (*Light Detection and Ranging*), které je založeno na principu odrazu jednotlivých paprsků od každé plošky objektu, čímž se získá vzdálenost každé části objektu od senzoru v posloupném pořadí. Např. v lesním porostu tedy dojde k prvnímu odrazu od vrcholu korun, další odrazy jsou od různých mezer v porostu a poslední odraz je pak odraz od samotného zemského povrchu. Výsledkem je tedy opět mračno bodů, kdy každý bod je klasifikován dle místa jeho odrazu (viz obr. 6.3/4).

Obr. 6.3/4: Porovnání dat získaných z pasivních snímačů (fotogrammetrického zpracování) a LiDAR (Lisein et al., 2013).



Analýza dat aktivních senzorů

Z prvních odrazů (tedy odrazů od vrcholů korun stromů) lze vytvořit DMP. Pro tento účel je na příkladu v prostředí ArcMap potřeba nahrát mračno bodů ve formátu LAS (formát určený pro LiDAR data v podobě bodového mračna) pomocí nástroje LAS To Multipoint (pro vytvoření DMP/DMR je nutné z bodového mračna nahrát pouze potřebný odraz) a následně např. pomocí nástroje Topo to Raster vypočítat digitální model povrchu (DMP) či digitální model reliéfu (DMR) dle daného odrazu (první odraz pro DMP vs. poslední odraz=*ground* pro DMR). Zde je DMR, na rozdíl od snímání pomocí pasivních nosičů, přesný. Dané modely lze opět využít pro zjištění výšky stromů/porostu a celkový zápoj (postup viz kapitola: Analýza dat pasivních senzorů). Při porovnání pasivních (fotogrammetrie) a aktivních (LiDAR) snímačů je výstupný zdroj dat podobné kvality (Lisein et al., 2013).

Z LiDAR je však možné navíc vypočítat také index propustnosti laserových paprsků (LPI). Jelikož je LPI založen na propustnosti laserových paprsků přes zápoj porostu, obdobně jako index listové plochy (LAI) na propustnosti solární radiace, lze LiDAR využít pro plošnou modelaci LAI. Jednoduchým způsobem výpočtu LPI je rozdělení prostoru na rastr o určité velikosti pixelu (velikost bude záviset na hustotě LiDAR a s tím spojeným vznikem prázdných pixelů). Pro každý pixel pak bude spočítán počet odrazů od povrchu Země (poslední odraz) a počtu odrazů dopadajících na povrch vegetace (první odraz), polohou spadající do daného pixelu. Rovněž lze použít místo prvního odrazu všechny nadzemní odrazy, avšak tímto postupem není dosaženo odlišného (lepšího) výsledku v porovnání s výpočtem pouze s prvními odrazy a jeho použití všech nadzemních odrazů je tedy nadbytečné (Ma et al., 2017).

LPI pak lze vypočítat dle rovnice:

$$LPI_{ij} = mG_{ij} / (nG_{ij} + mV_{ij}) \quad (6.3/1)$$

,kde mG_{ij} je počet odrazů na jednotku plochy od terénu mV_{ij} počet odrazů na jednotku plochy od vegetace i -tého řádku j -tého sloupce gridu rastru (Sabol et al., 2015).

Korunový zápoj lze z nDMP vypočítat také alternativním způsobem na základě podílu počtu pixelů nDMP vegetace od určité stanovené výšky a celkové vegetace v daném rastrovém gridu. Tato metoda však může vykazovat v porovnání s metodou založenou na podílu prvních a posledních odrazů vyšší hodnoty zápoje a celkově je méně vhodná (Ma et al., 2017).

Způsobů pořízení dat a také možnosti využití dat z LiDAR je velké množství a zmíněné faktory porostu a postupy jejich extrakce jsou spíše příkladem či doporučením pro účely metodiky.

Hemisférické fotografie

Zápoj a některé strukturní charakteristiky porostu lze hodnotit též pomocí pozemních hemisférických fotografií (obr. 6.3/7). Systémy využívající snímky pořízených kamerami s širokoúhlým objektivem typu rybí oko byly původně vyvinuty především pro kvantitativní popis světelných poměrů v úrovni terénu pod korunami dřevinné vegetace. Poskytuje však i strukturní charakteristiky významné pro depoziční procesy, především o korunovém zápoji a jeho horizontální strukturu a kvantitě asimilačního aparátu v podobně indexu pokryvnosti listoví (LAI). (Získané hodnoty tohoto indexu jsou podobné údajům LPI z LiDAR (viz výše), jak uvádějí Sabol et al., (2015)).

Technicky jednodušším řešením je využití sférické kamery RICOH Theta S (obr. 6.3/6), pořizující záběry dvěma protilehlými objektivy, pokrývající záběr v úhlu 360° , která má integrovaný kompas a vodováhu (Honjo et al., 2019). Snímky je však nutné následně po srovnání oříznout na požadovanou velikost, což lze provést pomocí příkazů do programu R, které autoři přikládají ke své studii. V porovnání s konvenčními zařízeními pro snímání hemisférických fotografií (příklad zobrazen na obr. 6.3/5) se jedná o finančně dostupné zařízení a pro dané potřeby by mohlo být dostačující.

Fotografie jsou následně klasifikovány do binárních kategorií vegetace/obloha. Tuto separaci lze provést pomocí různých nástrojů, které využívají buď prahové denzity a nebo chromatických charakteristik obrazu. Zpracování lze provést pomocí SW Gap Light Analyzer, SideLook nebo WinScanopy (Sabol et al., 2015). Výstupem je obvykle soubor charakteristik, které různým způsobem souvisí se světelnými podmínkami v porostu, avšak některé jsou dobře využitelné jako podklad pro umístění vzorkovacích zařízení či následnou interpretaci získaných hodnot. Jedná se především o korunový zápoj (*canopy openness*) a index listové plochy (LAI).

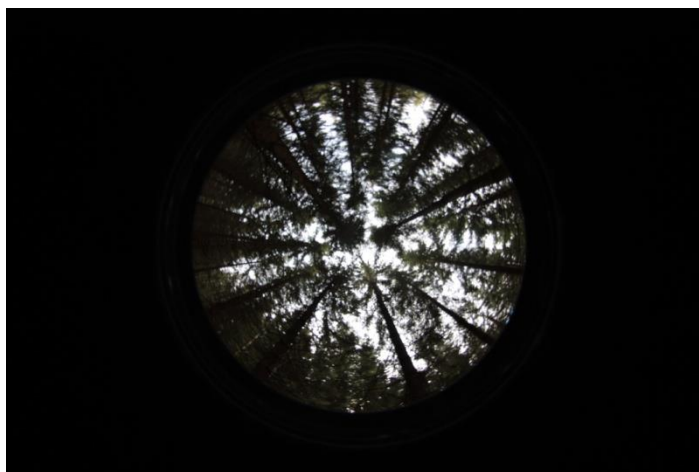
Obr. 6.3/5: Přístroj na pořizování hemisférických fotografií, součástí je stativ, gimbal s možností automatické nivelace, zabudovaný fotoaparát s rybím okem a elektronický kompas. Pořízení snímku se pak provádí vzdáleně pomocí ovládacího zařízení, do kterého se automaticky uloží souřadnice a čas pořízení snímku.



Obr. 6.3/6: Kamera Ricoh Theta S



Obr. 6.3/7: Ukázka pořízené hemisférické fotografie



Stanovení počtu odběrových zařízení a jejich prostorová distribuce

Podkorunové srážky

Při volbě obvykle užívaných bodových zařízení (většinou s kruhovou záchytnou plochou různé velikosti) lze jejich počet stanovit buď výpočtem, pro jehož aplikaci je však nezbytná znalost variability látkových toků na daném místě. V takovém případě je možné použít rovnice (Fenn et al., 2009):

$$n = \frac{t^2 CV^2}{E^2} \quad (6.3/2)$$

,kde n je počet odběrových zařízení potřebných pro určení průměrné podkorunové depozice s požadovanou nejvyšší přípustnou chybou a konfidenční hladinou významnosti; t je hodnota Studentova testu daná příslušnou hladinou významnosti; CV^2 je koeficient variace v procentech; E je přijatelná chyba vyjádřená jako procenta průměru. Jako příklad uvádějí autoři situaci smíšeného lesa v Quebecu, kde vychází potřebný počet kolektorů pro půlroční měřicí období při intervalu spolehlivosti 95% a přijatelné chybě 10% pro SO_4^{2-} 13, NO_3^- 14 a NH_4^+ 25 odběrových zařízení (Houle et al., 1999). Druhým možným postupem je respektování empiricky odvozených hodnot uváděných v různých metodikách (např. Clarke et al., 2021).

Tab. 6.3/3: Minimální počty kolektorů pro sledování *throughfall* v různých strukturních typech lesa podle Clarke et al, (2021).

Typ lesa	Minimální počet kolektorů
Velmi homogenní jednodruhový jehličnatý les (geometricky pravidelně vysázený, bez významnějších korunových mezer)	20
Velmi homogenní jednodruhový listnatý les (geometricky pravidelně vysázený, bez významnějších korunových mezer)	25
Heterogenní jednodruhové (např. nestejnověkové) a smíšené lesy se 2 či více druhy stromů, ať se jedná o jehličnany či listnáče, s malými korunovými mezerami	35-40
Heterogenní jednodruhové (např. nestejnověkové) a smíšené lesy se 2 či více druhy stromů, ať se jedná o jehličnany či listnáče, s velkými korunovými mezerami	> 40

Rozmístění

Pro rozmístění individuálních zařízení lze zvolit různé strategie:

1. Pravidelné rozmístění na malém počtu různoběžných transektů

Transektory bývají organizovány do podoby pravoúhlého kříže s rozestupy jednotlivých zařízení v řádu jednotek metrů, mohou úhlopříčně protínat vzorkovací plochu. Nejde o příliš vhodný model uspořádání. V principu je nadhodnocen vliv středu plochy, kde je větší prostorová hustota kolektorů, naopak s rostoucí vzdáleností od středu prudce klesá naděje na pokrytí potenciálně významných (korunových) struktur. Využití tohoto schématu z uvedených důvodů nedoporučujeme.

2. Pravidelné rozmístění na větším počtu rovnoběžných transektů = pravidelná síť

V tomto schématu jsou zařízení umístěna na vrcholech čtvercové či trojúhelníkové sítě, při dostatečném počtu kolektorů (viz tab. 6.3/3) může toto schéma zajistit rozumné pokrytí většiny korunových struktur významných pro formování depozice (i když ve specifických případech velmi nerovnoměrné distribuce takových struktur nemusí být paušálně vhodné). S určitým rizikem je nutno počítat u pravidelných výsadeb – v těch má původ většina reálných hospodářských porostů, kdy nešťastně zvolený rastr sítě může nevhodně interferovat se sponem výsadby a v důsledku toho některé struktury nadhodnotit a jiné podhodnotit, přičemž pravidelnost horizontální distribuce u porostu nemusí být okem patrná.

3. Náhodné rozmístění v rámci celé plochy

Kolektory jsou rozmísťovány v pozicích náhodně generovaných souřadnic v rámci „povoleného“ prostoru, vymezeného hranicemi plochy. Zejména u menšího počtu kolektorů může tímto způsobem dojít k velmi nerovnoměrnému

pokrytí různých strukturních typů prostoru. Z tohoto důvodu pokládáme postup za omezeně použitelný.

4. Stratifikované náhodné rozmístění v pravidelných geometrických segmentech plochy

Vzorkovací plocha pro daný účel může být beze zbytku rozčleněna do pravoúhelníkových tvarů - čtverců či obdélníků stejné či různé velikosti. V každém takovém segmentu je pak náhodným postupem rozmístěn takový počet kolektorů, který odpovídá podílu plochy segmentu na celkové vzorkovací ploše. Prostorová stratifikace si tak vynutí určitou minimální rovnoměrnost prostorového pokrytí. Při užití tohoto postupu má však zásadní význam volba správné velikosti segmentu. Tu nelze paušálně pro různorodé přírodní situace a experimentální potřeby určit. Jsou zde přirozená omezení - plocha musí být alespoň tak velká, aby na ni připadl jeden kolektor, na druhou stranu může být nejvýše velká jako např. polovina celé vzorkovací plochy (jinak by se segment ztotožnil se vzorkovací plochou a jednalo by se vlastně o postup ad 3). Volba velikosti segmentu musí dále zohlednit velikost strukturního zrna konkrétní plochy. To souvisí s velikostí, distribucí a typem promíšení stromů a strukturou a distribucí korunových mezer, např. u vzorkovací plochy 50x50 m tvořené vzrostlým strukturně komplikovanějším smíšeným lesem může být vhodné rozčlenění do 3x3 čtvercových segmentů s velikostí strany cca 16,7 m, přičemž každý segment by byl osazen 5 či více kolektory.

5. Stratifikované náhodné rozmístění ve vymapovaných strukturních segmentech

Předpokladem pro využití tohoto postupu je dobrá úroveň znalosti/odhadu významu jednotlivých typů struktur. Hlavní podíl na utváření depoziční toků v podkorunovém prostoru budou mít především stromy, které se podílejí na struktuře horního okraje korunové vrstvy, případně dominující předrostlé stromy. Rozdílně se budou projevovat různé druhy. Významné prostorové rozdíly lze očekávat u porostů s komplexní vertikální a horizontální strukturou s účastí většího počtu druhů dřevin. S využitím dendrometrických charakteristik (získaných pozemním či distantním šetřením) lze provést určitou generalizaci - vymezení několika typů struktur s očekávaným různým vlivem na depoziční toky a osazení jednotlivých typů počtem kolektorů odpovídajícím jejich plošnému podílu z území celé vzorkovací plochy. V rámci jednotlivých segmentů se pak přidělený počet kolektorů lokalizuje náhodně. Tento postup může nejpřesněji zohlednit reálnou strukturu plochy, je zde však několik významných omezení:

- pro aplikaci metody je třeba mít k dispozici poměrně přesný dendrometrický podklad

- identifikace jednotlivých typů struktur nemusí být zcela objektivní, ne všechny významné charakteristiky jsou známy či vizuálně patrné

- s vývojem porostu se proporce mohou měnit a reprezentativnost daného rozmístění tak může klesat, resp. musí být (s různými riziky) aktualizováno.

6. Časově proměnné schéma instalace

Jde o postup, kdy se při každém odběru dle stanoveného pravidla mění umístění kolektorů a časem se tak zlepšuje pokrytí různých typů struktur i depozičních toků, kterou jsou s nimi svázané. Hlavním motivem k návrhu a užívání této

metody byla v minulosti identifikovaná potřeba mimořádně vysokého počtu kolektorů pro věrohodné podchycení toku různých chemických látek (vč. vody).

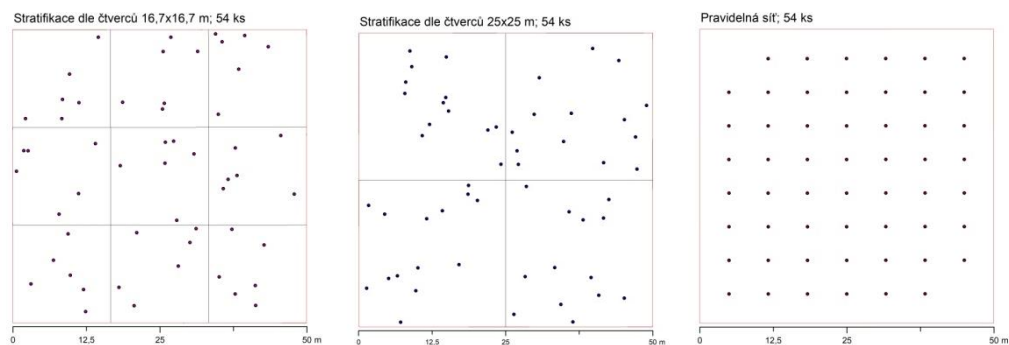
Shrnutí

Jako nejjistější a zároveň relativně jednoduchý se jeví postup ad 4 - stratifikovaná náhodná lokalizace. Postup je nutno vždy volit v kontextu vlastností porostu, cílů měření vč. plánované doby jeho trvání apod. Příklady ilustrující různé strategie rozmístění v reálných lesních porostech ukazuje tab. 6.3/4 a schémata na obr. 6.3/8 a 6.3/9.

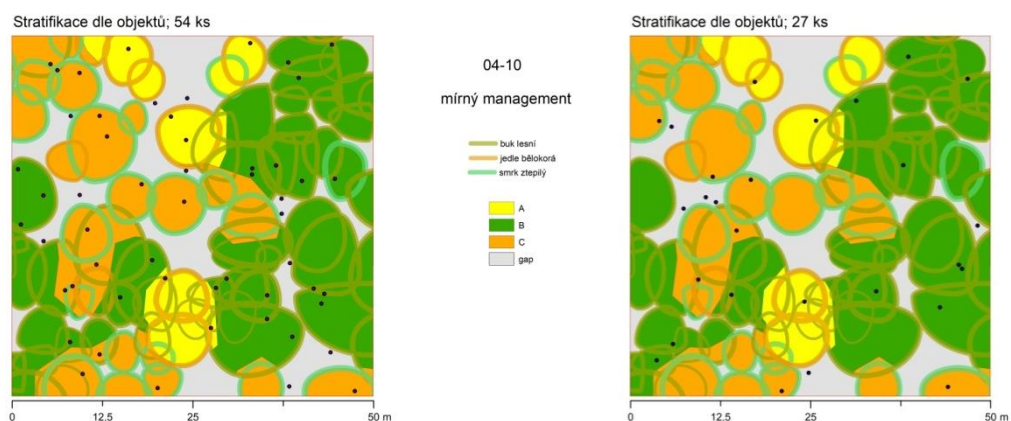
Tab. 6.3/4. Tabulka zobrazující směrodatné odchylky (SD) rozdílů podílu struktury v ploše a podílu zařízení v dané struktuře u tří strukturně odlišných ploch (1_18 bezzásahový strukturně bohatý les, 7 druhů stromů; 1_33 listnatý hospodářský les s podrostem, nadstandardně bohatá struktura, 7 druhů stromů; 4_10 smíšený hospodářský les, jednodušší struktura, 3 druhy stromů). U schémat rozmístění srážkoměrů bylo generováno pět náhodných rozmístění, v tabulce je zobrazeno minimum / maximum. Průměr je aritmetickým průměrem ze zjištěných hodnot SD (kromě varianty pravidelné sítě, kde bylo pouze 1 opakování). Barevná škála odráží maximální hodnoty v příslušné buňce (průměrné hodnoty v posledním sloupci mají vlastní škálu).

Bodů		1_18	1_33	4_10	Průměr
54	Malé čtverce	1,63/3,25	2,18/3,95	3,59/8,45	3,63
54	Velké čtverce	1,75/4,14	2,83/6,24	2,84/7,19	4,11
54	Stratifikace	1,13/2,33	1,15/3,95	1,13/3,91	2,07
54	Síť	2,19	7,36	2,89	4,15
27	Malé čtverce	2,56/6,15	4,10/6,33	3,38/13,59	6,26
27	Velké čtverce	2,88/5,96	4,24/8,90	4,03/10,03	5,61
27	Stratifikace	2,24/3,61	2,88/4,2	2,33/3,26	3,18
27	Síť	1,83	6,53	4,75	4,37

Obr. 6.3/8: Rozmístění 54 ks zařízení na měříštní ploše 50x50 m pomocí stratifikovaného náhodného rozmístění v pravidelných geometrických segmentech plochy (různých velikostí) a pomocí pravidelné sítě.



Obr 6.3/9: Rozmístění 54 a 27 ks zařízení na měříštní ploše 50x50 m pomocí stratifikovaného náhodného rozmístění ve vymapovaných strukturních segmentech. Jako příklad je zobrazena struktura porostu s označením 04 - 10.



Korýtkové kolektory

V případě použití odběrových korýtkových zařízení je k dispozici významně (řádově) vyšší zachytná plocha. Pokrytá variabilita (struktury korunové vrstvy i látkových toků) je však nutně omezená v důsledku prostorové autokorelace. Korýtka většinou nepokrývají tak rozsáhlý prostor a tolik strukturních variant porostu. Tento problém je ale významný především u porostů s komplexní strukturou, i zde se dá částečně eliminovat vhodnou distribucí segmentů/samostatných korýtek a následným scelováním získaného vzorku.

Korýtka mohou mít různou šířku i délku, jejich zachytná plocha však vždy snadno překročí velikost zachytné plochy zařízení (s kruhovou zachytnou plochou), jsou tak vhodným nástrojem pro pokrytí maloměřítkové variability látkových toků *throughfall*. Pro pokrytí velkoměřítkové variability je však potřebný buď jejich velký počet (což je nepraktické) anebo vhodná prostorová organizace jejich rozmístění. Obecné zásady jsou zde stejné jako u bodových kolektorů (viz předchozí text). Navazující měření úhrnu a zachyt vzorků může být navázán buď na každé jednotlivé korýtko anebo mohou být jednotlivé kolektory spojovány do skupin až do úrovně reprezentující celou vzorkovací plochu.

Volná plocha

Na volné ploše jsou užívána výhradně bodová zařízení, a to buď *wet-only* pluviokolektory, nebo trvale otevřená zařízení. V případě trvale otevřených nádob se doporučuje použít 4 zařízení. Opakování jsou žádoucí z hlediska:

- pokrytí prostorové variability srážky,
- k vyloučení či rozředění případné kontaminace,
- získání dostatečného objemu vzorku pro analýzu ve srážkově chudých obdobích.

Umístění

Zařízení by měla být umístěna na volné ploše v podmínkách analogických ploše v porostu (sklon, expozice, nadmořská výška), v co nejmenší vzdálenosti od ní. V komplikovaných situacích je možné zřídit dvě různá měřiště ležící v různých směrech od plochy v porostu.

Zařízení na volné ploše by měla být umístována v dostatečném odstupu od překážek, tak, aby vertikální úhel roviny (přímky) od horního okraje srážkoměru k hornímu okraji překážky byl menší než 30°.

6.4. Obsluha zařízení, terénní měření

Frekvence odběrů

Frekvenci odběrů lze strukturovat několika odlišnými způsoby:

1. Na bázi individuálních srážkových událostí či jejich definovaných skupin
2. V pevné časové struktuře
3. V proměnné časové struktuře reflektující především klimaticky limitovanou stabilitu vzorku
4. V proměnné časové struktuře dle dosažení limitního úhrnu indikované jiným postupem (orientační měření na jiném místě, meteorologická měření apod.)

Nejkratším možným intervalem expozice odběrových zařízení je taková část vzorkované události, která poskytne dostatek vzorku k požadovaným chemickým analýzám (to lze ovlivnit konstrukcí odběrového zařízení). V praxi je nejpodrobnější vzorkování prováděno na bázi jednotlivých událostí (událostí se rozumí období se srážkami oddělené od období následujícího arbitrárně stanovenou časovou mezerou. To se však užívá především v rámci výzkumu specifických depozičních procesů. V praxi depozičních měření jsou nejběžnější pevně stanovené intervaly obsluhy (s případnou modifikací dle klimatických podmínek jednotlivých ročních období). Obvyklá frekvence obsluhy se pohybuje mezi 1 týdnem až 1 měsícem. Frekvence odběrů též souvisí s volbou odběrového zařízení. V případě zařízení s dostatečnou ochranou vzorku (pasivní či aktivní chlazení) mohou být intervaly obsluhy delší. U odběrových zařízení s nedostatečně chráněným vzorkem uloženým nad zemí může dojít vlivem delší expozice ke změnám vzorku i měřeného úhrnu. Další limitující okolností je kapacita vzorkovacích nádob.

Postup odběru

Konkrétní postup záleží na typu instrumentace a povaze srážek. Následující přehled je proto třeba chápat jako obecné doporučení:

1. Prohlídka zařízení a zaprotokolování skutečností potenciálně významných pro měření (např. závady a poškození, viditelná kontaminace apod.)
2. Terénní kalibrace měřicích zařízení (typicky by mohlo jít o ověření správné funkce vah pomocí kalibračního závaží) – fakultativní krok
3. Vlastní odběr – obvykle souběžně probíhá měření (vážení) vzorků z jednotlivých zařízení, v některých případech pak příprava prostorových kompozitních vzorků. Všechny výsledky by měly být bezprostředně zaznamenávány do papírového či bezpečného elektronického protokolu. Paralelně jsou značeny a baleny odebrané vzorky.
4. Čištění a kompletace odběrových zařízení, kontrola zařízení a úplnosti provedeného záznamu a značení vzorků

Kromě kvantitativních a kvalitativních poznatků souvisejících bezprostředně s odběrem, je vhodné zaznamenat i další pomocné informace, např. fenofáze přítomných dřevin (stadia rozvoje listů, kvetení – produkce pylu, barevné změny, opad listů, různé

epizodické jevy, žíry hmyzu, rozsáhlejší disturbanční jevy ve dřevinné vegetaci na ploše apod.).

Podrobnější charakteristice zjištěné kontaminace je vhodné věnovat větší pozornost, do protokolu uvést její kvalitativní i kvantitativní posouzení. Kvalitativní se týká původu kontaminace – ptačí trus, mrtvý hmyz, pyl, semena, listy apod. části rostlin, mrtví obratlovci, minerální či organická půda atd. Kvantitativní poznámka spočívá v orientačním posouzení rozsahu kontaminace přes kusy objektů či jejich objem apod. Součástí metodiky pro obsluhu by mělo být i rozhodovací kritérium, kdy kontaminovaný vzorek nepoužít k přípravě prostorově scelovaného vzorku (a v takovém případě odebrat odděleně a rozhodnutí o jeho dalším osudu odložit na laboratoř).

Značení vzorků, balení a transport vzorků

Způsob značení souvisí s použitými vzorkovnicemi, kdy nejběžněji jsou užívány vzorkovnice z prostého či vysokohustotního polypropylenu, pro specifická stanovení skleněné. Popis může být proveden odolným popisovačem (lihový fix) nebo připravenou samolepkou (která může případně obsahovat časový či QR kód pro návaznou strojovou identifikaci v laboratoři). Kromě kódového značení je vhodné uvést i pomocné časové a prostorové údaje. Jednotlivé vzorkovnice či skupiny s obdobnými typy vzorků je dobré balit do vhodných obalů – PE pytlíků apod., větší skupiny vzorků pak dále přepravovat v boxech zajišťujících dostatečnou ochranu před kontaminací, v létě pak v termoboxech. Při práci s pevnými vzorky se výše naznačená pravidla přiměřeně modifikují.

6.5. Laboratorní zpracování vzorků

Uložení vzorků, tavení pevných vzorků, časově kompozitní vzorky

Kapalné vzorky by měly být ukládány v chladničkách vyhrazených pouze k tomuto účelu. Vzorky se skladují při teplotě cca 4°, v temnu. Doba skladování před analýzou by měla být co nejkratší. Specifickým způsobem konzervace je zmrazení, které je nouzově možné použít, ale jako standardní metoda se nedoporučuje.

V případě pevných vzorků je prvním krokem jejich roztavení. To by se mělo odehrát v čisté bezprašné místnosti bez pohybu osob a další aktivit, které by mohly způsobit kontaminaci. Tavení probíhá při běžné pokojové (laboratorní) teplotě, nádoby se vzorky jsou zakryté. V některých modifikacích měření, kdy jsou z terénu odnášeny celé objemy získaných vzorků, může měření objemu proběhnout až v laboratoři, kde jsou k dispozici přesnější prostředky. Následně mohou být provedena orientační stanovení, ověřující případnou, dle terénního pozorování očekávanou, kontaminaci.

V případech, kdy se v rámci měření počítá s časově kompozitními vzorky, je dalším krokem laboratorního postupu scelení dvou či více po sobě vzorkovaných období (obvykle v proporcích vážených úhrnem srážek).

Dalším krokem může být filtrace vzorků (podrobněji viz níže), navazuje provedení vlastních analytických stanovení. Zbytky vzorků je vhodné archivovat alespoň do prvního přehlednutí získaných dat, aby bylo možné případné nevěrohodné výsledky

ověřit opakovanou analýzou či provést doplňková indikativní stanovení potřebná k vyšetření nějaké problémy.

Filtrace vzorků

Přístup k filtraci pevných částic před analýzou je značně nejednotný. Častá je velmi jemná filtrace, kdy jsou odděleny částice větší než 0,45 µm (např. Devlaeminck et al., 2005; Adriaenssens et al., 2012a; Tan et al., 2018), ale až po změření pH, případně vodivosti a slabých kyselin.

Přístup k filtraci v rámci monitorovací sítě ICP Forests je popsán v metodice Clarke et al., (2021) takto:

Před filtrací vzorku by měl být odebrán samostatný dílčí vzorek pro stanovení pH a vodivosti (jak je uvedeno v ISO 10523 a ISO 7888). To je však možné pouze při dostatečném objemu vzorku pro provedení následných chemických analýz, jelikož odebraný dílčí vzorek by po měření pH neměl být použit k analýze s ohledem na možnou kontaminaci K^+ (proto by měla ve stejném vzorku být rovněž měřena před pH nejdříve vodivost).

Pro zamezení mikrobiálních změn (např. přeměny dusíku) by měl být vzorek následně filtrován přes 0,45 µm membránový nebo injekční filtr pro odstranění pevného materiálu a stabilizaci vzorku. Pro tento účel by se neměl používat filtrační papír, jelikož může docházet ke kontaminaci amoniakem a uhlíkem. Rovněž řada membránových filtrů může uvolňovat uhlík, proto je vhodné filtr před filtrací propláchnout známým objemem čisté vody nebo filtrovaného vzorku (alespoň cca 50 ml).

Po filtraci je možné dílčí vzorky použít na determinaci kovů (např. pomocí metody AAS). Vzorek by měl být okyselen superčistým 65% HNO_3 na $pH < 2$, aby se zabránilo absorpci kationtů kovů na vnitřním povrchu plastových lahví (pokud se používají) a rovněž změnám vlivem mikrobiální činnosti.

Pro některá stanovení jsou zachovávány/odebírány dílčí nefiltrované vzorky, hlavně u látek, jejichž obsah může být ovlivněn organickými částicemi, jako je C, N a P (např. Kopáček et al., 2009, 2011).

Postupy chemických analýz, zajištění a kontrola kvality

Doporučení postupy pro analýzu vzorků vod uvádějí např. Clarke et al., (2021).

Pro zajištění kvality odběru by měly být rozvinuty interní metodiky s jasně danými postupy, pro zamezení kontaminace dat. Rovněž veškeré činnosti od odběru vzorku, po jeho čištění by měly být dobře dokumentovány. Pro zajištění chodu měření jsou vhodné dostatečné zásoby náhradních součástí měřících zařízení, pro možnost rychlé výměny při jejich poškození.

V případě kontroly v laboratoři by měly být sledovány podezřele vysoké/nízké hodnoty, které mohou naznačovat kontaminaci vzorku, a rovněž prováděny srovnání s referenčními vzorky.

Podrobné metody pro zajištění kvality a kontroly dat jsou popsány v příručce programu ICP Forests, části XVI Quality Assurance and Control in Laboratories (Fürst et al., 2020).

6.6. Prostředky kontroly správnosti stanovení látkových toků a chemických analýz

Pro ověření kvality a konzistence depozičních dat je navrženo několik kontrolních postupů (Fürst et al., 2020; Mosello et al., 2005) (viz níže). Dále byly navrženy statistické procedury, které využívají vztah mezi ekvivalentním součtem iontů (kationtů, aniontů) a vodivosti. Tyto procedury jsou založeny na relativní podobnosti poměru mezi určitými ionty v depozičních vzorcích, díky jejich společnému původu (např. Na^+ a Cl^- z mořské mlhy, SO_4^{2-} a NO_3^- ze spalovacích procesů a Ca^{2+} a alkalita z půdního prachu). Pro možnost aplikace těchto metod pro odhalení odlehklých hodnot v datasetu je však nejdříve potřeba poměrně velký soubor dat pro stejný typ srážek a nejsou v této metodice podrobněji rozepsány. Podrobnější náhled do těchto procedur poskytuje práce (Fürst et al., 2020).

Test pomocí iontové bilance

Iontová bilance - bez DOC

Iontová bilance je založena na porovnání koncentrace aniontů a koncentrace kationtů (ΣCat vs ΣAn), kde:

$$\Sigma\text{Cat} = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + [\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+] \quad (6.6/1)$$

$$\Sigma\text{An} = [\text{HCO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{Org}^-] \quad (6.6/2)$$

, příspěvek fluoridu k iontové rovnováze je obvykle zanedbatelný.

Samotná kontrola iontové bilance je založena na testu neutrality vzorků vody, kdy celkový počet záporných a kladných nábojů se musí rovnat. Konstanty pro převod jednotek do $\mu\text{eq l}^{-1}$ jsou v tab. 6.6/2. Procentuální rozdíl (PD) ΣCat a ΣAn lze vypočítat dle vzorce:

$$\text{PD} = 100 * (\Sigma\text{Cat} - \Sigma\text{An}) / (0,5 * (\Sigma\text{Cat} + \Sigma\text{An})) \quad (6.6/3)$$

Hranice přípustných chyb se liší dle celkové koncentrace iontů a typu roztoku. Limity přijaté v programech ICP Forest/EU Forest Focus jsou uvedeny v Tab. 6.6./1.

Tab. 6.6/1: Mezní hodnoty přijatelnosti výsledků validace dat založené na iontové bilanci a vodivosti.

Vodivost (25°C)	A	B
<10 $\mu\text{S cm}^{-1}$	$\pm 20 \%$	$\pm 30 \%$
<20 $\mu\text{S cm}^{-1}$	$\pm 20 \%$	$\pm 20 \%$
<20 $\mu\text{S cm}^{-1}$	$\pm 10 \%$	$\pm 10 \%$

A – procentuální rozdíl kationtů a aniontů dle vzorce 6.6/3

B – procentuální rozdíl mezi naměřenou a vypočítanou vodivostí – vzorec 6.6/10

Je nutné vzít rovněž v úvahu vysokou koncentraci organické hmoty ve vzorku, pokud je přítomna. Bikarbonát se vypočítává z celkové alkality (Granova alkalita) ve vztahu k pH za předpokladu, že celková alkalita je určena pouze anorganickými druhy uhlíku, protony a hydroxidy:

$$TAlk = -[H^+] + [OH^-] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (6.6/4)$$

Tato definice není zcela správná v případě vysokých koncentrací organického uhlíku ($DOC > 5 \text{ mg C l}^{-1}$) a v přítomnosti kovů (Al, Fe, Mn atd.). Toto může přispět k alkalitě nebo k přítomnosti kationtů, kdy např. organická hmota v depozičním vzorku působí jako organický aniont, což vede k vyšší koncentraci kationtů než je koncentrace (anorganických) aniontů.

Iontová bilance - včetně DOC

Jak bylo naznačeno v předchozí kapitole, v případě měření srážek v podkorunovém prostoru (*throughfall* a *stemflow*) může být využití iontové bilance problémové s ohledem na přítomnost dalších organických látek (rozpuštěný organický uhlík). Přítomnost organických kyselin ve vzorku může být navíc závislá na typu porostu, kdy v listnatých porostech mohou být hodnoty vyšší než v jehličnatých porostech (Mosello et al., 2008). Iontový bilanční test však lze užít také pro hodnocení iontového příspěvku DOC (všechny roztoky by měly být před analýzou filtrovány pomocí $0.45 \text{ } \mu\text{m}$ membránového filtru).

Pro zjištění míry odchylky způsobené DOC lze užít regresních koeficientů (sklonu a interceptu) vypočítaných v rámci datasetu z podobného typu porostu, dle vzorce:

$$\Sigma \text{ Cat} - \Sigma \text{ An} = \delta_1 \text{ DOC} + \delta_0 \quad (6.6/5)$$

,kde jsou sumy iontů a δ_0 v jednotkách $\mu\text{eq l}^{-1}$, DOC v mg C^{-1} a δ_1 v $\mu\text{eq (mg C)}^{-1}$.
V dalším kroku se následně stanoví nábojový příspěvek DOC:

$$[\text{Org}^-] = \beta_1 * \text{DOC} + \beta_0 \quad (6.6/6)$$

, kde $[\text{Org}^-]$ ($\mu\text{eq l}^{-1}$) je iontový příspěvek DOC. Hodnota procentuálního rozdílu (PD) se následně vypočte opět pomocí sumy aniontů ($\Sigma \text{ An}$) zahrnující nábojový příspěvek DOC $[\text{Org}^-]$ a hodnotí se pomocí mezních hodnot přijatelnosti výsledků validace uvedených v tab. 6.6/1. V případě vysokých odchylek lze užít regresních koeficientů ke korekci poměru $\Sigma \text{ Cat}$ a $\Sigma \text{ An}$. Podrobnosti postupu na konkrétním příkladu je uvedena v práci (Mosello et al., 2008).

Iontová bilance - včetně DOC a kovů

Iontová bilance je komplikovanější v případě přítomnosti různých kovů - jejich druhů, oxidačního stavu a komplexů kovů a DOC v roztoku. Výpočet bikarbonátu z alkality, jak je uvedeno výše, proto není zcela správný. Výpočet formálního náboje na mg organického uhlíku z rozdílu sumy kationtů a sumy aniontů musí vzít v úvahu kovy, jejich druhy a jejich komplexy s DOC:

$$\Sigma \text{ Cat} + \Sigma \text{ Met (všechny anorg. druhy)} + \Sigma \text{ Met (z DOC komplexů)} = \Sigma \text{ An} + \Sigma \text{ Org}^- \quad (6.6/7)$$

(z DOC komplexů)

,kde:

$$\Sigma \text{ Met} = \text{Al}^{3+} + \text{Al}(\text{OH})^{2+} + \text{Al}(\text{OH})_2^+ + \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}(\text{OH})^+ \\ \text{(a ostatní anorg. druhy)}, \\ \Sigma \text{ Met (z DOC komplexů)} = \text{Al-DOC} + \text{Fe-DOC} + \text{Mn-DOC}, \\ \Sigma \text{ Org}^- \text{ (z DOC komplexů)} = \text{DOC-Fe} + \text{DOC-Al} + \text{DOC-Mn}.$$

Ve vzorcích se však běžně měří pouze celkové koncentrace kovů a DOC. Proto výpočet formálního náboje na mg organického uhlíku pomocí následujícího vzorce nadhodnocuje formální náboj DOC, pokud je použit nejvyšší možný náboj kovu (Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+}) a neexistuje korekce bikarbonátu:

$$\Sigma \text{ cat} + \Sigma \text{ met}_{\text{total}} - \Sigma \text{ an} = \delta_1 \text{ DOC total} \quad (6.6/8)$$

Test pomocí porovnání změřené a vypočtené vodivosti

Vodivost je mírou schopnosti vodného roztoku přenášet elektrický proud. Tato vlastnost je závislá na druhu, koncentraci jednotlivých iontů a teplotě, při které je měřena. Schopnost konkrétního druhu iontů je vyjádřena tzv. specifickou molární/ekvivalentovou vodivostí (λ_i : $\text{S cm}^2 \text{ equivalent}^{-1}$), což je tabelarizovaná hodnota (příklady viz tab. 6.6/2) platná pro ideální podmínky nekonečného zředění (kterému však hodnocené roztoky přiměřenou měrou vyhovují).

Validace dat pomocí vodivosti je založena na porovnání naměřené vodivosti (CM) a vypočtené vodivosti (CE) z jednotlivých iontových koncentrací (C_i), vynásobených příslušnou ekvivalentní vodivostí (λ_i).

$$\text{CE} = \Sigma \lambda_i C_i \quad (6.6/9)$$

$i = \text{H}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{HCO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-$
 λ_i = ekvivalentní vodivost při nekonečném zředění iontu i (tab. 6.6/2). Jelikož jsou koncentrace vyjádřeny v $\mu\text{eq l}^{-1}$, λ_i je v jednotkách $\text{kS cm}^2 \text{ eq}^{-1}$, aby byla získána vodivost v $\mu\text{S cm}^{-1}$.

Tab. 6.6/2 Vztah koncentrace a vodivosti vybraných iontů ve zředěných roztocích podle Mosello et al., (2005).

	jednotka	faktor převodu na $\mu\text{eq l}^{-1}$	ekvivalentová vodivost při 25°C $\text{kS cm}^2\text{eq}^{-1}$
pH		$10^{(6-\text{pH})}$	0.3500
NH_4^+	mg N l^{-1}	71.39	0.0735
Ca^{2+}	mg l^{-1}	49.9	0.0595
Mg^{2+}	mg l^{-1}	82.24	0.0531
Na^+	mg l^{-1}	43.48	0.0501
K^+	mg l^{-1}	258.28	0.0735
Alkalita	meq l^{-1}	1000	0.0445
SO_4^{2-}	mg S l^{-1}	62.37	0.0800
NO_3^-	mg N l^{-1}	71.39	0.0714
Cl^-	mg l^{-1}	28.2	0.0764

Ionty užívané při výpočtu vodivosti jsou stejné jako ty použité ve výpočtech iontové bilance. Hodnoty λ_i jednotlivých iontů při teplotě 20 až 25 °C jsou v tab. 6.6/2 výše.

Procentuální rozdíl (CD) mezi naměřenou a vypočtenou vodivostí je dán poměrem:

$$\text{CD} = 100 \times (\text{CE} - \text{CM}) / \text{CM} \quad (6.6/10)$$

,kde CE je vypočtená vodivost a CM naměřená vodivost.

V případě vzorků s nízkou iontovou silou (pod $100 \mu\text{eq l}^{-1}$) může být procentuální rozdíl mezi naměřenou a vypočtenou vodivostí menší než 2 % (Miles and Yost, 1982). Pro iontovou sílu vyšší než $100 \mu\text{eq l}^{-1}$ (přibližně při vodivosti vyšší než $100 \mu\text{S cm}^{-1}$) je nezbytné použít aktivitu namísto koncentrace. Pro tento účel lze nejdříve vypočítat iontovou sílu (I_s , meq l^{-1}) z jednotlivých iontových koncentrací:

$$I_s = 0.5 \sum c_i z_i^2 / w_i \quad (6.6/11)$$

kde:

c_i = koncentrace i -tého iontu v mg l^{-1} ,

z_i = absolutní hodnota náboje i -tého iontu,

w_i = molekulová hmotnost i -tého iontu v gramech

Pro iontovou sílu vyšší než 100 a menší než $500 \mu\text{eq l}^{-1}$ může být použita Daviesova korekce aktivity každého iontu (A.P.H.A et al., 1999):

$$y = 10^{-0.5 \left(\frac{\sqrt{I_s}}{1 + \sqrt{I_s}} - 0.3 I_s \right)} \quad (6.6/12)$$

Korigovaná vodivost je následně vypočtena dle vzorce:

$$\text{CE}_{\text{corr}} = y^2 \quad \text{CE} = y^2 \sum \lambda_i c_i \quad (6.6/13)$$

Vynesení naměřené a vypočtené vodivosti do grafu je pak užitečným nástrojem pro rychlé vyhledání chyb v datech, které se vyznačují odchylkou od linearit vztahu.

Kontrola poměru s využitím poměru Na^+/Cl^-

Tento poměr by se měl pohybovat v závislosti na zdroji těchto iontů mezi hodnotami 0.5-1.5. Jejich popisné vlastnosti jsou však rozhodně nižší než u testů založených na vodivosti a iontové bilanci (Mosello et al., 2008, 2005). Zejména při nízkých koncentracích některého z iontů, především ve vnitrozemských územích je využitelnost metody spíše omezená.

Kontrola dle bilance forem N

V tomto testu se ověřuje, zda součet amoniaku, dusitanů a dusičnanů je nižší než celková koncentrace dusíku. V případě velmi nízkých hodnot jednotlivých sloučenin však být zjištěny mírně záporné hodnoty dané přesností stanovení.

Kontrola dle koncentrace P

V případě znečištění vzorku trusem ptáků může dojít ke změně chemického složení vzorku, kdy dojde k ovlivnění koncentrací PO_4^{3-} , K^+ , NH_4^+ a H^+ . Koncentrace fosfátů nad 0.25 mg l^{-1} byla navržena jako prahová hodnota pro detekci kontaminace vzorku ptačím trusem (Erisman et al., 2003). Vysoká koncentrace fosforu může být dána také nízkými srážkami, výskytem prachu nebo uvolňováním pylu. V případě ptačího trusu mohou být ovlivněny rovněž koncentrace K, amoniaku, celkového N, pH nebo alkalita.

Kontrola s využitím látkových poměrů charakteristických pro různé substráty

Některé potenciální kontaminanty mají charakteristickou skladbu (poměr jednotlivých složek), tak lze potvrdit, že jde spíše o kontaminaci, než chybu analýzy a zároveň lze odhadnout typ kontaminace. Např. při vstupu TF do vzorku čisté srážky bývá nejvýrazněji zvýšena koncentrace draslíku, většinou manganu a hořčíku. Změny ve složení při kontaminaci ptačím trusem jsou popsány v předchozím bodě. Podobně lze usuzovat na přítomnost dekomponované biomasy, minerální prach, atd.

Kontrola dle prostorových analogií a vztahu k imisím

V případech, kdy měření depozice probíhá paralelně na nepříliš vzdálených plochách, je vhodné kontrolu provádět pomocí zjištěných koncentrací či látkových toků, nebo porovnáním s průběhem imisní situace, pokud jsou v přiměřené blízkosti lokality data dostupná.

6.7. Zdroje chyb a možnosti jejich eliminace

Zdroje chyb určení srážkového úhrnu

(Zpracováno s využitím práce Ptáčka, (2012))

Níže popsané chyby se týkají jak zařízení pro měření a vzorkování srážek na volné ploše, tak do určité míry i zařízení určených pro podkorunovou srážku.

1. **Chyba způsobená deformací větrného pole tělem srážkoměru** (odběrového zařízení) – srážkoměr představuje specifickou překážku, která způsobuje zahuštění proudnic vzduchu, tím zvýšení rychlosti proudění nad srážkoměrem a v důsledku toho strhávání vzorkovaných částic (kapek, sněhových vloček) mimo záchytný otvor, případně i jejich odsávání ze svrchní části jeho interiéru. Chyba je významná zejména pro malé a lehké částice (především sníh) a za větru. Za nepříznivé kombinace podmínek může být chyba měření úhrnu i vyšší než 50 %. Chybu lze částečně eliminovat konstrukcí srážkoměru (minimalizace hmoty nálevky) či instalací různých mechanických ochranných doplňků (větrný štít), které část nepříznivě působící energie větru absorbují, resp. transformují. Chybu do značné míry eliminuje instalace srážkoměru se záchytným otvorem v úrovni terénu. Tento koncept je však omezeně použitelný na sněhové srážky a nepříliš praktický je i pro srážky kapalné z důvodu značného rizika kontaminace (v případě, že zachycený vzorek má být využit k chemické analýze). Obdobná chyba může být generována nevhodnou konstrukcí okraje (břítu či límce) lemujícího vstupní otvor srážkoměru. Jeho větší hmota (tloušťka) může nezanedbatelným způsobem omezit zachycovaný úhrn.

2. **Chyba způsobená převíváním padlého sněhu** – chyba spočívá v tom, že do srážkoměru vstupuje sníh deponovaný na povrchy v okolí (vegetace, ale třeba i součásti zařízení – ochranný větrný štít). Riziko a velikost této chyby a její riziko je silně ovlivněno podmínkami instalace i konstrukcí srážkoměru. Významný může být tento jev především v horách. Omezit ho lze především vhodnou konstrukcí zařízení a umístěním zařízení (vč. výšky instalace).

3. **Chyba způsobená odparem z povrchu vnitřních částí srážkoměru** – její velikost závisí především na velikosti vnitřních smáčených povrchů srážkoměru, jejich smáčivosti a tím množství vody, které může na smáčených površích ulpět, frekvenci srážkových událostí, podmínkách pro výpar (vysoká teplota, nízká relativní vlhkost vzduchu, proudění). Takto způsobená chyba se může pohybovat v řádu jednotek procent úhrnu. Chybu lze podstatně redukovat vhodnou konstrukcí záchytných prvků srážkoměru (nálevka), použitím nesmáčivých materiálů, bílou barvou omezující zahřívání slunečními paprsky. Při návrhu a testování zařízení je vhodné retenci vody na funkčních površích kvantifikovat (např. vážením součástí v omočeném stavu).

Tato chyba může být dosti významná u korýtkových srážkoměrů užívaných v podkorunovém prostoru, kde jsou exponovány velké plochy, většinou s relativně malým sklonem. Zde je možné chybu eliminovat zvýšením podélného sklonu korýtek.

Problémem zde může být též omezení odtoku zachycené srážky v důsledku akumulací opadu ve dně korýtku. To lze z většiny eliminovat dostatečně častou údržbou či konstrukcí srážkoměru (hrubá filtrace vstupující vody).

4. **Chyba způsobená odparem vody ze soustředovacích nádob** – velikost ztráty záleží na konstrukci srážkoměru a meteorologických podmínkách pro výpar (obdobně jako u chyby předchozí). Při nadzemním uložení vzorkovací nádoby dochází k jejímu

prohřívání a významnému odparu. V případě kapalných srážek lze tuto chybu omezit především podzemním uložením vzorkovací nádoby nebo méně účinně jejím stíněním vhodně provedenou konstrukcí srážkoměru (a světlou barvou krytu), dále vhodným uspořádáním vstupu vzorku (trubička je zavedena ke dnu vzorkovací nádoby) a vhodným řešením odvodu vzduchu.

5. **Chyba způsobená rozstříkáním na hraně zachytného otvoru a nálevce srážkoměru** – dopadající kapky se energií dopadu tříští na menší části, část jich může dopadnout mimo srážkoměr či může být odváta mimo větrem. Chybu lze minimalizovat vhodnou konstrukcí zachytného otvoru a nálevky srážkoměru.

6. **Chyba způsobená usazováním sněhu či námrazy na ústí zachytného otvoru srážkoměru** – v důsledku těchto jevů se může podstatně změnit geometrie zachytného otvoru a omezit vstup srážek. Chybu lze minimalizovat častou (mechanickou) údržbou či vyhříváním okraje zachytného otvoru srážkoměru (což lze ovšem provádět pouze v elektrifikovaném místě). Nepříznivě mohou působit mechanické ochrany proti ptákům či součásti ochranných větrných štítů.

7. **Chyba spojená s procesem měření množství zachycené srážky** - u manuálně obsluhovaných zařízení je objem zachycené srážky obvykle měřen pomocí odměrného válce, případně je vzorek vážen. Oba postupy mají z principu limitovanou přesnost a mohou být zdrojem chyb (systematických i nesystematických). U měření pomocí odměrných válců je často problémem chybný odečet v důsledku chybného určení menisku hladiny, případně se užívá válců nepřesných s příliš velkým průměrem apod. Pro eliminaci chyby je vhodné kontrolní nezávislé ověření, podobně je významné úplné vylévání všech soustředěvacích a odměrných nádob apod. Vážení se jeví jako vhodnější a přesnější postup (mj. odpadá čištění odměrných nádob), přesnost vážení zde lze ověřit pomocí závaží a rizika chyb eliminovat pomocí občasných kalibračních vážení, které se protokoluje společně se záznamy o obsluze zařízení.

8. **Chyby automatických zařízení** – specifické mechanické a elektronické součásti těchto zařízení mohou generovat různorodé chyby. U člunkových zařízení může dojít k podhodnocení úhrnu při rostoucí rychlosti překlápění, dále důsledkem nedostatečného vyprazdňování člunku v důsledku povrchových sil. U váhových srážkoměrů může být u některých typů konstrukce zatěžována sněhem. Výrobci zařízení se většinu chyb snaží eliminovat konstrukcí či následnými korekcemi získaných dat. Chyby u těchto typů zařízení mohou být velmi rozmanité a jejich povaha úzce souvisí s konstrukcí.

9. **Chyby způsobené nevhodným umístěním srážkoměru** – srážkoměr na volné ploše by měl být umístěn v dostatečném odstupu od překážek tak, aby vertikální úhel roviny (přímky) od horního okraje srážkoměru k hornímu okraji překážky byl menší než 30° (což je v zalesněných územích často obtížně splnitelné). V blízkosti srážkoměru by neměla být vysoká bylinná vegetace apod. Místo instalace by mělo být dostatečně reprezentativní pro plochu, na níž budou výsledky extrapolovány. V horských terénech je třeba mít na paměti vliv reliéfu na zachycený úhrn. Srážkoměry, které jsou umístěny kolmo ke svahu (nikoliv svisle) zachycují na návětrných svazích větší úhrny a na závětrných menší než svisle orientovaný srážkoměr na rovné ploše (úhrn dopadající na reálný terén se nazývá hydrologický déšť, úhrn dopadající na rovnou plochu meteorologický déšť).

Kvantifikaci chyb je možné provést kombinací teoretických výpočtů, experimentů v definovaných podmínkách (větrný tunel) a terénních ověřovacích experimentů. Pro eliminaci jednotlivých typů jsou navrhovány korekční postupy pro různé systematické chyby. Jejich přenositelnost mezi zařízeními je však omezená. Korekční koeficienty jsou závislé především na rychlosti větru a intenzitě srážky vč. velikostní distribuce kapek či sněhových vloček.

Pro porovnání vlastností srážkoměrů se organizují občasné mezinárodní srovnávací měřicí kampaně, kdy je obvykle mnoho typů zařízení paralelně provozováno na testovací ploše (Zlindra et al., 2011). Pro kapalně srážky je jako referenční zařízení někdy užíván tzv. jámový srážkoměr se vstupním otvorem záchytné nálevky v úrovni terénu.

Pro zařízení určená k měření (a odběru) sněhových srážek je užívána referenční soustava DFIR (*Double - Fence International Reference*). Jedná se o dva soustředné kruhové ploty o průměru 12 a 4 m se srážkoměrem chráněným větrným štítem Treťjakov (Bleeker et al., 2003; Yang, 2014). Předpokládá se, že takto koncipovaná soustava zachytí nejvyšší a realitě nejbližší úhrn sněhových srážek. V současnosti jsou však zmiňovány i konstrukce s účinností vyšší

Zdroje chyb stanovení látkového složení vzorku

1. Kontaminace při expozici - do trvale otevřených odběrových zařízení vstupují různé materiály, které nejsou pokládány za relevantní součást depozičního toku (ptačí trus, hmyz, pyl, opad listů a jehlic, minerální materiál apod.). Jejich kontakt se vzorkovaným roztokem může způsobit změnu jeho složení – mnohdy výraznou. S biologickými materiály je často spojen nárůst obsahu fosforu, amonných iontů (a tím změna pH).

Výskyt některých kontaminantů má výrazně sezónní povahu (pyl, do jisté míry hmyz, opadávající listy, v blízkosti zemědělských kultur je třeba počítat s velkým spadem prашných částic v období žní apod.). K omezení těchto vlivů lze užít různých prostředků. V případě ptačího trusu jde o prostředky zamezující sedání ptáků na okraje odběrového zařízení (viz obrázek v příloze 9.9), v případě hmyzu a drobných makrozbytků biologického či jiného původu je vzorek částečně chráněn prostředky hrubé filtrace, které jsou součástí zařízení (sítka, filtry). Důležitým prostředkem je filtrace vzorku po odběru v rámci předanalytické přípravy. Vhodnou podpůrnou aktivitou je též vizuální kontrola součástí zařízení a zachyceného vzorku – přítomnost makrozbytků na sítku či stěnách nálevky, plovoucí materiál na hladině, barevné změny vzorku, výrazný sediment apod. Všechny tyto skutečnosti by měly být obsluhou zařízení protokolovány dle vhodně nastavené semikvantitativní klasifikace. Při významnějším podezření (překročení určitého vizuálního kontaminačního skóre) se jednotlivý kontaminovaný vzorek nepoužije, ale odebere se separátně (o jeho dalším využití se rozhodne po jeho analýze, či indikativních stanoveních v laboratoři). U multiplikovaných odběrů na volné ploše je možné obdobným postupem selektovat nejméně postižený vzorek (z několika paralelně exponovaných zařízení). Pro posouzení variability alespoň v některých složkách by však měly být uchovány vzorky ze všech zařízení, proces lze vést i variantně – při rovnocenné hodnotě (z hlediska vizuálně zjištěné kontaminace či změny objemu) lze provést scelení na místě (v terénu), v ostatních případech, či situacích (kdy je třeba odděleně sledovat variabilitu) odebrat vzorky separátně.

Do této skupiny patří též kontaminace vzorku z volné plochy *bulk* či *wet-only throughfall*. To může být způsobeno buď nevhodnou instalací, podrobněji v předchozím textu, nebo unášením kapek z korunového prostoru větrem v průběhu srážky i na poměrně velkou vzdálenost.

2. Kontaminace při obsluze a skladování – zdrojem může být nedostatečná hygiena používaných pomůcek, kvalita vody používané k čištění, kontaminace potravinami, nečistotou v zavazadlech, v dopravních prostředcích, chladničkách pro uložení vzorků apod. Tomuto okruhu chyb lze předcházet pečlivým školením a občasnými kontrolami pracovníků obsluhujících zařízení, dodržováním přiměřené hygieny při všech manipulacích se vzorky, balením vzorkovnic se vzorky do PE pytlíků přímo na odběrových plochách. Před laboratorním zpracováním by vzorky měly být ukládány v chladničkách určených pouze pro tento typ vzorků – odděleně od silně mineralizovaných eventuálně kontaminovaných apod. vzorků. Specifickým případem je laboratorní tavení většího množství sněhu, kdy je třeba zajistit prostředí bez rizika kontaminace prachem, absorpcí plynů apod.

3. Chyby způsobené odparem vzorku – tento typ chyb je zvláště významný při stanovení izotopického složení vody (izotopy vodíku a kyslíku), kdy dochází k velkým chybám již při nevelkém odparu, který selektivně postihuje především lehčí izotopy. Pro omezení tohoto rizika se užívá různých prostředků – uzavírání vstupů a výstupů odběrové soustavy mimo dobu vstupu vzorku, omezení odparu z hladiny pomocí vrstvičky oleje, či drobných plovoucích kuliček, uchovávání vzorků v prostředí s nižší teplotou (ventilace kontejneru pro uložení vzorku, uložení v podzemí), případně kombinace různých opatření.

4. Chyby způsobené chemickými a biologickými změnami v průběhu expozice zařízení (odběrového zařízení) – společně se vzorkem vstupují do zařízení drobné živé organismy, spory, zárodky apod. a svými životními procesy posléze mění složení vzorku. U konstrukcí, kdy je uložený vzorek exponován dennímu světlu může dojít k rozvoji autotrofních organismů (řas), které mohou spotřebovávat část látek jako zdroj živin pro svůj růst; řasy mohou vytvářet obtížně odstranitelné nárosty na stěnách nádob. Významné jsou z tohoto pohledu i změny v obsahu sloučenin dusíku. Při vyšších teplotách probíhá intenzivnější denitrifikace (viz tab. 6.7/1). Částečná eliminace je možná uložením vzorku v chladnějším a temném prostředí, příznivý vliv má již uložení nádoby se vzorkem pod povrchem půdy. Druhou možností je konzervace vzorku pomocí vhodného biocidu, zde je však riziko interference se stanovením některých látek.

Tab. 6.7/1: Vliv teploty na nitrifikaci podle Gerardi, (2002).

teplota (°C)	vliv na nitrifikaci
více než 45	nitrifikace se zastavuje
28 až 32	optimální teplotní rozsah
16	přibližně 50% nitrifikace v porovnání s teplotou 30°C
10 5	rychlost nitrifikace cca 20% v porovnání s rychlostí při 30°C
méně než 5	nitrifikace se zastavuje

5. Chyby v procesu chemické analýzy – mohou mít velmi rozmanité příčiny, lidské či přístrojové chyby, nevhodně zvolené postupy, nekvalitní standardy (tímto okruhem chyb se zde nezabýváme).

6.8. Statistické postupy primárního zpracování dat

Data pod mezí detekce měřicí metody

Při laboratorním, chemicko-analytickém měření koncentrací (například v souvislosti s kvantifikací atmosférické depozice v terénu) mohou být produkována data poněkud komplikovanějšího formátu než ta, která sestávají z jednoduchých bodových hodnot měření jednotlivých vzorků. Může totiž dojít k tomu, že některé měřené hodnoty jsou natolik nízké, že laboratorní procedura je prohlásí za nekvantifikovatelné konkrétní hodnotou a vydá pouze příznak toho, že daná hodnota se nachází pod tzv. mezí detekce (MD). Data pak jsou směsí bodových hodnot a hodnot intervalových (laboratorní výsledek „měření pod MD“ říká doslova, že měření je mezi nulou a MD, tedy v intervalu $(0, MD)$). Řidčeji, v závislosti na použití konkrétních laboratorních procedur a zařízení, může docházet k obdobnému jevu i pro vysoké hodnoty (měření vyšší než horní mez detekce, MDU jsou nespolehlivá a vydávána jen ve formě výroku „měření nad MDU“, tedy v intervalu (MDU, ∞)).

Příkladem dat pod mezí detekce je (kromě MD vznikající v průběhu chemicko-analytické metody měření nízkých koncentrací) situace, ve které se zaznamenává počet otoček nádoby odměřující kvantum srážkové vody. Srážka, dávající množství menší než je to, které postačuje na překlopení misky měřícího člunku, je pod MD (a MD je pak dán prostě objemem nádoby). Příkladem dat s MDU je situace, kdy je množství srážek měřeno v nádobě s fixní maximální kapacitou a ta přeteče.

Ačkoli existuje řada ad hoc přístupů k analýze takovýchto dat (nahrazování dat pod MD nulou, polovinou meze detekce, jiným násobkem MD, ještě komplikovanější heuristiky pro data nad MDU atd.), ze statistické teorie je jasné, že jde o přístupy zcela arbitrární, které mohou snadno vést k nemalým systematickým chybám agregovaných charakteristik (tyto chyby jsou nadto nestabilní, v závislosti na parametrech studovaného rozdělení koncentrací někdy malé, někdy velké), ale hlavně zcela nevyhnutelně vedou k umělému podcenění variability měřených dat daty náhradními (rovnými buď původním hodnotám nebo nějakému zlomku MD v závislosti na tom, zda měřená hodnota nebyla či byla pod MD). To má své důsledky nejen pro samotné odhady variability (systematické vychýlení odhadu variability dolů závisí na proporcii dat pod mezí detekce), ale i pro veškerou další následnou statistickou inferenci. Jak testy hypotéz, tak šířku konfidenčních a tolerančních intervalů, korelace mezi proměnnými s hodnotami pod mezemi detekce apod. Snadno tak dojdeme k tomu, že při dostatečném podílu dat pod mezí detekce (ten je nastavitelný dostatečně vysokou MD) je (zdánlivá) variabilita výrazně menší než skutečná, spočtené konfidenční intervaly výrazně užší než odpovídá jejich nominální pokryvnosti, zdánlivá nejistota menší než reálná atd. To je nevhodné samo o sobě. Ba ještě hůře, při záměrné manipulaci s MD lze manipulovat s citlivostí statistických testů apod.

Zdánlivě komplikovaný problém má ovšem dávno známé, nepříliš složité, korektní a obecné statistické řešení. To dokonce neobsahuje volitelné parametry (jako např. podíl MD pro nahrazování) a spočívá v použití odhadu založeném na (velmi) obecné statistické metodě -odhadech metodou maximální věrohodnosti (Rossi, 2018; Lehman, 1983). Jedná se o jeden z ve statistice nejpoužívanějších a nejobecnějších klasických a teoreticky dobře prozkoumaných postupů. Odhad parametru/parametrů ($\hat{\theta}$) metodou maximální věrohodnosti (maximum likelihood estimation, MLE) je pořízen

maximalizací věrohodnosti (tedy sdružené pravděpodobnosti dat o rozsahu n , $(Y = (Y_1, Y_2, \dots, Y_n)')$) vůči hodnotě parametru/parametrů). Tedy jako $\hat{\theta} \equiv \operatorname{argmax}_{\theta} L(\theta) = \operatorname{argmax}_{\theta} P(Y, \theta)$. To je velmi obecný a alespoň v konceptuální rovině velmi jednoduchý předpis. Jádrem konkrétní aplikace je pak matematická formulace věrohodnostní funkce $L(\theta) = \operatorname{argmax}_{\theta} P(Y, \theta)$.

V situaci s (nezávislými identicky rozdělenými, tedy i.i.d.) daty je výhodné maximalizovat nikoli funkci $L(\theta)$, ale její logaritmus (řekněme $l(\theta) \equiv \log(L(\theta))$), tedy log-věrohodnost, angl. loglikelihood). Poloha maxima vůči parametru θ a tedy odhad $\hat{\theta}$ zůstává touto transformací nedotčen. Přitom lze, díky nezávislosti, s výhodou rozepsat $l(\theta) = \sum_{i=1}^n l_i(\theta) = \sum_{i=1}^n \log(L_i(\theta))$. Zde, L_i je příspěvek i -tého pozorování k celkové věrohodnosti.

V kontextu analýzy koncentrací, depozice apod. pracujeme typicky s daty y pocházejících ze spojitého rozdělení (např. normálního, logaritmicko-normálního, gama apod.). Předpokládáme-li pro takové rozdělení existenci hustoty pravděpodobnosti $f(y, \theta)$, s parametrem θ , distribuční funkci $F(y, \theta)$ jakožto její integrál, můžeme (po zanedbání na parametrech nezávislé konstanty) psát:

$l_i(\theta) = \log(f(y, \theta))$ pokud je i -tá hodnota známa přesně (leží mezi MD a MDU)

$l_i(\theta) = \log(F(MD, \theta))$ pokud je i -tá hodnota pod MD (připomeňme, že o takové hodnotě víme jen to, že leží mezi nulou a MD a její příspěvek k věrohodnosti tedy odpovídá hodnotě distribuční funkce v bodě MD jakožto pravděpodobnosti toho že náhodné pozorování bude mezi nulou a MD ($l_i(\theta) = \log(1 - F(MDU, \theta))$) pokud je i -tá hodnota nad MDU)

Poznamenejme ještě, že tento formalismus dovoluje snadno se vypořádat s různými dalšími komplikacemi, často se vyskytujícími v praxi. Například MD a/nebo MDU nemusí být pro všechna pozorování stejné. Může se pro různá pozorování měnit v důsledku různého měřicího postupu, měřicí metody, nebo v případě že odvození mezí je závislé na velikosti/objemu analyzovaného materiálu apod. V takovém případě jsou prostě meze závislé na indexu pozorování i (řekněme MD_i, MDU_i). Dále lze s pomocí zavedeného formalismu snadno ošetřit i další, méně standardní, komplikace. Třeba to, že v některé části měřené škály nejsou hodnoty ani pod/nad mezí ani bodové, ale intervalové - např. je známo jen to že i -tá hodnota je v intervalu $(a, b]$ - měření má jen intervalovou hodnotu. Pak je i -tý příspěvek k log-věrohodnosti $\log(F(b, \theta) - F(a, \theta))$. Vidíme tedy, že celý přístup je velmi flexibilní, formalizovatelný. Má matematicky dobře prozkoumané vlastnosti, které jsou v mnoha ohledech (přinejmenším asymptoticky) optimální (Lehmann, 1983).

Problém s daty pod/nad detekčními mezemi a/nebo daty s hodnotami o kterých je známo jen to, že leží v předepsaném intervalu, není ani zdaleka unikátní pro kontext měření koncentrací, depozičního toků, rychlostí apod. Ve skutečnosti jde o zcela totožný problém jako je ten který je masivně a dlouhodobě řešen v oblasti zvané analýza přežití (*survival analysis*) (Elandt-Johnson a Johnson, 1999; Kalbfleish a Prentice, 2002; Lawless, 2003) či obecně *event time analysis* (Bronstrom, 2012). Ať už v technice (spolehlivost strojů a zařízení), nebo v biomedicině. Odtud konečně pochází základ standardní terminologie. Naše situace s „neúplně pozorovanými“ daty odpovídá tzv. cenzorování. V případě dat pod MD jde o cenzorování zleva, v případě dat nad MDU o cenzorování zprava a v případě dat známých jen svou příslušností k danému intervalu pak o intervalové cenzorování. Zatímco v analýze přežití je daleko běžnější cenzorování

zprava, v kontextu detekčních mezí pak naopak cenzorování zleva. Obecný matematický aparát k jejich zvládnutí je však, jak jsme naznačili výše zcela obdobný.

Na rozdíl od odhadů parametrů např. normálního či lognormálního rozdělení (řekněme μ, σ) bez cenzorování, nejsou za přítomnosti cenzorování k dispozici explicitní vzorečky a maximálně věrohodný odhad $\hat{\mu}, \hat{\sigma}$ je nutné pořídit numerickou optimalizací věrohodnostní funkce vzhledem k parametrům. Typickým nástrojem je zde Newton-Raphsonova metoda (Kendall, 1989) či quasi-Newtonovské postupy (Shanno, 1970). Výhodou zde je možnost získat zde nejen odhad samotných parametrů ale i jejich asymptotické kovarianční matice (inverzí záporného Hessiánu v bodě odhadu). Jediná procedura nám jako výsledek vrací jak odhady samotné, tak jejich střední chyby (nejistoty) a (v důsledku standardní teorie maximálně věrohodných odhadů pak asymptoticky normální) konfidenční intervaly a testy.

Na rozdíl od situace známé např. z Gaussovského rozdělení bez cenzorování (kde v důsledku Basuho věty (Basu, 1955) máme odhady střední hodnoty a variability nezávislé), jsou v důsledku cenzorováním omezené datové informace odhady do nějaké míry korelované. Zcela intuitivně, s rostoucím stupněm cenzorování (rostoucím podílem dat pod nebo nad měřicími mezemi) je informace za jinak stejných podmínek méně a méně, efekt různých parametrů lze oddělit hůře a hůře, což se projevuje v asymptotické korelaci jejich parametrů. Správným návrhem měřicí procedury (např. s MD dostatečně nízkou vzhledem k očekávaným měřeným hodnotám a tedy očekávanému nepřiliš vysokému cenzorování) je třeba se vyvarovat situaci, ve které je stupeň cenzorování vysoký a informační obsah výsledných dat malý (i přes to, že na jejich změření byly vynaloženy třeba i nemalé finanční prostředky). Poznamenejme, že návrh měřicího schématu lze předem (tedy před skutečným měřením, na základě apriorních znalostí či údajů z pilotní studie apod.) cíleně optimalizovat ve smyslu teorie statistického navrhování experimentů, (Box et al., 2005) např. tak, aby poměr ceny a výkonu (ve smyslu formalizovaným způsobem vyjádřené očekávané informace poskytnuté měřením, v porovnání s jeho cenou) byl (za daných vnějších omezení) co nejlepší. Takový přístup může uspořít značné prostředky a měl by (při zapojení profesionálního statistika) být součástí standardních grantových i jiných projektů.

Není bez zajímavosti si povšimnout, že maximálně věrohodný odhad parametrů z cenzorovaných dat lze (mimo jiné) pořídit pomocí EM algoritmu (byť typicky poněkud méně efektivně než jinými technikami) (Dempster et al., 1977), jehož implementaci pro cenzorovaná data lze (ve smyslu v průběhu optimalizace iterativně přepočítávaného nahrazování cenzorovaných dat) vnímat jako formalizaci ad hoc nahrazovacích přístupů. Ve skutečnosti je odhad založený na prostém jednokrokovém nahrazení dat pod mezí detekce (např. polovinou MD) často velmi vzdálen od EM řešení získaného po plné konvergenci iteračního algoritmu (o odhadu nejistoty takového odhadu pak ani nemluvě). To jen podtrhuje, jak moc je ad hoc nahrazovací přístup obsolentní, Například v biomedicínských aplikacích analýzy přežití, je takovýto přístup všeobecně (i mimo statistickou komunitu) považován za zcela nepřijatelný.

Pro zpracovatele bez hlubších statistických a programátorských znalostí je dnes naštěstí běžně dostupný MLE odhad (i jeho nejistota) pro obecně (tedy zprava, zleva i intervalově) cenzorovaná data z různých spojitých rozdělení běžně používaných jako modely měřených veličin. Lze jej získat takřka „na zmáčknutí knoflíku“ v mnoha statistických balících. Zdarma např. v rámci statisticko-výpočetního prostředí R (R core team, 2021). Není tedy nutné sahat po nevhodných zjednodušeních založených na ad

hoc nahrazování MD arbitrárními hodnotami. Jako vždy zde platí: model má přijít za daty a nikoli opačně.

Vyřazování nevěrohodných dat

Před zpracováním/agregací/analýzou je vždy třeba data podrobně prozkoumat, ověřit jejich základní vlastnosti (včetně distribučních modelů) ale i to, zda nevykazují nějaké výrazné neočekávané, překvapivé rysy (ty mohou být jak vodítkem k zásadním objevům, tak i projevem chyb v datech). K tomu slouží tradiční semi-formalizované, často grafické nástroje souhrnně nazývané EDA (*Exploratory Data Analysis* (Tukey, 1977)). Ty jsou standardně k dispozici v běžném statistickém SW. V R jsou implementovány v base modulu ale i v řadě dalších knihoven (*packages*), viz např. Signorell, (2021).

K častým (pravidelně se vyskytujícím v mnoha datových souborech) „překvapením“ patří odlehlé hodnoty. Ty mohou být důsledkem odběrové, měřicí či záznamové chyby (z tohoto pohledu by měli být kandidáti na odlehlá pozorování nalezení s pomocí EDA pečlivě prověřeni). Takové hodnoty ale mohou také být daty zcela validními, která prostě nepocházejí ze stejného procesu jako většina hodnot ostatních. To může být dáno způsobem vzorkování ale i tím, že studovaný proces je prostě směsí dvou či více sub-procesů, z nichž některé jsou výrazně řidší než ostatní. I z tohoto důvodu může (v některých ale ne všech případech) být žádoucí se zaměřit především na „typičtější“ část dat a vliv těch odlehlých potlačit - a to i v případě, že bychom s jistotou věděli, že jde o validní měření. Další, ne úplně neobvyklou situací je, že studovaný proces produkuje pozorování/měření z rozdělení s „těžkými konci“ (angl. *heavy tails*), tedy s vysokou pravděpodobností velmi malých či velmi velkých hodnot (a to i v případě, že by byly měřeny zcela bez chyb).

Prapůvodním/prastarým přístupem k potlačování vlivu odlehlých dat je jejich úplné vyloučení. V praxi dosud ještě oblíbený postup je takový, že na základě volby oblíbeného testu z mnoha alternativ, které jsou v literatuře k dispozici – jak těch opravdu klasických (Grubbs, 1969; Dixon, 1950), tak i novějších (Bishop, 1994), jsou „detekovány outliers“ (uvozovky proto, že nejde o bezesporné rozhodnutí ale o výsledek statistického testu s nenulovými chybami I. i II. druhu, tedy s výsledky které mohou falešně pozitivní i falešně negativní) a ty jsou pak vyloučeny z další analýzy. V „sofistikovanější“ verzi je celý postup i několikrát iterován až do splnění nějakého zastavovacího kritéria. Jde o jednoduše proveditelný, „intuitivní“ a proto v praxi oblíbený postup. Statistické důsledky takového přímočarého před-zpracovací procedury jsou možná kupodivu většinou velmi komplexní a negativní. Typicky dojde k „učesání dat“ – odhad variability z předzpracovaných dat bývá systematicky podceněn (oproti skutečné variabilitě studovaného procesu bez outlierů) ale i k dalším problémům.

Kromě samotného úplného vyloučení „nalezených outlierů“ existují i jiné, méně drastické postupy (např. Winsorizace a Tukey, 1962). I ty ovšem lze z dnešního pohledu považovat spíše za prekuzory moderních přístupů dostupných v podobě postupů robustní statistiky, které zmíníme dále.

Je třeba poznamenat, že samotná definice outlieru hodně závisí na použitém statistickém modelu a účelu analýzy. Takže praxe kdy výzkumník vždy automaticky/„roboticky“ používá jeden typ testu odvozený za přibližné normality, není ta pravá v situacích, kdy jsou data rozdělena asymetricky či jinak vzdálena od předpokladů za kterých byl daný test odvozen. Také velmi časté použití výše zmíněných

pracovních postupů a operativních vymezení pojmu outlieru odvozené pro tu nejjednodušší, jedno-výběrovou situaci (kdy se všechna data sesypou dohromady a odhadují se z nich např. parametry měřítka a polohy – tedy jen to, kde je umístěna hlavní masa dat a jak jsou data okolo tohoto bodu rozptýlena) na analýzy komplikovanější, může vést ke zcela absurdním výsledkům. Snadno si můžeme představit situaci, kdy jednoduchý přístup k outlierům vede v důsledku k předzpracování a ořezu dat, která pak již nejsou k dispozici pro regresní analýzy (ve kterých se klidně může stát že jednovýběrové outliery po zohlednění vlivu vysvětlující proměnné již vůbec nejsou outliery) ani pro analýzu extrémálních hodnot (zdá se pak, že příliš velké extrémy se v datech ani nevyskytují) atd. atd.

Velmi nevhodná je praxe, kdy v průběhu prvotního předzpracování „outliery“ z dat beze stopy zmizí a statistik zpracovávající data později v modelech dosti odlišných od představy jednovýběrové situace o jejich existenci (ani počtu) vůbec neví. Takové modelování může vést (a typicky skutečně vede) k zavádějícím výsledkům. Ty se ještě potencují, když jsou publikované výsledky mnoha studií později (často i až za řadu let) souhrnně zpracovávány bez přístupu k primárním datům (jen z publikovaných sumárních statistik) v rámci meta-analýz. Je rozhodně lepší data uchovat všechna (kromě prokazatelně chybných údajů).

Moderní přístup k outlierům je založen na robustních statistických metodách, (Hampel et al., 1986; Rosseuw a Hubert, 2011). Jde v něm ne o často násilné úplné vylučování ad hoc identifikovaných outlierů, ale o formalizovaný přístup který bodům vzdálenějším a vzdálenějším od „hlavního pole dat“ dává při odhadu různých charakteristik progresivně menší a menší váhu. Rychlost rozpadu váhy vzdálenějších bodů je přitom odvozena/optimalizována ze statistické teorie a je obecně různá pro různé charakteristiky (odhad středu rozdělení, odhad variability, odhad korelace apod.). To ukazuje, že úplné vylučování outlierů je nejen „dosti hrubé“ (optimální váhy se se vzdáleností od středu rozdělení typicky mění spojitě a nikoli jako 0/1), ale i nevhodné (váhy jsou různé pro různé odhady a váhování nastavené jednou pro vždy všem následujícím analýzám vyloučením outlierů může být zároveň pro některé charakteristiky příliš liberální a pro jiné příliš konzervativní). Na rozdíl od praxe vylučování outlierů, robustní odhady využívají data efektivně a s vysokou, kontrolovatelnou mírou rezistence k odlehlým hodnotám (i jiným typům poruch a nepravidelností). Typická konstrukce je založena buď na tzv. M-odhadech (zobecnění metody maximální věrohodnosti), nebo L-odhadech (charakteristiky dané jako lineární kombinace pořádkových charakteristik) (Huber, 2004). Tyto odhady jsou dnes implementovány ve všech běžných statistických SW. Není tedy důvod je nepoužít namísto historických (výpočetní jednoduchostí motivovaných) ad hoc postupů. Moderním trendem je nikoli před-zpracování dat (ve smyslu filtrace „podezřelých hodnot“) a likvidace jejich části, ale zahrnutí potenciální existence outlierů přímo do formulace komplexního statistického modelu – tak aby nedocházelo k „zahlazování části nejistoty“ díky před-filtraci. Příkladem (zdaleka ne jediným) takové formulace je použití regresního modelu s t-rozdělením chyb s malým počtem stupňů volnosti, namísto tradičního normálního rozdělení (obdobu t s nekonečným počtem stupňů volnosti). Takováto volba pak vede k velmi robustním odhadům i v komplexních modelech bez předzpracování vylučováním/destrukcí dat. Příkladem komplexní, robustní a přitom uživatelsky velmi přátelské implementace je t-distribuční model v práci autorů Wood et al., (2016). Obecně se vždy vyplatí konzultovat o způsobu ošetření dat, použitým

modelu a odhadovací proceduře se statistikem ještě před případnými nevratnými změnami v datech.

Koncept outlieru není neužitečný, ale nelze ho používat automaticky a bez kritického přemýšlení. Typickou situací, ve které je opravdu nápomocný je pokud se procedury k vyhledávání outlierů používají zejména pro důsledné ověření potenciálně vybočujících dat, nikoli k jejich automatickému vyřazení.

Nahrazování chybějících či nevěrohodných dat

Analýza dat s chybějícími hodnotami je dnes již samostatnou statistickou disciplínou s propracovanou teorií. Z toho by mělo být patrné, že není redukovatelná na jednoduchý výčet postupů s „určovacím klíčem“ či jednoduchým algoritmem pro rozhodování typu „Když A, tak metoda 1; když B, tak metoda 2; ...“. Základní konceptualizace i v současnosti používaná terminologie jsou vyvinuty v stěžejní knize od autorů Little a Rubin, (2002). Důležité pro další postup je rozhodnutí o tom, jak k „chybění dat“ dochází. Tedy vlastně pravděpodobnostní/statistický model chybění. Nejjednodušší je MCAR (angl. *Missing Completely in Random*), kdy k chybění (tedy formálně nastavení náhodného příznaku chybí/nechybí) dochází zcela náhodně, nezávisle na jakýchkoli pozorovaných i nepozorovaných veličinách (např. vylití vzorku v laboratoři z nepozornosti). Komplikovanější, a v praxi zřejmě nečastější je MAR (*Missing At Random*), kdy proces chybění není kompletně náhodný, ale závisí pouze na pozorovaných (ne-chybějících a ne-latentních) veličinách. Například zkoumáme koncentraci dané látky v kapalině shromažďované do sběrače a pravděpodobnost odpaření vzorku před analýzou (tedy chybění příslušného data) je ve sběrači umístěném do lesa menší hustoty vyšší, než ve sběrači umístěném do lesa větší hustoty, s tím ale, že pravděpodobnost chybění nezávisí např. na neznámých koncentracích. Nejkomplikovanější možností je MNAR (*Missing Not At Random*), neboli *non-ignorable missingness*, kde pravděpodobnost chybění závisí na nepozorovaných/nepozorovatelných veličinách. Pro model takovýchto dat jsou zapotřebí předpoklady, které z principu nejsou ověřitelné z dat – na rozdíl od situací MCAR a MAR (ale mohou být dodány externí, například fyzikální teorií). Z dosavadní diskuse by mělo být jasné, že obecně klasifikace MCAR/MAR/MNAR závisí nejen na datech jako takových (pozorovaných a nepozorovaných hodnotách) ale i na modelu (způsobu jak na vznik dat i na případné chybění nahlížíme a jak ho formalizujeme). Determinace typu dat vzhledem k *missingness* mechanismu nemusí být vůbec jednoduchá (může vyžadovat formalizaci, diskusi odborníků různých specializací, pilotní analýzy apod.). Nepříjemnou realitou přitom je, že klasifikace MCAR/MAR/MNAR je velmi důležitá. Má velké praktické důsledky pro způsob analýzy konkrétních dat. Nekorektní zařazení vede k nekorektní analýze a typicky ke zcela vychýleným výsledkům.

Zatímco MCAR data lze vyhodnocovat standardními metodami (prostě jen s vynechanými datovými řádky, na nichž se nachází chybějící datum/data), MAR analýzy, dle konkrétní situace, mohou, ale také nemusí vyžadovat speciální model/metodu/implementaci. Existují široké třídy metod, které jsou vůči MAR chybění invariantní a nevyžadují speciálních úprav. Např. regrese, zobecněné lineární modely – GAM, modely se smíšenými efekty – LME/GLMM (v situaci kdy chybění závisí na vždy-pozorovaných vysvětlujících proměnných). Naopak MNAR vyžaduje specializovaný přístup zcela nezbytně.

Alternativou ke komplikovanému specializovanému modelování zkoumaného procesu společně s procesem chybění je přístup tří-krokový, tzv. *multiple imputation* (Rubin, 1987). V prvním kroku se (z imputačního modelu, který musí být vytvořen/odladěn na základě apriorních znalostí či průzkumu studovaného systému) vygeneruje pro každé chybějící datum „náhrada“ (imputace). Celý proces náhodné náhrady chybějících hodnot se m -krát (kde $m > 1$) opakuje. Ve druhém kroku se pak analyzuje m kompletních (imputací náhodně zkompleťovaných) souborů. Ve třetím, závěrečném kroku se pak m sad výsledků (tedy různých charakteristik, jako např. m průměrů, m směrodatných odchylek, m regresních koeficientů, m korelačních koeficientů) agreguje (angl. *pooling*). Vtipem je, že výsledkem tohoto poolování by (za předpokladu, že použitý imputační model je korektní) měl být nejen korektní odhad samotných charakteristik ale i korektní odhad jejich variability (nejistoty).

V praxi bývá k vidění přímočará „imputace“ jediné hodnoty ($m = 1$), dopočtené jako optimální odhad (např. jako v regresi a příbuzných modelech běžně používaný BLUE/BLUP (Robinson, 1991) modelem – ať už regresním nebo např. filtrací v časové řadě (Harvey, 1990) či prostorovým (např. geostatistickým) modelem (jakožto prostorová interpolace získaná optimální interpolací, např. pomocí oblíbené procedury zvané *universal kriging* (Cressi, 1993). O takovém přístupu je známo, že je pohodlný ale nekorektní. V případě, že nahrazovaných/dopočítávaných hodnot je nezanedbatelně málo, může snadno takováto přespříliš jednoduchá procedura vést k zavádějícím výsledkům statistického hodnocení a modelování. Je tomu tak proto, že optimalita odhadu použitého k nahrazování (jeho nejmenší rozptyl mezi všemi možnými odhady z určité třídy) zde ve skutečnosti škodí. Volně řečeno, odhad je pro účely nahrazování příliš dobrý, „lepší než data sama“ - v tom smyslu, že má příliš malou variabilitu a imputovaný soubor je pak „příliš učesaný“ a systematicky podceňuje variabilitu skutečných dat. Toto podcenění může být pro ne-úplně-zanedbatelné procento nahrazených značné. Jinými slovy, nejistota odhadnutá z takto naivně imputovaného souboru může výrazně podceňovat nejistotu reálnou. To pak vede k deformovaným inferencím. Malá nejistota má za následek kratší-než-správné konfidenční intervaly i inflaci falešně pozitivních výsledků statistických testů hypotéz (skutečná chyba I. druhu je v důsledku podcenění variability vyšší než nominální, leckdy i výrazně vyšší). Takových přístupů je třeba se vyvarovat.

Kvantifikace nejistoty

Nejistota (vyjádřená např. jako populační směrodatná odchylka) je charakteristikou odhadovatelnou (podobně jako např. populační střední hodnota) z dat. Jde však o charakteristiku druhého řádu. Její odhad je, oproti odhadu středních hodnot, regresních koeficientů výrazně náročnější na informaci, tedy na data. Zatímco odhad nejistoty lze v principu pořizovat už od $n=2$, je (vzhledem k teoretickým vlastnostem výběrového rozptylu jakožto druhé mocniny výběrové směrodatné odchylky např. i v tom nejjednodušším, Gaussovském případě) jasné, že pro malé n bude kvalita odhadu nejistoty velmi malá (jasně patrné je to například po inspekci šířky konfidenčního intervalu pro směrodatnou odchylku dohledatelném v kterékoli základní učebnici statistiky).

Z předchozích odstavců by mělo být také zřejmé, že odhad nejistoty je také mnohem náchylnější na vychýlení způsobené různými ad hoc přístupy typu „předzpracování dat a pak standardní analýza“. Komplikace/nestandardnosti v datech

často prostě vyžadují reflexi v použitém statistickém modelu a z něj odvozené odhady nejistot. Bezmyšlenkovité zkratky mohou poškozovat leccos, ale odhady nejistot jsou k takovému poškození mnohem náchylnější než jiné běžně používané charakteristiky. Nejsou-li data úplně nejjednodušší i.i.d. struktury, tedy nezávisle stejně rozdělené (vykazují různé heterogenity, cenzorování, nestandardní distribuci, další komplikace, k nimž patří i například to, že některá jsou vzájemně závislá, protože jsou odebrána blízko v prostoru a/nebo čase či provázanost náhodných chyb přes osobu odběratele/zpracovatele atd. atd.), vždy se vyplatí problém konzultovat s profesionálním statistikem a nesahat jen po zdánlivě nejjednodušším řešení.

Samostatnou kapitolou je situace, kdy jde o separaci celkové nejistoty do dílčích nejistot spojených se známými zdroji. Příkladem může být situace, kdy máme laboratorní měření vzorků téhož materiálu, vícekrát odebraného, výsledné vzorky analyzovány v různých laboratořích, uvnitř laboratoře připravované i měřené různými technikami a ptáme se, kolik z celkové pozorované variability jde na vrub jednotlivých komponent, tedy variability mezi odběry, variability mezi laboratořemi uvnitř daného odběru, variability mezi techniky uvnitř dané laboratoře a odběru. Odhadujeme tedy dílčí složky celkového rozptylu (jak je patrné ze základních pravděpodobnostních vzorečků, rozptyly nezávislých složek se sčítají do celkového rozptylu, směrodatné odchylky nikoli). Formálně jde o statistický problém zvaný odhad komponent rozptylu (angl. *variance components decomposition/estimation*). K tomu se typicky používá modelů s náhodnými či smíšenými efekty (LME, GLMM) (Gałecki a Burzykowski, 2013; West et al., 2007; Pekár a Brabec, 2012).

Zpracování naměřených dat

Při přípravě a zpracování naměřených dat je třeba mít vždy na paměti, že analýza a prezentace informací v datech obsažených velmi často začíná jednoduchými sumáři typu charakteristik polohy a měřítka (střední hodnoty, směrodatné odchylky či jejich více či méně robustní varianty) při jejichž výpočtu bereme naměřená data jako celek (jeden výběr), v pozdějších fázích však typicky přichází na pořad sofistikovanější analýzy které se zabývají konkrétními výzkumnými problémy typu: „jak souvisí měřená veličina Y se spojitou vysvětlující proměnnou X “ (např. jak souvisí koncentrace měřené látky Y ve vzorku odebraném z dané lesní plochy se stářím a/nebo hustotou lesa), „jak souvisí Y s kategoričkou vysvětlující proměnnou X (např. koncentrace sledované látky ve vzorku s typem lesa)“, ale také „jaké je autokorelační chování imisní koncentrace v čase a prostoru (odhad časo-prostorové kovarianční struktury z dat, jako součást kompletního statistického modelu zajišťujícího korekci na parazitní faktory typu sklon a/nebo expozice)“. Typicky jde o konkrétní typy obecného regresního problému, časté jsou GLM modely (jež mohou snadno reflektovat náhodná rozdělení odpovědi, která jsou daleko od dříve obligátní normality), či o smíšené modely (umožňující odhad komponent rozptylu i zohlednění (auto)korelace v datech, ať už cíleně nebo parazitně v datech vznikající) a/nebo flexibilní modely třídy GAM (které umožňují studovat nelinearitu a ne-aditivní vztah měřené veličiny k vysvětlujícím spojitým proměnným). Řada konkrétních příkladů jejich praktického použití je k nalezení např. v práci autorů Pekár a Brabec (2020, 2019, 2012). Různé analýzy přitom extrahují z dat různé typy informací a opírají se o přitom o různé jejich rysy. Před-příprava, která by mohla být vhodná (nebo přinejmenším neškodná) pro jeden typ analýzy je často zcela nevhodná

pro typ jiný. Výhodnější je tedy data skladovat v původní podobě a nechat na budoucím analytikově uvážení, zda data bude chtít nějak transformovat, imputovat apod.

Je důležité si také uvědomit, že při statistických analýzou je spíše pravidlem než výjimkou že stejný problém lze uchopit s pomocí různých modelů. Je tedy velmi rozumné zkusit vícero z nich a porovnat jejich výsledky ve stylu tzv. „*sensitivity analysis*“ (Bahreman a De Smedt, 2008; Saltelli et al., 2000). Jsou-li výsledky alternativních modelů podobné, není důvod ke znepokojení. Pokud tomu tak není, je třeba hledat co je příčinou pozorované nestability a tu pak odstranit. Například přeformulováním přespříliš ambiciózního modelu, který na datech dané velikosti a přesnosti například nedokáže odlišit vliv několika požadovaných parametrů (přičemž je třeba ale možné je odhadnout v součtu apod.). Analýza „jednou provždy“ založená na použití „receptu“ ze seznamu metod bez přemýšlení o jejích předpokladech a důsledcích bývá velmi často nevhodná/neužitečná/nebezpečná.

7. Interpretace výsledků, kritické zátěže

Běžným postupem interpretace zjištěných (změřených) hodnot atmosférické depozice jednotlivých látek je jejich porovnání s různými typy hodnot limitních, které vyjadřují míru reakce (obvykle ohrožení či poškození) nějakého receptorového systému (půdy, biota, ekosystémy, lidské zdraví, materiály). Některé z těchto limitů mohou mít podobu právních předpisů, norem (imisiční limity, depoziční limity), jiné mohou mít povahu dobrovolných smluvních cílových apod. závazků.

Rizika spojená s působením látek přestupujících z atmosféry na přírodní povrchy mohou být vyjádřena vztahem daného kvantitativního ukazatele (koncentrace v ovzduší, velikosti depozičního vstupu) k limitním hodnotám kritické úrovně, resp. kritické zátěže.

Kritické úrovně (*critical levels*) – představují limitní hranice pro (neškodné) přímé působení koncentrace polutantů v atmosféře na receptory (živé organismy, ekosystémy a materiály) podle stávajícího stavu poznání. Jsou formulovány pro různé typy vegetace - přirozených i umělých formací, případně citlivé druhy bioty, především lišejníků a mechorostů. Hodnoty jsou stanoveny na základě experimentů a pozorování výskytu různých typů symptomů poškození a změnách ve skladbě vegetace (APIS - Air Pollution Information System).

Kritické zátěže (*critical loads*) – představují maximální množství jedné nebo více vstupujících znečišťujících látek, které podle stávajícího stavu poznání ještě nemá negativní dopad na citlivé složky ekosystému (Nilsson a Grennfelt, 1988). Citlivými složkami se rozumí např. voda, půda, druhové složení vegetace (Úmluva o dálkovém znečišťování přesahujícím hranice států-CLRTAP).

Koncept kritických zátěží okyselujících látek pocházejících z atmosféry byl formulován koncem 80. let minulého století a stal se základem mezinárodního programu Evropské hospodářské komise OSN (EHK OSN), Mapování kritických zátěží. Cílem tohoto programu je na základě porovnání zmapovaných kritických zátěží vybraných látek stanovit v Evropě úroveň snížení emisí látek pro jednotlivé signatářské země CLRTAP. Úroveň snižování emisí je upravována protokoly, které se týkají monitorování emisí, omezování emisí SO_x a NO_x, emisí těkavých látek, těžkých kovů perzistentních organických látek. Protokol o omezení acidifikace, eutrofizace a přízemního ozónu hodnotí působení imisních koncentrací atmosférické depozice vybraných látek znečišťujících ovzduší na vegetaci a ekosystémy s ohledem na kritické koncentrace a kritické zátěže. Koncept kritických zátěží je oficiální metodou výpočtu imisních zátěží v rámci evropské konvence o dálkovém přenosu škodlivin (UNECE - *Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution*), které slouží Evropské komisi k posouzení vlivu imisí na ekosystémy a vývoji dalších strategií snižování emisí a úpravy emisních limitů.

Téma kritických zátěží bylo nejhluběji rozpracováno pro sloučeniny síry a dusíku – též s ohledem na rozsah a závažnost problémů, které depozice těchto látek vyvolávala a vyvolává.

První z přístupů ke stanovení hodnot kritických zátěží pro dusík a síru je založen na látkové bilanci půdního subsystému či jednotlivých vrstev půdy, kdy jsou kromě vstupu

depozicí bilancovány další významné složky pohybu těchto látek uvnitř receptorového systému a přípustná úroveň výstupu do další složky (hrubší půdní horizonty, podzemní voda). Modelový systém je nahlížen jako rovnovážný, přičemž látkové toky se průměrují za delší období. Vzhledem k tomu, že vstupem sloučenin dusíku a síry dochází k acidifikaci a eutrofizaci, přičemž oxidované sloučeniny dusíku sehrávají obě role najednou, bývá kritická zátěž vyjadřována společně pro obě skupiny látek (jako průnik přijatelné situace zobrazovaný v dvourozměrném prostoru) (Posch et al., 2010). Metodické podrobnosti pro stanovení kritických zátěží tímto postupem uvádí např. Mapovací manuál ICP (CLRTAP, 2016).

Jiný přístup je založen na empirických poznatcích uvádějících do vztahu pozorované změny receptorového systému v závislosti na velikost jeho depoziční zátěže s danou látkou či látkami (*dose-response effect*). Oba zmíněné typy přístupů trpí nedostatečným zahrnutím časové složky – ke změnám receptorových struktur může z různých důvodů docházet se značným zpožděním - tento nedostatek je řešen dynamickými modely, které v kombinaci s předchozími postupy představují vylepšenou variantu postupu. Mj. je možné analyzovat scénáře budoucího vývoje, postup restaurace (regenerace) systému a stanovovat cílové zátěže apod.

U empiricky stanovených zátěží jsou pak další problémy související s komplexností paralelního působení více látek a k tomu ještě dalších abiotických podmínek. To má za následek omezenou prostorovou přenositelnost takto stanovených zátěží. Dalším metodickým problémem zde je nedostatečná znalosti bionomie cílových organismů – především cévnatých rostlin z hlediska reakce na N, i když v posledních letech počet individuálně charakterizovaných druhů a společenstev, především v USA, významně narůstá (Clark et al. 2019, Aherne et al. 2021, Wilkins et al. 2022).

7.1. Kritické zátěže na území ČR

Celoplošnou analýzu kritických zátěží pro ČR zpracoval Chuman et al., (2020). Značná část přírodních a polopřírodních ekosystémů v ČR má atmosférickou depozici dlouhodobě překročenou kritickou zátěž nutričního dusíku. K plošnému mapovému vyjádření empirických kritických zátěží nutričního dusíku (CLN) pro ekosystémy v ČR byla v této práci využita data aktuální mapové vrstvy ekosystémů (KVES), spravovaná AOPK ČR (Chuman et al., 2020) a mapy celkové atmosférické depozice dusíku, výsledky uvádí tabulka 7.1/1. Ekosystémy se známou hodnotou CLN pokrývají 58% rozlohy ČR, zbývající část území představují kategorie antropogenního využití, pro které se CLN nestanovují.

K překračování kritických zátěží nejčastěji dochází v nejvyšších pohořích severní části ČR (vysoké srážkové úhrny, pozice k největším zdrojům emisí, výskyt vegetace citlivé k depozici dusíku), jedná se nejen o přirozené ekosystémy, ale i o hospodářské jehličnaté lesy s rozmezím kritické zátěže 5-15 kg N ha⁻¹.rok⁻¹.

Ve výrazném výškovém gradientu poklesu kritických zátěží hraje významnou roli vlhkost půd, neboť denitrifikace v zamokřených půdách výrazně zvyšuje kritickou zátěž. S rostoucí nadmořskou výškou sice roste imobilizace dusíku, ale zároveň se snižuje jeho spotřeba vegetací, a to rychleji, než roste imobilizace N. Na horním okraji pásma lesa se kritická zátěž opět mírně zvyšuje, i když klesá příjem rostlinami, roste imobilizace a je tu větší rozsah zamokření půd, které podporuje denitrifikaci. Průměrná kritická zátěž

nutričního N byla překročena téměř v celých Krkonoších. Hruška, (2016) zde udává nejvyšší hodnoty kritických zátěží ve výškách 900 -1100 m n. m.

V některých územích ČR je kritická zátěž překračována o 5 – 15 kg N ha⁻¹.rok⁻¹ (Jizerské hory, Krkonoše, Vraní a Javoří hory (Broumovsko), Adršpašsko-teplické skály, vyšší polohy Hrubého Jeseníku a Zlatohorské vrchoviny). K překročení o 2,5 až 5 kg N/ha/rok dochází v dalších pohraničních horách včetně Šumavy.

V hospodářských lesích byla CLN překročena na více než třetině rozlohy ČR a na dalších téměř 20 % rozlohy dosažena její horní hranice.

Tab. 7.1/1: Kritické zátěže stanovené dle Bobbink a Hetteling, (2011) a jejich překročení (podle střední hodnoty intervalu) na území ČR v roce 2017 pro vybrané ekosystémy (Chuman et al., 2020); vstupní depoziční data pro N podle Ouhlehl et al., (2016).

ekosystém	kritická zátěž (kg N ha ⁻¹ rok ⁻¹)	% plochy překročení k.z. v ČR
alpínské louky – smilkové trávníky	10-15	100
– ostatní alpínské louky	5-10	
suché louky, stepi	10-25	neuvedeno
mezofilní louky	10-25	neuvedeno
jehličnaté lesy	5-15	35,5
– z toho smrkové	10-15	58,1
listnaté a smíšené lesy	10-20	0 / 0,6 %
kosodřevina	5-15	100
rašeliniště a prameniště – vápnitá	15-30	30,4
– ostatní	5-15	
alpínská vřesoviště	5-15	21
nížinná a sekundární vřesoviště	10-20	
skály, sutě (bez lesů) – karbonátové	15-30	12,4
– silikátové	5-10	

Ekosystémy nejzranitelnější nadbytkem dusíku – max. zátěž do 10kg N/ha/rok – alpínské louky, makrofytní vegetace stojatých oligotrofních vod, silikátové skály a sutě s vegetací skalních stepí

Ekosystémy se střední hodnotou CLN (25% území ČR) – 10kg N/ha/rok – hospodářské jehličnaté lesy, nevápnitá rašeliniště a prameniště, suché bory, alpínská vřesoviště

Ekosystémy nejméně citlivé na depozici N (16% území ČR) – střední hodnota CLN 25kg N/ha/rok – hospodářské louky

8. Literatura (citovaná a tématicky související)

- A.P.H.A, AWWA, WEF, 1999. Standard methods for the examination of water and wastewater. 20th ed., Choice Reviews Online. <https://doi.org/10.5860/choice.37-2792>.
- Adriaenssens S., Staelens J., Wuyts K., De Schrijver A., Van Wittenberghe S., Wuytack T., Samson R., Boecx P. (2011). Foliar nitrogen uptake from wet deposition and the relation with leaf wettability and water storage capacity. – *Water Air Soil Pollut.* 219, 43–57.
- Adriaenssens S., Hansen K., Staelens J., Wuyts K., De Schrijver A., Baeten L., Boeckx P., Samson R., Verheyen K., 2012a. Throughfall deposition and canopy exchange processes along a vertical gradient within the canopy of beech (*Fagus sylvatica* L.) and Norway spruce (*Picea abies* (L.) Karst). *Sci. Total Environ.* 420, 168–182.
- Adriaenssens S., Staelens J., Wuyts K., Samson R., Verheyen K., Boeckx P., 2012b. Retention of dissolved inorganic nitrogen by foliage and twigs of four temperate tree species. *Ecosystems* 15, 1093–1107. <https://doi.org/10.1007/s10021-012-9568-5>.
- Adriaenssens S., Staelens J., Wuyts K., Wittenberghe S., V., Wuytack T., Verheyen K., Boeckx P., Samson R. (2012c). Canopy uptake of 15NH_3 by four temperate tree species and the interaction with leaf properties. – *Water Air Soil Pollut.* 223, 5643–5657.
- Adriaenssens S., Staelens J., Baeten L., Verstraeten A., Boeckx P., Samson R., Verheyen K. (2013): Influence of canopy budget model approaches on atmospheric deposition estimates to forests. – *Biogeochemistry* 116:215–229.
- Ahmadi M.T., Attarod P., Marvi Mohadjer M.R., Rahmani R., Fathi J. (2009): Partitioning rainfall into throughfall, stemflow, and interception loss in an oriental beech (*Fagus orientalis* Lipsky) forest during the growing season. – *Turk. J. Agric. For.* 33, 557-568.
- Aherne, J., Wilkins, K., Cathcart, H., 2021. Nitrogen-Sulfur Critical Loads: Assessment of the Impacts of Air Pollution on Habitats. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, Wexford.
- Ahn H., James R.T. (1999): Outlier detection in phosphorus dry deposition rates measured in South Florida. – *Atmos. Env.* 33, 5123-5131.
- Ahrends B., Schmitz A., Prescher A.-K., Wehberg J., Geupel M., Andreae H., Meesenburg H. (2020): Comparison of methods for the estimation of total inorganic nitrogen deposition to forests in Germany. – *Front. For. Glob. Change* 3:103, 22 pp. doi: 10.3389/ffgc.2020.00103
- Anastasio C., McGregor K.G. (2000): Photodestruction of dissolved organic nitrogen species in fog waters. – *Aerosol Science and technology* 32/2, 106-119.

- Andersen H.V., Hovmand M.F., Hummelshøj P., Jensen N.O. (1999): Measurements of ammonia concentrations, fluxes and dry deposition velocities to a spruce forest 1991-1995. – *Atmos. Env.* 33, 1367-1383.
- Anderson K.A., Downing J.A. (2006): Dry and wet atmospheric deposition of nitrogen, phosphorus and silicon in an agricultural region. – *Water, Air, and Soil Pollution* 176: 351–374.
- Antoneli V., de Jesus F.C., Bednarz J.A., Thomaz E.L. (2021): Stemflow and throughfall in agricultural crops: a synthesis. – *Rev. Ambient. Água* 16/1, e2528, 11 pp.
- Artiñano B. et al. (2017): Outdoor and indoor particle characterization from a large and uncontrolled combustion of a tire landfill. – *Sci. Tot. Environ.* 593–594, 543–551.
- Asman W.A.H, Sutton M.A., Schjoerring J.K. (1998): Ammonia: emission, atmospheric transport and deposition. – *New Phytologist* 139/1, 27-48.
- Bahremand, A.-De Smedt, F. (2008): Distributed Hydrological Modeling and Sensitivity Analysis in Torysa Watershed, Slovakia. *Water Resources Management*. 22 (3): 293–408.
- Bächmann K., Haag I., Röder A., 1993. A field study to determine the chemical content of individual raindrops as a function of their size. – *Atmos. Environ.* 27A, 1951–1958.
- Baker R.G.A., Rehkämper M., Hinkley T.K., Nielsen S.G., Toutain J.P. (2009): Investigation of thallium fluxes from subaerial volcanism - Implications for the present and past mass balance of thallium in the oceans. – *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 6340–6359.
- Balestrini R., Tagliaferri A. (2001): Atmospheric deposition and canopy exchange processes in alpine forest ecosystems (northern Italy). – *Atmos. Envir.* 35-35, 6421-6433.
- Balestrini R., Arisci S., Brizzio M.C., Mosello R., Rogero M., Tagliaferri A. (2007). Dry deposition of particles and canopy exchange: Comparison of wet, bulk and throughfall deposition at five forest sites in Italy. – *Atmos. Envir.* 41, 745–756.
- Barbash J.E. (2003): The geochemistry of pesticides. In: *Environmental Geochemistry* (ed. B.S. Lollar), *Treatise on Geochemistry* Vol. 9, 541-577. Elsevier–Pergamon, Oxford.
- Basu D. (1955): On Statistics Independent of a Complete Sufficient Statistic. *Sankhyā*. 15 (4): 377–380.
- Beier C., Gundersen P., Rasmussen L. (1992): A new method for estimation of dry deposition of particles based on throughfall measurements in a forest edge. – *Atmos. Env.* 26A/9, 1553-1559.
- Beier C., Hansen K., Gundersen P. (1993): Spatial variability of throughfall fluxes in a spruce forest. – *Environ. Pollut.* 81: 257–267.
- Bellot J., Escarre A. (1998): Stemflow and throughfall determination in a resprouted Mediterranean holm-oak forest. – *Ann. Sci. For.* 55, 847-865.

- Binkley D., Son Y., Valentine D.W. (2000): Do forests receive occult inputs of nitrogen? – *Ecosystems* 3, 321–331.
- Bishop, C.M. (1994): Novelty detection and Neural Network validation. *IEE Proceedings - Vision, Image, and Signal Processing*. 141 (4): 217–222.
- Bleeker, A., Draaijers, G., Van Der Veen, D., Erisman, J.W., Möls, H., Fonteijn, P., Geusebroek, M., 2003. Field intercomparison of throughfall measurements performed within the framework of the Pan European intensive monitoring program of EU/ICP Forest. *Environ. Pollut.* 125, 123–138. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(03\)00142-8](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(03)00142-8).
- Bobbink R., Hetteling J.-P. (2011): Review and revision of empirical critical loads and dose-response relationships. – *Proceedings of an expert workshop, Noordwijkerhout, Nizozemí, 23.-25.6.2010*.
- Bobbink R., Hornung M., Roelofs J.G.M. (1998): The effects of air-borne nitrogen pollutants on species diversity and semi-natural European vegetation. – *Journal of Ecology* 86, 717–738.
- Bodí MB, Martin DA, Balfour VN, Santín C, Doerr SH, Pereira P, Cerdà A, Mataix-Solera J (2014): Wildland fire ash: Production, composition and eco-hydro-geomorphic effects. – *Earth-Science Reviews* 130, 103–127.
- Bormann B.T., Keller C.K., Wang D., Bormann F.H. (2002): Lessons from the sandbox: Is unexplained nitrogen real? – *Ecosystems* 5/8, 727–733.
- Bortolazzi A., Da Ros L., Rodeghiero M., Tognetti R., Tonon G., Ventura M. (2021). The canopy layer, a biogeo-chemical actor in the forest N-cycle. – *Sci. Tot. Environ.* 776, 146024.
- Bouška V. (1977): *Geochemie uhlí*. – Academia, Praha, 207 s.
- Bowden R.D., Geballe G.T., Bowden W.B. (1989): Foliar uptake of N-15 from simulated cloud water by red spruce (*Picea rubens*) seedlings. – *Can. J. Forest Res.* 19, 382–386.
- Bouwman A.F., Lee D.S., Asman W.A.H., Dentener F.J., VanderHoek K.W., Olivier J.G.J. (1997): A global high-resolution emission inventory for ammonia. – *Global Biogeochemical Cycles* 11/4, 561–587.
- Box, G., E., P.-Hunter, W., G.-Hunter, J., S. (2005): *Statistics for Experimenters : Design, Innovation, and Discovery*. Wiley.
- Bredemeier M (1988): Forest canopy transformation of atmospheric deposition. – *Water Air Soil Pollut.* 40, 121–138.
- Brostrom, G. (2012): *Event History Analysis with R*, Chapman & Hall/CRC.
- Brumme R, Leimcke U, Matzner E (1992): Interception and uptake of NH₄ and NO₃ from wet deposition by above-ground parts of young beech (*Fagus silvatica* L.) trees. – *Plant Soil* 142:273–279.
- Burkhardt J., Eiden R. (1994): Thin water films on coniferous needles. – *Atmos. Env.* 28, 2001–2011.

- Butler T.J., Likens G.E. (1995): A direct comparison of throughfall plus stemflow to estimates of dry and total deposition for sulfur and nitrogen. – *Atmos. Env.* 29/11, 1253-1265.
- Butterbach-Bahl K., Gasche R., Huber Ch., Kreutzer K., Papen H. (1998): Impact of N-input by wet deposition on N-trace gas fluxes and CH₄-oxidation in spruce forest ecosystems of the temperate zone in Europe. – *Atmos. Env.*, 32/3, 559-564.
- Butterbach-Bahl K., Stange F., Papen H., Li C. (2001): Regional inventory of nitric oxide and nitrous oxide emissions for forest soils of Southeast Germany using the biogeochemical model PnET-N-DNDC. – *J. Geophys. Res.*, 106, 34155-34166.
- Butterbach-Bahl K., Kesik M., Miehle P., Papen H., Li C. (2004): Quantifying the regional source strength of N-trace gases across agricultural and forest ecosystems with process based models. – *Plant and Soil* 260, 311-329.
- Cadle S.H., Marshall J.D., Mulawa P.A. (1991): A laboratory investigation of the routes of HNO₃ dry deposition to coniferous seedlings. – *Environmental Pollution* 72/4, 287-305.
- Cape J.N. (1983): Contact angles of water droplets on needles of Scotch pine (*Pinus sylvestris*) growing in polluted atmospheres. – *New Phytology*, 293-299.
- Cape J.N., Sheppard L.J., Fowler D., Harrison A.F., Parkinson J.A., Dao P., Paterson I.S. (1992): Contribution of canopy leaching to sulphate deposition in a Scots pine forest. – *Env. Pollut.* 75, 229-236.
- Cape J.N., Leith I.D. (2002): The contribution of dry deposited ammonia and sulphur dioxide to the composition of precipitation from continuously open gages. – *Atmos. Env.* 36, 5983–5992.
- Carlyle-Moses D.E., Lishman C.E., McKee A.J. (2014): A preliminary evaluation of throughfall sampling techniques in a mature coniferous forest. – *J. of Forestry Research* 25(2): 407–413.
- Clark, C.M., Simkin, S.M., Allen, E.B., Bowman, W.D., Belnap, J., Brooks, M.L., Collins, S.L., Geiser, L.H., Gilliam, F.S., Jovan, S.E., Pardo, L.H., Schulz, B.K., Stevens, C.J., Suding, K.N., Throop, H.L., Waller, D.M., 2019. Potential vulnerability of 348 herbaceous species to atmospheric deposition of nitrogen and sulfur in the United States. *Nat. Plants* 5, 697–705. <https://doi.org/10.1038/s41477-019-0442-8>.
- Clifton, O.E. et al. (2020): Dry deposition of ozone over land: processes, measurement, and modeling. – *Rev. Geophys.* 58, e2019RG000670.
- Conti M.E., Cecchetti G. (2001): Biological monitoring: lichens as bioindicators of air pollution assessment – a review. – *Environ. Pollut.* 114, 471–492.
- Cornell S.E., Jickells T.D., Cape J.N., Rowland A.P., Duce R.A. (2003): Organic nitrogen deposition on land and coastal environments: a review of methods and data. – *Atmos. Env.* 37, 2173-2191.
- ČHMÚ, 2000. Znečištění ovzduší na území České republiky v roce 2000. 3. Atmosférická depozice na území České republiky.

- (<https://www.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/grafroc/groc/gr00cz/k3.html>, přístup k 23.5.2022).
- ČHMÚ, 2020. Systém sběru, zpracování a hodnocení dat. Znečišťování a kvalita ovzduší Atmosférická depozice Skleníkové plyny.
- ČHMÚ, 2021. IX. Atmosférická depozice na území depozice na území České republiky. (https://www.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/grafroc/20groc/gr20cz/20_09_d_e pozice_v3.pdf, přístup 21.5.2022).
- Čirić, J., Spirić, D., Baltić, T., Lazić, I.B., Trbović, D., Parunović, N., Petronijević, R., Đorđević, V., 2021. Honey Bees and Their Products as Indicators of Environmental Element Deposition. *Biol. Trace Elem. Res.* 199, 2312–2319. <https://doi.org/10.1007/s12011-020-02321-6>.
- Clarke, N., Žlindra, D., Ulrich, E., Mosello, R., Derome, J., Derome, K., König, N., Lövblad, G., GPJ, D., Hansen, K., Thimonier, A., Waldner, P., Verstraeten, A., 2021. Part XIV: Sampling and Analysis of Deposition, in: *Manual on Methods and Criteria for Harmonized Sampling, Assessment, Monitoring and Analysis of the Effects of Air Pollution on Forests*. Thünen Institute of Forest Ecosystems, Eberswalde, p. 34.
- CLRTAP (2016): Mapping critical loads for ecosystems, Chapter V of *Manual on methodologies and criteria for modelling and mapping critical loads and levels and air pollution effects, risks and trends*. UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution; (www.icpmapping.org. Přístup k 1.11.2017).
- Cocozza, C., Alterio, E., Bachmann, O., Guillon, M., Sitzia, T., Cherubini, P., 2021. Monitoring air pollution close to a cement plant and in a multi-source industrial area through tree-ring analysis. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28, 54030–54040. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-14446-9>.
- Cocozza, C., Ravera, S., Cherubini, P., Lombardi, F., Marchetti, M., Tognetti, R., 2016. Integrated biomonitoring of airborne pollutants over space and time using tree rings, bark, leaves and epiphytic lichens. *Urban For. Urban Green.* 17, 177–191. <https://doi.org/10.1016/j.ufug.2016.04.008>.
- Cressie, N. (1993): *Statistics for spatial data*, Wiley, New York.
- Dahlman, L., Persson, J., Palmqvist, K., Näsholm, T., 2004. Organic and inorganic nitrogen uptake in lichens. – *Planta* 219, 459–467. <https://doi.org/10.1007/s00425-004-1247-0>.
- Dail D.B. et al. (2009): Distribution of nitrogen-15 tracers applied to the canopy of a mature spruce-hemlock stand, Howland, Maine, USA. – *Oecologia* 160:589–99.
- Dalton D.A., Kramer S., Azios N., Fusaro S., Cahill E., Kennedy C. (2004): Endophytic nitrogen fixation in dune grasses (*Ammophila arenaria* and *Elymus mollis*) from Oregon. – *Current Microbiology* 49/3, 469–479.
- Daube B., Kimball K.D., Lamar P.A., Weather, K.C. (1987): Two new ground-level cloud water sampler designs which reduce rain contamination. – *Atmos. Envir.* 4, 893–900.

- Davison L.H., Weinstein L.H., 2006. Some problems relating to fluorides in the environment: effects on plants and animals. Chap. 8 In: In: Tressaud, A. (Ed.), Fluorine and the Environment, Atmospheric Chemistry, Emissions, & Lithosphere, vol. 1. Elsevier, Amsterdam, pp. 251–298.
- Delmelle P., Maters E., Oppenheimer C. (2015): Volcanic influences on the carbon, sulfur, and halogen biogeochemical cycles. In: Encyclopedia of Volcanoes, pp. 881-893. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-385938-9.00050-X>
- Dempster, A.,P.- Laird, N.,M. - Rubin, D.,B. (1977): Maximum Likelihood from Incomplete Data via the EM Algorithm. Journal of the Royal Statistical Society, Series B. 39 (1): 1–38.
- De Jong J.J.M., Klaassen W. (1997): Simulated dry deposition of nitric acid near forest edges. – Atmos. Env. 31/22, 3681-3691.
- De Schrijver A., Nachtergale L., Staelens J., Luyssaert S., De Keersmaecker L. (2004). Comparison of throughfall and soil solution chemistry between a high-density Corsican pine stand and a naturally regenerated silver birch stand. – Envir. Pollut., 131, 93–105.
- De Schrijver A., De Frenne P., Ampoorter E., Van Nevel L., Demey A., Wuyts K., Verheyen K. (2011): Cumulative nitrogen input drives species loss in terrestrial ecosystems. – Global Ecol. Biogeogr. 20, 803–816.
- Devlaeminck R., De Schrijver A., Hermy M. (2005): Variation in throughfall deposition across a deciduous beech (*Fagus sylvatica* L.) forest edge in Flanders. – Sci. Tot. Env. 337, 241-252.
- de Vries W., Reinds G.J., van der Salm C., Draaijers G.P.J., Bleeker A., Erisman J.W., et al. (2001). Intensive monitoring of forest ecosystems in Europe. Technical report 2001. Brussels, Geneva: EC-UN/ECE.
- Diekmann M., Brunet J., Rühling Å., Falkengren-Grerup U. (1999): Effects of nitrogen deposition: results of a temporal-spatial analysis of deciduous forests in south Sweden. – Plant Biology 1, 471-481.
- Dixon, W.J. (1950): Analysis of extreme values. The Annals of Mathematical Statistics. 21, 4, 488-506
- Dohnal J., Černý T., Votrubová J., Tesař M. (2014): Rainfall interception and spatial variability of throughfall in spruce stand. – J. Hydrol. Hydromech., 62/4, 277–284.
- Doskey P.V., Ugoagwu B.J. (1989): Atmospheric deposition of macronutrients by pollen at a semi-remote site in northern wisconsin. – Atmos. Env. 23/12, 2761-2766.
- Draaijers G.P.J., Erisman, J.W. (1995). A canopy budget model to assess atmospheric deposition from throughfall measurements. – Water, Air and Soil Pollution, 85, 2253–2258.
- Draaijers G.P.J., Erisman J.W., van Leeuwen N.F.M., Römer F.G., Te Winkel B.H., Vermeulen A.T., Wyers G.P., Hansen K. (1994): A comparison of methods to estimate canopy Exchange at the Speulder forest. – National Institute of Public

- Health and Environmental Protection, Report nr. 722108004. Bilthoven, Nizozemí.
- Draaijers G.P.J., Erisman J.W., van Leeuwen N.F.M., Römer F.G., Te Winkel B.H., Veltkamp A.C., Vermeulen A.T., Wyers G.P. (1997): The impact of canopy exchange on differences observed between atmospheric deposition and throughfall fluxes. – *Atmos. Env.* 31/3, 387-397.
- Duquesnay A., Dupouey J. L., Clement A., Ulrich E., Le Tacon F. (2000): Spatial and temporal variability of foliar mineral concentration in beech (*Fagus sylvatica*) stands in northeastern France. - *Tree Physiology* 20, 13-22.
- Dusek U., Frank G.P., Hildebrandt L., Curtius J., Schneider J., et al., 2006. Size matters more than chemistry for cloud-nucleating ability of aerosol particles. – *Science* 312, 1375–1378.
- EDGARv6.1 air pollutants. https://edgar.jrc.ec.europa.eu/dataset_ap61 (přístup 16.5.2022)
- Elandt-Johnson, J.- Johnson, N. (1999): *Survival Models and Data Analysis*. Wiley.
- Emberson, L.D. et al. (2018) Ozone effects on crops and consideration in crop models. – *Eur. J. Agron.* 100, 19–34.
- Eichhorn J (1995) Stickstoffsättigung und ihre Auswirkungen auf das Buchenwaldökosystem der Fallstudie Zierenberg. – *Ber. Forschungszentrum Waldökosysteme A* 124.
- Eichhorn J, Haußmann T, Paar U, Reinds GJ, de Vries W (2001) Assessments of impacts of nitrogen deposition on beech forests. *Scientific World Journal* 1(Suppl 3) 423–432.
- Eilers G, Brumme R, Matzner E. (1992): Aboveground N-uptake from wet deposition by Norway spruce (*Picea abies* Karst). – *For. Ecol. Mng.* 51:239–49.
- Eliáš V., Tesař M., Buchtele J. (1995): Occult precipitation: sampling, chemical analysis and process modelling in the Šumava Mts. (Czech Republic) and in the Taunus Mts. (Germany). – *Journal of Hydrology*, 166, 409-420.
- Ellenberg H. (1988): Floristic changes due to nitrogen deposition in central Europe. – *Nordic Council of Ministers, København (Miljörapport No. 15)*, 375–383.
- Emberson L.D. et al. (2018): Ozone effects on crops and consideration in crop models. – *Eur. J. Agron.* 100, 19–34.
- EMEP – Co-operative programme for monitoring and evaluation of the long-range transmission of air pollutants in Europe. Reported emission data (ceip.at). (přístup 12.4. 2022)
- Ericksen J.A., Gustin M.S., Schorran D.E., Johnson D.W., Lindberg S.E., Coleman J.S. (2003). Accumulation of atmospheric mercury in forest foliage. – *Atmos. Envir.* 37, 1613–1622.
- Erisman J.W. (2003): The European perspective on nitrogen emission and deposition. - *Environment International* 29/2-3, 311-325.
- Erisman, J.W., Möls, H., Fonteijn, P., Geusebroek, M., Draaijers, G., Bleeker, A., Van

- Der Veen, D., 2003. Field intercomparison of precipitation measurements performed within the framework of the Pan European Intensive Monitoring Program of EU/ICP Forest. *Environ. Pollut.* 125, 139–155. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(03\)00082-4](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(03)00082-4)
- Erismann J.W., Möls H., Fonteijn P., Geusebroek M., Draaijers G., Bleeker A., van der Veen D. (2003): Field intercomparison of precipitation measurements performed within the framework of the Pan-European intensive monitoring program of EU/ICP forest. – *Environ. Pollut.* 125, 139–155.
- Falkengren-Grerup U. (1995): Interspecies differences in the preference of ammonium and nitrate in vascular plants. – *Oecologia* 102, 305–311.
- Falkengren-Grerup U., Ericson L., Gunnarsson U., Nordin A., Rydin H., Wallén B. (2000): Does nitrogen deposition change the flora? In: Bertilsson U., Näsholm T. (eds.). *Effects of nitrogen deposition on forest ecosystems*. – Swedish Environmental Protection Agency, p. 77–104.
- Fangmeier A., Hadwiger-Fangmeier A., van der Eerden L.J., Jäger H. (1994): Effect of atmospheric ammonia on vegetation – a review. – *Environ. Pollut.* 86, 43–82.
- Farmer, D.K., Cappa, C.D., Kreidenweis, S.M., 2015. Atmospheric processes and their controlling influence on cloud condensation nuclei activity. – *Chem. Rev.* 115, 4199–4217.
- Fassbender H.W. (1987): Modellversuch mit junge Fichten zur Erfassung des internen Nährstoffumsatzes. – *Oecologia Planetarum* 12, 263–272.
- Ferm M., Hultberg H. (1999): Dry deposition and internal circulation of nitrogen, sulphur and base cations to a coniferous forest. – *Atmos. Env.* 33, 4421–4430.
- Fenn, M.E., Sickman, J.O., Bytnerowicz, A., Clow, D.W., Molotch, N.P., Pleim, J.E., Tonnesen, G.S., Weathers, K.C., Padgett, P.E., Campbell, D.H., 2009. Chapter 8 Methods for Measuring Atmospheric Nitrogen Deposition Inputs in Arid and Montane Ecosystems of Western North America. *Dev. Environ. Sci.* 9, 179–228. [https://doi.org/10.1016/S1474-8177\(08\)00208-8](https://doi.org/10.1016/S1474-8177(08)00208-8)
- Fillion N., Probst A., Probst J.-L. (1998): Natural organic matter contribution to throughfall acidity in French forests. – *Environment International* 24/5-6, 547–558
- Fišák J., Tesař M., Řezáčová D., Eliáš V., Weignerová V., Fottová D. (2002): Pollutant concentrations in fog and low cloud water at selected sites of the Czech Republic. – *Atmospheric Research* 64, 75–87.
- Fišák J., Tesař M., Fottová D. (2009): Pollutant concentrations in the rime and fog water at the Milešovka Observatory. – *Water Air Soil Pollut.* 196, 273–285.
- Fowler D., Flechard C.R., Sutton M.A., Storeton-West R.L. (1998): Long term measurements of the land-atmosphere exchange of ammonia over moorland. – *Atmos. Env.* 32/3, 453–459.
- Fowler D. et al. (2013): The global nitrogen cycle in the twenty-first century. – *Phil. Trans. R. Soc. B* 368: 20130164. <http://dx.doi.org/10.1098/rstb.2013.0164>

- French B.M. (1998): *Traces of Catastrophe: a handbook of shock-metamorphic effects in terrestrial meteorite impact structures*. – LPI Contribution No. 954, Lunar and Planetary Institute, Houston, 120 s.
- Friesen, J., Van Beek, C., Selker, J., Savenije, H.H.G., Van De Giesen, N., 2008. Tree rainfall interception measured by stem compression. *Water Resour. Res.* 44, 3–7. <https://doi.org/10.1029/2008WR007074>.
- Fritsche U., Gernert M., Schindler C. (1989): Vertical profiles of air pollutants in a spruce forest – analysis of adherent water, throughfall and deposition on surrogate surfaces. – *Atmos. Envir.* 23, 1807-1814.
- Fritsche U. (1992): Studies on leaching from spruce twigs and beech leaves. – *Environ Pollut.* 75, 251–257.
- Fuge R. (2019): Fluorine in the environment, a review of its sources and geochemistry. – *Appl. Geochem.* 100, 393-406.
- Fürst, A., Kowalska, A., Brunialti, G., Clarke, N., Cools, N., De Vos, B., Derome, J., Derome, K., Ferretti, M., Jakovljevič, T., König, N., Marchetto, A., Mosselo, R., O’Dea, P., Tartari, G.A., Ulrich, E., 2020. Part XVI: Quality Assurance and Control in Laboratories. Version 2020-1, in: UNECE, ICP Forests Programme Co-ordinating Centre (Eds.), *Manual on Methods and Criteria for Harmonized Sampling, Assessment, Monitoring and Analysis of the Effects of Air Pollution on Forests*. Thünen Institute of Forest Ecosystems, Eberswalde, p. 46. https://doi.org/10.1007/978-3-030-52171-4_3.
- Gałecki, A. - Burzykowski, T. (2013): *Linear Mixed-Effects Models Using R: A Step-by-Step Approach*. Springer.
- Gallagher M.W., Beswick K.M., Duyzer J., Weststrate H., Choularton T.W., Hummelshøj P. (1997): Measurements of aerosol fluxes to Speulder forest using a micrometeorological technique. – *Atmos. Env.* 31/3, 359-373.
- Galloway J.N., Schlesinger W.H., Levy H., Michaels A., Schnoor J.L. (1995): Nitrogen-fixation - anthropogenic enhancement - environmental response. – *Global Biogeochemical Cycles* 9/2, 235-252.
- Galloway J.N. (1998): The global nitrogen cycle: changes and consequences. – *Env. Pollut.* 102, S1, 15-24.
- Garten C.T., Schwab A.B., Shirshac T.L. (1998): Foliar retention of N-15 tracers: implications for net canopy exchange in low- and high-elevation forest ecosystems. – *Forest Ecol. Mng.* 103/3, 211-216.
- Gebauer G., Katz C., Schulze E.D. (1991): Uptake of gaseous and liquid nitrogen depositions and influence on the nutritional status of Norway spruce. – *Proc. European workshop on Effects of forest management on the nitrogen cycle with respect to changing environmental conditions*. GSF-Institut für Bodenökologie, München-Neuherberg, GSF-Bericht 43/91, 84-92.
- Georgii H.-W., Perseke C., Rohbock E. (1982): Feststellung der Deposition von sauren und langzeitwirksamen Spurenstoffen aus Belastungsgebieten. – *Abschlußbericht*

Forschungsprojekt 104 02 600, Umweltbundesamt. Institut für Meteorologie und Geophysik der Universität, Frankfurt/M.

- Gerardi, M.H., 2002. Nitrification and Denitrification in the Activated Sludge Process. Wiley, 208 stran..
- Gessler A, Rienks M, Rennenberg H (2000): NH₃ and NO₂ fluxes between beech trees and the atmosphere - correlation with climatic and physiological parameters. – New Phytol. 147/3, 539-560.
- Gessler A, Rienks M, Rennenberg H (2002): Stomatal uptake and cuticular adsorption contribute to dry deposition of NH₃ and NO₂ to needles of adult spruce (*Picea abies*) trees. – New Phytol. 156/2, 179-194.
- Global Volcanism Program (<https://Volcano.si.edu>, přístup 14.2.2022).
- Goldsmith G.R., Allen S.T., Braun S., Engbersen N., González-Quijano C.R., Kirchner J.W., Siegwolf R.T.W. (2018). Spatial variation in throughfall, soil, and plant water isotopes in a temperate forest. – Ecohydrology, DOI: 10.1002/eco.2059.
- Gordon A.M., Chourmouzis C., Gordon A. (2000): Nutrient inputs in litterfall and rainwater fluxes in 27-year old red, black and white spruce plantations in Central Ontario, Canada. – Forest Ecol. Mng. 138, 65–78.
- Grennfelt P., Eliassen A., Hov Ø., Berkovicz R., Nordlund G. (1986): Atmospheric chemistry, transport and deposition of nitrogen oxides. – Nordisk Ministarrådet, Göteborg.
- Grubbs, F., E. (1969): Procedures for detecting outlying observations in samples. Technometrics. 11 (1): 1–21.
- Grunow, J. (1952): Nebelniederschlag [Occult precipitation]. – Ber. Deutsch. Wetterd. U. S. Zone 7, Bad Kissinger, No. 42, p. 30-34.
- Gundersen, P., Emmett, B.A., Kjønaas, O.J., Koopmans, C.J., Tietema, A. (1998). Impact of nitrogen deposition on nitrogen cycling in forests: a synthesis of NITREX data. – Forest Ecol. Manag. 101, 37–55.
- Hampel, F., R.-Ronchetti, E., M.-Rousseeuw, P., J.-Stahel, W., A. (1986): Robust statistics, Wiley.
- Hansen K., Draaijers G.P.J., Ivens W.M.P.F., Gundersen P., Van Leeuwen N.F.M. (1994): Concentration variations in rain and canopy throughfall collected sequentially during individual rain events. – Atmos. Env. 28/20, 3195-3205.
- Hansen K. (1996): In-canopy throughfall measurements of ion fluxes in Norway spruce. – Atmos. Env. 30/23, 4065-4076.
- Hanson P.J., Garten C.T. Jr. (1992): Deposition of H¹⁵NO₃ vapour to white oak, red maple and loblolly pine foliage: experimental observations and a generalized model. – New Phytol. 122, 329-337.
- Hanstein S, Mattsson M, Jaeger H.J., Schjoerring J.K. (1999): Uptake and utilization of atmospheric ammonia in three native Poaceae species: leaf conductances, composition of apoplastic solution and interactions with root nitrogen supply. - New Phytol. 141/1, 71-83.

- Harmens, H. et al. (2015): Heavy metal and nitrogen concentrations in mosses are declining across Europe whilst some “hotspots” remain in 2010. – *Env. Pollut.* 200, 93–104.
- Hardacre, C. et al. (2015): An evaluation of ozone dry deposition in global scale chemistry climate models. – *Atmos. Chem. Phys.* 15, 6419–6436.
- Harrison A.F., Schulze E.-D., Gebauer G., Bruckner G. (2000): Canopy uptake and utilization of atmospheric pollutant nitrogen. In: Schulze E.D. (ed) *Carbon and nitrogen cycling in European forest ecosystems*. – *Ecol. Stud.* 142:171–188.
- Harvey, A.,C. (1990): *Forecasting, structural time series models and the Kalman filter*. Cambridge University Press. Cambridge,
- Hedin L.O., Armesto J.J., Johnson A.H. (1995): Patterns of nutrient loss from unpolluted, old-growth temperate forests - evaluation of biogeochemical theory. – *Ecology* 76/2, 493-509.
- Heij G.I., Schneider T. (1991): Acidification research in the Netherlands. In: *Studies in Environmental Science* 46. – Elsevier, Amsterdam.
- Hember RA, Kurz WA, Metsaranta JM, Black TA, Guy RD, Coops NC (2012): Accelerating regrowth of temperate-maritime forests due to environmental change. – *Global Change Biology* 18/6, 2026-2040.
- Herckes, P., Mirabel, P., Wortham, H. (2002): Cloud water deposition at a high-elevation site in the Vosges Mountains (France). – *Sci. Tot. Environ.* 296, 59–75.
- Hofmann G., Heinsdorf D., Kraus H.-H. (1990): Wirkung atmogener Stickstoffeinträge auf Produktivität und Stabilität von Kiefern-Forstökosystemen. – *Beitr. Forstwirtsch.* 24:2, 59–73.
- Honjo, T., Lin, T.P., Seo, Y., 2019. Sky view factor measurement by using a spherical camera. *J. Agric. Meteorol.* 75, 59–66. <https://doi.org/10.2480/agrmet.D-18-00027>.
- Hölgge Z., Schlesingerová E., Suchara I. (2013): Retrospective determination of ²³⁸Pu, ^{239,240}Pu and ⁹⁰Sr activities in the outer bark of Norway spruce (*Picea abies* (L.) Karst.) collected at various sites in the Czech Republic. – *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 297, 19–25.
- Holloway J.M., Dahlgren R.A. (2002): Nitrogen in rock: Occurrences and biogeochemical implications. – *Global Biogeochemical Cycles* 16/4, art. No. 1118.
- Holoubek I. (2003): Těkavé organické látky (VOCs). – *Chemie životního prostředí III – Atmosféra* (10). [<https://adoc.pub/chemie-ivotniho-prosted-i-iii-atmosfera-10-tkave-organicke-la.html>, přístup 25.3.2022]. RECETOX, Masarykova univerzita, Brno.
- Hong S., Candelone J.-P., Boutron C.F. (1996): Deposition of atmospheric heavy metals to the Greenland ice sheet from the 1783-1784 volcanic eruption of Laki, Iceland. – *Earth Planet. Sci. Lett.* 144, 605-610.

- Houle, D., Ouimet, R., Paquin, R., Laflamme, J.-G., 1999. Determination of sample size for estimating ion throughfall deposition under a mixed hardwood forest at the Lake Clair Watershed (Duchesnay, Quebec). *Can. J. For. Res.* 29, 1935–1943. <https://doi.org/10.1139/cjfr-29-12-1935>
- Hruška J. 2016. Vývoj chemismu půd, atmosférické depozice, kritických zátěží síry a dusíku lesních ekosystémů v EVL Krkonoše. Shrnutí závěrečných zpráv subprojektu „Vývoj chemismu půd, atmosférické depozice, kritických zátěží síry a dusíku lesních ekosystémů v EVL Krkonoše“. 7-17.
- Hruška, J., Kopáček, J. (2005): Kyselý déšť stále s námi – zdroje, mechanismy, účinky, minulost a budoucnost. *Planeta* 12/5, 24 str.
- Hruška J., Kopáček, J. (2009): Účinky kyselého deště na lesní a vodní ekosystémy I. Emise a depozice okyselujících sloučenin. – *Živa* 2009/2, 93-96.
- Hruška J., Oulehle F., Krám P., Skořepová I. (2009a): Účinky kyselého deště na lesní a vodní ekosystémy. 2. Vliv depozic síry a dusíku na půdy a lesy. – *Živa* 2009/3, 141-144.
- Hruška J., Majer V., Krám P., Oulehle F., Kopáček J., Vrba J., Fottová D. (2009b): Účinky kyselého deště na lesní a vodní ekosystémy. III. Okyselení potoků a jezer. – *Živa* 4/2009, 189-192.
- Hu L. et al. (2017): Global budget of tropospheric ozone: evaluating recent model advances with satellite (OMI), aircraft (IAGOS), and ozonesonde observations. – *Atmos. Environ.* 167, 323–334.
- Huber C. Oberhauser A. Kreutzer K.(2002): Deposition of ammonia to the forest floor under spruce and beech at the Hoggwald site. - *Plant and soil* 240/1, 3-11.
- Huber, P.J. (2004): *Robust statistics*, Wiley.
- Hůnová I. (2016): Atmosférická depozice dusíku. – *Chem. Listy* 110, 779-784.
- Hůnová, I., Šantroch, J., Ostatnická, J., 2004. Ambient air quality and deposition trends at rural stations in the Czech Republic during 1993-2001. *Atmos. Environ.* 38, 887–898. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.10.032>.
- Hůnová, I., Maznová, J., Kurfürst, P., 2014. Trends in atmospheric deposition fluxes of sulphur and nitrogen in Czech forests. *Environ. Pollut.* 184, 668–675. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.05.013>.
- Hůnová I., Brabec M., Malý M., Valeriánová A. (2018): Revisiting fog as an important constituent of the atmosphere. – *Sci. Tot. Environ.* 636, 1490-1499.
- Hůnová I., Brabec M., Malý M., Valeriánová A. (2020b): Long-term trends in fog occurrence in the Czech Republic, Central Europe. – *Sci. Tot. Environ.* 711, 135018.
- Hůnová I., Hanusková D., Jandová K., Tesař M., Květoň J., Kukla J. (2020c): Estimates of the contribution of fog water to wet atmospheric deposition in Czech mountain forests based on its stable hydrogen and oxygen isotope composition: preliminary results. – *European Journal of Environmental Sciences* 10/2, 89-97.

- Hůnová I., Brabec M., Geletič J., Malý M., Dumitrescu A. (2021): Statistical analysis of the effects of forests on fog. – *Sci. Tot. Environ.* 781, 146675, 9 pp.
- Hüttl R.F. (1990): Nutrient supply and fertilizer experiments in view of N saturation. – *Plant and Soil* 128, 45-58.
- Chaichana R., Leah R., Moss B. (2010): Birds as eutrophicating agents: a nutrient budget for a small lake in a protected area. – *Hydrobiologia* 646, 111–121.
- Chapin F.S., Moilanen L., Kielland K. (1993): Preferential use of organic nitrogen for growth by a non-mycorrhizal arctic sedge. – *Nature* 361, 150-153.
- Chuman T., Oulehle F., Hruška J. (2020): Poškození ekosystémů nadměrnou depozicí dusíku a vyjádření míry kritické zátěže. – *Živa* 2020/4, CIII-CVI.
- Ineson P., Coward P.A., Benham D.G., Robertson S.M.C. (1998): Coniferous forests as “secondary agricultural” sources of nitrous oxide. – *Atmos. Envir.* 32/19, 3321-3330.
- IPCC (2007): Climate Change 2007: Synthesis Report. IPCC Plenary XXVII (Valencia), Gèneve, 73 pp.
- Ivens W.P.M.F. (1990): Atmospheric deposition onto forests: an analysis of the deposition variability by means of throughfall measurements. – PhD. thesis, University of Utrecht, Nizozemí.
- James R., Wright J. (2005): Marine biogeochemical cycles. – Open University, Milton Keynes, UK. ISBN: 9780080940779.
- Jeong S., Otsuki K., Inoue A., Shinohara Y. (2019): Marked difference of rainfall partitioning in an unmanaged coniferous plantation with high stand density. – *J. Forest Res.* 24/2, 107–114.
- Jickells T., Baker A.R., Cape J.N., Cornell S.E., Nemitz E. (2013): The cycling of organic nitrogen through the atmosphere. – *Philos. Roy. Soc. B* 368, 20130115. doi: 10.1098/rstb.2013.0115.
- Kalbfleisch, J.D.-Prentice, R.,L. (2002): The statistical analysis of failure time data. Wiley.
- Kavouras I.G., Mihalopoulo N., Stephanou E.G., 1998. Formation of atmospheric particles from organic acids produced by forests. – *Nature* 395, 683–686.
- Kendall, E. A. (1989): An Introduction to Numerical Analysis, Wiley.
- Khalil M.A.K., Rasmussen R.A. (1992): The global sources of nitrous oxide. – *J. Geophys. Res.* 97, 14651-14660.
- Klouček, T., Komárek, J., Lagner, O., Fogl, M., Gdulová, K., 2019. Detekce napadení lesních porostů pomocí bezpilotních leteckých prostředků - Certifikovaná metodika.
- Knops J.M.H., Nash T.H., Schlesinger W.H. (1996): The influence of epiphytic lichens on the nutrient cycling of an oak woodland. – *Ecol. Monographs* 66/2, 159-179.
- Kopáček J., Veselý J. (2005): Sulfur and nitrogen emissions in the Czech Republic and Slovakia from 1850 till 2000. – *Atmos. Environ.* 39: 2179–2188.

- Kopáček J., Turek J., Hejzlar J., Šantrůčková H. (2009): Canopy leaching of nutrients and metals in a mountain spruce forest. – *Atmospheric Environment* 43, 5443–5453.
- 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: 495–508.
- Körseleman W., Meuleman A.F.M. (1996): The vegetation N:P ratio: a new tool to detect the nature of nutrient limitation. – *J. Appl. Ecol.* 33, 1441–1450.
- Krupa S.V. (2002): Sampling and physico-chemical analysis of precipitation: a review. – *Env. Pollut.* 120, 565–594.
- Kuylenstierna J. C. I., Hicks W. K., Cinderby Cambridge S.H. (1998): Critical loads for nitrogen deposition and their exceedance at European scale. – *Environmental Pollution* 102/1, Suppl. 1, 591–598.
- Lange CA, Matschullat J, Zimmermann F, Sterzik G, Wienhaus O (2003) Fog frequency and chemical composition of fog water – a relevant contribution to atmospheric deposition in the eastern Erzgebirge, Germany. – *Atmos Environ* 37: 3731–3739.
- Latus C., Forstel H., Fuhr F., Neubert A., Kley D. (1990): Quantitative measurements of NO₂ uptake and metabolism by sunflower plants. – *Naturwissenschaften* 77/6, 283–285.
- Lawless, J.,F. (2003): *Statistical Models and Methods for Lifetime Data*. Wiley.
- Lazor, P., Tomáš, J., Tóth, T., Tóth, J., Čéryová, S., 2012. Monitoring of Air Pollution and Atmospheric Deposition of Heavy Metals By Analysis of Honey. *J. Microbiol.* 1, 522–533.
- Lehmann, E.L. (1983): *Theory of point estimation*, Wiley.
- Lequy E., Calvaruso C., Conil S., Turpault M.P. (2014): Atmospheric particulate deposition in temperate deciduous forest ecosystems: Interactions with the canopy and nutrient inputs in two beech stands of Northeastern France. – *Sci. Total Environ.* 487:206–215.
- Levia D.F. (2003): Winter stemflow nutrient inputs into a southern New England broadleaved deciduous forest. – *Geografiska Annaler* 85A/ 1, 13–20.
- Levia D.F., Frost E.E. (2003): A review and evaluation of stemflow literature in the hydrologic and biogeochemical cycles of forested and agricultural ecosystems. – *J. Hydrol.* 274, 1–29.
- Levia D.F., Herwitz S.R. (2000): Physical properties of water in relation to stemflow leachate dynamics: implications for nutrient cycling. – *Can. J. For. Res.* 30/4, 662–666.
- Levia D.F., Hudson S.A., Llorens P., Nanko K. (2017): Throughfall drop size distributions: a review and prospectus for future research. – *WIREs Water* 2017, 4:e1225. doi: 10.1002/wat2.1225
- Levia D.F. et al. (2019): Throughfall partitioning by trees. – *Hydrological Processes* 33:1698–1708.

- Levine, J.S., Cofer, W.R., Winstead, E.L., Rhinehart, R.P., Cahoon, D.R., Sebacher, D.I., Sebacher, S., Stocks, B.J. (1991): Biomass burning: combustion emissions, satellite imagery, and biogenic emissions. In: Levine J.S. (Ed), *Global Biomass Burning: Atmospheric, Climate, and Biospheric Implications*. – MIT Press, Cambridge, MA, pp. 264-271.
- Li C., Aber J., Stange F., Butterbach-Bahl K., Papen H. (2000): A process oriented model of N₂O and NO emissions from forest soils: I. Model development. – *J. Geophys. Res.*, 105, 4369-4384.
- Li Q.B., Jacob D.J., Bey I., Yantosca R.M., Zhao Y.J., Kondo Y., Notholt J. (2000): Atmospheric hydrogen cyanide (HCN): Biomass burning source, ocean sink? – *Geophys. Res. Lett.* 27/3, 357-360.
- Li S. et al. (2018): Glandular trichomes as a barrier against atmospheric oxidative stress: relationships with ozone uptake, leaf damage, and emission of LOX products across a diverse set of species. – *Plant Cell Environ.* 41, 1263–1277.
- Lin M., Sadeghi S.M.M., Van Stan J.T. (2020): Partitioning of rainfall and sprinkler-irrigation by crop canopies: a global review and evaluation of available research. – *Hydrology* 7, 76, 13 pp.
- Lisein, J., Pierrot-Deseilligny, M., Bonnet, S., Lejeune, P., 2013. A photogrammetric workflow for the creation of a forest canopy height model from small unmanned aerial system imagery. *Forests* 4, 922–944. <https://doi.org/10.3390/f4040922>.
- Liu W.J., Liu W.Y., Li J.T., Wu Z.W., Li H.M. (2008): Isotope variations of throughfall, stemflow and soil water in a tropical rain forest and a rubber plantation in Xishuangbanna, SW China. – *Hydrology Research* 39/5–6, 437-449.
- Lindberg S.E., Lovett G.M. (1992): Deposition and forest canopy interactions of airborne sulfur – results from the Integrated Forest Study. – *Atmos. Environ.* 26:1477–92.
- Little, R.J.A. - Rubin, D.B. (2002). *Statistical Analysis with Missing Data*. Wiley.
- Llorens P., Domingo F. (2007): Rainfall partitioning by vegetation under Mediterranean conditions. A review of studies in Europe. – *J. Hydrol.* 335, 37– 54.
- Lovett G.M. (1984): Rates and mechanism of cloud water deposition to a subalpine balsam fir forest. – *Atmospheric Environment*, 18, 361-371.
- Lovett G.M., Lindberg S.E. (1984). Dry deposition and canopy exchange in a mixed oak forest as determined by analysis of throughfall. – *Journal of Applied Ecology*, 21, 1013–1027.
- Lovett G.M., Lindberg S.E. (1992): Concentration and deposition of particles and vapors in a vertical profile through a forest canopy. – *Atmos. Env.* 26/8A, 1469-1476.
- Lovett G.M., Reiners W.A., Olson R.K. (1982): Cloud droplet deposition in subalpine balsam fir forest: Hydrological and chemical inputs. – *Science*, 218, 1303-1304.
- Lovett G.M., Reiners W.A. (1986): Canopy structure and cloud water deposition in subalpine coniferous forests. – *Tellus*, 38B, 319-327.

- Lovett, G.M., Reiners, W.A., Olson, R.K. (1989): Factors controlling throughfall chemistry in a balsam fir canopy: A modeling approach. – *Biogeochemistry* 8/3, 239-264.
- Lovett G.M., Nolan S.S., Driscoll C.T., Fahey T.J. (1996). Factors regulating throughfall flux in a New Hampshire forested landscape. – *Can. J. For. Res.* 26, 2134–2144.
- Luo X., Pan Y., Goulding K., Zhang L., Liu X., Zhang F. (2016): Spatial and seasonal variations of atmospheric sulfur concentrations and dry deposition at 16 rural and suburban sites in China. – *Atmos. Envir.* 146,79-89.
- Lüpke M., Leuchner M., Levia D., Nanko K., Iida S., Menzel A. (2019): Characterization of differential throughfall drop size distributions beneath European beech and Norway spruce. – *Hydrological Processes* 33:3391–3406.
- Ma, Q., Su, Y., Guo, Q., 2017. Comparison of Canopy Cover Estimations from Airborne LiDAR, Aerial Imagery, and Satellite Imagery. *IEEE J. Sel. Top. Appl. Earth Obs. Remote Sens.* 10, 4225–4236. <https://doi.org/10.1109/JSTARS.2017.2711482>.
- Mackay D., Shiu W.-Y., Ma K.-C. (1997): Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. – Lewis Publishers, NY, 812 pp.
- Magiera T., Łukasik A., Zawadzki J., Rösler W. (2019): Magnetic susceptibility as indicator of anthropogenic disturbances in forest topsoil: A review of magnetic studies carried out in Central European forests. – *Ecological Indicators* 106, 105518.
- Magill A., Aber J., Hendricks J., Bowden R., Melillo J., Steudler P. (1997): Biogeochemical response of forest ecosystems to simulated chronic nitrogen deposition. – *Ecological Applications* 7/2, 402-415.
- Makarieva A.M., Gorshkov V.G. (2008): The forest biotic pump of river basins. – *Russ. J. Ecol.* 39, 537–540.
- Małek S., Astel A. (2007): The effect of stand age on throughfall chemistry in spruce stands in the Potok Dupniański Catchment in the Silesian Beskid Mountains, southern Poland. – *The Scientific World Journal* 7(S1), 181–191.
- Maljanen M, Liikanen A, Silvola J, Martikainen P.J. (2003): Measuring N₂O emissions from organic soils by closed chamber or soil/snow N₂O gradient methods. - *European Journal of Soil Science* 54/3, 625-631.
- Mandiwana, K.L., Resane, T., Panichev, N., Ngobeni, P., 2006. The application of tree bark as bio-indicator for the assessment of Cr(VI) in air pollution. *J. Hazard. Mater.* 137, 1241–1245. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.04.015>
- Marková P. (2007): Vyhodnocení atmosférické depozice na několika lokalitách Krkonoš a Jizerských hor v období 1994-2005. – MS Diplomová práce, PŘF UK, Praha, 66 s.
- Marques MC, Gravenhorst G, Ibrom A (2001) Input of atmospheric particles into forest stands by dry deposition. *Water Air Soil Pollut* 130:571–576.

- Matzner E., Khanna P.K., Meiwes K.J., Ulrich B. (1983): Effects of fertilization on the fluxes of chemical elements through different forest ecosystems. – *Plant and Soil* 74, 343-358.
- McCrindle, R., Panichev, N., 2004. The application of bio-indicators for the assessment of air pollution. *J. Environ. Monit.* 6, 121–123.
- Meesenburg H., Eichhorn J., Meiwes K.J. (2009): Atmospheric deposition and canopy interactions. In: R. Brumme, P.K. Khanna (eds.), *Functioning and management of European Beech ecosystems*. – *Ecological Studies* 208, pp. 265-302. Springer, Berlin–Heidelberg.
- Metzger J.C., Filipzik J., Michalzik B., Hildebrandt A. (2021): Stemflow infiltration hotspots create soil microsites near tree stems in an unmanaged mixed beech forest. – *Front. For. Glob. Change* 4:701293, doi: 10.3389/ffgc.2021.701293.
- Miles, L.J., Yost, K.J., 1982. Quality analysis of USGS precipitation chemistry data for New York. *Atmos. Environ.* 16, 2889–2898. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(82\)90039-7](https://doi.org/10.1016/0004-6981(82)90039-7).
- Miřijovský, J., 2013. Fotogrammetrický přístup při sběru geodat pomocí bezpilotních leteckých zařízení. Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta.
- Mohr K, Schaaf S, Horvath B, Meeseburg H, Dämmgen U (2005): Stoff- und Energieflüsse der im ANSWER-Projekt untersuchten Waldbestände. In: *Bestimmung von Ammoniak-Einträgen aus der Luft und deren Wirkung auf Waldökosysteme (ANSWER-Projekt), Landbauforschung Völkenrode, Sonderheft 279:69–94.*
- Mosello, R., Amoriello, M., Amoriello, T., Arisci, S., Carcano, A., Clarke, N., Derome, J., Derome, K., Koenig, N., Tartari, G., Ulrich, E., 2005. Validation of chemical analyses of atmospheric deposition in forested European sites. *J. Limnol.* 64, 93–102. <https://doi.org/10.4081/jlimnol.2005.93>.
- Mosello, R., Amoriello, T., Benham, S., Clarke, N., Derome, J., Derome, K., Genouw, G., Koenig, N., Orrù, A., Tartari, G., Thimonier, A., Ulrich, E., Lindroos, A.J., 2008. Validation of chemical analyses of atmospheric deposition on forested sites in Europe: 2. DOC concentration as an estimator of the organic ion charge. *J. Limnol.* 67, 1–14. <https://doi.org/10.4081/jlimnol.2008.1>.
- NADP (2004): National Research Support Program - 3, in United States National Atmospheric Deposition Program. – NADP Office, University of Illinois, Urbana-Champaign, USA.
- Navrátil T., Nováková T., Roll M., Shanley J.B., Kopáček J., Rohovec J., Kaňa J., Cudlín P. (2019): Decreasing litterfall mercury deposition in central European coniferous forests and effects of bark beetle infestation. – *Sci. Tot. Envir.* 682, 213–225.
- Nemitz E., Milford C., Sutton M.A. (2001): A two-layer canopy compensation point model for describing bi-directional biosphere-atmosphere exchange of ammonia. – *Quarterly Journal of Royal meteorological society* 127, 815-833.

- Niinemets U. (2007): Photosynthesis and resource distribution through plant canopies. – *Plant Cell Environ.* 30, 1052–1071.
- Novák M., Míková J., Krachler M., Košler J., Erbanová L., Přechová E., Jačková I., Fottová D. (2010): Radial distribution of lead and lead isotopes in stem wood of Norway spruce: A reliable archive of pollution trends in Central Europe. – *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 4207–4218.
- Novák M. et al. (2020a): Calcium and strontium isotope dynamics in three polluted forest ecosystems of the Czech Republic, Central Europe. – *Chem. Geol.* 536, 119472.
- Novák M. et al. (2020b): Controls on $\delta^{26}\text{Mg}$ variability in three Central European headwater catchments characterized by contrasting bedrock chemistry and contrasting inputs of atmospheric pollutants. – *PLoS ONE* 15(11): e0242915.
- Ould-Dada Z. (2002): Dry deposition profile of small particles within a model spruce canopy. – *Sci. Tot. Environ.* 286, 83–96.
- Oulehle F. et al. (2016): Predicting sulphur and nitrogen deposition using a simple statistical method. – *Atmos. Env.* 140, 456–468.
- Oulehle F., Chuman T., Hruška J., Krám P., McDowell W.H., Myška O., Navrátil T., Tesař M. (2017): Recovery from acidification alters concentrations and fluxes of solutes from Czech catchments. – *Biogeochemistry* 132: 251–272.
- Outridge P.M., Mason R.P., Wang F., Guerrero S., Heimbürger-Boavida L.E. (2018): Updated global and oceanic mercury budgets for the United Nations Global Mercury Assessment 2018. – *Env. Sci. Technol.* 52, 11466–11477.
- Panagiotidis, D., Abdollahnejad, A., Surový, P., Chiteculo, V., 2017. Determining tree height and crown diameter from high-resolution UAV imagery. *Int. J. Remote Sens.* 38, 2392–2410. <https://doi.org/10.1080/01431161.2016.1264028>.
- Papen H, Gessler A, Zumbusch E, Rennenberg H (2002) Chemolithoautotrophic nitrifiers in the phyllosphere of a spruce ecosystem receiving high atmospheric nitrogen input. *Curr Microbiol.* 44:56–60.
- Parker G.G. (1990): Evaluation of dry deposition, pollutant damage, and forest health with throughfall studies. In: Lucier A.A., Haines S.G. (eds.), *Mechanisms of forest response to acidic deposition*. – Springer, New York, 10–61.
- Paulot F., Jacob D.J., Henze D.K. (2013): Sources and processes contributing to nitrogen deposition: an adjoint model analysis applied to biodiversity hotspots worldwide. – *Environ. Sci. Technol.* 47/7, 3226–3233.
- Pekár, S.-Brabec, M. (2012): *Moderní analýza biologických dat. Lineární modely s korelacemi v prostředí R*. MUNI Press. Masarykova Univerzita, Brno.
- Pekár, S.-Brabec, M. (2019): *Moderní analýza biologických dat 3. Nelineární modely v prostředí R*. MUNI Press, Brno.
- Pekár, S.-Brabec, M. (2020): *Moderní analýza biologických dat, 1. díl. Zobecněné lineární modely v prostředí R., druhé, přepracované vydání* MUNI Press. Brno.

- Peters N.E., Reese R.S. (1995). Variations of weekly atmospheric deposition for multiple collectors at a site on the shore of Lake Okeechobee, Florida. – *Atmospheric Environment* 29, 179–187.
- Piatak N., Ettler V. (eds., 2021): *Metallurgical slags: Environmental geochemistry and resource potential*. – Royal Soc. Chem., Cambridge, 305 pp.
- Pilátová H., Suchara I., Rulík P., Sucharová J., Helebrant J., Holá M. (2011): Mapy obsahu 210Pb v humusu lesního ekosystému České republiky v roce 1995 a 2005. – *Zpráva SÚRO č. 23 / 2011*. Státní ústav radiační ochrany, Praha.
- Pinos J., Latron J., Nanko K., Levia D.F., Llorens P. (2020): Throughfall isotopic composition in relation to drop size at the intra-event scale in a Mediterranean Scots pine stand. – *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 24, 4675–4690.
- Pitcairn C.R., Leith I.D., Fowler D., Hargreaves K.J., Moghaddam M., Kennedy V.H., Granat L. (2001): Foliar nitrogen as an indicator of nitrogen deposition and critical loads exceedance on a European scale. – *Water, Air and Soil Pollution* 130, 1037–1042.
- Pitter P., 2009. *Hydrochemie*. – Vydavatelství VŠCHT, Praha, 579 str.
- Porter W.C., Heald C.L. (2019): The mechanisms and meteorological drivers of the summertime ozone–temperature relationship. – *Atmos. Chem. Phys.* 19, 13367–13381.
- Potter Ch.S., Ragsdale H.L., Swank W.T. (1991): Atmospheric deposition and foliar leaching in a regenerating southern Appalachian forest canopy. – *J. Ecol.* 79, 97–115.
- Procházka V., Žáček M., Fottová D., Matějka D., Štěpánová M. (2011): Některé vztahy mezi chemickým zvětráváním melechovského granitu a látkovou bilancí malého povodí Loukov. – *Sbor. Jihočes. Muz. v Č. Budějovicích, Přír. Vědy* 51, 5–20.
- Procházka V., Kašparec I., Knésl I., Matějka, D. (2013): Drobné pevné částice a chemické zvětrávání melechovského granitu. – *Sbor. Jihočes. Muz. (Č. Budějovice), přír. Vědy* 53, 19–32.
- Procházka V., Sucharová, J., Suchara, I., Holá, M. (2019): Stopové prvky v lesních půdách Česka podle biogeochemického mapování a jejich vztah k horninovému podloží. – *Zpr. Geol. Výzk.* 52/2, 117–123.
- Prošková J., Hůnová I. (2006): Přístupy k hodnocení atmosférické depozice usazených srážek. – *Meteorologické zprávy* 59/5, 151–157.
- Ptáček, T., 2012. Chyby a opravy měření atmosférických srážek. Diplomová práce. Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta. 123 str.
- Puxbaum H., Gregori M. (1998): Seasonal and annual deposition rates of sulphur, nitrogen and chloride species to an oak forest in north-eastern Austria (Wolkersdorf, 240 m ASL). – *Atmos. Env.* 32/20, 3557–3568.
- R core team (2021): R: A Language and Environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing. Vienna, Austria. <https://www.R-project.org/>.

- Radojevic M. (1986): Nitrite in rainwater. – *Atmos. Env.* 20, 1309-1310.
- Rao, C.,R. (1972): Estimation of variance and covariance components in linear models. *Journal of the American Statistical Association.* 67 (337): 112–115.
- Ravishankara A. R., Daniel J. S., Portmann R. W. (2009): Nitrous Oxide (N₂O): The dominant ozone-depleting substance emitted in the 21st century. – *Science* 326 (5949), 123.
- Reimann C, Arnoldussen A, Boyd R, Finne TE, Nordgulen Ø, Volden T, Englmaier P. (2006): The influence of a city on element contents of a terrestrial moss (*Hylocomium splendens*). – *Sci Total Environ* 369:419–32.
- Reimann C., Arnoldussen A., Boyd R., Finne T.E., Koller F., Nordgulen Ø., Englmaier P. (2007): Element contents in leaves of four plant species (birch, mountain ash, fern and spruce) along anthropogenic and geogenic concentration gradients. – *Sci. Total Environ.* 377 416–433.
- Reiners W.A., Olson R.K. (1984): Effects of canopy components on throughfall chemistry: an experimental analysis. – *Oecologia* 63, 320-330.
- Rennenberg H., Kreutzer K., Papen H., Weber P. (1998): Consequence of high loads of nitrogen for spruce (*Picea abies*) and beech (*Fagus sylvatica*) forests. - *New Phytol.* 139, 71-86.
- Risch M.R., DeWild J.F., Gay D.A., Zhang L., Boyer E.W., Krabbenhoft D.P. (2017): Atmospheric mercury deposition to forests in the eastern USA. – *Environ. Pollut.* 228, 8-18.
- Robinson, G.,K. (1991): That BLUP is a Good Thing: The Estimation of Random Effects. *Statistical Science.* 6 (1): 15–32.
- Rodrigo A., Ávila A. (2002): Dry deposition to the forest canopy and surrogate surfaces in two Mediterranean Holm Oak forests in Montseny (NE Spain). – *Water Air Soil Pollut.* 136, 269–288.
- Röllin, H., 2011. Manganese: Environmental Pollution and Health Effects HB, in: Nriagu, J.O. (Ed.), *Encyclopedia of Environmental Health*. Elsevier, Burlington, pp. 617–629. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.11198-4>.
- Rossi,R.J. (2018): *Mathematical Statistics : An Introduction to Likelihood Based Inference*. New York: John Wiley & Sons.
- Rousseeuw, P.,J.-Hubert, M. (2011): Robust statistics for outlier detection", *Wiley Interdisciplinary Reviews: Data Mining and Knowledge Discovery*, 1 (1): 73–79
- Rubin, D. (1987): *Multiple imputation for nonresponse in surveys*. Wiley.
- Rühling Å., Tyler G. (1971): Regional differences in the deposition of heavy metals over Scandinavia. – *J. Appl. Ecol.* 8, 497-507.
- Rühling Å., Tyler G. (1984): Recent changes in the deposition of heavy metals in northern Europe. – *Water Air Soil Pollut.* 22, 173-180.
- Ruijgrok W, Tieben H, Eisinga P. (1997): The dry deposition of particles to a forest canopy: a comparison of model and experimental results. – *Atmos. Environ.* 31: 399–415.

- Rummel U., Ammann C., Gut A., Meixner F.X., Andreae M.O. (2002): Eddy covariance measurements of nitric oxide flux within an Amazonian rain forest. – *J. Geophys. Res.* 107/D20.
- Sabol, J., Patočka, Z., Mikita, T., 2015. Usage of Lidar Data for Leaf Area Index Estimation. *Geosci. Eng.* 60, 10–18. <https://doi.org/10.2478/gse-2014-0013>.
- Saltelli, A., Chan, K., Scott, M. (eds.) (2000): *Sensitivity Analysis*. Wiley Series in Probability and Statistics. New York: John Wiley and Sons.
- Saurer M., Cherubini P., Ammann M., De Cinti B., Siegwolf R. (2004): First detection of nitrogen from NO_x in tree rings: a 14N/15N study near a motorway. – *Atmos. Env.* 38, 2779–2787.
- Sawidis, T., Breuste, J., Mitrovic, M., Pavlovic, P., Tsigaridas, K., 2011. Trees as bioindicator of heavy metal pollution in three European cities. *Environ. Pollut.* 159, 3560–3570. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.08.008>.
- Segschneider H.J., Wildt J., Forstel H. (1995): Uptake of (NO₂)-N-15 by sunflower (*Helianthus-annuus*) during exposures in light and darkness - quantities, relationship to stomatal aperture and incorporation into different nitrogen pools within the plant. - *New Phytol.* 131/1, 109–119.
- Sequens J., Zahradník D. (2006): Změny plošného přírůstu smrku různých stromových tříd v oblasti Krušných hor v závislosti na srážkách a koncentracích SO₂. – *Zprávy lesnického výzkumu* 51/1, 68–71.
- Shahid M., Dumat C., Khalid S., Schreck E., Xiong T., Niazi N.K. (2017): Foliar heavy metal uptake, toxicity and detoxification in plants: A comparison of foliar and root metal uptake. – *Journal of Hazardous Materials* 325, 36–58.
- Shanno, D., F. (1970): Conditioning of quasi-Newton methods for function minimization, *Mathematics of Computation*, 24 (111): 647–656
- Schaefer D.A., Reiners W.A. (1990): Throughfall chemistry and canopy processing mechanisms. In: Lindberg S.E., Page A.L., Norton S.A. (eds.), *Acid precipitation: sources, deposition and canopy interactions*. Springer, New York.
- Schilt A., Baumgartner M., Blunier T., Schwander J., Spahni R., Fischer H., Stocker T.F. (2010): Glacial–interglacial and millennial-scale variations in the atmospheric nitrous oxide concentration during the last 800,000 years. – *Quaternary Science Reviews* 29, 182–192.
- Schjoerring J.K. (1995): Long-term quantification of ammonia exchange between agricultural cropland and the atmosphere--I. evaluation of a new method based on passive flux samplers in gradient configuration. – *Atmos. Env.* 29/8, 885–893.
- Schlesinger W.H. (2013): An estimate of the global sink for nitrous oxide in soils. – *Global Change Biology* 19, 2929–2931.
- Schmitt A.-D., Vigier N., Lemarchand D., Millot R., Stille P., Chabaux F. (2012): Processes controlling the stable isotope compositions of Li, B, Mg and Ca in plants, soils and waters: A review. – *Comptes Rendus Geosci.* 344: 704–722.

- Schmitt M., Thöni L., Waldner P., Thimonier A. (2005). Total deposition of nitrogen on Swiss long-term forest ecosystem research (LWF) plots: comparison of the throughfall and the inferential method. – *Atmos. Environ.* 39, 1079–1091.
- Scholl M, Eugster W, Burkard R (2011): Understanding the role of fog in forest hydrology: stable isotopes as tools for determining input and partitioning of cloud water in montane forests. – *Hydrol. Processes* 25: 353–366.
- Schulze E.D. (1989): Air pollution and forest decline in a spruce (*Picea abies*) forest. – *Science* 244, 776–783.
- Schumann U. (1997): The impact of nitrogen oxides emissions from aircraft upon the atmosphere at flight altitudes - results from the aeronox project. – *Atmos. Env.* 31/12, 1723-1733.
- Sickels J.E., Grimm J.W. (2003): Wet deposition from clouds and precipitation in three high-elevation regions of the Eastern United States. - *Atmos. Env.* 37, 277-288.
- Signorell, A. et al. (2021): DescTools: Tools for descriptive statistics. R package version 0.99.41.
- Skřivan P., Rusek J., Fottová D., Burian M., Minařík L. (1995): Factors affecting the content of heavy metals in bulk atmospheric precipitation, throughfall and stemflow in central Bohemia, Czech Republic. – *Water Air Soil Pollut.* 85: 841-846.
- Skořepová I., Roušarová Š., Fanta M., Šolc P., Strnad Z. (1997): Mapování kritických zátěží síry a dusíku na území České republiky. – *Ochrana ovzduší* 1997/3, 1-7.
- Soares A., Ming J.Y., Pearson J. (1995): Physiological indicators and susceptibility of plants to acidifying atmospheric pollution - a multivariate approach. - *Environmental Pollution* 87/2, 159-166.
- Sparks J.P. (2009): Ecological ramifications of the direct foliar uptake of nitrogen. – *Oecologia* 159, 1-13.
- Staelens J., De Schrijver A., Van Avermaet P., Genouw G., Verhoest N. (2005): A comparison of bulk and wet-only deposition at two adjacent sites in Melle (Belgium). – *Atmos. Envir.* 39:7-15.
- Staelens J., De Schrijver A., Verheyen K., Verhoest N.E.C. (2006). Spatial variability and temporal stability of throughfall water under a dominant beech (*Fagus sylvatica* L.) tree in relationship to canopy cover. – *J. Hydrol.* 330: 651–662.
- Staelens J, De Schrijver A, Verheyen K. (2007): Seasonal variation in throughfall and stemflow chemistry beneath a European beech (*Fagus sylvatica*) tree in relation to canopy phenology. – *Can J Forest Res* 37:1359–72.
- Staelens, J., De Schrijver, A., Verheyen, K., Verhoest, N.E.C. (2008a): Rainfall partitioning into throughfall, stemflow, and interception within a single beech (*Fagus sylvatica* L.) canopy: influence of foliation, rain event characteristics, and meteorology – *Hydrol. Process.* 22, 33–45.
- Staelens, J., Houle D., De Schrijver, A., Neirynck J., Verheyen, K. (2008b): Calculating dry deposition and canopy exchange with the canopy budget model: review of

- assumptions and application to two deciduous forests. – *Water Air Soil Pollut* 191:149–169.
- Stachurski A., Zimka J.R. (2000): Atmospheric input of elements to forest ecosystems: a method of estimation using artificial foliage placed above rain collectors. – *Env. Pollut.* 110/2, 345–356.
- Stachurski A., Zimka J.R. (2002). Atmospheric deposition and ionic interactions within a beech canopy in the Karkonosze Mountains. – *Envir. Pollut.* 118, 75–87.
- Stange F., Butterbach-Bahl K., Papen H., Zechmeister-Boltenstern S., Li C., Aber J. (2000): A process-oriented model of N₂O and NO emissions from forest soils. II. Sensitivity analysis and validation. – *J. Geophys. Res.* 105/D4, 4385–4398.
- Stedman J.R., Heyes C.J., Irwin J.G. (1990): A comparison of bulk and wet-only precipitation collectors at rural sites in the United Kingdom. – *Water Air Soil Pollut.* 52, 377–395.
- Stefan K., Fürst A., Hacker R., Bartels U. (1997): Forest foliar condition in Europe. Results of large-scale foliar chemistry surveys. EC-UN/ECE-FBVA, Brussels.
- Stevenson D.S., Collins W.J., Johnson C.E., Derwent R.G. (1997): The impact of aircraft nitrogen oxide emissions on tropospheric ozone studied with a 3D Lagrangian model including fully diurnal chemistry. – *Atmos. Env.* 31/12, 1837–1850.
- Stulen I., Perez-Soba M., De Kok L.J., Van Der Eerden L. (1998): Impact of gaseous nitrogen deposition on plant functioning. – *New Phytol.* 139, 61–70.
- Su H., Cheng Y., Oswald R., Behrendt T., Trebs I., Meixner F. X., Andreae M. O., Cheng P., Zhang Y., Pöschl U. (2011): Soil nitrite as a source of atmospheric HONO and OH radicals. – *Science* 33, 1616.
- Suchara I., Sucharová J. (2004): Distribution of 36 element deposition rates in a historic mining and smelting area as determined through finescale biomonitoring techniques. Part II: Relative long term accumulated atmospheric deposition levels. – *Water Air Soil Pollut.* 153:229–52.
- Suchara, I., Sucharová, J., Holá, M., Reimann, C., Boyd, R., Filzmoser, P., Englmaier, P. (2011): The performance of moss, grass, and 1- and 2-year old spruce needles as bio-indicators of contamination: a comparative study at the scale of the Czech Republic. – *Sci. Tot. Env.* 409, 2281–2297.
- Sucharová, J., Suchara, I., 1998. Atmospheric deposition levels of chosen elements in the Czech Republic determined in the framework of the International Bryomonitoring Program 1995. *Sci. Total Environ.* 223, 37–52. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)00306-4](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00306-4).
- Sucharová, J., Suchara, I., Holá, M. (2008): Contents of 37 elements in moss and their temporal and spatial trends in the Czech Republic during the last 15 years / Obsah 37 prvků v mechu a časové a prostorové změny jeho hodnot v České republice během posledních 15 let. Fourth Czech bio-monitoring survey pursued in the Framework of the international programme UNECE ICP-Vegetation 2005/2006. – 96 str. VÚKOZ, Průhonice.

- Sucharová, J., Suchara, I., Holá, M., Maříková, Š., Reimann, C., Boyd, R., Filzmoser, P., Englmaier, P. (2012): Top-/bottom-soil ratios and enrichment factors: What do they really show? – *Appl. Geochem.* 27, 138–145.
- SÚRO: Přírodní radioaktivita a problematika radonu — Státní ústav radiační ochrany, v.v.i. (suro.cz) (přístup 24.3.2022)
- Sutton M.A., Burkhardt J.K., Guerin D., Nemitz E., Fowler D. (1998): Development of resistance models to describe measurements of bi-directional ammonia surface-atmosphere exchange. – *Atmos. Env.* 32/3, 473-480.
- Swietlicki E., Hansson H.-C., Hameri K., Svenningsson B., Massling A. et al., 2008. Hygroscopic properties of submicrometer atmospheric aerosol particles measured with HTDMA instruments in various environments – a review. – *Tellus* 60B, 432–469.
- Šlachta, M., Erban, T., Votavová, A., Bešta, T., Skalský, M., Václavíková, M., Halešová, T., Edwards-Jonášová, M., Včeláková, R., Cudlín, P., 2020. Domestic gardens mitigate risk of exposure of pollinators to pesticides—an urban-rural case study using a red mason bee species for biomonitoring. *Sustain.* 12, 1–17. <https://doi.org/10.3390/su12229427>.
- Takegawa N. et al. (2003): Removal of NO_x and NO_y in biomass burning plumes in the boundary layer over northern Australia. – *J. Geophys. Res.* 108/D10, 4308.
- Talkner, U., Krämer, I., Hölscher, D., Beese, F.O., 2010. Deposition and canopy exchange processes in central-German beech forests differing in tree species diversity. *Plant Soil* 336, 405–420. <https://doi.org/10.1007/s11104-010-0491-2>.
- Tan S., Zhao H., Yang W., Tan B., Ni X., Yue K., Zhang Y., Wu F. (2018): The effect of canopy exchange on input of base cations in a subalpine spruce plantation during the growth season. – *Scientific Reports* 8:9373, DOI:10.1038/s41598-018-27675-9.
- Tan S., Zhao H., Yang W., Tan B., Yue K., Zhang Y., Wu F., Ni X. (2019): Forest canopy can efficiently filter trace metals in deposited precipitation in a subalpine spruce plantation. – *Forests* 10, 318; doi:10.3390/f10040318.
- Tarnay L.W., Gertler A., Taylor G.E. (2002): The use of inferential models for estimating nitric acid vapor deposition to semi-arid coniferous forests. – *Atmos. Env.* 36/20, 3277-3287.
- Taylor S.R., McLennan S.M. (1985): The continental crust: its composition and evolution. – Blackwell, Oxford, 312 pp.
- Ten Harkel M.J. (1997): The effects of particle-size distribution and chloride depletion of seasalt aerosols on estimating atmospheric deposition at a coastal site. – *Atmos. Env.* 31, 417–427.
- Tesař, M., Fottová, D., Eliáš, V., Šír, M. (2000): Occult precipitation as an important contribution to the wet deposition in Bohemian Forest. – *Silva Gabreta*, 4 87-98.
- Tesař M., Šír M., Fottová D. (2005): Usazené srážky a chemismus malého horského povodí. – *Konf. „Hydrologie malého povodí 2005“*, Praha, 23 s.

- Tesař M., Fišák J., Šír M., Bartůňková K. (2013): Occult precipitation - evaluation of long-term monitoring observation in the Czech Republic. – Int. Conf. on Fog, Fog collection and Dew, Yokohama.
- Thimonier A., Kosonen Z., Braun S., Rihm B., Schleppi P., Schmitt M., Seitler E., Waldner P., Thoni L. (2019): Total deposition of nitrogen in Swiss forests: Comparison of assessment methods and evaluation of changes over two decades. – Atmos. Envir. 198, 335-350.
- Thinová L., Ploc O., Čechák T., Matolín M. (2010): Posouzení ozáření obyvatel v zájmové oblasti v okolí JE Temelín z přírodních a umělých zdrojů ionizujícího záření. – Bezpečnost jadrovej energie 18(56), 3/4, 105-108.
- Thoene B., Rennenberg H., Weber P (1996): Absorption of atmospheric NO₂ by spruce (*Picea abies*) trees. 2. Parameterization of NO₂ fluxes by controlled dynamic chamber experiments. - New Phytol. 134/2, 257-266.
- Thomas F.M., Büttner G. (1998): Nutrient relations in healthy and damaged stands of mature oaks on clayey soils: two case studies in northwestern Germany. – Forest Ecol. Mng. 108, 301-319.
- Thordarson T., Self S., Óskarsson N., Hulsebosch T. (1996): Sulfur, chlorine and fluorine degassing and atmospheric loading by the 1783–1784 AD Laki (Skaftár Fires) eruption in Iceland. – Bull. Volcanol. 58, 205-225.
- Thorn K.A., Mikita M.A. (2000): Nitrite fixation by humic substances: Nitrogen-15 nuclear magnetic resonance evidence for potential intermediates in chemodenitrification. – Soil Sci. Soc. Am. 64/2, 568-582.
- Thorpe A., Harrison R.M., 2008. Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: a review. – Sci. Total Environ. 400 (1–3):270–282.
- Tukey H.B., Morgan J.V. (1963): Injury to foliage and its effect upon the leaching of nutrients from above-ground plant parts. – Plant Physiol. 16, 557-564.
- Tukey, J.W. (1962): The Future of Data Analysis. Annals of Mathematical Statistics. 33 (1): 1–67
- Tukey, J.W. (1977): Exploratory Data Analysis. Addison-Wesley.
- Turpault M.P., Kirchen G., Calvaruso C., Redon P.-O., Dincher M. (2021): Exchanges of major elements in a deciduous forest canopy. – Biogeochemistry 152, 51–71.
- Tyler G., Falkengren-Grerup U. (1998): Soil chemistry and plant performace – ecological considerations. – Ecology and Vegetation Science, 59, 635–658.
- Tyree M.T., Scherbatskoy T.D., Tabor C.A. (1990). Leaf cuticles behave as asymmetric membranes – evidence from the measurement of diffusion potentials. – Plant Physiology 92, 103–109.
- Ulrich, B. (1983). Interaction of forest canopies with atmospheric constituents: SO₂, alkali and earth alkali cations and chloride. In: Effects of accumulation of air pollutants in forest ecosystems (pp. 33–45). Reidel Publishing Company, Dordrecht.

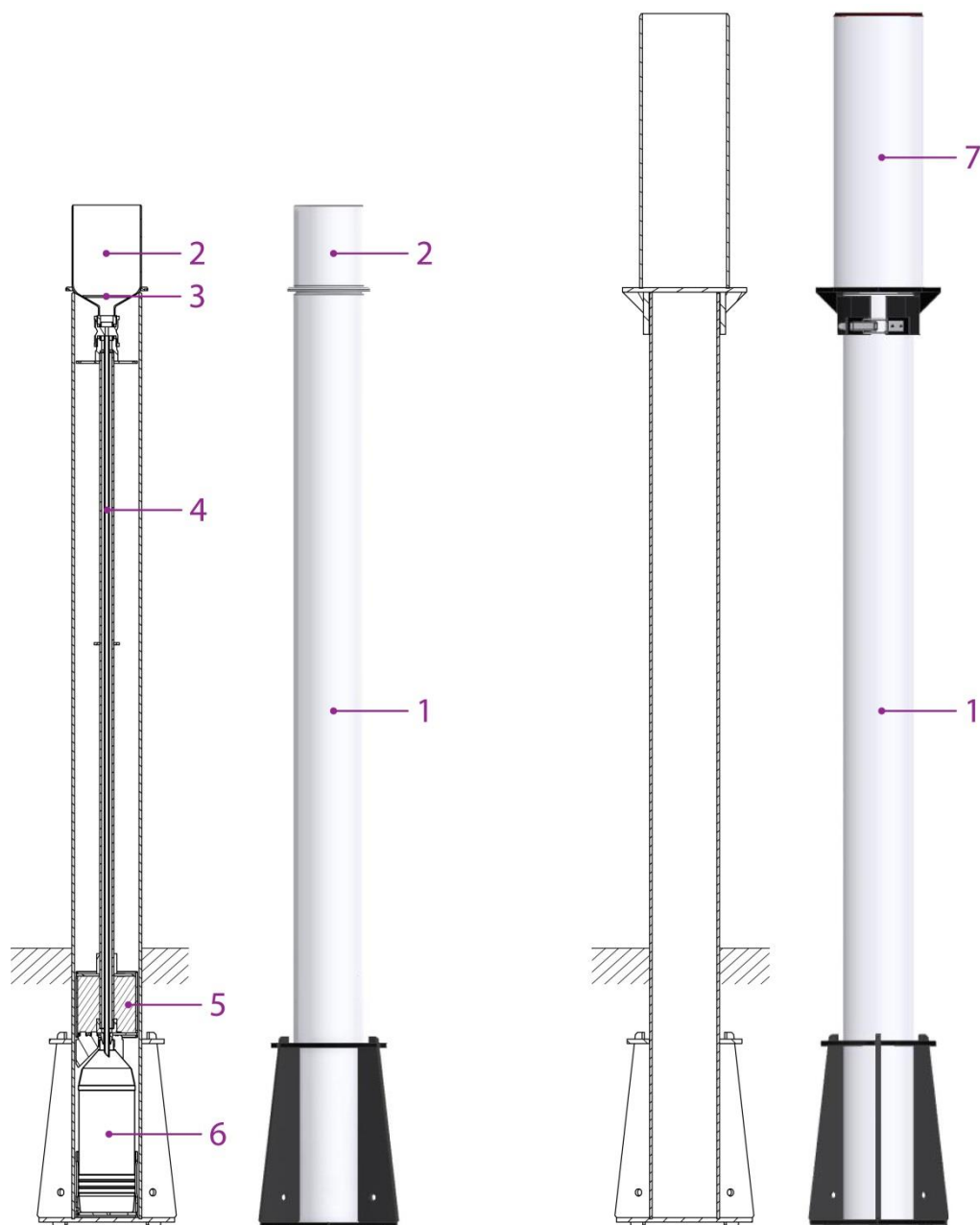
- Ulrich B. (1994): Nutrient and acid-base budget of central european forest ecosystems. In: Effects of acid rain on forest processes, eds D. Godbold, A. Hüttermann (Wiley-Liss, New York), 1–50.
- Van der Maas M.P., Pape Th. (1991). Hydrochemistry of two Douglas fir ecosystems and a heather ecosystem in the Veluwe, the Netherlands (2nd phase). – RIVM report no. 102.1–01. Agricultural University of Wageningen, Nizozemí.
- Van der Maas M.P., Van Breemen N., Van Langenvelde I. (1991): Estimation of atmospheric deposition and canopy exchange in two Douglas Fir stands in The Netherlands. – Department of Soil Science and Geology, Agricultural University of Wageningen, Nizozemí.
- Van Loon M., Terrason L., Posch M. (2005): Modeling Base cations in Europe. – EMEP/MSC-W & CCE Note 2/2005, Norwegian Meteorological Institute, Oslo.
- Van Stan J.T., Gordon D.A. (2018): Mini-Review: Stemflow as a resource limitation to near-stem soils. – *Frontiers in Plant Science* 9, 248, 7 pp.
- Van Stan J.T., Stubbins A. (2018): Tree-DOM: Dissolved organic matter in throughfall and stemflow. – *Limnology and Oceanography Letters* 3, 199–214.
- Veithen C (1996) Ionentransporte durch Cuticlen von Buchenblättern und Fichtennadeln. – Ber. Forschungszentrum Waldökosysteme A 136.
- Venterea R.T., Rolston D.E. (2000): Mechanisms and kinetics of nitric and nitrous oxide production during nitrification in agricultural soil. – *Global Change Biol.* 6/3, 303-316.
- Venterea RT, Groffman PM, Verchot LV, Magill AH, Aber JD, Steudler PA. Nitrogen oxide gas emissions from temperate forest soils receiving long-term nitrogen inputs. – *Global Change Biology* 9: 346-357.
- Vestreng, V., Myhre, G., Fagerli, H., Reis, S., Tarrason, L., 2007. Twenty-five years of continuous sulphur dioxide emission reduction in Europe. – *Atmos. Chem. Phys.* 7: 3663-3681.
- Vidal C.M., Métrich N., Komorowski J.-C., Pratomo I., Michel A., Kartadinata N., Robert V., Lavigne F. (2016): The 1257 Samalas eruption (Lombok, Indonesia): the single greatest stratospheric gas release of the Common Era. – *Scientific Reports*. 6: 34868, doi:10.1038/srep34868.
- Vitousek P. (1982): Nutrient cycling and nutrient efficiency. - *American Naturalist*, 119/4, 553–572.
- Vitousek P.M., Reiners W.A. (1979): Ecosystem succession and nutrient retention: a hypothesis. – *Bioscience*, 25, 6, 376-381.
- Weathers K.C., Lovett G.M., Likens G.E. (1995): Cloud deposition to a spruce forest edge. – *Atmos. Env.* 29, 665-672.
- Weathers K.C., Cadenasso M.L., Pickett S.T.A. (2001): Forest edges as nutrient and pollutant concentrators: potential synergisms between fragmentation, forest canopies, and the atmosphere. – *Conservation Biology* 15/6, 1506–1514.

- Weber P., Rennenberg H. (1996): Dependency of nitrogen dioxide (NO₂) fluxes to wheat (*Triticum aestivum* L) leaves from NO₂ concentration, light intensity, temperature and relative humidity determined from controlled dynamic chamber experiments. – *Atmos. Env.* 30, 3001-3009.
- Wedepohl K. H. (1995): The composition of the continental crust. – *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1217–1232.
- Wedow J., Ainsworth E.A., Li S. (2021): Plant biochemistry influences tropospheric ozone formation, destruction, deposition, and response. – *Trends in Biochemical Sciences* 46/12, 992-1002.
- Wen H., Carignan J., 2007. Reviews on atmospheric selenium: emissions, speciation and fate. – *Atmos. Env.* 41, 7151-7165.
- West, B.,T. - Welch, K.,B. - Galecki, A.,T. (2007): *Linear Mixed Models: A Practical Guide Using Statistical Software*. Chapman & Hall/CRC.
- Wilkins, K., Clark, C., Aherne, J., 2022. Ecological thresholds under atmospheric nitrogen deposition for 1200 herbaceous species and 24 communities across the United States. *Glob. Chang. Biol.* 28, 2381–2395. <https://doi.org/10.1111/gcb.16076>.
- Wilson E.J. (1992): Foliar uptake and release of inorganic nitrogen compounds in *Pinus sylvestris* L. and *Picea abies* (L.) Karst. – *New Phytologist* 120, 407-416.
- Wilson E.J., Tiley C. (1998): Foliar uptake of wet-deposited nitrogen by norway spruce: an experiment using ¹⁵N. – *Atmos. Envir.* 32/6, 513-518.
- Wood, S.N.-Pya,N. –Saefken,B. (2016): Smoothing parameter and model selection for general smooth models. *Journal of*
- Wuyts K., Verheyen K., De Schrijver A., Cornelis W.M., Gabriels D. (2008): The impact of forest edge structure on longitudinal patterns of deposition, wind speed, and turbulence. – *Atmos. Env.* 42, 8651–8660.
- Wyers G.P., Erisman J.W. (1998): Ammonia exchange over coniferous forest. – *Atmos.Env.* 32/3, 441-451.
- Wyers G.P., Veltkamp A.C., Vermeulen A.T., Geusebroek M., Wayers A., Möls J.J. (1994): Deposition of aerosol to coniferous forest. – Netherlands Energy Foundation ECN, report ECN-C-94-051.
- Yang, D., 2014. Double Fence Intercomparison Reference (DFIR) vs. Bush Gauge for “true” snowfall measurement. *J. Hydrol.* 509, 94–100. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2013.08.052>.
- Yue K., De Frenne P., Fornara D.A., Meerbeek K., Li W., Peng X., Ni X., Peng Y., Wu F. Yang Y., Peñuelas J. (2021): Global patterns and drivers of rainfall partitioning by trees and shrubs. – *Glob Change Biol.* 27:3350–3357.
- Yienger J., Levy H. (1995): Empirical model of global soil-biogenic NO_x emissions. – *Journal of Geophysical Research* 100, 11447-11464.

- Zabret K., Šraj M. (2021a): How characteristics of a rainfall event and the meteorological conditions determine the development of stemflow: a case study of a birch tree. – *Frontiers in Forests and Global Change* 4, 663100.
- Zabret K., Šraj M. (2021b): Relation of influencing variables and weather conditions on rainfall partitioning by birch and pine trees. – *J. Hydrol. Hydromech.* 69/4, 456–466.
- Zechmeister-Boltenstern S., Hahn M., Meger S., Jandl R. (2002): Nitrous oxide emissions and nitrate leaching in relation to microbial biomass dynamics in a beech forest soil. – *Soil Biol. Biochem.* 34/6, 823-832.
- Zhang Q., Anastasio C. (2003): Conversion of fogwater and aerosol organic nitrogen to ammonium, nitrate, and NO_x during exposure to simulated sunlight and ozone. – *Env. Sci. Technol.* 37/16, 3522-3530.
- Zhao H., Yang W., Wu F., Tan B. (2017): Mixed forest plantations can efficiently filter rainfall deposits of sulfur and chlorine in Western China. – *Sci. Rep.* 7, 41680; doi: 10.1038/srep41680.
- Zhong Q., Shen H., Yun X., Chen Y., Ren Y., Xu H., Shen G., Du W., Meng J., Li W., Ma J., Tao S. (2020): Global sulfur dioxide emissions and the driving forces. – *Env. Sci. Technol.* 54/11, 6508–6517.
- Zimmermann F., Plessow K., Queck R., Bernhofer C., Matschullat J. (2006). Atmospheric N- and S-fluxes to a spruce forest – comparison of inferential modelling and the throughfall method. – *Atmos. Envir.* 40, 4782–4796.
- Zlindra, D., Eler, K., Clarke, N., Simončič, P., 2011. Towards harmonization of forest deposition collectors - case study of comparing collector designs. *IForest* 4, 218–225. <https://doi.org/10.3832/ifor0586-004>.

9. Přílohy

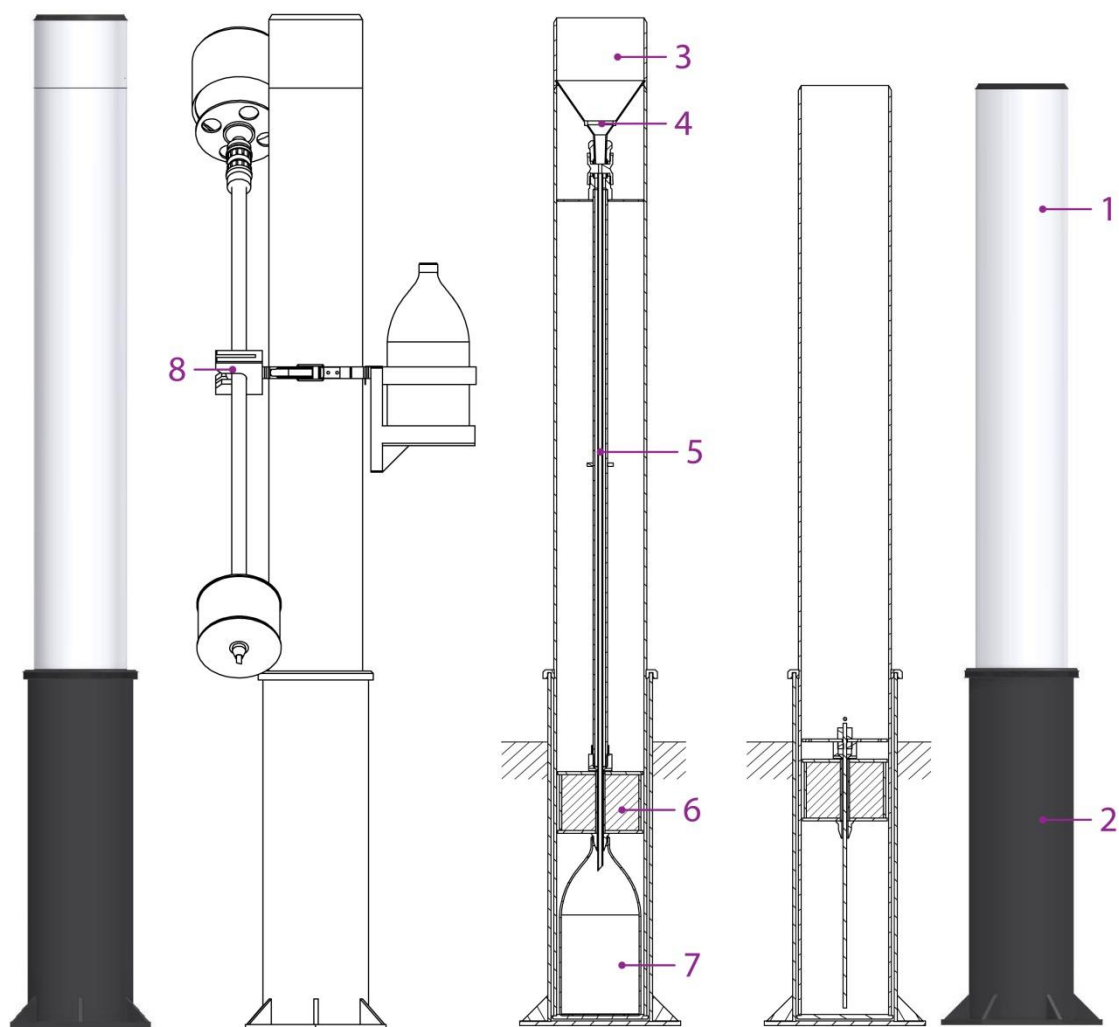
9.1. Srážkoměr Summer Underground



1. Plášť srážkoměru
3. Sítko
5. Tepelně izolační zátka
7. Zimní tubus pro sněhové srážky

2. Nálevka pro odběr kapalných srážek
4. Stopka v ochranné trubce
6. Soustředovací lahev na vzorek 2 l

9.2. Srážkoměr Total Underground I



1. Plášť srážkoměru
3. Nálevka pro odběr kapalných srážek
5. Stopka k ochranné trubce
7. Soustředovací lahev na vzorek 3 l

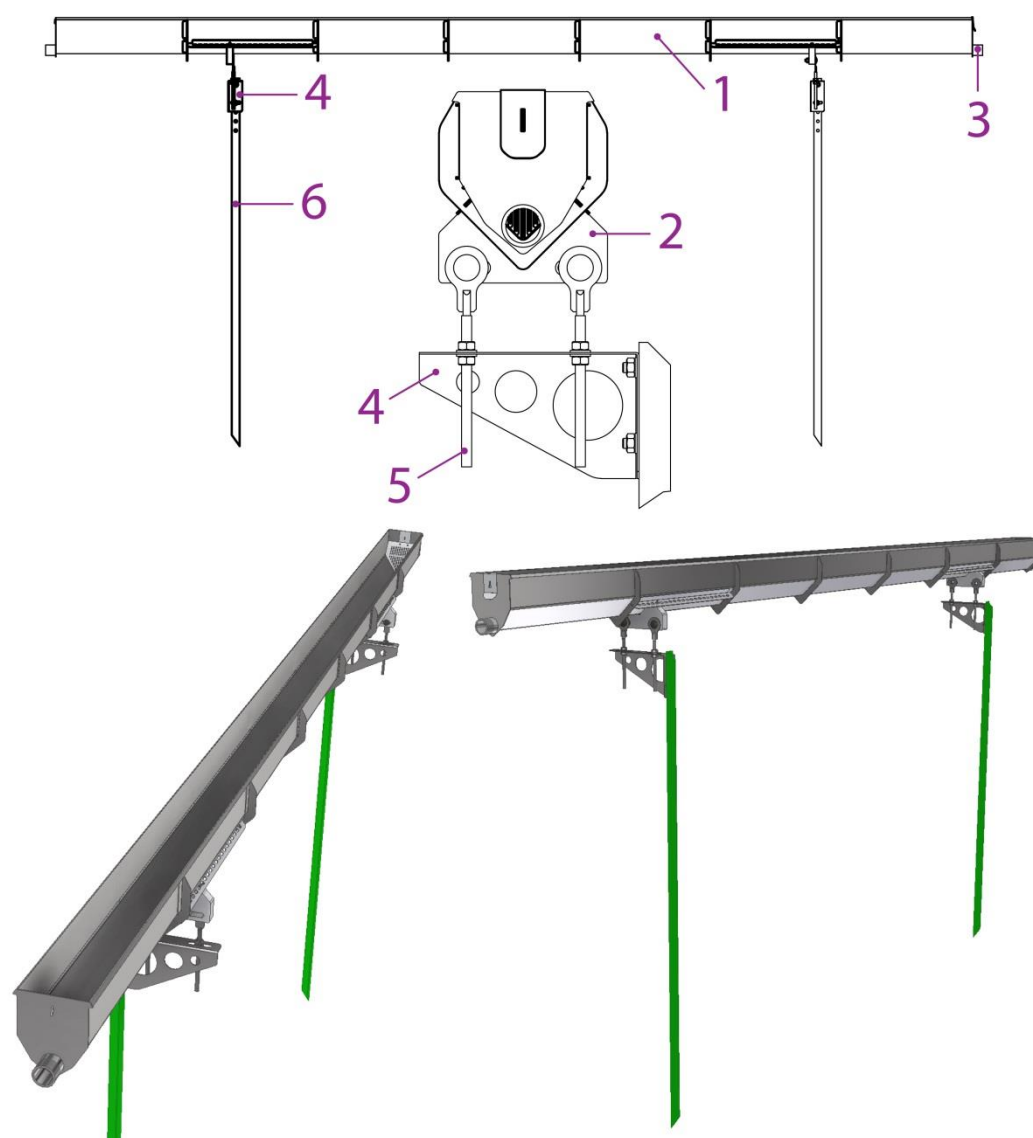
2. Instalační jímka
4. Sítko
6. Tepelně izolační zátka
8. Obslužný adaptér s vloženou vzorkovací lahví a vyjmutým vnitřním modulem zařízení při obsluze

9.3. Plastový lineární (jednodílný) kolektor

Terénní instalace lineárního korýtkového kolektoru v různých porostních podmínkách, vlevo dole - otevřená přístrojová skříň zařízení pro proporční vzorkování a měření úhrnu kapalných podkorunových srážek s překlopným člunkem, vpravo dole - podzemní jímka se vzorkovací nádobou pro uložení zachyceného vzorku



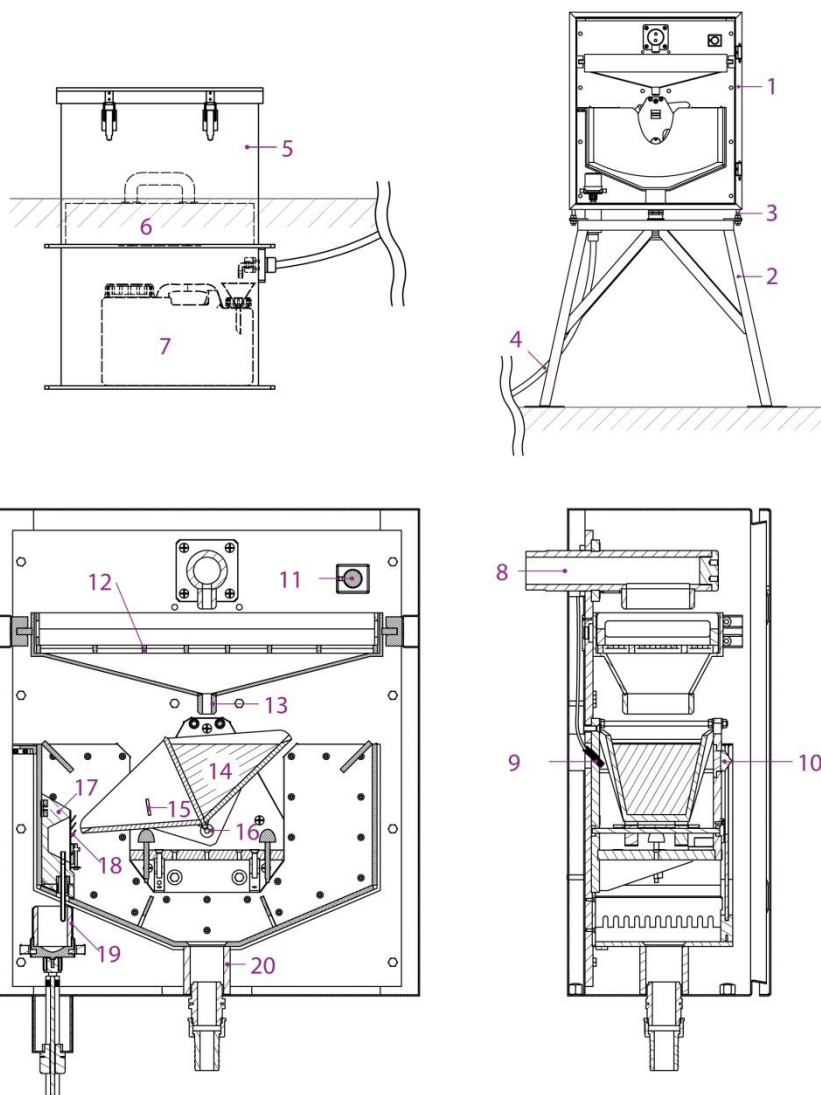
9.4. Korytkový kolektor - kovová konstrukce, průřez „V“



- 1. Plášť korýtka
- 3. Napojovací hrdlo
- 5. Stavěcí šrouby

- 2. Nosná vidlice
- 4. Polohovací konzole
- 6. Nosná tyč

9.5. Zařízení pro měření a proporční vzorkování (velkých objemů) různých forem podkorunové srážky



1 Přístrojová skříň	11 Datalogger
2 Kovový stojan	12 Síto
3 Vertikální stavěcí šrouby	13 Nátoková štěrbina
4 Vstupní nátrubek	14 Miska překlopného člunku
5 Podzemní jímka	15 Retardační lamela
6 Tepelně izolační deska	16 Ložisko
7 Zásobní kanystr na vzorek	17 Separační cela
8 Vstupní nátrubek	18 Žaluziová maska
9 Elektromagnetické čidlo	19 Vyrovnávací nádoba
10 Mechanické počítadlo	20 Výstupní hrdlo

9.6. Příklady řešení měření stoku po kmeni



<http://icp-forests.net/photo/stemflow-eucalyptus?overrideMobileRedirect=1>



<https://www.ugt-online.de/en/products/ecology/measurements-under-vegetation/stemflow-meter>



<https://www.wikiwand.com/en/Stemflow>



<https://mobile.twitter.com/pennalp/status/1513802715075387396>

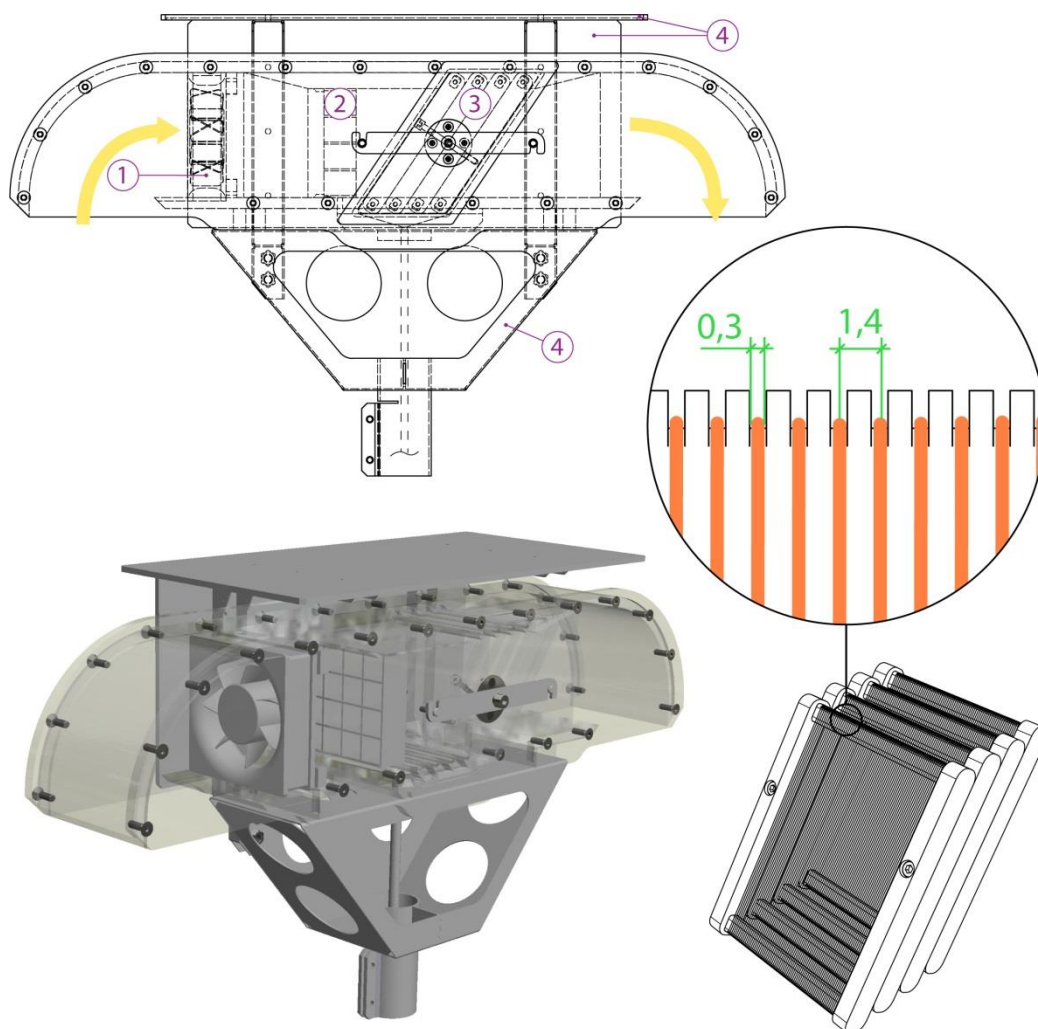


https://www.researchgate.net/publication/322052718_Estimation_of_ecohydrological_parameters_of_trunk_and_canopy_of_a_Pinus_eldarica_plantation_In_Persian_with_English_abstract



<https://www.forestresearch.gov.uk/research/integrated-forest-monitoring/intensive-long-term-monitoring-of-forest-ecosystems-level-ii/intensive-long-term-monitoring-of-forest-ecosystems-related-studies/improving-methodologies-for-measuring-stem-flow-in-forest-plots/>

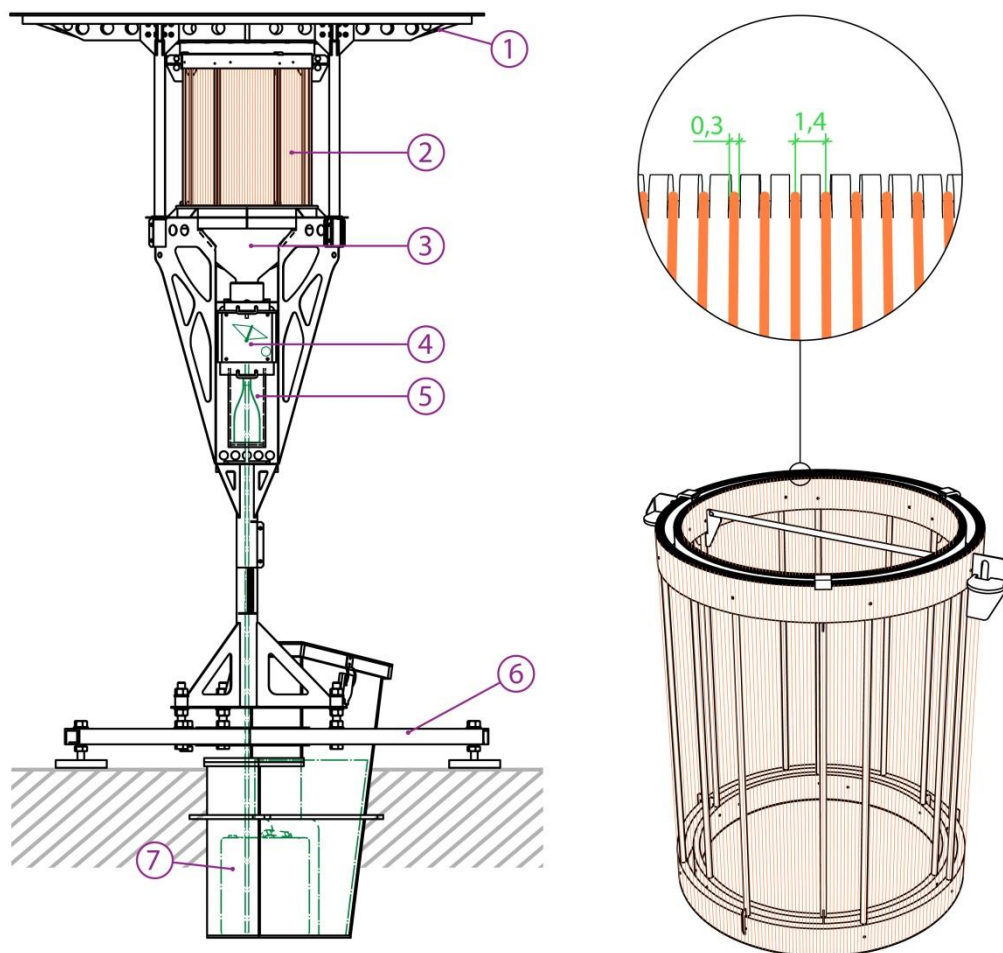
9.7. Aktivní zařízení pro odběr mlžné a oblačné vody



- 1 Ventilátor
- 2 Žaluziový napřimovač proudění
- 3 Sada impakčních vložek se strunovým výpletem
- 4 Nosná konzole s radiačními kryty

V kruhovém výřezu je zobrazen detail výpletu s plastovou strunou, vpravo dole pak sestavená sada impakčních vložek s celkem 8 vrstvami výpletu. Žluté šipky naznačují směr průchodu vzduchu zařízením.

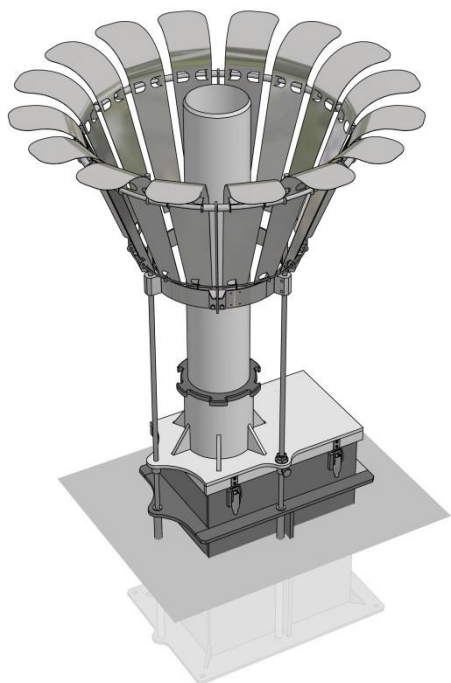
9.8. Pasivní zařízení pro odběr mlžné a oblačné vody



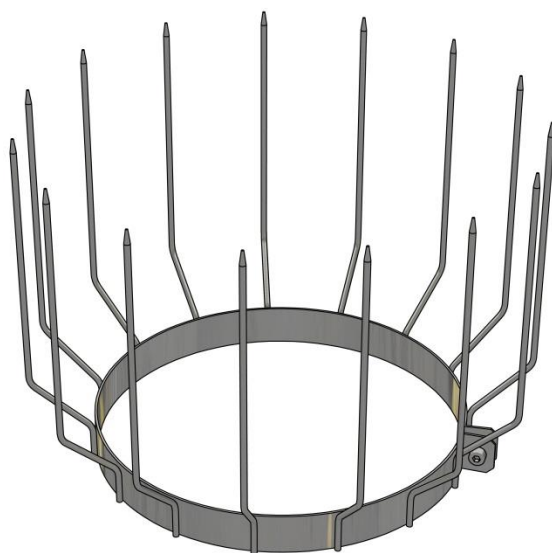
- 1 Svrchní kryt (proti srážkám a gravitačnímu spadu)
- 2 Impakční vložka se strunovým výplet
- 3 Sběrná nádoba
- 4 Měření průtoku pomocí tipping bucketu s malým objeme člunku
- 5 Zásobní lahev na vzorek
- 6 Stojan zařízení
- 7 Zásobní nádoba na vzorek uložená v podzemní jímce (jako možné variantní řešení při delší expozici bez obsluhy)

V kruhovém výřezu je zobrazen detail výpletu s plastovou strunou, vpravo dole impakční strunová vložka ve zdvojené sestavě – povrch je tvořen 4 svislými řadami strun .

9.9. Doplnková zařízení



a) ochranný větrný štít s volnými lamelami nasazený na totalizátoru s průměrem zachytného otvoru 150 mm, s uložením vzorku v podzemní jámce



b) ochrana proti usedání ptáků (prstenec s trny)