

Změny složení vod šumavských jezer v letech 1984 až 1995

Trends in acid-base status of acidified lakes in Bohemian Forest: 1984–1995

Josef Veselý

Český geologický ústav, Geologická 6, CZ–15200 Prague 5, Česká republika

Abstract

Temporal changes of major constituents in water of five glacial lakes and Žďárské Lake were monitored over the period 1984–1995 on the Czech side of Bohemian Forest. Four chronically acidified lakes (Černé L., Čertovo L., Prášílské L. and Plešné Lake) exhibited a decrease in the concentration of strong anions ($SA = SO_4^{2-} + NO_3^- + Cl^-$) at a rate of -3.0 to -9.0 $\mu eq/l.yr$. In addition to a decrease in SO_4^{2-} (at a rate up to -5.1 $\mu eq/l.yr$), a decrease in NO_3^- (rate up to -3.2 $\mu eq/l.yr$) and Cl^- (rate up to -0.6 $\mu eq/l.yr$) was also observed. A multi-year decrease in NO_3^- and Cl^- concentrations in acidified lakes was observed for the first time. Leaching of SO_4^{2-} from the catchment hinders the acidification reversal, whereas the decrease in the NO_3^- concentration, caused primarily by an increase in biological consumption, supports it. The change of SA in Černé L., Čertovo L. and Plešné Lake was accompanied by a decrease in Al, Ca, Mg and K contents (but not Na) and an increase in pH (rate of 0.011 to 0.014 pH/yr). The alkalinity (ANC) values increased in all six lakes. The increase of base cations (BCs = Ca + Na + Mg + K) was substantial for ANC increase in two lakes with a positive ANC. Future recovery of these lakes will be significantly affected by uncertain trends of N deposition, N biogeochemical cycle and by the rate of leaching previously sorbed sulphur compounds.

Key words: Acid deposition, temporal changes, lake water, acidification reversibility, nitrate decrease, sulphate, chloride, pH

Úvod

Po poklesu emisí síry v Evropě a Severní Americe v sedmdesátých a osmdesátých letech následoval pokles koncentrací síranů (SO_4^{2-}) ve vodách skandinávských jezer (MORLING & al. 1985; HENRIKSEN & al. 1988), jezer jihozápadního Skotska (BATTARBEE & al. 1988), v jezerech na severovýchodě USA (DRISCOLL & DREASON 1993) a zvláště v jezerech v okolí kanadských měst Sudbury a Coniston (DILLON & al. 1986; HUTCHINSON & HAVAS 1986; KELLER & PITBLADO 1986; DILLON & LAZERTE 1992). V některých z těchto jezer bylo prokázáno i zvyšování biodiverzity (GUNN & KELLER 1990; BATTARBEE & al. 1988; MORLING & al. 1985; KELLER & GUNN 1995), kterou acidifikace naopak snižuje (NICHOLLS & al. 1992).

Pokles obsahů SO_4^{2-} však nebyl vždy doprovázen růstem alkality (ANC) a pH. V jezerech v okolí Sudbury původní trend vzrůstu pH, ANC a poklesu SO_4^{2-} , Ca a Mg v druhé polovině osmdesátých let ustal (KELLER & al. 1992). V Plastic Lake v Ontariu byl v letech 1979 a 1985 pozorován pokles hodnot pH, doprovázený poklesem obsahů bázičických kationtů (BCs) při stagnaci úrovně SO_4^{2-} (DILLON & LAZERTE 1992). V jiných jezerech obsahy BCs rostly, navzdory očekávanému poklesu loužení Ca a Mg z povodí (MORLING 1985; BATTARBEE & al. 1988; DRISCOLL & DREASON 1993; KAHL & al. 1993).

Reverzibilita acidifikace jezer může být relativně rychlá v regionech s dostatečnou rychlostí zvětrávání (HUTCHINSON & HAVAS 1986; MORLING & al. 1985). Nejistoty ve změnách obsahů BCs, NO_3^- a organických aniontů, v rychlosti loužení dřive sorbovaných sloučenin síry a v obnově zásob BCs v půdách, jsou hlavními příčinami, proč dosud nelze přesněji určit čas, po který bude trvat obnova původního acidobázického stavu jezerních vod. Při malé rychlosti zvětrávání v povodí může toto období trvat i mnoho desetiletí (GALLOWAY & al. 1983; SKEFFINGTON & BROWN 1992).

V této práci popisujeme změny koncentrací hlavních složek v pěti šumavských jezerech glaciálního původu a ve Žďárském jezírku v období 1984 až 1995. Jezerní vody glaciálních jezer byly analyzovány již v letech 1896, 1935–1936, 1959–1961, 1976 and 1979–1980 (souhrn viz VESELÝ 1994); předběžně bylo referováno o významném podílu dusičnanů na acidifikaci Černého a Čertova jezera (VESELÝ & MAJER 1992). Paleolimnologickým výzkumem sedimentů Čertova jezera byl prokázán složitý historický vývoj atmosférické depozice v oblasti a nízké pH (pH ~ 4.7) jeho vod již v minulých stoletích (VESELÝ & al. 1993). Hydrobiologickými změnami v Černém, Čertově a Prášílském jezeře se zabývali FOTT & al. (1994) a PRAŽÁKOVÁ & FOTT (1994), vztahy mezi dusíkem a fosforem KOPÁČEK & al. (1995) a studiem řas v okolí jezer LUKAVSKÝ (1993). Více jak 150 let přírodovědeckých výzkumů českých jezer bylo shrnuto v přehledném článku (VESELÝ 1994).

Popis lokality

Pleistocenní ledovce vyhloubily uprostřed nejrozsáhlejší zalesněné oblasti ve střední Evropě podél hranice mezi Čechami, Bavorskem a Rakouskem kary s celkem 8 malými jezery, z nichž pět je na území České republiky. Vedle chronicky kyselých jezer, tj. jezer s pH permanentně < 5,0 a ANC < 0, je zde i mělké jezero Laka s pH vody obvykle mezi 5–6. Souběžně s chemizmem všech pěti glaciálních jezer byl studován i chemizmus vod Žďárského jezírka, malé nádrže uprostřed Šumavy, se vždy pozitivní hodnotou ANC, s pH obvykle > 6 a s vyšším obsahem rozpuštěného organického uhlíku. Žďárské jezírko bylo jediné v době studia oživeno rybami (*Salmo trutta*, *Phoxinus phoxinus*, *Noemacheilus barbatulus*), neboť *Salvelinus fontinalis* v Černém jezeře nežije od roku 1975 a *Salmo trutta* v jezeře Laka již několik desetiletí. Přes nízké pH povrchové vody si Prášílské jezero udrželo pelagický zooplankton (*Cyclops abyssorum* a *Daphnia longispina*) (FOTT & al. 1994). Studovaná jezera se vyznačují vysokými obsahy NO_3^- (VESELÝ & MAJER 1992) a pokles SO_4^{2-} v nich byl poprvé pozorován roku 1987 (VESELÝ 1990a). Základní údaje o studovaných jezerech jsou uvedeny v Tabulce 1.

Geologické podloží povodí Černého, Čertova a Prášílského jezera tvoří svory s obsahy $\text{MgO} > \text{CaO}$; místy se vyskytují i kvarcity. Granity, obsahující naopak relativně více CaO, tvoří část povodí jezera Laka a celé povodí Plešného a Žďárského jezírka. Hnědé podzolové půdy jezerních povodí jsou 0–30 cm mocné; častý je jen obal lesního humusu na balvanech. Roste na nich převážně *Picea excelsa*, s příměsí *Fagus silvatica*, *Abies alba*, *Acer pseudoplatanus* a *Pinus mugo*. Těžba dřeva v povodích glaciálních jezer je více jak 50 let zakázána. Jde však o les druhotný, neboť původní les byl vytěžen převážně v první polovině 19. století (VESELÝ 1994). V průběhu studia jezer pokleslo zalesnění v povodí Prášílského jezera z 80 na asi 30 % v důsledku odumírání smrků napadených biologickými škůdci a větrných polomů. V letech 1990 až 1993 byl vytěžen les na asi 15 % plochy povodí Žďárského jezírka. Všechna jezerní povodí jsou a byla neobydlená. Vzhledem k malé vzdálenosti od bývalé hranice mezi Východem a Západem byla po více jak 40 let (v období 1945 až 1990) obtížně přístupná. Zatímco v první polovině 19. století náležela Šumava k průmyslově nejrozvinutější částem Evropy, v období posledních asi 50 let ji ovlivňuje prakticky výhradně dálkový transport atmosférických škodlivin.

Tabulka 1. – Základní údaje o šumavských jezerech**Table 1.** – Location, physical and geological characteristics of the lakes in Bohemian Forest (Czech side)

Lake	Černé	Čertovo	Laka	Prášílské	Plešné	Ždárské
N Latitude	49°11'	49°10'	49°07'	49°05'	48°47'	48°56'
E Longitude	13°11'	13°12'	13°20'	13°24'	13°54'	13°39'
Elevation (m)	1008	1028	1096	1079	1090	960
Lake area (ha)	18.5	10.5	3	4	7.5	2
Catchment (ha)*	129	88	135	52	67	155
Maximal depth (m)	39.5	35	4	15.5	16	3.5
Residence time (yr)	3.5	3.2	0.05	0.8	1.3	0.06
Bedrock type (primary, secondary)	mica schists	mica schists quartzite	granite, mica, schists	mica schists, quartzite	granite	granite

* = catchment including lake

Změny intenzity srážek a jejich chemizmu

Koncentrace v jezerních vodách ovlivňuje řada faktorů, mezi které náleží především intenzita srážkové činnosti, složení srážkových vod, čistota ovzduší, typ hornin a půd, intenzita zvětrávání a evapotranspirace. Roční srážkové úhrny na stanici Špičák (947 m n.m.) kolísaly v době studia jezer mezi 1090 l/m² (1985) a 1624 l/m² (1988) (průměr 1314 l/m²) a byly vyšší než na německé stanici Brotjackriegel (průměr 946 l/m²). Na všech srážkoměrných stanicích v oblasti byly srážkové úhrny nejvyšší v letech 1986 a 1988, naopak v letech 1984–1985, 1989–1990 a 1994 byly srážkové úhrny nižší.

Nejvyšší průměrné roční koncentrace SO₂ na německé stanici Brotjackriegel byly zjištěny koncem sedmdesátých let, asi pět let před počátkem studia jezer. V době studia koncentrace SO₂ výrazně poklesly (z asi 10–12 na 3–4 µg / m³, tj. asi o 70 %). Pokles mokré depozice síry na volný terén na téže stanici byl nižší (asi 50 %) (Umweltbundesamt Berlin 1984–1995) a koncentrace SO₄²⁻ ve srážkové vodě klesaly rychlostí 4,0 µeq / l.rok (P < 0,001). Průměrné roční koncentrace NO_x (vyjádřené jako NO₂) v ovzduší se do roku 1984 pohybovaly mezi 4 a 6 µg / m³, poté vzrostly a od roku 1988 pomalu klesají. Mokrú depozice dusíku (NH₄⁺ + NO₃⁻) byla nejvyšší v letech 1985–1989, poklesla asi o 25 % okolo roku 1990, zůstala však vysoká (okolo 80 meq / m².rok N). V letech 1992 až 1994 byl zaznamenán opětovný růst mokré depozice NH₄⁺. Pokles mokré depozice NH₄⁺ a NO₃⁻ okolo roku 1990 časově koresponduje s poklesem intenzity zemědělství a průmyslové výroby, následujícími po změnách politických režimů v bývalém Československu a NDR; vzrůst mokré depozice NH₄⁺ po roce 1991 se zvýšením použití syntetického čpavku k hnojení polí v ČR.

Depozice základních kationtů na volnou plochu byla nejvyšší v roce 1986 a v období studia klesala rychlostí -2,0 µeq / l.rok (P<0,01); mokré depozice Na a Cl klesaly shodně rychlostí -0,3 meq / m².rok a tzv. korigovaná acidita srážek na volnou plochu (H_c = H⁺ + NH₄⁺ - NO₃⁻) (Veselý 1990b) rychlostí -1,5 meq / m².rok (P < 0.05), z původní hodnoty 47 meq / m².rok v roce 1984. Během našeho měření celkové depozice v podkorunových srážkách v povodí Čertova jezera v letech 1990 až 1992 (HLAVATÝ, osobní sdělení; VESELÝ & MAJER 1992) byly získány hodnoty mezi 190–350 meq / m².rok S a asi 25 meq / m².rok Cl. Úroveň depozice se však významně lišila na jednotlivých lokalitách, vyznačujících se značnými výškovými rozdíly. Depozice škodlivin z mlh (horizontálními srážkami) jsou v jezerních povodích porovnatelné, v případě NH₄⁺ vyšší, než depozice vertikálními srážkami (TESAŘ 1993).

Popis metod

Při každé návštěvě jezer na konci července a v druhé polovině října bylo na shodných místech jezer odebráno 3 a 6 vzorků jezerní vody z hloubky okolo 0,5 m. Vzorkovány byly též hlavní přítoky jezer a od roku 1985 i voda z různých hloubek nad nejhlubšími místy jezer. Z analýz byly vypočteny průměrné koncentrace v epilimniích jezer a vážené průměrné koncentrace v celém jezeře – vahou byl objem vody v dané vrstvě vody, převzatý z práce ŠVAMBERY (1939). Jezera Laka a Žďárské jsou mělká a změny složení vod s hloubkou v nich nebyly sledovány. Vzorky vod byly shodně odebírány, uchovávány při 4°C a analyzovány metodami AAS (Ca, Mg, Na, K), HPLC (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl) a ISE (pH a F⁻). Hodnoty pH byly stanoveny v terénu, při pH < 5 s přesností < 0,03 jednotky (VESELY 1987). Ve většině vzorků byly stanoveny též obsahy Si (metodou IPC-AES), hodnoty ANC (ANC_D – Granovou metodou při pH < 4,3) a NH_4^+ spektrofotometricky. Dále byly stanoveny obsahy Al, Be, Cu, Pb, Fe, Zn, Cd a Mn, o jejichž koncentracích v jezerech bude pojednáno odděleně.

Výsledky

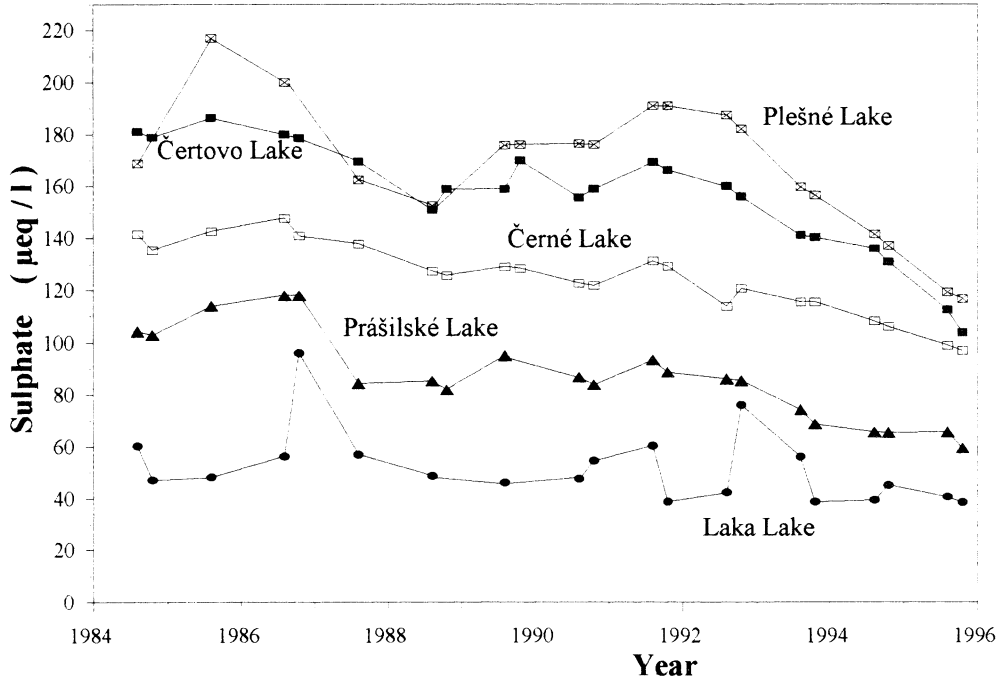
Jezerní vody měly pH v širokém rozmezí 4,25 a 6,92 a experimentálně stanovenou alkalitu (ANC_D) v rozmezí -65 a 113 $\mu\text{eq} / \text{l}$. Jezero Laka v počátečním období studia ztrácelo po intenzivních srážkách a tání pozitivní ANC a pH jezerní vody klesalo pod hodnotu 5,0 (např. dne 14.5.1985 bylo průměrné pH vody tohoto jezera jen 4,45). Voda Čertova jezera byla v celém období studia nejkyselejší (střední pH 4,38) a voda Žďárského jezírka naopak nejméně kyselá (pH 6,53).

Také střední obsahy hlavních kationtů a aniontů se v jednotlivých jezerech výrazně lišily, např. obsahy SO_4^{2-} se pohybovaly v rozmezí 48 a 172 $\mu\text{eq} / \text{l}$. Extrémně nízké (okolo 40 $\mu\text{eq} / \text{l}$) byly mimo období zvýšeného průtoku koncentrace SO_4^{2-} v pravém přítoku jezera Laka. Jde o výjimečně nízkou koncentraci SO_4^{2-} v drobných tocích ČR obecně, neboť shodný nebo nižší obsah SO_4^{2-} má jen asi 0,5 % toků (MAJER, osobní sdělení). Vážené průměrné koncentrace SO_4^{2-} ve srážkách na volnou plochu jsou na Šumavě přibližně o 30 % vyšší, než střední koncentrace SO_4^{2-} v tomto přítoku jezera Laka. Ještě větší variabilitu měly střední obsahy NO_3^- v jezerech (< 3 a 79 $\mu\text{eq} / \text{l}$). Nejvíce NO_3^- obsahovaly vody hlubších jezer Čertova a Černého (až 103 $\mu\text{eq} / \text{l}$ NO_3^-) a do nich tekoucí přítoky až 184 $\mu\text{eq} / \text{l}$ NO_3^- . Obsahy NH_4^+ byly naopak v přítocích obvykle nižší než mez detekce analytické metody (1,1 $\mu\text{eq} / \text{l}$ NH_4^+) a jejich značná variabilita v epilimniích jezer byla v letním období závislá především na intenzitě srážkové činnosti v období před odběrem vzorků (nalezeno bylo maximálně 12 $\mu\text{eq} / \text{l}$ NH_4^+).

Koncentrace základních kationtů (BCs) byly nejvyšší ve Žďárském jezírku (285 $\mu\text{eq} / \text{l}$) a nejnižší v Prášílském a Čertově jezeře s kvarcitu v povodí (BCs = 105 a 109 $\mu\text{eq} / \text{l}$). Ve vodách jezer se svory a kvarcitu v povodí (Černé, Čertovo, Prášílské) byl poměr obsahů Ca / Mg < 1,3 a koncentrace Mg v jezerní vodě byly srovnatelné s koncentracemi Ca. V jezerech s granity v povodí (Plešné, Žďárské a Laka), byl poměr Ca / Mg ve vodě v rozmezí 1,3–2,9. Tyto rozdíly naznačují rozdílné příspěvky povodí a jezer ke koncentracím BCs v jezerních vodách. Tento příspěvek je relativně vyšší u jezer s povodími tvořenými výhradně granity a obsahujícími granity, a klesá v řadě

Žďárské >> Plešné > Laka > Černé > Čertovo a Prášílské.

Ve shodné řadě klesají i střední koncentrace SiO_2 a s jednou výjimkou i koncentrace Na a Ca. Naopak ke koncentracím Mg v jezerech nejvíce přispívá povodí Černého jezera, tvořené prakticky výhradně svory. Jezera s vyššími hodnotami pH mají vyšší poměr plochy povodí k ploše jezera.



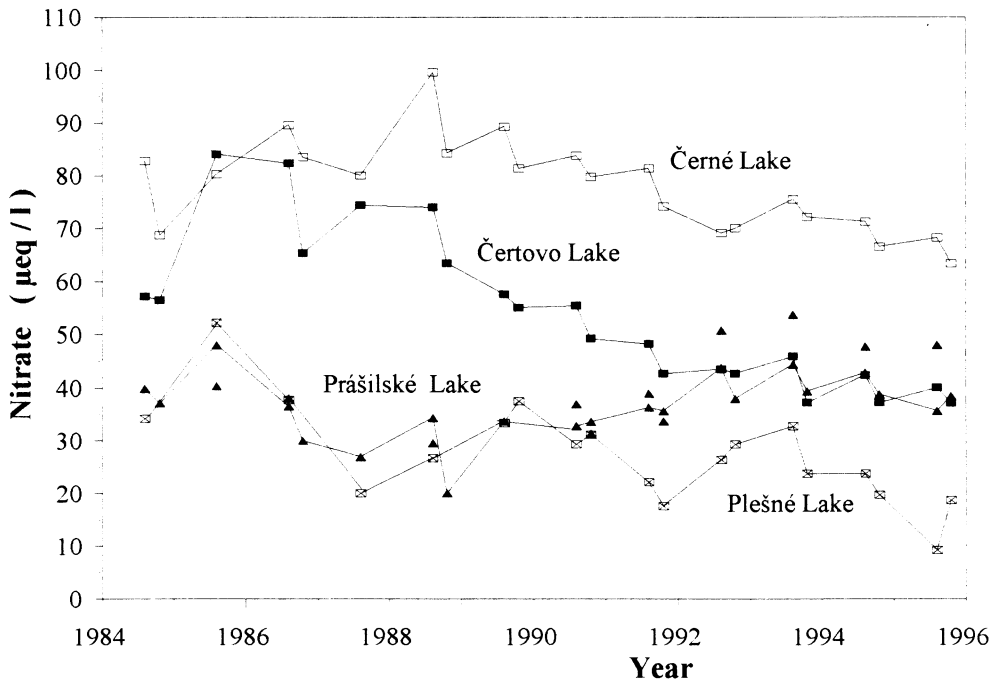
Obr. 1. – Střední koncentrace síranů v epilimniích šumavských jezer
 Fig. 1. – Mean sulphate concentrations in lakes of Bohemian Forest

Trendy ve složení jezerních vod

Změny složení jezerních vod byly hodnoceny podle statistické významnosti lineárních regresních rovnic, vypočtených s použitím všech získaných hodnot. V tabulce 2 jsou uvedeny rychlosti statisticky významných změn obsahů aniontů silných kyselin (SA) a bázičických kationtů (BCs). Pokles koncentrací SO_4^{2-} byl vysoce signifikantní ve všech chronicky kyselých jezerech (Tabulka 2 a Obr.1) a probíhal rychlostí mezi $-3,8$ a $-5,1$ $\mu\text{eq} / \text{l.rok}$. Jezera Plešné a Prášílské rychle reagovala poklesem SO_4^{2-} v jezerní vodě na dramatický pokles depozice síry v druhé polovině roku 1986 a v roce 1987. Ve vodě Plešného jezera však obsahy SO_4^{2-} v letech 1989 až 1991 rostly (Obr.1.). V málo objemných jezerech Laka a Žďárském, s kratší dobou zdržení, nebyl pokles obsahů SO_4^{2-} prokázán.

V Čertově, Černém a Plešném jezeře byl pozorován též pokles obsahů NO_3^- ; v Čertově jezeře rychlostí porovnatelnou s rychlostí poklesu SO_4^{2-} ($-3,2$ $\mu\text{eq} / \text{l.rok}$) – Obr.2 a Tab. 2. Průměrné koncentrace NO_3^- v epilimnionu Čertova jezera byly v létě roku 1994 o 40 $\mu\text{eq} / \text{l}$ NO_3^- ; tj. asi o 45 % nižší, než v létě roku 1986. Obr.2 ukazuje, že obsahy NO_3^- v Čertově jezeře klesaly zvláště v letech 1986 až 1992 a v Černém jezeře v letech 1988 až 1992. Koncentrace NO_3^- v jezerních vodách byly obvykle vyšší v létě než na podzim; opačně tomu bylo v mělkém a průtočném jezeře Laka. V druhé polovině období studia byly v letním období vážené koncentrace NO_3^- v jezerech výhradně vyšší, než koncentrace NO_3^- v epilimniích. V povodí Žďárského jezírka byla spotřeba NH_4^+ i NO_3^- prakticky kompletní a koncentrace NO_3^- byly obvykle nižší než mez detekce analytické metody (4 $\mu\text{eq} / \text{l}$).

V Prášílském jezeře byl celkově mezi roky 1984 a 1994 pozorován vzrůst obsahů NO_3^- . Obr.2 však ukazuje, že kolem roku 1990 se původní tendence k poklesu obsahu



Obr. 2. – Střední koncentrace dusičnanů v chronicky acidifikovaných šumavských jezerech
Fig. 2. – Mean nitrate concentrations in chronically acidified lakes of Bohemian Forest

NO_3^- změnila ve vzrůst obsahu NO_3^- v jezerní vodě. Obsahy NO_3^- nalezené v Černém, Čertově a Prášilském jezeře během posledních 60 let (viz Obr.3) dokládají, že koncentrace NO_3^- v jezerech dlouhodobě rostly, že byly v Černém a Čertově jezeře pravděpodobně nejvyšší v první polovině období studia jezera a že pokles koncentrací NO_3^- v Čertově jezeře po roce 1985 byl dramaticky rychlý.

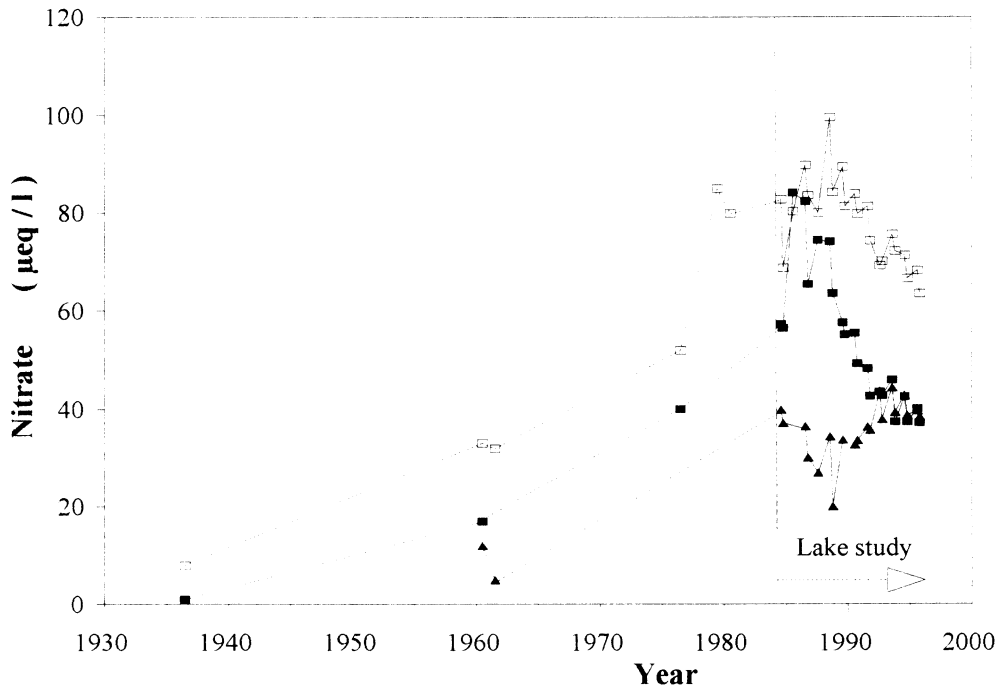
Vzrůst NO_3^- v Prášilském jezeře byl jediným statisticky významným vzrůstem kterékoli z koncentrací tzv. silných aniontů ($\text{SA} = \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{Cl}^-$) (Tabulka 1.). Ve všech jezerech

Tabulka 2. – Statisticky významné změny ve vodách šumavských jezer v letech 1984 až 1995 (údaje v µeq/l. rok, pH / rok a µS / cm.rok).

Table 2. – Rate of change for statistically significant trends in lake waters of Bohemian Forest within the period 1984–1995 (µeq/l.yr, pH / yr and µS / cm.yr).

Lake	pH	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	SA	Ca	Mg	Na	BCs	ANC_c	Cond.
Černé	0.014***	-3.8***	-1.7***	-0.5***	-5.9***	-0.6***	-0.6***	0.3'	-1.1**	4.7***	-0.39**
Čertovo	0.011**	-5.1***	-3.2***	-0.6***	-9.0***	-0.9***	-0.7***		-1.7***	7.2***	-0.63***
Prášilské	0.016**	-3.8***	1.0**		-3.0***	0.3'				3.5***	-0.41***
Plešné	0.014**	-4.7***	-1.7**	-0.5**	-6.9***	-1.3***	-0.6***		-1.8'	5.1***	-0.68**
Laka									1.1'	1.5'	0.33'
Žďárské			N			1.6'		1.7'	3.7**	3.6***	0.85***

' = $P < 0.05$; ** = $P < 0.01$; *** = $P < 0.001$; N = the most values below detection limit.

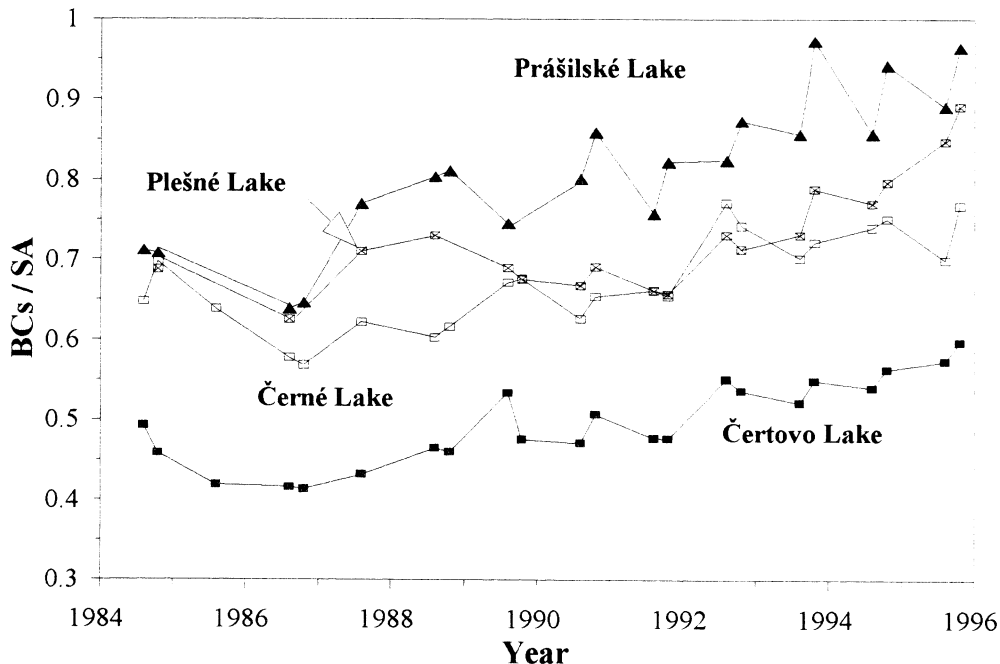


Obr. 3. – Změny obsahů dusičnanů v Černém, Čertově a Prášílském jezeře v letech 1936 a 1995.
Fig. 3. – Changes of nitrate concentrations in Černé, Čertovo and Prášílské lakes between 1936 and 1995.

byl totiž pozorován buď pokles nebo statisticky nevýznamná tendence k poklesu koncentrací Cl⁻. Také pokles koncentrací Cl⁻ proto přispíval k poklesu celkových koncentrací SA v chronicky acidifikovaných jezerech, které klesaly rychlostí mezi -3,0 a -9,0 µeq / l ročně.

Pokles atmosférické depozice kyselin by měl omezit vyluhování BCs v povodí a v sedimentech a jejich obsahy v cirkulujících vodách by proto měly klesat (GALLOWAY & al. 1983; REUSS & JOHNSON 1985). Pokles BCs byl skutečně pozorován ve třech jezerech, avšak jeho rychlost byla podstatně nižší (-1,1 a -1,8 µeq / l), než byla rychlost poklesu obsahů SA. V jezerech Laka a Žďárském byl naopak pozorován vzrůst BCs. Ve Žďárském jezírku rostly především obsahy Ca a Na, v Černém a Prášílském jezeře byl pozorován pomalý růst obsahů Na (Tabulka 2.). Obecná tendence k růstu obsahů SiO₂ v jezerech byla statisticky nevýznamná; obsahy SiO₂ však rostly, např. v kyselejším ze dvou přítoků jezera Laka (0,24 mg / l.rok SiO₂; P < 0.01).

V jezerech s nízkým a málo proměnným obsahem organických látek je vhodnou mírou změny acidobázického stavu vod změna rozdílu obsahů BCs a SA, tzv. vypočtená alkalita – ANC_c = BCs – SA (REUSS & JOHNSON 1986; HEMOND 1990). Hodnoty ANC_c rostly ve všech jezerech rychlostí mezi 1,5 a 7,2 µeq/l.rok. Zatímco v chronicky kyselých jezerech byl růst ANC vyvolán převážně poklesem SA, ve Žďárském jezírku rostla ANC_c v důsledku růstu obsahů BCs. Vzrůst ANC_c a BCs jsou jedinými prokázávanými změnami v jezeře Laka. V chronicky kyselých jezerech byla změna ANC_c kompenzována i poklesem koncentrací volných iontů H⁺, tj. rostlo pH, rychlostí mezi 0,011 – 0,016 pH / rok (P < 0.01). Hodnoty pH byly v druhé polovině období studia více variabilní, neboť klesala pufrací kapacita jezerních vod z důvodu poklesu obsahů hliníku. Koncentrace celkového Al poklesly o 33 a 42 % a to pozoruhodnou rychlostí až -43 µg / l.rok.



Obr. 4. – Změny poměru BCs / SA v chronicky acidifikovaných šumavských jezerech
Fig. 4. – Changes of BCs / SA ratio in chronically acidified lakes of Bohemian Forest

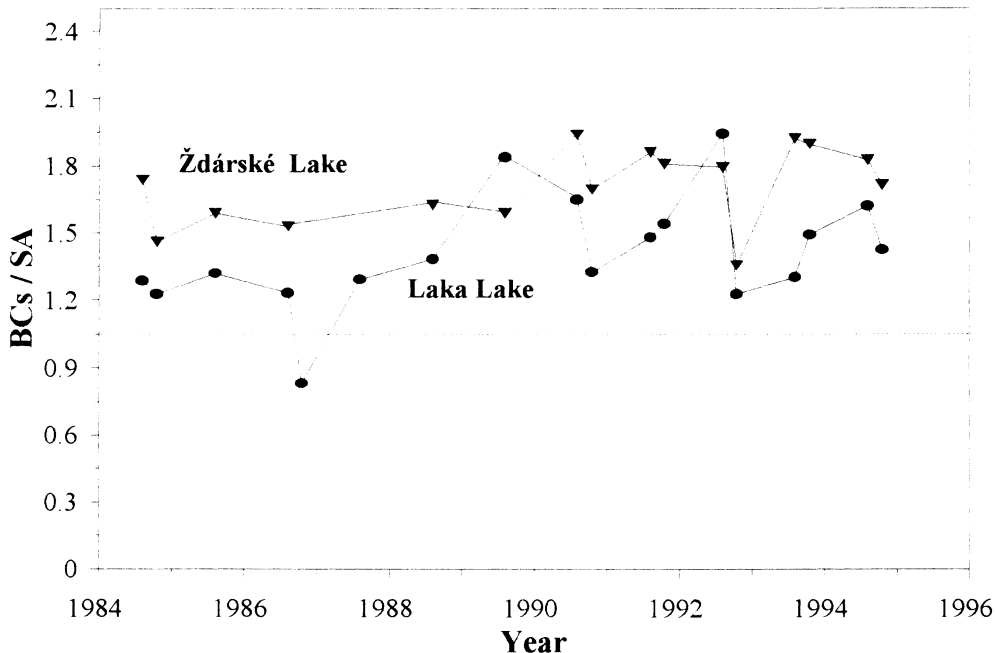
Kvantitativní představu o úrovni změn chemizmu jezerních vod lze asi nejlépe demonstrovat na změnách poměru BCs / SA v období studia. Platí, že když

$$\text{BCs} = \text{SA}, \text{ je } \text{BCs} / \text{SA} = 1, \text{ pH} \sim 5,3 \text{ a } \text{ANC} \sim 0.$$

Jde o jakýsi hraniční stav, kterým musí původně acidifikované jezero projít, mají-li se jeho vody stát opět vhodným prostředím pro život ryb. Obr.4 a Obr.5 podávají kvantitativní představu o změnách acidobázického stavu šumavských jezer. Podle Radduma (osobní sdělení) je život lososovitých ryb v norských oligotrofních vodách běžný při $\text{ANC} > 20 \mu\text{eq} / \text{l}$ a obsahu Ca mezi 15 a 100 $\mu\text{eq} / \text{l}$, ve střední Evropě při $\text{ANC} > 50 \mu\text{eq} / \text{l}$. Žďárské jezírko se stabilně nejvyšší hodnotou poměru BCs / SA splňuje druhou podmínku, jezero Laka zatím jen podmínku prvou. V nepříliš vzdálené budoucnosti přichází v úvahu zarybnění jen jezera Laka, odkud bylo počátkem 20. století každoročně bez poklesu populace vyloveno mezi 400 a 500 pstruhů (ŠVAMBERA 1914).

Diskuze

V povodích jednotlivých českých jezer nelze předpokládat výrazněji odlišnou střední úroveň atmosférické depozice kyselin a s výjimkou povodí Prášílského jezera, ani výrazně odlišné změny depozice v letech 1984 až 1995. Podstatné rozdíly ve středních obsazích SO_4^{2-} , NO_3^- , Ca a Na v jezerních vodách jsou způsobeny kombinací řady jiných procesů a skutečností. Jde např. o rozdíly v geologickém složení a v propustnosti hornin, rozdíly v mocnosti půd, v biospotřebě, v intenzitě bakteriálních procesů, ale i v geografických charakteristikách jezer, např. v rozlohách povodí. Nižší úroveň obsahů SO_4^{2-} v jezeře Laka je způsobena vyšší



Obr. 5. – Změny poměru BCs/SA v jezerech Laka a Ždárském
Fig. 5. – Changes of BCs /SA ratio in Laka and Ždárské lakes

sorpci sloučenin síry v tektonicky postiženém povodí; vyšší koncentrace NO_3^- v hlubších jezerech nižší biospotřebou dusíku na jednotku objemu vody jezera. Přítomnost velmi málo geochemicky reaktivních kvarcitů je příčinou nejnižších obsahů BCs v Čertově a Prášílském jezeře. Důsledkem podstatných rozdílů v obsazích BCs a SA jsou i rozdíly v acidobázickém stavu jezerních vod, tj. v hodnotách pH a ANC.

Změny pozorované v jezerních vodách v letech 1984 až 1995 nepochybně prokazují ústup antropogenní acidifikace šumavských jezer, nejpozději od roku 1986. Vznik ANC_C byl pozorován ve všech jezerech, i když se v jednotlivých jezerech tvořil odlišně. V Černém a Čertově jezeře byl příčinou vzrůstu ANC_C především relativně rychlý pokles koncentrací SO_4^{2-} a NO_3^- . Protože pokles SA byl podstatně vyšší, než pokles BCs, byl kompenzován i poklesem H^+ (vzrůstem pH) a poklesem iontových forem Al. Vyšší rychlost růstu ANC_C v Čertově jezeře, ve srovnání s Černým jezerem způsobil především rychlejší pokles koncentrací NO_3^- , doprovázející intenzivní růst povrchově poutaných, vláknitých řas v epilimniu Čertova jezera.

Vody Plešného a Prášílského jezera reagovaly rychle a výrazněji na dramatický pokles depozice síry v letech 1986–1988 z důvodu kratších dob zdržení vody. Překvapivý růst koncentrací SO_4^{2-} v Plešném jezeře okolo roku 1991 si vysvětlujeme kombinací dvou vlivů: zvýšeného vyluhování SO_4^{2-} po dvou letech s nižší srážkovou činností (KELLER & al 1992; JEFFRIES & SEMKIN 1995) a zvýšením hladiny jezera po rekonstrukci stavidla v roce 1988. Úbytek stromů v povodí Prášílského jezera způsobil přídavný pokles depozice síry do povodí, doprovázel jej pokles biospotřeby dusíku a zvýšení mineralizace organických látek. V jezerní vodě vzrostly koncentrace NO_3^- (HARRIMAN & al. 1994) a koncentrace BCs se relativně zvýšily po roce 1990.

Třetí dvojici jezer tvoří mělká, průtočná jezera Laka a Žďárské, s vyššími hodnotami pH a pozitivními hodnotami ANC. V těchto jezerech byl pozorován nízký počet statisticky významných změn obsahů. Větší časová variabilita koncentrací v těchto jezerech vyplývá z krátké doby zdržení vody v jezerech a z větší závislosti chemizmu vod na intenzitě srážkové činnosti. I v těchto jezerech však byl pozorován vzrůst ANC_C (ve Žďárském jezírku i ANC_D). Zatímco v jezeře Laka byl vzrůst ANC_C prokázán v důsledku menších hydrologických a klimatických variací rozdílů BCs-SA ve srovnání s variacemi jednotlivých koncentrací, vzrůst ANC ve Žďárském jezírku souvisí především se vzrůstem BCs. Pozoruhodný růst obsahů Ca a Na v tomto jezeře může být částečně důsledkem těžby dřeva na asi 15 % plochy povodí (HARRIMAN & al. 1994), přispět však mohly i blíže dosud neznámé procesy, které vedly ke zvyšování koncentrací BCs v jiných jezerech (KAHL & al. 1993; MORLING & al. 1985).

Obsahy SO₄²⁻ v Černém, Čertově a Plešném jezeře poklesly přibližně shodně (o 26 a 30 %), v Prášílském jezeře asi o 38 %. Antropogenní obsahy SO₄²⁻ v Černém a Čertově jezeře, vypočtené s použitím odhadnutých pozadových koncentrací (okolo 33 a 41 µeq / l SO₄²⁻ – VESELY & MAJER 1992) poklesly o 36 až 38 %. Pokles SO₄²⁻ byl tedy relativně nižší, než pokles koncentrací SO₂ v ovzduší (70 %) a než pokles mokré depozice SO₄²⁻ na volný terén (asi o 50 %). Rozdíl v relativních změnách depozice a koncentrací SO₄²⁻ v jezerních vodách způsobil uvolňování dřívě sorbovaných sloučenin síry z povodí.

Koncentrace NO₃⁻ byly před několika desítkami let zanedbatelně nízké (JÍROVEC & JÍROVCOVÁ 1937), v průběhu studia jezer se však podílely až 50 % na antropogenním růstu součtu SO₄²⁻ + NO₃⁻ v jezerních vodách a proto velmi významně na acidifikaci jezerních vod (VESELY & MAJER 1992). Lesní ekosystémy vrcholových částí Šumavy s jezery jsou nasyceny dusíkem. Srážky obsahují často 50 µeq / l NH₄⁺; významné horizontální srážky v průměru 930 µeq / l NH₄⁺ (TESAR 1993) a depozice NH₄⁺-N převyšovala v době studia depozici NO₃⁻-N. Protože přítoky do jezer nepřináší a odtoky neodtékají významnější množství NH₄⁺, biospotřeba NH₄⁺-N je prakticky kompletní a z dusíkem nasyceného systému odtéká přebytečný N ve formě NO₃⁻. Kromě atmosférické depozice však obsahy anorganických forem dusíku ve vodách ovlivňuje i biospotřeba fytoplanktonem, vyššími rostlinami a mikrobiologické procesy, jako např. mineralizace, nitrifikace a denitrifikace (RUDD & al. 1990; KOPÁČEK & BLAŽKA 1994).

Přes složitost biogeochemického cyklu dusíku, změny obsahů NO₃⁻ ve vodách hlubších jezer zřetelně korelovaly se změnami mokré depozice NH₄⁺ i NO₃⁻, jakož i se změnami koncentrací oxidů dusíku v ovzduší. Obsahy NO₃⁻ byly nejvyšší v letech 1985 až 1988, podobně jako mokrá depozice a obsahy oxidů dusíku. Okolo roku 1990 byl pozorován pokles všech těchto veličin a v letech 1993 a 1994 jejich stagnace. Mezi úrovní mokré depozice dusíku ani mezi obsahy oxidů dusíku v ovzduší v letech 1984 a 1994 nebyl výraznější rozdíl, průměrné obsahy NO₃⁻ v jezerních vodách však byly na konci období studia podstatně nižší. Pokles obsahů NO₃⁻ v Čertově jezeře navíc započal dříve, než začala dočasně klesat atmosférická depozice dusíku. Relativně největší byl pokles obsahů NO₃⁻ v Plešném a Čertově jezeře. Právě v těchto dvou jezerech byl v druhé polovině období studia vizuálně patrný intenzivnější růst řas. Na poklesu obsahů NO₃⁻ se tedy podílel i růst biospotřeby dusíku v jezerech. V případě kyselějšího Čertova jezera šlo o růst poutaných vláknitých řas (KELLER & GUNN 1995) a v Plešném jezeře o intenzivnější růst fytoplanktonu. Příčinou by mohlo být zvýšení přísunu fosforu do jezer (např. v důsledku nového osídlení jezer kachnami), nebo zvýšení užití fosforu řasami (OLSSON & PETERSSON 1993), v důsledku poklesu zatížení ekosystémů kyselou depozicí. Protože obsahy fosforu nebyly sledovány a biogeochemický cyklus dusíku v jezerech je relativně složitý (SCHINDLER 1988; RUDD & al. 1990; KOPÁČEK & al. 1995), přesnější popis příčin prvního pozorování několikaletého poklesu koncentrací NO₃⁻ v jezerech není možný.

Ve všech jezerech byly prokázány pozitivní změny acidobázického stavu, hodnoty ANC rostly a v chronicky acidifikovaných jezerech byl prokázán i vzrůst hodnot pH. Pozorovány byly i první známky zvyšování biodiverzity v povodích jezer, jako např. nová vitalita jedlí bílých a návrat lišejníků. Protože omezování emisí síry bude v ČR pokračovat nejméně do roku 1998, koncentrace SO_4^{2-} v jezerních vodách budou v blízké budoucnosti nadále klesat. Pozitivní trend z let 1984–1995 však může zpomalit (nebo i zastavit) zvýšený přísun anorganického dusíku do jezer, který závisí na nejmístém vývoji biogeochemického cyklu a depozice dusíku. Příklad českých jezer naznačuje, že pokles depozice síry a zlepšování acidobázického stavu jezer mohou vést ke zvýšení biospotřeby dusíku a ke snížení koncentrací NO_3^- i za podobné atmosférické depozice dusíku. Dosažení předacidifikačního acidobázického stavu jezer je však dosud značně vzdálené. V nejbližší době lze očekávat v Prášílském a Plešném (a později i Černém) jezeře epizodické změny hodnot pH a ANC. Takovými změnami se vyznačovalo jezero Laka na počátku období studia. Toto období náhlých a výrazných změn chemizmu vod lze považovat rovněž za nebezpečné a snižující biodiverzitu a to z důvodů malé stability prostředí.

Poděkování. Za kvalitní práci autor děkuje všem pracovníkům ČGÚ, kteří se podíleli na analýzách a odběrech vod šumavských jezer, především Dr. Hruškovi, Dr. Majerovi, Dr. Sirotkovi a Dr. Ševčíkovi, p. Mikšovskému a Valnému a pí. Martínkové.

Literatura

- BATTARBEE R.W., FLOWER R.J., STEVENSON A.C., JONES V.J., HARRIMAN R. & APPLEBY P.G., 1988: Diatom and chemical evidence for reversibility acidification of Scottish lochs. *Nature*, 332: 530–532.
- DILLON P.J., REID R.A. & GIRARD R., 1986: Changes in the chemistry lakes near Sudbury, Ontario, following reduction of SO_2 emissions. *Water, Air, Soil Pollut.*, 31: 59–65.
- DILLON P.J. & LAZERTE B.D., 1992: Response of the Plastic Lake catchment, Ontario, to reduced sulfur deposition. *Environ. Pollut.*, 77: 211–217.
- DRISCOLL C.T. & VAN DREASON R., 1993: Seasonal and long-term temporal patterns in the chemistry of Adirondack Lakes. *Water, Air, Soil Pollut.*, 67: 319–344.
- FOTT J., PRAZÁKOVÁ M., STUHLIK E. & STUHLIKOVÁ Z., 1994: Acidification of lakes in Šumava (Bohemia) and in the High Tatra Mountains (Slovakia). *Hydrobiologia*, 274: 37–47.
- GUNN J.M. & KELLER W., 1990: Biological recovery of an acid lake after reductions in industrial emissions of sulphur. *Nature*, 345: 431–433.
- GALLOWAY J.N., NORTON S.N. & CHURCH M.R., 1983: Freshwater acidification from atmospheric deposition of sulfuric acid: A conceptual model. *Environ. Sci. Technol.*, 17: 541A–545A.
- HARRIMAN R., LIKENS G.E., HULTBERG H. & NEAL C., 1994: Influence of management practices in catchment on freshwater acidification: Afforestation in the United Kingdom and North America. – In Steinberg C.E.W. & Wright R.F. (eds.), *Acidification of Freshwater Ecosystems* J.Wiley, pp. 83–101.
- HUTCHINSON T.C. & HAVAS M., 1986: Recovery of previously acidified lakes near Coniston, Canada, following reductions in atmospheric sulphur and metal emissions. *Water, Air, Soil Pollut.*, 28: 319–333.
- HENRIKSEN A., LIEN L., TRAAEN T.S., SEVALDRUD I.S. & BRAKKE D.F., 1988: Lake acidification in Norway – present and predicted chemical status. *Ambio*, 17: 259–266.
- HEMOND H.F., 1990: Acid neutralizing capacity, alkalinity, and acid-base status of natural waters containing organic acid. *Environ. Sci. Technol.*, 24: 1486–1489.
- JEFFRIES D.S. & SEMKIN R.G., 1995: Interactions between surface water acidification and cli-

- mate variation in Ontario, Canada. – *In Acid Reign 95?*, Abstract Book, Kluwer Acad.Pub p. 356.
- JÍROVEC O. & JÍROVCOVÁ M., 1937: Chemismus šumavských jezer [The chemistry of the Šumava lakes]. *Věst. k. č. spol. nauk. Tř. II. 13:1–21*.
- KAHL J.S., HAINES T.A., NORTON S.A. & DAVIS R.B., 1993: Recent trends in acid-base status of surface waters in Maine, USA. *Water, Air, Soil Pollut.*, 67: 281–300.
- KELLER W. & PITBLADO J.R., 1986: Water quality changes in Sudbury area lakes: a comparison of synoptic surveys in 1974–1976 and 1981–1983. *Water, Air, Soil Pollut.*, 29: 285–296.
- KELLER W., PITBLADO J.R. & CARBONE J., 1992: Chemical responses of acidic lakes in the Sudbury, Ontario, area to reduced smelter emissions, 1981–1989. *Can.J.Fish.Aquat.Sci.*, 49: 25–32.
- KELLER W & GUNN J.M., 1995: Lake water quality improvements and recording aquatic communities. – *In Gunn J.W. [ed.], Restoration and Recovery of an Industrial Region, Springer, pp. 67–80*.
- KOPÁČEK J. & BLAŽKA P., 1994: Ammonium uptake in alpine streams in the High Tatra Mountains (Slovakia). *Hydrobiologia*, 294: 157–165.
- KOPÁČEK J., PROCHÁZKOVÁ L., STUHLÍK E. & BLAŽKA P., 1995: The nitrogen-phosphorus relationship in mountain lakes: influence of atmospheric input, watershed, and pH. *Limnol.Oceanogr.*, 40: 930–937.
- LUKAVSKÝ J., 1993: First record of cryoseston in the Bohemian Forest Mts. (Šumava). *Algalogical Studies*, 69: 83–89.
- MORLING G., FORSBERG C. & WETZEL R.G., 1985: Lake Änketjärn, a non-acidified lake in an acidified region. *Oikos*, 44: 324–330.
- NICHOLLS K.H., NAKAMOTO L. & KELLER W., 1992: Phytoplankton of Sudbury area lakes (Ontario) and relationship with acidification status. *Can.J.Fish.Aquat.Sci.*, 49: 40–51.
- OLSSON H. & PETERSSON A., 1993: Oligotrophication of acidified lakes – a review of hypothesis. *Ambio*, 22: 312–317.
- PRAŽÁKOVÁ M. & FOTT J., 1994: Zooplankton decline in the Černé Lake (Šumava Mts., Bohemia) as reflected in the stratification of cladoceran remains in the sediment. *Hydrobiologia*, 274: 121–126.
- REUSS J.O. & JOHNSON D.W., 1986: Acid Deposition and Acidification of Soils and Waters. *Ecological Ser., Vol.59: Springer, Berlin*.
- RUDD J.W.M., KELLY C.A., SCHINDLER D.W. & TURNER M.A., 1990: A comparison of the acidification efficiencies of nitric and sulfuric acids by two-lake addition experiments. *Limnol.Oceanogr.*, 35: 663–679.
- SCHINDLER D.W., 1994: Changes caused by acidification to the biodiversity: productivity and biogeochemical cycles of lakes. – *In Steinberg C.E.W. & Wright R.F., (eds.), Acidification of Freshwater Ecosystems, J. Wiley, New York, pp.153–164*.
- SKEFFINGTON R.A. & BROWN D.J.A., 1992: Time-scales of recovery from acidification: implications of current knowledge for aquatic organisms. *Environ.Pollut.*, 77: 227–234.
- ŠVAMBERA V., 1939: Jezera na české straně Šumavy [The lakes on the Czech side of Šumava]. *Sb.č.spol.zeměpisné*, 45: 15–23.
- ŠVAMBERA V., 1914: Šumavská jezera IV. Laka [The Šumava lakes IV. Laka Lake]. *Rozpr.č.Akad. 23:TřII(20) 1–8*.
- TESAŘ M., 1993: Cloud and fog water deposition in the Šumava Mts. (Czech Republic). A model estimate of water flux and deposition of chemical compounds to mountainous spruce stand. *Acta Univ.Carol.(Geol.)*, 37: 57–72.
- Umweltbundesamt Berlin, (1984–1994). *Monatsberichte aus dem Meßnetz*.

- VESELÝ J., 1987: Stanovení pH v roztocích s nízkou iontovou silou [Determination of pH in solution with a low ionic strength]. *Chem.listy*, 81: 414–421.
- VESELÝ J., 1990a: Pokles depozice síry na Šumavě [A decrease in the sulphur deposition in Šumava Mts.]. *Vesmír*, 69: p.64 .
- VESELÝ J., 1990b: Stability of the pH, ammonium and nitrate in precipitation samples. *Atmosph. Environ.*, 24A: 3085–3089.
- VESELÝ J. & MAJER V., 1992: The major importance of nitrate increase for the acidification of two lakes in Bohemia. *Documenta Ist.ital.Idrobiol.*, 32: 83–92.
- VESELÝ J., ALMQUIST-JACOBSON H., MILLER L.M., NORTON S.A., APPLEBY P., DIXIT A.S. & SMOL J.P., 1993: The history and impact of air pollution at Čertovo Lake, southwestern Czech Republic. *J.Paleolimnol.*, 8: 211–231.
- VESELÝ J., 1994: Investigation of the nature of Šumava lakes. *Čas. Nár. Muzea, ř. přír.*, 163: 103–120.