

Chemie a meteorologie

Atmosférické depoziční toky vybraných chemických prvků a jejich vzájemná korelace v oblasti Českého krasu

The Atmospheric Deposition Fluxes of Selected Chemical Elements and their Mutual Correlation in the Czech Karst

Irena Dobešová ¹, Jitka Špičková ¹, Petr Skřivan ¹, Miloš Burian ¹

0. Abstract

The atmospheric deposition fluxes of selected chemical elements were monitored in the broader region of the Czech Karst throughout the years 1997 and 2002. Results obtained in the karst region were compared with fluxes from the reference rural region near Kostelec nad Černými lesy in Central Bohemia.

The year 2002 was strongly affected by the extraordinary high precipitation height with precipitation unevenly distributed throughout the water year.

The more vigorous washout of the atmosphere by heavy rains occurring during the summer and autumn months resulted in the enhancement of deposition fluxes of majority of studied elements and ions, including the minor and trace elements.

The deposition fluxes of Na, K, Ca, Mg, Cl⁻, F⁻, SO₄²⁻ and NO₃⁻ generally show remarkable similarity with those of 2001, in some cases with moderate enhancement.

The preconcentration of samples applied in the determination of As, Be, Cd, Cr, Cu and Zn brought about important improvements in the calculation of their deposition fluxes.

The comparison of fluxes of the above mentioned elements calculated in 2002 from their genuine analytical concentrations with fluxes evaluated previously from the estimated values (below the detection limit) has shown both positive and negative deviations, according to the magnitude of the real concentration of given element in the collected samples.

The seven years lasting monitoring of the deposition of 20 chemical elements and ions at 7 sampling sites in the region of Bohemian Karst, as well as in the reference rural region near Kostelec n. Č. lesy, has revealed in a number of cases the considerable decrease of the deposition fluxes. The positive changes are explained by improvements in the electricity producing facilities and other industrial technologies, as well as by the innovation of the gasoline powered vehicular engines. In the most recent years which are characterized by a relatively constant degree of atmospheric contamination, we are witness of the significance of climatic and/or meteorological impacts on the deposition characteristics of various chemical substances present in the atmosphere.

The comprehensive correlation analysis of the individual components of monitored samples verified (especially for the cumulative samples of bulk precipitation) its versatility in the assessment of the character and sources of atmospheric deposition provided that a sufficiently large aggregate of analytical data is available.

1. Úvod

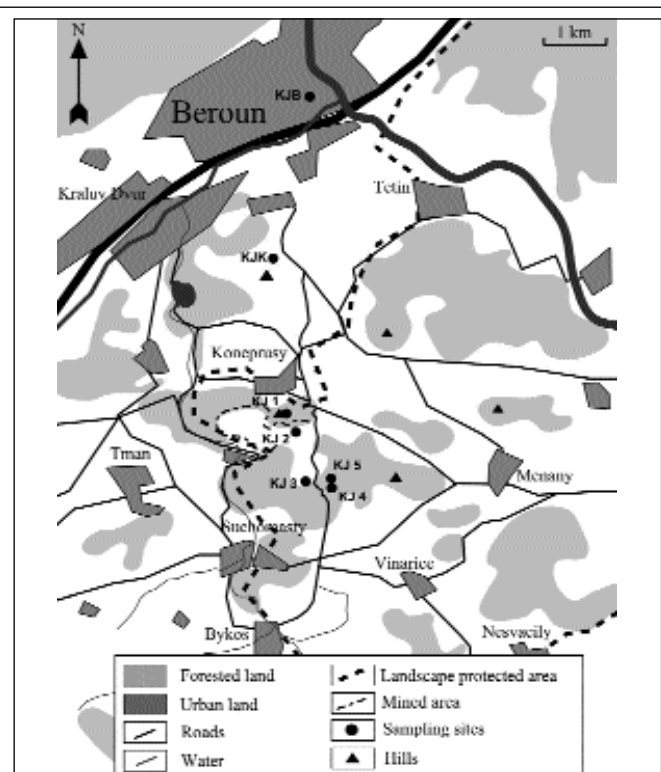
Systematický monitoring atmosférické depozice vybraných hlavních a stopových prvků v oblasti Českého krasu probíhá již od listopadu 1996. Soubor sledovaných lokalit byl postupně rozšířen až na sedm tak, že jsou rozmístěny v blízkém i vzdálenějším okolí Velkolomu Čertovy schody. Tento monitoring atmosférických srážek sleduje vliv jednoho z největších aktivních lomů na území ČR v hodnotné části chráněné krajinné oblasti Český kras. Celkovou atmosférickou depozici ekologicky významných látek na území CHKO Český kras sledovali na jiných lokalitách v letech 1994 a 1995 Hošek a Kaufman (1996). Detailní popis námi používaných odběrových zařízení i metodika odběru a zpracování srážek na volné ploše i pod korunami stromů společně s dílčími výsledky monitoringu je uvedena v pracích Martínek a kol. (1998, 1999) a vychází z monitoringu na lokalitách Truba a Lesní potok na Černokostecku (Skřivan et al. 1995, 2000).

Možné zdroje deponovaných prvků a sloučenin, dálkový transport znečištění a meteorologické ovlivnění těchto lokalit zpracovala ve své diplomové práci a také v tomto periodiku Špičková (2003).

2. Lokality odběru vzorků

Monitoring chemického složení kumulativních vzorků srážek na volné ploše a pod korunami stromů (throughfallu) probíhá na sedmi lokalitách. (obr.1). Pro přehled zde uvádíme základní údaje:

- Lok. KJ1 je situována na vrcholu kopce Zlatý kůň při s. okraji lomu.
- Lok. KJ2 je situována uvnitř Velkolomu Čertovy schody, cca 150 m Z od hlavní brány
- Lok. KJ3 leží při JV okraji lomu na odkrytém podloží, které je v plánu další těžby.
- Lokality KJ4 a KJ5 leží blízko sebe, cca 400 m V od KJ3, uvnitř zalesněné oblasti obklopující lom. KJ4 je v bukovém porostu, KJ5 pak ve smrkovém porostu.
- Lok. KJK je situována na vrcholu kopce Na Čihadle nad východním okrajem lomu Kosov, 400 m sv. od vrcholu kopce Kosov. Nejmenší vzdálenost lokality od dálnice Praha - Plzeň je asi 2,5 km.



Obrázek 1 Schematická mapa monitorované oblasti s lokalitami odběru.

Figure 1 Schematic map of the monitored region with the sampling sites.

¹ Geologický ústav AV ČR, Rozvojová 135, 165 02 Praha 6 - Lysolaje

Poděkování: Publikované výsledky výzkumu byly financovány ve spolupráci s firmou Velkolom Čertovy schody a z prostředků Výzkumného záměru AV ČR AV0 Z3013912 a Programu rozvoje badatelského výzkumu v klíčových oblastech vědy K 3046108 "Klimatické a antropogenní vlivy na vývoj přírodního prostředí". V neposlední řadě děkujeme Miroslavu Karlíkovi za všestrannou technickou spolupráci.

Čes. kras (Beroun), 29 (2003), 26- 32, 1 obr., 7 tab

ISSN 1211-1643

ISBN 80-902098-7-4

■ Lok. KJB je v centru starého Berouna, na dvorku Muzea Českého krasu. Je vzdálena cca 700 m od dálnice. Tato lokalita byla velmi zasažena silnou povodní řeky Berounky v polovině srpna 2002.

3. Metody odběru vzorků, jejich úpravy a analýzy

Základy vzorkování a zpracování vzorků zůstaly stejné jako v předchozích letech. (Skřivan a kol. 2000). Kumulativní měsíční vzorky byly odebírány skleněnými nálevkami chráněnými před znečištěním ptactvem (srážky na volné ploše) nebo na povrchu speciálních skleněných kuželů (throughfall) do 1 l polyetylenových lahví upevněných v držácích 1,5 m nad zemí. V laboratoři byly lahve váženy pro stanovení objemu srážek (nezbytné pro výpočet depozičních toků), byla změřena vodivost a pH a vzorky byly filtrovány membránovými filtry (velikost pórů 0,45 µm). Koncentrace jednotlivých minoritních a stopových prvků byly stanoveny AA spektrofotometrií (plamen nebo grafitová píčka - FAAS, GAAS, v laboratořích Geologického ústavu AV ČR, Praha). Obsah hlavních kationtů byl stanoven metodou FAAS, anionty chromatograficky (HPLC: Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻), iontové selektivní elektrodou (ISE: F⁻) a titračně (TTTR: HCO₃⁻) v laboratořích Českého geologického ústavu, Praha.

V roce 2002 bylo započato se systematickou prekoncentrací směsných čtvrtletních vzorků, získaných mísením měsíčních vzorků (vážených objemem). Tyto vzorky byly zahušťovány odpařováním. Tento krok byl zaveden proto, že interpretace depozičních toků Be, Cr (a částečně také dalších prvků) byla komplikována nedostatečným detekčním limitem jejich analytického stanovení. Vzorky byly zahušťovány odpařováním při teplotě pod bodem varu v křemenných kádinkách umístěných ve flow-boxu s filtrovaným vzduchem, aby byla minimalizována možnost jejich kontaminace. Objem vzorků byl 10krát až 20krát redukován, stanovena koncentrace Cu, Zn, Be, As, Cd a Cr pomocí AAS a koncentrace prvků v původních vzorcích byla vypočtena za použití zaznamenaných faktorů redukce objemu. Tento dosti zdoluhavý postup umožnil stanovení skutečných koncentrací problematických prvků, což umožnilo výpočet jejich skutečných ročních látkových toků ve studované oblasti.

4. Výsledky

Geochemický výzkum atmosférické depozice v koněpruské oblasti je prováděn již sedm let a data do roku 2001 jsou shrnuta a zpracována v roce 2001 (Dobešová a kol. 2001). Výsledky monitoringu za roky 2001 a 2002 jsou uvedeny v tabulkách 1 a 2.

Tabulka 1 prezentuje roční atmosférické depoziční toky (vyjádřené v µg.m⁻².rok⁻¹) vybraných minoritních a stopových prvků a hodnoty vyznačené na šedém pozadí byly stanoveny ze zahuštěných čtvrtletních vzorků. Tabulka 2 ukazuje toky hlavních kationtů a aniontů (v mg.m⁻².rok⁻¹) a Tab. 3 předkládá toky vybraných hlavních, minoritních, a stopových prvků v referenční venkovské oblasti poblíž Kostelce n. Č. lesy, cca 30 km jv. od Prahy. Nejnovější výsledky studia stopových prvků z této oblasti jsou prezentovány v práci Navrátila a kol. (2002).

Výsledky z roku 2002 jsou v porovnání s předchozím rokem ovlivněny dvěmi skutečnostmi: za prvé, prekoncentrací byly získány skutečné hodnoty depozičních toků výše uvedených stopových prvků. Za druhé, dosud poslední monitorovaný rok 2002 byl silně ovlivněn výjimečně vysokým srážkovým úhrnem (srážkovou výškou), anomálně rozloženým v průběhu hydrologického roku 2002.

Výsledky sledování hlavních prvků a iontů

Metody odběru a zpracování vzorků byly zde v posledních dvou letech identické. Depoziční toky Na, K, Ca, Mg, Cl⁻, F⁻, SO₄²⁻ a NO₃⁻ v roce 2002 obecně vykazují pozoruhodnou podobnost s toky roku 2001. Mírné zvýšení toků v roce 2002 je možno připsat důkladnému vymývání ovzduší v důsledku vysokých srážkových úhrnů, zvláště v letních a podzimních měsících.

Výsledky sledování prvků stanovených v původních (nezahuštěných) vzorcích metodou AAS

Roční depoziční toky Cu, Mn, Sr a Pb zůstaly v průměru stejné jako v roce 2001. Jsou zde pozitivní nebo negativní odchylky toků prvků na jednotlivých lokalitách vzorkování, ale jednoznačné trendy nalezeny nebyly. Naproti tomu, toky Al a Fe (což jsou typické terigenní prvky) ukazují téměř jednoznačný vzrůst na všech monitorovaných lokalitách. Tato tendence může být vysvětlena důkladnějším efektem vymývání atmosférického aerosolu v průběhu intenzivních a dlouhotrvajících srážkových událostí. Pokud je toto pravda, pak skutečná lokální kontaminace ovzduší typickými antropogenními prvky Cu a Pb, stejně jako Sr a Mn byla v roce 2002 ve skutečnosti nižší. Jinými slovy, jejich průměrná koncentrace v atmosférickém aerosolu byla pravděpodobně nižší.

Výsledky sledování prvků stanovených v zahuštěných vzorcích metodou AAS

Depoziční toky prvků s nízkým (Cu, Zn) a velmi nízkým (As, Be, Cd a Cr) obsahem v ovzduší byly odhadovány v minulých letech na základě analýz měsíčních kumulovaných vzorků, kde většina jejich stanovení byla pod detekčním limitem příslušných analytických metod. Při odhadech byla vždy použita poloviční hodnota detekčního limitu pro daný prvek. Tento postup mohl proto vést k podhodnocení skutečných hodnot koncentrace v případech, kdy skutečná koncentrace prvku byla většinou blízko pod hodnotou detekčního limitu. V jiných případech, kdy skutečná koncentrace prvku byla velmi nízká, vedla tato metoda k nadhodnocení depozičních toků. Výsledky stanovení Be v zahuštěných vzorcích ukázaly, že jeho obsah na lok. KJ1, 3 a 4 je velmi nízký a že odpovídá výsledkům získaným v referenční oblasti u Kostelce n. Č. lesy. Naproti tomu skutečné hodnoty depozičních toků Be na lok. KJ2, KJK a KJ5 v roce 2002 odpovídají výsledkům z minulých let, stanoveným na základě analýz původních nezahuštěných vzorků. Relativně nízké toky Cr a As vykazují v roce 2002 nejednoznačnou tendenci, vysvětlitelnou chybami způsobenými v minulých letech použitím odhadovaných hodnot koncentrací pod detekčním limitem analytického stanovení.

Hodnoty toku Cd v roce 2002 (stanovené ze zahuštěných vzorků) jsou vždy vyšší než v roce 2001. Stejná tendence platí také pro Zn a Cu. Proměnlivá proporce zvýšených toků nepotvrzuje možnost kontaminace vzorků atmosférickými částicemi v průběhu zpracování vzorků v laboratoři.

Úroveň zvýšení toků v roce 2002 dovoluje vyslovit názor, že může být důsledkem jak podhodnocení toků v roce 2001 (a dříve), tak skutečného zvýšení toků způsobeného důkladnějším vymýváním ovzduší v roce 2002. Dvojí analýzy Cu (z původních i zahuštěných vzorků) poskytly nicméně významně odlišné výsledky: jak koncentrace, tak toky vypočtené ze zahuštěných vzorků jsou vždy výrazně vyšší. Tento rozpor může být způsoben buď kontaminací vzorků v průběhu jejich zahuštění (Cu je jeden z nejběžnějších prvků v městském ovzduší i v samotných místnostech), nebo systematickou chybou analytického stanovení Cu při nízkých koncentracích. Vysvětlení bude předmětem dalšího studia.

5. Korelační analýza

Vzhledem k tomu, že pro každou sledovanou lokalitu v Českém krasu je již k dispozici dostatečně velký soubor dat, provedli jsme na vybraných lokalitách kompletní vzájemnou korelační analýzu všech sledovaných parametrů - v tomto případě depozičních toků hlavních kationtů a aniontů a stopových prvků na dané lokalitě monitoringu srážek na volné ploše. Tato analýza je základem objektivního posouzení původu jednotlivých chemických komponent v monitorovaných vzorcích na sledovaných lokalitách, které je prezentováno níže.

Výpočet korelace se používá pro vyšetření vztahu dvou kvantitativních proměnných, kdy není zřejmé, že by jedna z proměnných byla závislá na druhé, a obě proměnné jsou zatíženy určitou náhodnou variabilitou.

Pro výpočet byl použit Spearmanův korelační koeficient, který je používán nemá-li soubor dat normální rozdělení nebo při častém výskytu odlehklých hodnot. Jeho vzorec je stejný jako pro Pearsonův korelační koeficient r_{xy} (1), avšak skutečné hodnoty jsou nahrazeny pořadím daných hodnot seřazených podle velikosti:

$$r_{xy} = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 \sum (y_i - \bar{y})^2}} \quad (1).$$

Korelační koeficient je počítán pro množiny X a Y, které mají n členů, a značí jejich aritmetické průměry. Korelační koeficient je bezrozměrné číslo, které vyjadřuje těsnost vztahu, a jeho hodnota je nezávislá na použitých jednotkách. Množiny x a y představují v případě Pearsonova korelačního koeficientu soubory denních hodnot látkových toků korelovaných látek, vypočtené pro dané měsíční období a také depoziční intenzity DI, která odpovídá velikosti atmosférických srážek v tomto období. Výpočet korelace by mohl být ovlivněn hodnotami látkových toků, jejichž základem byly hodnoty koncentrací daných látek pod mezí detekce příslušné analytické metody, proto byly tyto hodnoty vyřazeny.

Korelace mezi látkovými toky chemických komponent srážkové vody se často používají k získání informací o zdrojích znečištění, je však nutná obezřetnost při jejich interpretaci.

Látkové toky mohou být ovlivněny selektivním vymýváním některých sloučenin z atmosféry, a proto i sloučeniny ze zcela odlišných zdrojů mohou mít vysoké korelační koeficienty.

Depozice na volné ploše:**Lokalita KJ1**

prvek rok	Cu flux	Mn flux	Fe flux	Zn flux	Pb flux	Be flux	As flux	Sr flux	Cd flux	Al flux	Cr flux
2000	332	3448	22820	3925	700	10.1	492	872	24.5	15620	240
2001	386	3789	21810	2413	583	11.9	435	1035	20.6	17682	385
2002	281	3849	22650	5332	561	2.9	234	929	42.1	18776	79.7

Lokalita KJ2

prvek rok	Cu flux	Mn flux	Fe flux	Zn flux	Pb flux	Be flux	As flux	Sr flux	Cd flux	Al flux	Cr flux
2000	357	15176	62589	3785	1009	12.2	516	4228	17.0	42726	173
2001	283	11290	45597	2382	539	13.1	268	2786	15.5	32512	150
2002	358	10389	49955	5659	476	19.9	274	2428	26.1	34802	192

Lokalita KJ3

prvek rok	Cu flux	Mn flux	Fe flux	Zn flux	Pb flux	Be flux	As flux	Sr flux	Cd flux	Al flux	Cr flux
2000	319	3664	21245	3342	868	10.1	435	709	24.7	15086	318
2001	277	2802	22987	2101	576	10.0	181	707	22.1	16541	186
2002	379	3614	36999	5742.3	695	3.6	340	660	46.5	37240	290

Lokalita KJK

prvek rok	Cu flux	Mn flux	Fe flux	Zn flux	Pb flux	Be flux	As flux	Sr flux	Cd flux	Al flux	Cr flux
2000	1292	29920	313801	16100	3501	28.0	549	6654	106.5	174483	756
2001	443	10852	100572	6651	1655	12.4	256	1873	53.7	61497	278
2002	469	22467	201894	9721.8	1394	27.203	312.03	5192	75.8	162711	703

Lokalita KJB

prvek rok	Cu flux	Mn flux	Fe flux	Zn flux	Pb flux	Be flux	As flux	Sr flux	Cd flux	Al flux	Cr flux
2000	2388	9225	86371	11986	1893	11.1	804	1745	34.4	66473	227
				15153.							
2001	2499	9172	85983	8	1319	15.7	766	1952	30.3	68432	160
2002	3141	11910	85774	21078	1002	17.5	631	2230	76.0	52389	324

Depozice pod korunami stromů:**Throughfall:****Lokalita KJ4**

prvek rok	Cu flux	Mn flux	Fe flux	Zn flux	Pb flux	Be flux	As flux	Sr flux	Cd flux	Al flux	Cr flux
2000	560	34006	26671	5576	880	7.2	342	1106	19.9	20376	82.9
2001	608	39174	23288	3608	582	8.4	140	1034	14.7	15641	111.0
2002	190	31512	26198	4800	317	5.3	231	943	33.5	16047	52.7

Lokalita KJ5

prvek rok	Cu flux	Mn flux	Fe flux	Zn flux	Pb flux	Be flux	As flux	Sr flux	Cd flux	Al flux	Cr flux
2000	2101	34988	47351	13433	779	6.0	309	4290	75.7	35077	111.0
2001	1915	31736	50405	11347	576	8.0	148	4011	60.8	49927	213.1
2002	1848	33664	50877	13431	420	11.1	243	4378	95.2	31703	146.7

Tabulka 1 Přehled látkových toků v depozici, minoritní a stopové prvky.

Table 1 Fluxes of selected minor and trace elements in $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{year}^{-1}$.

Depozice na volné ploše:**Lokalita KJ1**

prvek rok	Na ⁺ flux	K ⁺ flux	Mg ²⁺ flux	Ca ²⁺ flux	F ⁻ flux	Cl ⁻ flux	NO ₃ ⁻ flux	HCO ₃ ⁻ flux	SO ₄ ²⁻ flux
2000	90.0	52.9	29.4	1474	10.9	210	1482	1902	1737
2001	83.7	53.3	26.0	1155	13.8	198	1429	921	1682
2002	110.2	98.3	34.1	1118	14.6	252	1371	1246	1634

Lokalita KJ2

prvek rok	Na ⁺ flux	K ⁺ flux	Mg ²⁺ flux	Ca ²⁺ flux	F ⁻ flux	Cl ⁻ flux	NO ₃ ⁻ flux	HCO ₃ ⁻ flux	SO ₄ ²⁻ flux
2000	174.5	86.0	62.9	8310	17.4	455	1813	20411	3254
2001	76.8	42.0	57.6	7789	13.5	208	1547	18404	2604
2002	106.3	72.5	56.3	7051	13.3	283	1497	16457	2289

Lokalita KJ3

prvek rok	Na ⁺ flux	K ⁺ flux	Mg ²⁺ flux	Ca ²⁺ flux	F ⁻ flux	Cl ⁻ flux	NO ₃ ⁻ flux	HCO ₃ ⁻ flux	SO ₄ ²⁻ flux
2000	66.4	35.5	24.9	1005	15.2	167	1276	1269	1315
2001	46.9	14.6	23.2	720	8.6	118	1404	458	1258
2002	75.9	17.3	25.7	1117	9.7	151	1281	1064	1434

Lokalita KJK

prvek rok	Na ⁺ flux	K ⁺ flux	Mg ²⁺ flux	Ca ²⁺ flux	F ⁻ flux	Cl ⁻ flux	NO ₃ ⁻ flux	HCO ₃ ⁻ flux	SO ₄ ²⁻ flux
2000	139.4	69.0	46.0	1645	12.3	276	1665	2844	1482
2001	80.8	45.6	45.4	1290	12.4	175	1667	1356	1606
2002	112.7	69.1	41.1	1585	11.9	199	1594	2337	1474

Lokalita KJH

prvek rok	Na ⁺ flux	K ⁺ flux	Mg ²⁺ flux	Ca ²⁺ flux	F ⁻ flux	Cl ⁻ flux	NO ₃ ⁻ flux	HCO ₃ ⁻ flux	SO ₄ ²⁻ flux
2000	229.2	147.5	63.8	1814	13.8	452	1142	3435	1785
2001	167.9	142.6	55.2	1874	14.9	305	905	4808	1875
2002	198.4	197.0	70.4	1957	14.7	359	760	5008	1730

Depozice pod korunou stromů:**Throughfall:****Lokalita KJ4**

prvek rok	Na ⁺ flux	K ⁺ flux	Mg ²⁺ flux	Ca ²⁺ flux	F ⁻ flux	Cl ⁻ flux	NO ₃ ⁻ flux	HCO ₃ ⁻ flux	SO ₄ ²⁻ flux
2000	70.7	633	67.3	3395	16.0	276	2005	8046	1828
2001	59.3	1163	94.5	2863	13.7	249	2002	6223	2077
2002	115.6	926	77.8	2660	14.1	291	2162	4838	2208

Lokalita KJ5

prvek rok	Na ⁺ flux	K ⁺ flux	Mg ²⁺ flux	Ca ²⁺ flux	F ⁻ flux	Cl ⁻ flux	NO ₃ ⁻ flux	HCO ₃ ⁻ flux	SO ₄ ²⁻ flux
2000	109.2	1819	145.1	6036	56.5	785	6409	5377	6543
2001	167.3	2317	245.6	9851	102.0	1078	8790	7046	13446
2002	237.8	2435	272.7	10205	99.5	1258	10251	5308	14807

Tabulka 2 Přehled látkových toků v depozici, hlavní kationty a anionty (mg.m⁻².rok⁻¹).Table 2 Fluxes of major cations and anions (elements and their fluxes in mg.m⁻².year⁻¹).

prvek		Cu	Mn	Zn	Pb	Be	As	Cd	Sr	Mg	Ca	Fe	F	SO ₄ ²⁻	N _{tot}
lok.	rok	µg/m ³ .rok								mg/m ³ .rok					
Srážky na volné ploše															
TR	1997	377	12072	5274	2279	15.8	563	30.8	880	45.9	289	32.2	27.4	2684	874
	1998	351	23437	5010	1598	14.0	331	37.4	789	37.8	285	25.5	16.8	1837	438
	1999	260	10832	4792	812	4.1	272	26.2	393	31.9	186	15.7	6.3	575	458
	2000	982	15514	7156	1284	3.3	436	42.5	513	32.9	187	41.4	7.5	1104	493
	2001	856	8026	1594	478	3.4	114	26.1	234	35.9	244	9.9	7.8	1379	616
	2002	831	17776	7584	933	4.4	170	55.6	506	35.5	227	27.3	9.5	1395	558
ARB	1997	659	8874	5846	1600	12.5	418	30.2	778	nenám.					
	1998	362	14046	4308	1099	13.1	263	36.2	689						
	1999	160	6247	2887	448	7.4	154	22.8	334						
	2000	504	13332	5433	1002	2.7	195	34.5	574						
	2001	668	11974	1420	371	2.7	85	16.9	234						
	2002	917	11935	6293	704	4.3	182	46.5	553						
Smrkový throughfall															
LP6	1997	822	44343	7421	885	8.1	300	33.0	1057	170	533	23.6	36.0	2252	624
	1998	431	68110	5193	599	15.5	213	32.8	1218	927	822	17.0	28.4	2234	424
	1999	159	32884	3801	224	3.9	92	19.5	751	114	451	6.1	14.8	1487	697
	2000	426	43388	4537	124	6.6	198	33.3	1053	197	548	7.4	16.7	1869	608
	2001	798	48461	5935	253	7.7	89	37.7	1106	196	569	15.4	19.1	1836	628
	2002	942	61474	6550	379	11.3	181	44.2	1131	236	700	18.9	17.7	2145	762
Smrkový throughfall															
LP7	1997	551	94834	9050	807	11.7	367	56.2	1787	280	728	33.0	71.8	7033	1538
	1998	489	91431	7186	*	11.7	374	43.2	1538	295	666	24.7	50.5	6077	1439
	1999	193	70570	5904	776	8.3	158	29.8	1211	171	487	13.0	29.0	3602	1379
	2000	514	85878	6815	179	8.3	208	41.7	1547	221	584	41.8	57.3	3956	1590
	2001	599	91541	7742	409	6.0	66	40.6	1496	213	525	20.4	29.0	3585	1188
	2002	1064	122783	10401	516	8.0	186	57.8	1735	249	737	27.6	32.0	4616	1848

Tabulka 3 Depoziční toky vybraných prvků v referenční venkovské oblasti středních Čech. * - znehodnoceno střelbou.

Table 3 Fluxes of selected elements in a reference rural region of Central Bohemia. * - debased by blasting.

KJ1	DI	Cu	Mn	Fe	Pb	Sr	Al	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	F	Cl	NO ₃	HCO ₃	SO ₄ ²⁻
DI	1.000																
Cu	0.155	1.000															
Mn	0.487	0.191	1.000														
Fe	0.554	0.226	0.782	1.000													
Pb	0.496	0.466	0.460	0.666	1.000												
Sr	0.419	0.345	0.611	0.624	0.412	1.000											
Al	0.355	0.319	0.651	0.845	0.638	0.505	1.000										
Na ⁺	0.268	-0.154	0.322	0.140	0.001	0.333	0.093	1.000									
K ⁺	0.253	-0.111	0.574	0.594	0.274	0.332	0.436	0.309	1.000								
NH ₄ ⁺	0.282	0.002	0.335	0.378	0.251	0.332	0.312	0.134	0.502	1.000							
Mg ²⁺	0.501	-0.017	0.590	0.558	0.381	0.543	0.542	0.473	0.580	0.414	1.000						
Ca ²⁺	0.026	0.190	0.094	0.250	0.258	0.458	0.374	0.145	0.309	0.355	0.565	1.000					
F	0.400	0.145	0.317	0.450	0.466	0.466	0.557	0.344	0.341	0.343	0.560	0.497	1.000				
Cl	0.236	0.035	0.202	0.055	0.081	0.363	-0.008	0.781	0.166	0.236	0.314	0.237	0.339	1.000			
NO ₃	0.657	0.043	0.436	0.487	0.377	0.430	0.354	0.305	0.388	0.598	0.564	0.292	0.448	0.341	1.000		
HCO ₃	0.073	0.066	0.189	0.338	0.270	0.417	0.282	0.267	0.454	0.358	0.572	0.809	0.405	0.303	0.258	1.000	
SO ₄ ²⁻	0.398	0.052	0.253	0.419	0.496	0.415	0.493	0.281	0.320	0.363	0.610	0.547	0.754	0.239	0.590	0.299	1.000

Tabulka 4 Matice korelačních koeficientů analyzovaných látek ve vzorcích odebraných na lokalitě KJ1. V maticích jsou hodnoty Spearmanova korelačního koeficientu r_{xy} vyznačeny šedým pozadím v případech, kdy jsou odpovídající hladiny významnosti nižší než 0,05, a vtištěny **tučně**, když jsou navíc odpovídající hladiny významnosti nižší než 0,01.Table 4 Correlation matrices of Spearman correlation coefficients calculated for fluxes of trace metals and major ions at locality KJ1. The values of correlation coefficient r_{xy} are marked in grey if the corresponding significance levels are lower than 0,05, and in addition typed **in bold**, if the corresponding significance levels are lower than 0,01.

V tabulkách 4 až 7 jsou matice hodnot korelačního koeficientu r_{xy} pro jednotlivé lokality. V maticích jsou hodnoty koeficientu r_{xy} vyznačeny šedým pozadím v těch případech, kdy je úroveň korelace α u srovnávaných množin o daném počtu členů menší, než 0,01 (pravděpodobnost, že dané dva prvky/ionty spolu korelují, je větší než 99%). **Tučně** vtištěné hodnoty na šedém pozadí potom platí pro hodnoty $\alpha < 0,001$ (kdy pravděpodobnost korelace je větší než 99,9%).

Velikost koeficientu r_{xy} nabývá různých významných hodnot podle počtu členů n srovnávaných množin. Ten se pohyboval v jednotlivých případech

v rozmezí $25 \leq n \leq 71$, protože závisí na celkovém počtu analytických stanovení a počtu vyloučených hodnot pod mezí detekce analytického stanovení.

Posouzení původu sledovaných chemických komponent ve srážkách na volné ploše z jednotlivých monitorovaných lokalit.

Výrazně rozdílná velikost látkových toků typických antropogenních prvků (zejména Cu, Pb) na jednotlivých lokalitách monitoringu celkové depozice na volné ploše svědčí o tom, že tyto prvky pocházejí hlavně z tuhého aerosolu (o větší velikosti částic) z přízemní vrstvy atmosféry, kam se dostávají převáž-

KJ2	DI	Cu	Mn	Fe	Pb	Sr	Al	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
DI	1,000																
Cu	-0,011	1,000															
Mn	0,378	0,414	1,000														
Fe	0,312	0,394	0,853	1,000													
Pb	0,371	0,309	0,404	0,495	1,000												
Sr	0,127	0,465	0,751	0,745	0,333	1,000											
Al	0,266	0,442	0,770	0,871	0,510	0,634	1,000										
Na ⁺	0,039	0,291	0,142	0,087	0,085	0,261	0,067	1,000									
K ⁺	0,340	0,125	0,332	0,434	0,285	0,208	0,347	0,407	1,000								
NH ₄ ⁺	0,377	-0,165	0,031	0,094	0,284	-0,218	0,069	-0,073	0,361	1,000							
Mg ²⁺	0,483	0,373	0,541	0,565	0,311	0,618	0,576	0,321	0,280	0,078	1,000						
Ca ²⁺	0,510	0,281	0,495	0,430	0,282	0,517	0,481	0,173	0,144	0,089	0,874	1,000					
F ⁻	0,184	0,337	0,074	0,295	0,483	0,266	0,446	0,094	0,102	0,185	0,537	0,482	1,000				
Cl ⁻	0,115	0,268	0,159	0,093	0,181	0,266	0,057	0,794	0,207	0,027	0,269	0,180	0,116	1,000			
NO ₃ ⁻	0,606	-0,044	0,264	0,318	0,330	0,208	0,280	0,257	0,318	0,513	0,609	0,588	0,454	0,382	1,000		
HCO ₃ ⁻	0,567	0,252	0,518	0,457	0,254	0,458	0,481	0,126	0,173	0,146	0,819	0,956	0,329	0,138	0,545	1,000	
SO ₄ ²⁻	-0,034	0,223	-0,005	-0,014	0,259	0,264	0,134	0,186	-0,150	-0,082	0,451	0,480	0,724	0,230	0,371	0,264	1,000

Tabulka 5 Matice korelačních koeficientů analyzovaných látek ve vzorcích odebraných na lokalitě KJ2. V maticích jsou hodnoty Spearmanova korelačního koeficientu r_{xy} vyznačeny šedým pozadím v případech, kdy jsou odpovídající hladiny významnosti nižší než 0,05, a vtištěny **tučně**, když jsou navíc odpovídající hladiny významnosti nižší než 0,01.

Table 5 Correlation matrices of Spearman correlation coefficients calculated for fluxes of trace metals and major ions at locality KJ2. The values of correlation coefficient r_{xy} are marked in grey if the corresponding significance levels are lower than 0,05, and in addition typed in **bold**, if the corresponding significance levels are lower than 0,01.

KJ3	DI	Cu	Mn	Fe	Pb	Sr	Al	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
DI	1,000																
Cu	0,231	1,000															
Mn	0,534	0,227	1,000														
Fe	0,604	0,131	0,660	1,000													
Pb	0,423	0,314	0,269	0,405	1,000												
Sr	0,502	0,235	0,531	0,479	0,233	1,000											
Al	0,440	0,431	0,592	0,764	0,528	0,513	1,000										
Na ⁺	0,066	-0,046	0,083	0,026	0,221	0,237	0,145	1,000									
K ⁺	0,158	0,082	0,504	0,394	0,334	0,378	0,475	0,215	1,000								
NH ₄ ⁺	0,160	0,170	0,171	0,143	0,181	0,152	0,242	0,141	0,219	1,000							
Mg ²⁺	0,479	0,141	0,612	0,619	0,309	0,545	0,598	0,437	0,600	0,268	1,000						
Ca ²⁺	0,301	0,218	0,442	0,479	0,260	0,533	0,511	0,355	0,521	0,113	0,805	1,000					
F ⁻	0,412	0,285	0,345	0,473	0,438	0,464	0,639	0,297	0,398	0,428	0,711	0,684	1,000				
Cl ⁻	0,000	0,107	-0,053	-0,135	0,026	0,137	-0,080	0,614	-0,187	0,192	0,122	0,076	0,048	1,000			
NO ₃ ⁻	0,582	0,226	0,472	0,448	0,363	0,518	0,494	0,394	0,239	0,501	0,627	0,434	0,556	0,235	1,000		
HCO ₃ ⁻	0,329	0,314	0,402	0,407	0,194	0,419	0,526	0,077	0,600	0,230	0,706	0,784	0,567	0,078	0,233	1,000	
SO ₄ ²⁻	0,438	0,375	0,392	0,428	0,351	0,511	0,579	0,327	0,388	0,415	0,722	0,748	0,859	0,058	0,738	0,589	1,000

Tabulka 6 Matice korelačních koeficientů analyzovaných látek ve vzorcích odebraných na lokalitě KJ3. V maticích jsou hodnoty Spearmanova korelačního koeficientu r_{xy} vyznačeny šedým pozadím v případech, kdy jsou odpovídající hladiny významnosti nižší než 0,05, a vtištěny **tučně**, když jsou navíc odpovídající hladiny významnosti nižší než 0,01.

Table 6 Correlation matrices of Spearman correlation coefficients calculated for fluxes of trace metals and major ions at locality KJ3. The values of correlation coefficient r_{xy} are marked in grey if the corresponding significance levels are lower than 0,05, and in addition typed in **bold**, if the corresponding significance levels are lower than 0,01.

ně z blízkých emisních zdrojů. Totéž platí o hlavních chemických komponentách horniny těžené v této oblasti (Ca, HCO₃⁻). Pokud by totiž pocházely z významných vzdálených emisních a jiných zdrojů, bylo by složení depozice a příslušné látkové toky více uniformní, jak je tomu např. u Na, K, Cl⁻, F⁻, NO₃⁻ a SO₄²⁻.

Z tohoto pohledu je potom pozoruhodným jevem značný počet významných hodnot mezivzorkových korelací na lokalitě KJK, kde jde zejména o minoritní a stopové prvky Cu, Mn, Pb a Sr. Úroveň korelací svědčí o relativně velmi stálém poměrném zastoupení těchto chemických komponent v celkové atmosférické depozici na lokalitě Kosov.

Z této skutečnosti, dále z poměrně vysokých hodnot látkových toků většiny prvků/iontů a konečně s ohledem na polohu lokality a morfologii okolního terénu je možno dedukovat, že celková atmosférická depozice zde obsahuje celkem homogenní směs polutantů pocházejících z valné části z jediného významného emisního zdroje. Složení depozice zde do značné míry překrývá typické hlavní prvky a ionty (Mg, Ca, HCO₃⁻, NO₃⁻ a SO₄²⁻), které na ostatních sledovaných lokalitách vzájemně dobře korelují.

Ukazuje se dále, že na všech lokalitách monitoringu depozice na volné ploše výborně korelují následující dvojice prvků a iontů:

■ SO₄²⁻ - F⁻, SO₄²⁻ - HCO₃⁻ (HCO₃⁻ - F⁻). Převážným zdrojem těchto tří aniontů proto jsou zejména spalovací procesy (spalování hnědého uhlí ve velkých elektrárnách a teplárnách).

■ Ca - HCO₃⁻; Ca - Mg, HCO₃⁻ - Mg a také, Sr - Mg, Sr - Ca, kde je hlavním zdrojem prach z podloží hornin.

■ Al - Fe, které jsou obecně hlavními složkami terigenního prachu.

■ Na - Cl⁻ (převážným zdrojem obou prvků je mořský sprej popřípadě terigenní prach, obsahující částice soli, aplikované v zimě při úpravě komunikací).

■ Ca, Mg - SO₄²⁻, kde je možný společný původ těchto komponent troj: spalování uhlí v elektrárnách, spojené s odsířením, mořský sprej a sulfáty vzniklé interakcí plynných oxidických sloučenin síry s lokálním prachem z podloží hornin.

■ Pb - NO₃⁻, jejichž původcem jsou emise z automobilového provozu. Tato korelace je nejvýraznější na lokalitě KJK, která se nachází v blízkosti dálnice Praha - Plzeň.

Ostatní silné korelace mezi jednotlivými páry chemických komponent depozice jsou spíše ojedinělé a jsou tedy charakteristické pro danou lokalitu. Typická je v tomto ohledu imisní situace na lok. KJ2 uvnitř lomu, kde navzá-

KJK	DI	Cu	Mn	Fe	Pb	Sr	Al	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
DI	1.000																
Cu	0.146	1.000															
Mn	0.182	0.623	1.000														
Fe	0.088	0.530	0.914	1.000													
Pb	0.326	0.485	0.695	0.634	1.000												
Sr	0.181	0.507	0.897	0.838	0.570	1.000											
Al	0.030	0.488	0.871	0.918	0.550	0.829	1.000										
Na ⁺	0.035	0.116	0.435	0.361	0.360	0.498	0.395	1.000									
K ⁺	0.365	0.158	0.337	0.359	0.292	0.254	0.215	0.187	1.000								
NH ₄ ⁺	0.399	0.144	0.102	0.084	0.139	0.018	-0.003	-0.190	0.315	1.000							
Mg ²⁺	0.502	0.239	0.467	0.477	0.533	0.397	0.411	0.144	0.529	0.097	1.000						
Ca ²⁺	0.194	0.287	0.631	0.746	0.388	0.692	0.747	0.246	0.372	-0.023	0.643	1.000					
F ⁻	0.559	0.365	0.227	0.283	0.350	0.248	0.272	-0.064	0.465	0.474	0.535	0.493	1.000				
Cl ⁻	0.069	0.070	0.266	0.251	0.256	0.355	0.236	0.841	0.066	-0.101	0.138	0.188	-0.023	1.000			
NO ₃ ⁻	0.659	0.093	0.295	0.273	0.506	0.293	0.277	0.230	0.325	0.383	0.582	0.369	0.644	0.257	1.000		
HCO ₃ ⁻	0.087	0.314	0.559	0.642	0.190	0.576	0.624	0.271	0.262	-0.102	0.532	0.859	0.305	0.252	0.180	1.000	
SO ₄ ²⁻	0.684	0.231	0.305	0.297	0.476	0.238	0.271	-0.033	0.426	0.410	0.619	0.440	0.717	-0.042	0.711	0.175	1.000

Tabulka 7 Matice korelačních koeficientů analyzovaných látek ve vzorcích odebraných na lokalitě KJK. V maticích jsou hodnoty Spearmanova korelačního koeficientu r_{xy} vyznačeny šedým pozadím v případech, kdy jsou odpovídající hladiny významnosti nižší než 0,05, a vytisknuty **tučně**, když jsou navíc odpovídající hladiny významnosti nižší než 0,01.

Table 7 Correlation matrices of Spearman correlation coefficients calculated for fluxes of trace metals and major ions at locality KJK. The values of correlation coefficient r_{xy} are marked in grey if the corresponding significance levels are lower than 0,05, and in addition typed in **bold**, if the corresponding significance levels are lower than 0,01.

jem velmi dobře korelují všechny prvky a ionty, typické pro těžnou horninu a půdní pokryv: Ca, Mg, Al, Fe, Mn, Sr a HCO₃⁻.

6. Souhrn

Atmosférické depoziční toky vybraných chemických prvků jsou průběžně monitorovány v širší oblasti Českého krasu od roku 1996, s důrazem na aktivity ve Velkolomu Čertovy schody. Výsledky získané v oblasti krasu v letech 1997 - 2002 jsou porovnávány s monitorovanými toky v referenční venkovské oblasti u Kostelce n. Č. lesy ve středních Čechách cca 30 km JV od Prahy. Hodnoty ročních toků (vyjádřené v $\mu\text{g}/\text{mg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{rok}^{-1}$) jednotlivých prvků jsou prezentovány v tabulkách 1, 2 a 3. Byly zjištěny následující skutečnosti:

- Poslední monitorovaný rok 2002 byl silně ovlivněn výjimečně vysokým srážkovým úhrnem, přičemž srážky byly anomálně rozděleny v průběhu hydrologického roku. Důkladnější vymývání atmosféry silnými dešti v létě a na podzim obecně vyústily ve zvýšení depozičních toků většiny studovaných prvků a iontů.
- Depoziční toky Na, K, Ca, Mg, Cl, F, SO₄²⁻ a NO₃⁻ v roce 2002 obecně vykazují podobnost s toky v roce 2001.
- Zahušťování vzorků určených pro analýzy As, Be, Cd, Cr, Cu a Zn přinesly významné zpřesnění ve stanovení jejich depozičních toků.
- Porovnání toků vypočtených pro rok 2002 ze skutečných analytických koncentrací s toky vypočtenými původně z odhadovaných hodnot (pod mezí detekčního limitu v předchozích letech) ukázalo pozitivní i negativní odchylky, podle hodnot skutečných koncentrací daného prvku v odebíraných vzorcích.
- Lokalita vzorkování KJB je silně ovlivněna místními aktivitami v centru města Berouna, takže není příliš vhodná pro porovnání s ostatními monitorovanými lokalitami. Nebude proto dále monitorována.
- Již sedm let trvající monitoring depozice 20 chemických prvků a iontů na 7 lokalitách v území Českého krasu, stejně jako v referenční venkovské oblasti poblíž Kostelce nad Černými lesy, zaznamenal v řadě parametrů výrazný pokles depozičních toků. Pozitivní změny jsou vysvětlovány zlepšeními v energetickém (elektrárenském) průmyslu a v řadě průmyslových technologií, stejně jako inovací zážehových automobilových motorů. V posledních letech s poměrně stálým stupněm kontaminace ovzduší a depozicí kontaminantů jsme svědky významu klimatických a/nebo meteorologických vlivů na depoziční charakteristiky různých chemických látek přítomných v ovzduší.

Komplexní korelační analýza jednotlivých komponent monitorovaných vzorků potvrdila, že je (zejména u kumulativních vzorků srážek na volné ploše) velmi dobrou pomůckou pro posouzení charakteru a zdrojů atmosférické depozice v případech, kdy je k dispozici dostatečně velký soubor analytických dat. Současně také potvrdila ve většině případů předpoklady o zdrojích jednotlivých sledovaných komponent depozice, jak byly prezentovány v odborném článku v časopise Český kras (Dobešová a kol. 2001).

Literatura

- Dobešová I., Skřivan P. Burian M. (2003): *Zpráva o výzkumech. Chemie atmosférických srážek v oblasti Českého krasu se zvláštním zřetelem na okolí Velkolomu Čertovy schody*. - MS, GLÚ AV ČR: 1-37. Praha.

- Dobešová I., Skřivan P. (2002): *Zpráva o výzkumech. Sledování atmosférické depozice v koněpruské oblasti a geochemický výzkum vybraných prvků v monitorovací síti*. - MS, GLÚ AV ČR: 1-40. Praha.

- Dobešová I., Čilek V., Skřivan P., Burian M. (2001): Chemismus atmosférických srážek v oblasti Českého krasu. Případová studie: Velkolom Čertovy schody. - *Čes. kras (Beroun)* 27: 40-46. Beroun

- Hošek J., Kaufman R. (1996): *Celková atmosférická depozice ekologicky významných látek na území CHKO Český kras*. - MS, Výzkumná zpráva MŽP ČR: 1-53. Praha.

- Martínek J., Čilek V., Skřivan P. (1998): První rok systematického monitoringu chemického složení atmosférické depozice v koněpruské oblasti. - *Čes. kras (Beroun)*, 24: 46-50. Beroun.

- Martínek J. (1999): Atmosférická depozice v okolí Velkolomu Čertovy schody. - *Čes. kras (Beroun)*, 25: 46-51.

- Navrátil T., Skřivan P., Minařík L., Žigová A. (2002): Beryllium geochemistry in the Lesní Potok Catchment (Czech Republic), 7 years of systematic study. - *Aquatic Geochem.*, 8, 2: 121-134.

- 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, and Soil Pollut.*, 85, 2: 841 - 846.

- Skřivan P., Navrátil T., Burian M. (2000): Ten years of monitoring the atmospheric inputs at the Čermokostecko region, Central Bohemia. - *Scientia Agriculturae Bohemica*, 31, 2: 139 - 154.

- Špičková J. (2003): *Posouzení vlivu lokálních a vzdálených zdrojů na chemické složení atmosférické depozice v oblasti Českého krasu*. - MS, dipl. práce: 1-72. PřFUK Praha

- Špičková J., Dobešová I., Burian M. (2003): Posouzení vlivu převládajících povětrnostních situací a sezónní variability na chemické složení atmosférické depozice v oblasti Českého krasu. - *Čes. kras (Beroun)*, 29. Viz tento svazek.