

**Univerzita Karlova v Praze**

**Přírodovědecká fakulta**

**Ústav pro životní prostředí**

Ekologie a ochrana prostředí

Ochrana životního prostředí



Bakalářská práce

Trendy horizontální depozice síry a dusíku na Severní polokouli

Trends in sulphur and nitrogen occult deposition across the Northern Hemisphere

Daniel Švorc

Školitel: doc. RNDr. Iva Hůnová, CSc.

Praha 2014

## **Prehlásenie:**

Prehlasujem že som bakalársku prácu „Trendy horizontální depozice síry a dusíku na Severní polokouli“ vypracoval samostatne, s použitím odbornej literatúry uvedenej v zozname použitej literatúry. Ďalej prehlasujem že tlačaná verzia je zhodná s elektronickou verziou.

V Praze dne 11. 8. 2014

.....

Daniel Švorc

Týmto by som chcel poďakovať svojej školiteľke doc. RNDr. Ivě Hůnové, CSc., za odborné rady a trpezlivosť pri spracovávaní práce.

## Abstrakt

Cieľom mojej bakalárskej práce je zozbierať dáta koncentrácií a depozícií síry a dusíku z horizontálnych zrážok, pomocou rešerše dostupných odborných publikácií. Atmosférickou depozíciou sa znečisťujúce látky dostávajú z ovzdušia do ostatných sfér životného prostredia. Má dve hlavné zložky: suchú (kde prebieha depozícia hlavne gravitačnými procesmi a prebieha neustále) a mokrá (ktorá prebieha za prítomnosti zrážok). Mokrú zložku pozostáva z vertikálnej a horizontálnej časti, reprezentujúce dané druhy zrážok. Stanovenie celkovej mokrej depozície tak naráža na problém, v súvislosti so stanovením horizontálnej depozície. Tam je problém hlavne stanovenie depozičného toku, pre ktoré je potrebné zistiť radu parametrov. Značná časť štúdií teda neskúma túto vlastnú depozíciu, pre zložitost' jej stanovenia, ale skúma chemické zloženie hmly, nízkych oblakov či námrazy, ktoré priamo úmerne súvisí s hodnotami horizontálnej depozície. Väčšina štúdií skúmala z horizontálnych zrážok hmlu, a to hlavne vo vyšších nadmorských výškach, kde sa z dôvodu častejšieho výskytu významnou mierou podieľa na celkovej mokrej atmosférickej depozícii. Horizontálne zrážky sú v dlhšom kontakte s vegetáciou, a na rozdiel od zrážok vertikálnych, obmývajú celý list, či ihličie vegetácie. Takisto majú nižší obsah vody, a s tým súvisiace vyššie koncentrácie. Väčšinové iónové zloženie obstarávajú ióny  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{SO}_4^{2-}$ , ktoré predstavujú viac ako 85% celkového iónového zloženia horizontálnych zrážok. Sírany a nitráty sa podieľajú v životnom prostredí na acidifikácii a amónny ión prispieva k depozícii dusíku a s tým súvisiacej eutrofizácií.

Kľúčové slová : horizontálna depozícia, síra, dusík.

## Abstract

The aim of my bachelor thesis is to collect data of concentrations and depositions of sulfur and nitrogen from occult precipitation, using the research of available scientific publications. Through atmospheric deposition are pollutants from air transported into other environmental spheres. It has two main components: dry (which takes place mainly by gravitational processes and its ongoing) and wet (which takes place in the presence of precipitations). Wet component consist of vertical and occult parts, representing the types of precipitations. Establishing total wet deposition encounter a problem in establishing a occult deposition. Problem is, in particular, setting of deposition flux, for which it is necessary to determinate a number of parameters. A considerable part of studies, therefore, do not examine the deposition itself, because of complexity of assessment, but examines chemical composition of fog, low clouds and rime, which is proportionally related to values of occult deposition. Most studies were examining from occult precipitation a fog, especially at higher altitudes, where due to the more frequent occurrence, significant contribute to the total atmospheric wet deposition. Occult precipitations are in longer contact with vegetation, and unlike the rainfall, are surrounded whole leaf, or pine needles of vegetation. They also have a lower water content, and the related higher ionic concentrations. Majority ionic composition provide ions of  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{SO}_4^{2-}$ , which represent more than 85% of the total ionic composition of occult precipitation. Sulphates and nitrates participating in the environment for acidification, and ammonium together with nitrate ion contributes to nitrogen deposition and related eutrophication.

Key words : occult deposition, sulphur, nitrogen.

## OBSAH

1. Úvod.....	7
2. Atmosférické zrážky.....	8
2.1. Vertikálne zrážky.....	8
2.2. Horizontálne zrážky.....	8
3. Atmosférická depozícia.....	9
3.1. Kyslá atmosférická depozícia.....	11
4. Trendy horizontálnej depozície v Európe.....	12
4.1. Nemecko.....	12
4.2. Česká republika.....	15
4.3. Poľsko.....	18
4.4. Holandsko.....	19
4.5. Francúzsko.....	20
4.6. Švajčiarsko.....	21
4.7. Taliansko.....	24
4.8. Spojené štáty americké.....	25
4.9. Japonsko.....	26
5. Záver.....	28
6. Zoznam použitej literatúry.....	29

# 1. Úvod

Látky nachádzajúce sa v atmosfére, sa z nej dostávajú do ostatných sfér životného prostredia procesom zvaným atmosférická depozícia. Má 2 zložky a to suchú a mokrá. Suchou depozíciou sa z atmosféry odstraňujú hlavne plyny a pevné látky vo forme aerosolu, a to hlavne pomocou gravitačnej sedimentácie. Tento proces prebieha neustále, a má najvyššiu mieru v mieste kde sú látky do atmosféry emitované (Braniš a Hůnová, 2009). Druhou zložkou je mokrá zložka, tá je podľa svojho názvu spojená so zrážkami.

Zrážky sa delia na vertikálne (dážď, sneh, krúpy, mrholenie) a horizontálne (hmla, námraza, rosa, inovat').

Na základe tohto delenia zrážok sa delí aj mokrá depozícia a to teda na vertikálnu a horizontálnu. Z toho vyplýva že celková depozícia sa získa sčítaním suchej depozície, mokrej vertikálnej, a horizontálnej depozície (Hunova et al., 2011).

Horizontálna depozícia má zvýšený vplyv hlavne vo vyšších nadmorských výškach, kde je veľký výskyt horizontálnych zrážok. Takisto má veľký vplyv na celkovú depozíciu v tom, že sú horizontálne zrážky viac koncentrovanejšie ako zrážky vertikálne (Elias et al., 1995).

Hlavnými zložkami horizontálnej depozície sú depozície síry (konkrétne je síra deponovaná vo forme aniónu  $\text{SO}_4^{2-}$ ) a dusíku (ktorý sa do biosféry dostáva vo forme aniónu  $\text{NO}_3^-$  a kationu  $\text{NH}_4^+$ ). Tieto ióny tvoria viac ako 85% všetkých iónov v horizontálnych zrážkach (Wrzesinsky and Klemm, 2000).

V porovnaní s vertikálnymi zrážkami je problém stanoviť depozíciu zo zrážok horizontálnych, a preto sa týmto veľa výskumov nezaobera a sledujú iba chémiu hmly.

Mojou prácou som sa snažil zhrnúť dostupné dáta o koncentráciách a depozíciách síry a dusíku na severnej pologuli.

## 2. Atmosférické zrážky.

Atmosférické zrážky sa delia na horizontálne (dážď, sneh, mrholenie, krúpy) a vertikálne (hmla, námraza, rosa, inovať).

### 2.1. Vertikálne zrážky

Patrí medzi ne hlavne dážď (rozmer kvapky  $>500 \mu\text{m}$ , rýchlosť pri páde  $> 200 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ), mrholenie (rozmer kvapky medzi  $100$  až  $500 \mu\text{m}$  a rýchlosť  $20$  až  $200 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) (Frumau et. al, 2011), krúpy a sneh.

### 2.2. Horizontálne zrážky

Medzi horizontálne zrážky sa radí hmla, rosa, námraza, inovať.

Hmla je definovaná hlavne viditeľnosťou pod  $1000 \text{ m}$  a priemerná veľkosť kvapky zvyčajne pod  $40 \mu\text{m}$  (Frumau et al., 2011). Je fyzikálne podobná mrakom, teda jej kvapky sú takisto vytvárané na aerosolových časticiach v supersaturovanom vzduchu, ale znečistenie týchto častíc je väčšie ako v mrakoch, keďže hmla je tvorená v časti atmosféry v ktorej prebieha intenzívnejšie premiešavanie jej vrstiev (Acker et al., 2008). Taktiež majú kvapky hmly nižší obsah vody (LWC - liquid water content), ako kvapky dažďa (Lange et al., 2003). Hmly, ako také môžu byť delené na 2 typy, a to radiačné a advekčné. Radiačné hmly sa vyskytujú v nižších nadmorských výškach a tu prebieha depozícia pomocou gravitačnej sedimentácie (Blaš et al., 2009). V oblastiach nad  $1000 \text{ m. n. m.}$  môžu horizontálne zrážky prispievať k celkovému vstupu zrážok do pôd väčšou mierou, než samotný dážď (Braniš a Hůnová, 2009). Vo vyšších nadmorských výškach sa môžu vyskytovať aj nízke mraky ktoré sa dotýkajú vrcholkov hôr (Vermuelen et al., 1997). V niektorých takýchto horských oblastiach môže byť podiel na zrážkach až  $70 \%$  (Blaš et al., 2009). Príspevok horizontálnych zrážok ovplyvňuje okrem nadmorskej výšky aj poloha a relatívna výška na náveternú stranu svahu, reliéf (lokálne – okrajový efekt – väčší príspevok ja na okraji lesa, než v strede, či na otvorenom priestranstve) (Hunova et al., 2011).



### 3. Atmosférická depozícia.

Atmosférická depozícia je proces podieľajúci sa na samočistení atmosféry. Odstraňuje látky ktoré sú do atmosféry emitované, a ktoré tam vznikajú v dôsledku chemických reakcií. Depozíciu je možné definovať ako prenos, či tok látok z atmosféry k zemskému povrchu, vyjadrený ako hmotnosť sledovanej látky na jednotku plochy za určitú časovú jednotku (spravidla  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$  alebo  $\text{kg}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$ ) (Braniš a Hůnová, 2009). Skutočná atmosférická depozícia pozostáva zo suchej, mokrej depozície zo zrážok a horizontálnej depozície z hmly, námrazy, prízemných mrakov, rosy či inovati (Hůnová et al., 2011).

Suchá depozícia predstavuje depozíciu tuhých či plyných látok. Dochádza k nej neustále a jedná sa o priamy presun látok z ovzdušia na zemský povrch. Jej význam je hlavne v oblastiach blízkych zdroju znečistenia, kdežto mokrá depozícia sa prejavuje hlavne v čistých oblastiach. Procesy ktoré k suchej depozícii vedú sú napr. gravitačná sedimentácia v prípade pevných látok a v prípade plynov adsorpcia na povrchy látok, či sú absorbované rastlinami, poprípade sa rozpúšťajú v oceánoch (Braniš a Hůnová, 2009).

Mokrá atmosférická depozícia má 2 zložky: vertikálnu a horizontálnu. Vertikálna depozícia je najlepšie poznanou zložkou. Spočíta sa podľa vzťahu (1):

$$\mathbf{D} = \mathbf{c} \cdot \mathbf{P} \quad (1)$$

kde  $\mathbf{c}$  je priemerná koncentrácia meranej zložky (priemer vážený zrážkovým úhrnom) a  $\mathbf{P}$  je zrážkový úhrn (za určité časové obdobie, spravidla rok). Priemerná koncentrácia sa udáva ako priemer vážený zrážkovým úhrnom (VWA z angl., volume-weighted average) a vypočíta sa podľa vzťahu (2):

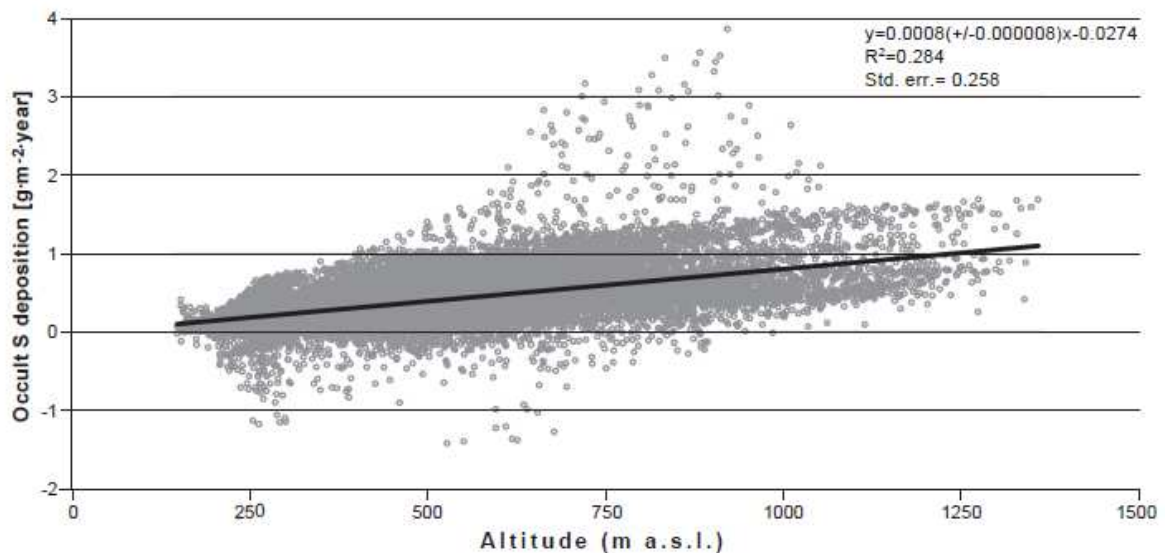
$$\mathbf{c} = \frac{\sum_{i=0}^n P_i C_i}{\sum_{i=0}^n P_i} \quad (2)$$

kde  $\mathbf{c}$  je priemerná koncentrácia meranej zložky (priemer vážený zrážkovým úhrnom) za rok,  $C_i$  je priemerná mesačná koncentrácia meranej zložky a  $P_i$  je mesačný zrážkový úhrn (Braniš a Hůnová, 2009).

Procesy ktorými sa látky dostávajú na povrch sú hlavne vypršanie (z angl. rainout) a vymývanie (washout). Pri vypršaní sú látky priamo kondenzačnými jadrami oblakov, ktoré

môžu byť unášané až 1000 km, pri vymývaní sú látky zachycované dažďovými kvapkami, či snehovými vločkami pod oblakmi a teda majú neďaleký, lokálny zdroj (Zimmerman et al., 2003).

Horizontálna depozícia má v určitých oblastiach výrazný podiel na celkovej depozícii. Jedná sa hlavne o oblasti s nadmorskou výškou nad 800 m. n. m. (obrázok 1). Ďalším významom horizontálnej depozície je, že horizontálne zrážky sú ďaleko viac mineralizované ako vertikálne zrážky. To je dané tým, že obsah vody v kvapkách hmly je ďaleko nižší ako v dažďových kvapkách. Taktiež sú horizontálne zrážky v dlhšom kontakte s vegetáciou (Braniš a Húnová, 2009) a na rozdiel od dažďa obmývajú celý list či ihličie stromov (Lange et al., 2003).

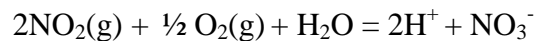
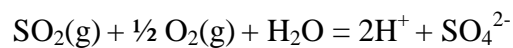


Obrázok 1: Závislosť horizontálnej depozície síry na nadmorskej výške (Hunova et al., 2011).

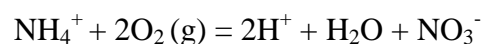
Problémom pri stanovení depozície z hmly je hlavne stanovenie jej depozičného toku, a to je zložité z dôvodu komplexnosti procesov, a je potrebné zistiť množstvo parametrov, ako napríklad výskyt hmiel, obsah vody v hmle (LWC), veľkostný rozsah kvapiek, ich koncentrácia, rýchlosť vetra a vegetačná štruktúra na ktorú hmla, či iné horizontálne zrážky pôsobia (Herckes et al., 2002). V priebehu času sa vyvinulo viacero modelov na stanovenie horizontálnej depozície.

### 3.1. Kyslá atmosférická depozícia

Voda má v rovnováhe v neznečistenej atmosfére s obsahom  $\text{CO}_2$  a organickými kyselinami (napr.  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) pH približne 5,66. Atmosférická depozícia s pH pod 5 je považovaná za kyslú atmosférickú depozíciu a zrážky sú nazývané kyslými (Rice and Herman, 2012). Primárnou príčinou kyslých dažďov sú emisie  $\text{SO}_2$  a  $\text{NO}_x$ , uvoľňované, jednak spaľovaním fosílnych palív ( $\text{SO}_2$  hlavne spaľovaním uhlia s veľkým obsahom síry a  $\text{NO}_x$  vzniká spaľovaním atmosférického dusíka, hlavným antropogénnym zdrojom je doprava) ale aj prírodnou cestou (v prípade  $\text{SO}_2$  je prírodným zdrojom vulkanická činnosť a u  $\text{NO}_x$  už bolo spomenuté, že vzniká pri spaľovacích procesoch, ktoré sa môžu v prírode taktiež vyskytovať). Látky s obsahom S a N podstupujú v atmosfére reakcie:



kde následne vytvoria silné kyseliny  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $\text{HNO}_3$  a ako hlavnou acidifikujúcou zložkou depozície sa dostávajú na zemský povrch vo forme  $\text{H}^+$ ,  $\text{SO}_4^-$  a  $\text{NO}_3^-$  v podobe zrážok. V prípade dusíku zdrojom môže byť aj amónny iont  $\text{NH}_4^+$  ktorého zdrojom je mikrobiálny rozklad biomasy, a teda antropogénnym zdrojom je poľnohospodárstvo. Môže byť redukovaný v 2 cestách: vo forme plynu  $\text{NH}_3$  oxidovaný v atmosfére, alebo ako pevný  $\text{NH}_4^+$  v prítomnosti  $\text{O}_2$  reaguje:



a teda opäť tvoriť hlavnú acidifikujúcu látku  $\text{NO}_3^-$  (Rice and Herman, 2012).

## 4. Trendy horizontálnej depozície v Európe:

### 4.1. Nemecko:

Spoločné hranice Českej republiky, Nemecka a Poľska sa v 80tych nazývali „tzv. čiernym trojuholníkom“ a to hlavne z dôvodu veľmi znečisteného životného prostredia, spôsobeného emisiami  $\text{SO}_2$ , produkovanými neďalekými tepelnými a elektrickými elektrárnami a priemyslom. Od júna 1991 iniciovali tieto tri krajiny spoločne program redukovania emisií, zavedením nových desulfurizačných technológií a spaľovanie uhlia s nižším obsahom síry (Blaš et al., 2008). To viedlo v ďalších rokoch k znižovaniu emisií  $\text{SO}_2$  a s ním aj zvyšovanie kvality životného prostredia (Hůnová et al., 2014).

V nemeckej časti Krušných hôr (Erzgebirge) prebiehalo meranie chemického zloženia hmly už v 50tych rokoch a bolo naň naviazané v 80tych rokoch. Viac detailnejšie merania prebiehali na konci 90tych rokov (Zimmerman et al., 2003). Už v štúdiu Morse, 1961 zistil vyššie koncentrácie iónov v hmle ako v dažďovej vode. V štúdiu Zimmermann and Zimmermann, 2002 prebiehali merania na 4 staniciach: Zinnwald – Georgenfeld (ZIW, 877 m.n.m), Oberbaerenburg (OBB, 735 m.n.m), Rotherdbach (RHB, 690-740 m.n.m) a Fichtelberg (FBG, 1231 m.n.m). V rokoch 1971 – 1997 (okrem rokov 1979 a 1990) bolo na ZIW pozorovaných 200 hmlistých dní v roku a priemerné zrážky 987. Na stanici FBG bolo priemerne pozorovaných až 287 dní hmly a priemerné zrážky sú tu 1117 mm/rok, čo súvisí s jeho vyššou nadmorskou výškou (nachádza sa nad úrovňou oblakov). K meraniu depozície bol použitý mikrometeorologický depozičný model, upravený pre nemecké pohoria, a takisto hydrologický model bilancie povodia ktorý je vhodný na dlhšie časové úseky a väčšie územia. Mikrometeorologický model vypočítava depozičný tok, jeho vstupnými parametrami je obsah tekutej vody (LWC) a veľkosť kvapôčok vo vzduchu (Zimmermann and Zimmermann, 2002).

Hmla bola zberaná aktívnym a pasívnym kolektorom. Následne vzorky boli analyzované a merané parametre ako pH, konduktivita a koncentrácie iónov, hlavne teda  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NH}_4^+$ . Tie boli analyzované pomocou iónovej chromatografie. Zber vzorkov prebiehal v období od 1. 5. 1996 do 30. 4. 1998. Vo výsledkoch štúdia porovnáva koncentrácie vody z hmly a dažďa. Priemerné koncentrácie ( $\mu\text{eq.l}^{-1}$ ) iónov  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NH}_4^+$  zo stanice ZIW na prelome rokov 97/98 boli:  $\text{SO}_4^{2-}$  561,  $\text{NO}_3^-$  176 a  $\text{NH}_4^+$  560. Dominancia

$\text{NH}_4^+$  súvisí pravdepodobne s vysokou poľnohospodárskou aktivitou, a v meraniach v rokoch 87/88 pravdepodobne aj s aktivitou v letných mesiacoch z neďalekého rašeliníšťa Georgfeld (Lange et al., 2003). Zo stanice OBB kde bola analyzovaná dažďová voda sú hodnoty  $\text{SO}_4^{2-}$  41,  $\text{NO}_3^-$  34 a  $\text{NH}_4^+$  39. To teda potvrdzuje že hmla je v priemere viacej koncentrovaná ako dážď. Porovnanie priemerných koncentrácií s rokmi 87/88 na stanici ZIW vidno v tabuľke 1:

Sledovaná látka	Priemerné koncentrácie 87/88	Priemerné koncentrácie 97/98	Pokles v %
$\text{SO}_4^{2-}$	1974	560	71,6
$\text{NO}_3^-$	672	176	73,8
$\text{NH}_4^+$	1875	560	70,1

Tabuľka 1: Priemerné koncentrácie ( $\mu\text{eq.l}^{-1}$ ) látok na stanici ZIW (Zimmerman and Zimmerman, 2002).

Sledovaná látka	Mokrá depozícia (ZIW)	Horizontálna depozícia (ZIW)	Mokrá depozícia (OBB)	Throughfall (OBB)
$\text{NH}_4^+$ - N	8,4	10,8	7	8,1
$\text{NO}_3^-$ - N	6,4	3,2	6	9,6
$\text{SO}_4^{2-}$ - S	10,1	12,1	8,2	32,1

Tabuľka 2: Hodnoty depozície S a N v meranom hydrologickom roku 1998 na stanici ZIW a OBB ( $\text{kg. ha}^{-1} \cdot \text{yr}^{-1}$ ) (Zimmermann and Zimmermann, 2002)

V tabuľke 2 je vidno hodnoty depozícií v hydrologickom roku 1998 na staniciach ZIW a OBB. Zrážkové úhrny boli nasledujúce: pre ZIW bolo vertikálnych zrážok (wet deposition) 1223 mm, pre hlmu bol stanovený úhrn 116 mm, na stanici OBB zrážky 1260 mm. a throughfall 876 mm. Z tabuľky je teda vidno že pri celkovej depozícii síry dominuje suchá depozícia, teda  $\text{SO}_2$  je efektívne vychytávané mokrým ihličím stromov (Lange et al., 2003, Zimmerman and Zimmerman 2002).

V období od decembra 1997 do mája 98 štúdií bola meraná chémia hmly na stanici Lugstein (konkrétne na 17 bodoch, na otvorenom poli, v lese, či na okraji lesa). Štúdiá, okrem iného, porovnávala aj vplyv prostredia, teda lesa, na koncentráciu sledovaných iónov. V tabuľke 3 vidno porovnanie na troch rôzne umiestnených staniciach (Lange et al., 2003).

Sledovaná látka	Koncentrácia na otvorenom poli	Koncentrácia na okraji lesa	Koncentrácia v lese
$\text{NH}_4^+$	130	212	124
$\text{NO}_3^-$	100	170	93
$\text{SO}_4^{2-}$	130	220	120

Tabuľka 3: Vážená priemerná koncentrácia ( $\mu\text{eq.l}^{-1}$ ) v porovnaní so sledovaným miestom (Lange et al., 2003)

Je teda zrejmé že na okraji lesa je proces tvorby hmly najefektívnejší, z dôvodu drsnosti povrchu (Lange et al., 2003).

V roku 1997 bola stanovená depozícia z hmly v letnom období na stanici Waldstein (786 m. n. m.) v pohorí Fichtelgebirge v severovýchodnom Bavorsku. Je ovplyvnené emisiami zo spaľovania uhlia z Českej republiky a na severe industriálnou zónou Halle-Lipsko. Vzorky boli zbierané na 30 m vysokej veži, zhruba 5-10 m nad úrovňou stromov. 56 vzorkov hmly bolo nazbierané a analyzované v období od 24. Apríla do 26. Októbra 1997 (Wrzezinsky and Klemm, 2000).

V tabuľke 4 sú uvedené priemerné koncentrácie iónov  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{SO}_4^{2-}$  z hmly zistené na stanici Waldstein v sledovanom letnom období a takisto výsledky meraní na ďalších staniách v severovýchodnom Bavorsku v 80tych rokoch. Až na merania Ochsenkopf 2, sú hodnoty na Waldstein nižšie. Nižšie hodnoty sa dajú vysvetliť, jednak znižovaním emisií prekursorov sledovaných iónov, jednak že na rozdiel od ostatných meraní, ktoré prebiehali zväčša v zime a zo sezónneho merania nie je možné stanoviť ročný trend. Depozícia z hmly bola stanovená v rozsahu 163-564 mm, zrážkový úhrn bol v relatívne suchom roku 1997 iba 538 mm (priemer za minulé roky bol až 1105 mm). A teda depozične sa hmly podieľala na 20-50% na úhrne, no samotný autori sa prikláňajú skôr k spodnej hranici tohto rozsahu, z dôvodu nie prílišnej presnosti stanovovania horizontálnej depozície (Wrzezinsky and Klemm, 2000). Pre jednotlivé ióny je tak depozícia v rozsahoch:  $\text{NH}_4^+$  19-36  $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$ ,  $\text{NO}_3^-$  48.6–168  $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$  a  $\text{SO}_4^{2-}$  39–134  $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$  (Herckes et al., 2002).

Ión	Waldstein	Wülfersreuth	Ochsenkopf 1	Ochsenkopf 2
$\text{NH}_4^+$	669	1370	922	395
$\text{NO}_3^-$	481	708	599	376
$\text{SO}_4^{2-}$	497	1440	669	415

Tabuľka 4: Aritmetický priemer koncentrácií ( $\mu\text{eq}\cdot\text{l}^{-1}$ ) z hmly na rôznych staniách, okrem Waldstein prebiehali merania na zvyšných staniách v zime v polovici 80-tych rokov (Wrzezinsky and Klemm, 2000).

V priebehu štúdie sa zaujímali aj o vplyv vetra na tvorbu hmly a koncentrácie polutantov. Pri porovnaní „východných“ a „západných“ vetrov bolo zrejmé, že hmly vznikajúce pri východných vetroch boli oveľa viac koncentrovanejšie, v prípade  $\text{SO}_4^{2-}$  sú dôvodom emisie  $\text{SO}_2$  z východu, z Českej republiky, ktoré v danej dobe boli väčšie ako emisie zo západnej Európy. V prípade iónov  $\text{NH}_4^+$  a  $\text{NO}_3^-$  nie je možné povedať, že zdroje na východe sú silnejšie v porovnaní zo západom, skôr je dôvodom to, že hmly vznikajúca za východného vetra má nízky obsah vody (LWC) a tvoria ju malé kvapky. Avšak v absolútnom

ponímaní to nie je až tak dôležitá rola, keďže východné vetry sú málo vlhké a hmla vznikajúca za týchto podmienok nie je taká častá (Wrzezinsky and Klemm, 2000).

## 4.2. Česká Republika

V Českej republike prebieha meranie obsahu hmly zhruba od roku 1989 (Fisak et al., 2002). Jedno z prvých meraní na Šumave prebiehali v období od 14. 2. 1988 do 24. 10. 1991. Konkrétne sa stanica kde bola hmla a námraza zbierané nachádzal na kopci Churanov, vo výške 1122 m. n. m, na stanici Českého hydrometeorologického ústavu. Bolo nazbieraných 30 vzorkov vody z hmly a 45 vzorkov vody z námrazy. Vzorky boli zbierané pomocou aktívnych kolektorov. Stredné koncentrácie (median, v  $\text{mg.l}^{-1}$ ) iónov  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{SO}_4^{2-}$  sú zobrazené v tabuľke 5 (Elias et al., 1995).

Ión	Koncentrácia v hmle	Koncentrácia v námraze	Koncentrácia v dažďovej vode
$\text{NH}_4^+$	17,41	2,62	0,67
$\text{NO}_3^-$	32,71	5,24	2,03
$\text{SO}_4^{2-}$	30,96	7,99	3,29

Tabuľka 5: Stredné koncentrácie ( $\text{mg.l}^{-1}$ ) vybraných iónov nameraných na Šumave v rokoch 1988 až 1991 (Elias et al., 1995).

Vertikálna depozícia z hmly a depozícia zo zrážok je uvedená v tabuľke 6. Ročný úhrn zrážok predstavoval 1160 mm a v prípade hmly 81 mm (Elias et al., 1995).

Ión	Vážená ročná zrážková depozícia	Horizontálna depozícia z hmly
$\text{NH}_4^+$	829,4	1410,2
$\text{NO}_3^-$	2513,1	2649,5
$\text{SO}_4^{2-}$	4073,0	2507,8

Tabuľka 6: Hodnoty depozície ( $\text{kg.m}^{-2}.\text{y}^{-1}$ ) dusíka a síry, určená z vybraných iónov. (Elias et al., 1995).

Na tieto merania nadväzovalo meranie v rokoch medzi 1.3. 1999 a 30. 11. 2000 na tej istej stanici Churanov. V tomto období bolo pozorovaných 23 hmlových udalostí a odobraných 23 vzorkov (z každej hmly 1 vzorok) (Fisak et al., 2002).

V tabuľke 7 vidno priemerné koncentrácie iónov  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{SO}_4^{2-}$  z hmly rokov 1999 až 2000 na stanici Churanov. Hodnoty sú pre porovnanie s tabuľkou 5 takisto medián a v jednotkách  $\text{mg.l}^{-1}$ . Pokles ktorý je v tabuľke uvedený súvisí s politickými a technologickými zmenami ktoré v 90tych rokoch v Českej republike prebehli (Fisak et al., 2002).

Ión	Koncentrácia v rokoch 88-91	Koncentrácia 99-2000	Pokles v %
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	17,41	7,7	55,77
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	32,71	20,3	37,8
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	30,96	16,6	46,38

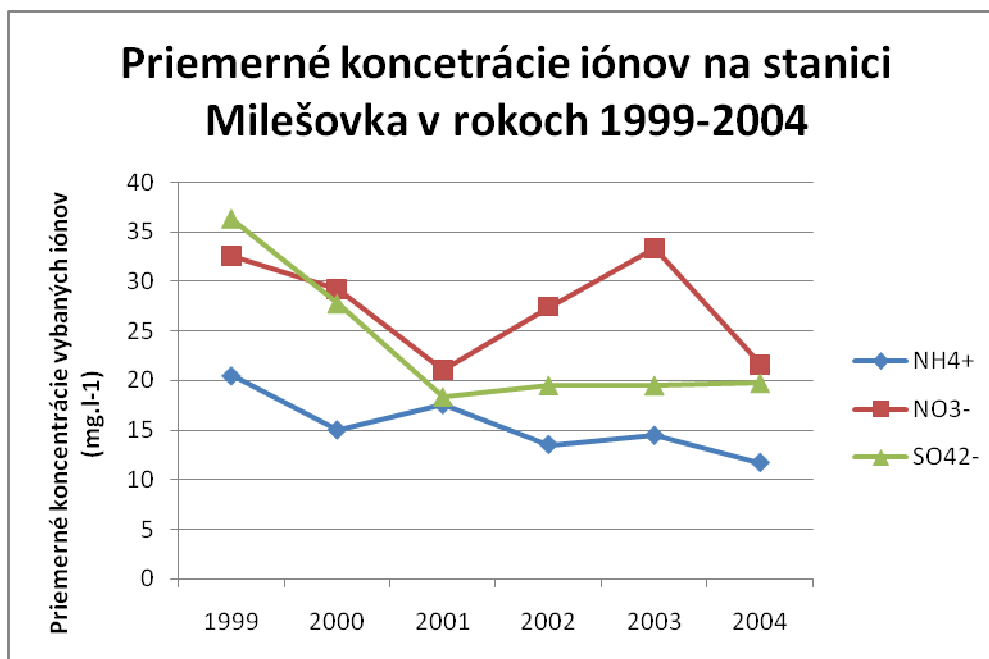
Tabuľka 7: Porovnanie koncentrácií (mg.l<sup>-1</sup>) z hmly vybraných iónov na stanici Churanov v rokoch 88/91 (Elias et al., 1995) a 90/2000 (Fisak et al., 2002).

Ďalšou stanicou na ktorej prebieha odber vody z hmly či námrazy je Milešovka, osamotený, najvyšší vrchol Českého stredohoří vo výške 837 m. n. m. Na rozdiel od Churanova, ktorý je, až na miestne poľnohospodárske zdroje, izolovaný od zdrojov znečistenia, je Milešovka vystavená hneď niekoľkým znečisťujúcim zdrojom (napr. neďaleká ťažba uhlia, či elektrárne spaľujúce hnedé uhlie) (Fisak et al., 2002 a Fisak et al., 2009).

Graf 1. nám zobrazuje trendy koncentrácií v rokoch 1999 až 2004. V prípade SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> je viditeľný pokles v rokoch 1999-2001 čo spôsobila technologická zmena vo výrobe energie (prechod od spaľovania nekvalitného hnedého uhlia k iným technológiám). Po roku 2003 je koncentrácia relatívne stála, indikuje teda trend technológií na čistenie splodín s obsahom síry v ich zdrojoch a narastajúcimi cenami energie. Ión NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ukazuje relatívne stály trend a ión NO<sub>3</sub><sup>-</sup> vykazuje náhle zmeny súvisiace s dopravou v regióne (Fisak et al., 2009).

V českej časti Krušných hôr prebieha meranie neďaleko vrchu Flaje vo výške 740 m. n. m. V období od marca 1995 do marca 1996 tu bolo merané koncentrácie iónov vo vode v oblakoch a takisto v námraze. Výsledky sú zobrazené v tabuľke 8 a hodnoty depozície z hmly (pri depozičnom úhrne 125 mm.rok<sup>-1</sup>) a vertikálnych zrážok sú uvedené v tabuľke 9. V poslednom stĺpci tabuľky 9 je v celkovej depozícii zarátaná takisto depozícia suchá (Bridges et al., 2002).





Graf 1: Trendy priemerných koncentrácií vybraných iónov vo vzorkoch vody z hmly v rokoch 1999 (Fisak et al., 2002) a 2000-2004 zo stanice Milešovka (Fisak et al., 2009).

Ión	Geometrický priemer koncentrácií z hmly	Geometrický priemer koncentrácií z námrazy
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	147	147
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	518	373
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	409	393

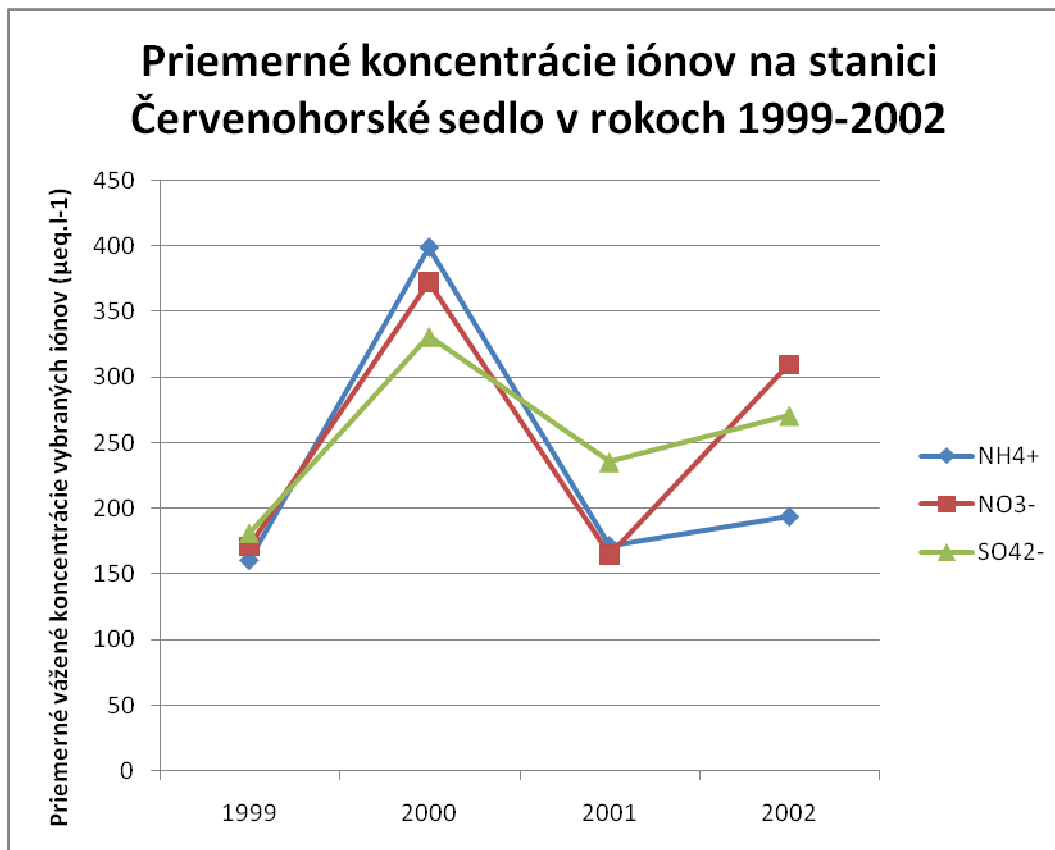
Tabuľka 8: Priemerné koncentrácie (μmol.l<sup>-1</sup>) vybraných iónov na stanici Flaje v období 3. 1995 - 3. 1996 (Bridges et al., 2002).

Ión	Horizontálna depozícia z hmly	Vertikálna depozícia	Podiel horizontálnej depozície na celkovej depozícii
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	86,3	18,4	17
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	184	64,8	26
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	107	51,1	32

Tabuľka 9: Hodnoty depozícií (10<sup>3</sup> mol.km<sup>-2</sup>.yr<sup>-1</sup>) (Bridges et al., 2002).

V rokoch 1999 – 2002 prebiehalo stanovovanie depozície z hmly modelom hydrologickej bilancie korún stromov v lokalite Červenohorské sedlo v pohorí Hrubý Jeseník (1013 m. n. m.). Jedná sa o znečistenú oblasť, hlavne ťažkým priemyslom a elektrárnami z juhu Poľska a priemyslom zo severo-východu Českej republiky. Graf 2 zobrazuje priebeh vážených koncentrácií iónov v rokoch 1999 – 2002. Hodnoty depozícií za roky 1999 a 2000 sú zobrazené v tabuľke 10. Úhrn horizontálnych zrážok (depozičný úhrn) bol metódou bilancie korún stromov stanovený na 232 mm za rok 1999 a 209 mm pre rok 2000, čo predstavovalo 19 resp. 22 % zrážok v porovnaní s vertikálnymi zrážkami. Z tabuľky

10 vyplýva že hmla sa depozíciou podieľa takmer rovnakým dielom ako dážď a sneh (Zapletal et al., 2007).



Graf 2: Priemerné vážené koncentrácie vybraných iónov vo vode z hmly odobratej na stanici Červenohorské sedlo v rokoch 1999-2002 (Zapletal et al., 2007).

Ión	Depozícia získaná metódou bulk	Horizontálna depozícia z hmly	Depozícia získaná metódou throughfall
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	9,49	8,45	16,45
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	7,32	8,5	14,37
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	15,53	11,36	25,09

Tabuľka 10: Hodnoty depozícií (kg.h<sup>-1</sup>.yr<sup>-1</sup>) zo stanice Červenohorské sedlo stanovené v rokoch 1999-2000 (Zapletal et al., 2007).

### 4.3. Poľsko:

V poľskej časti Krkonoš, prebiehalo meranie a chemické analyzovanie iónového zloženia vody z oblakov. Prebiehalo na dvoch vrchoch, a to Stóg Izersky (SI, 1060 m. n. m.) a Szrenica (SZ, 1332 m. n. m.), ktoré sú od seba vzdialené zhruba 20 km. Dostupné štúdie zamerané na chémiu oblakov na týchto vrchoch sú 3: prvá z roku 1993 – február a marec, z roku 1995 – letné obdobie máj až október a následne merania z rokov 2002-2003 a to

v obdobiach jún až október 2003, november 2003 až apríl 2004 a máj 2004 až september 2004 (Blaś et al., 2008).

Ión	SZ - 2.-3. 1993	SZ 5.-10. 1995	SZ 2003-2004	SI 5.-10. 1995	SI 2003-2004
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	196,3	139	172,6	205	189,5
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	166,5	104	166,6	242	177,4
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	215,5	181	66,7	284	68,3

Tabuľka 11: Koncentrácie ( $\mu\text{mol.l}^{-1}$ ) iónov v oblakoch na staniách Stóg Izersky (SI) a Szrenica (SZ) (Blaś et al., 2008).

V tabuľke 11 sú zobrazené stredné koncentrácie vybraných iónov namerané v oblakoch na 2 vrcholoch Krkonoš. Z tabuľky je evidentný pokles koncentrácií SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, čo je spôsobené hlavne znižovaním emisií SO<sub>2</sub> v nielen tejto oblasti. Tento klesajúci trend je evidentný aj vo vyššie uvedených oblastiach v Nemecku a Českej republike. V prípade iónov NO<sub>3</sub><sup>-</sup> a NH<sub>4</sub><sup>+</sup> nevidno žiaden trend. Aj keď sú v danej oblasti pozorované znížené emisie NO<sub>x</sub> z priemyslu, sú v tomto prípade vynahradené zvyšovaním emisií z dopravy a v prípade amónneho iónu z poľnohospodárstva. Čo sa týka depozície bolo na SI v roku 2004 zistená celková mokrá depozícia dusíku až 305.8 kg N ha<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup>, čo sa dá v porovnaní s depozíciou z neďalekého nížinného stanovišťa s hodnotou 20,2 kg N ha<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup> nazvať „hot-spot“. Z celkovej mokrej depozície sa horizontálna zložka podieľala až 70% (Blaś et al., 2008).

Na vrchu Szrenica takisto prebieha dlhodobá (1961-2000) analýza námrazy, hlavne stanovovanie jej depozície. Meria sa na dvoch miestach, a to na samom vrchole Szrenice a na západnom svahu situovanej meteorologickej stanice. Jej priemerná ročná akumulácia je 84,3 kg na 200 cm<sup>3</sup> (čo je rozmer tzv. Grunovovej siete – válcový receptor ktorým sa námraza zachytáva), pričom na vrchole je depozícia 3 až 4-krát väčšia v porovnaní s nižšie situovanou meteorologickou stanicou. To je spôsobené hlavne silnejším vetrom (na vrchole veje je 2 až 3-krát rýchlejší vietor) ktorý zosilňuje usádzanie námrazy a LWC. Taktiež je námraza 2 až 3-krát koncentrovanejšia ako zrážky a na takto vysoko situovanom mieste sa môže významne podieľať na celkovej depozícii (Migala et al., 2002).

#### 4.4. Holandsko:

Depozícia z hmly bola meraná v rokoch 1992 a 1993 na lokácii Speulderbos v nadmorskej výške 50 m, v lese. Jednalo sa o relatívne lokálne neznečistenú lokalitu, najbližší antropogénny zdroj znečistenia bol vo vzdialenosti 2 km a šlo o emisie

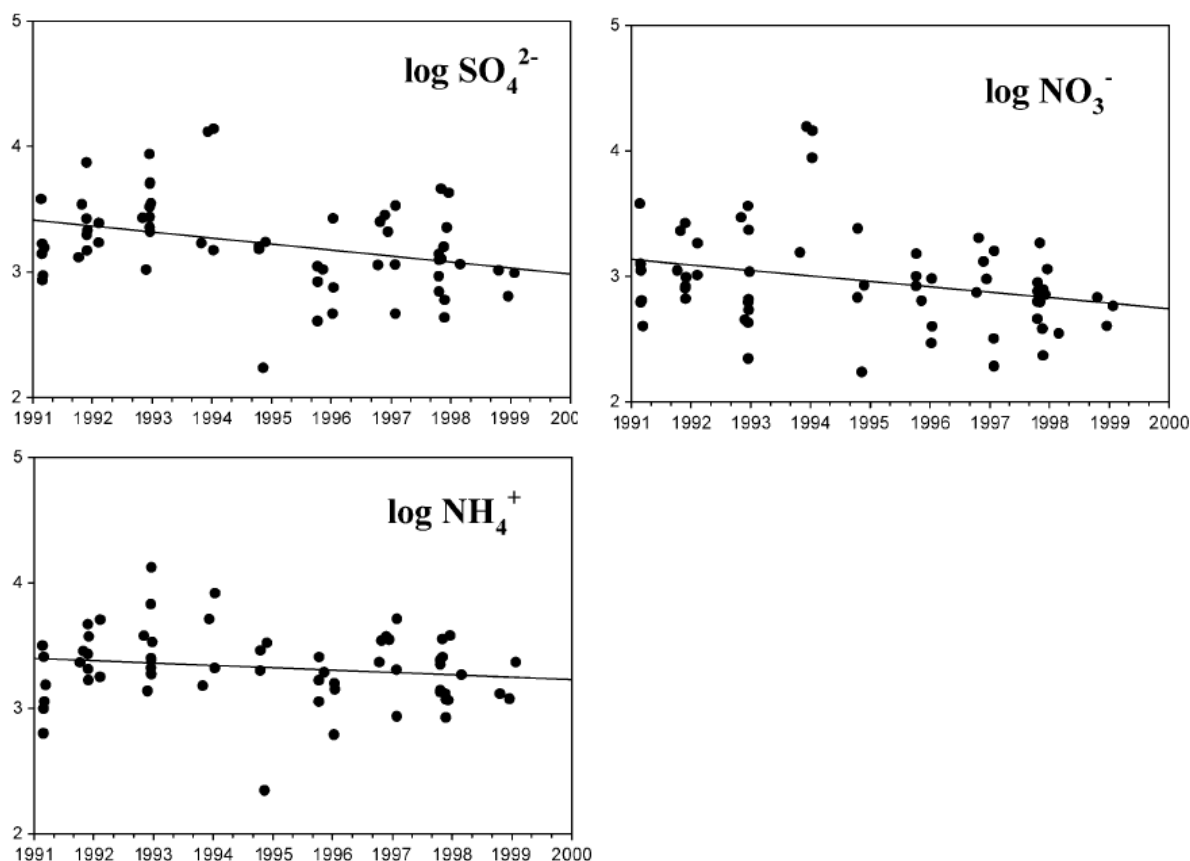
z poľnohospodárstva. V lokalite sa vyskytuje málo hmlových udalostí, napr. v roku 1992 bolo pozorovaných iba 300h hmly. Hodnoty koncentrácií a depozícií sú v tabuľke 12. Z tabuľky je evidentné, že aj keď je hmla podobne či aj viac koncentrovaná ako vzorky z metódy throughfall, k celkovej depozícii (stanovenej v roku 1989) prispieva depozične oveľa menej (približne 5%). To je spôsobené nízkym výskytom hmly v danej lokalite, a teda jej nízkym príspevkom k celkovým zrážkam (Vermuelen et al., 1997).

Ión	Koncentrácie v hmle (8.12. 1992)	Koncentrácie „throughfall“ (8.12. 1992)	Koncentrácie v hmle (11.-12. 2. 1993)	Koncentrácie „throughfall“ (11.-12. 2. 1993)	Depozícia z hmly	Celková depozícia
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2310	790	4470	1840	108	940
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1060	140	710	820	17	910
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	860	1620	1700	1620	42	2880

Tabuľka 12: Koncentrácie (μmol.l-1) vybraných iónov v hmlových epizódach 8. 12. 1992 a 11.-12. 2. 1993 a depozície (mol.ha-1.y-1) z hmly (1992) a celkovej depozície v roku 1989 (Vermuelen et al., 1997).

#### 4.5. Francúzsko:

9 rokov (od zimy 1990/1991 do 1999) boli v Štrasburgu (pribl. 135 m.n.m.) vo Francúzku zbierané a analyzované vzorky hmly. Merania prebiehali na streche botanického ústavu miestnej univerzity, v centre mesta, približne 3km od najbližších antropogénnych zdrojov z priemyslu a dopravy. Vzhľadom na nadmorskú výšku a miesto merania (centrum mesta – tepelný ostrov mesta, teda nepriaznivé podmienky pre tvorbu hmly) bolo za 9 rokov nazbieraných iba 62 vzorkov hmly a tie boli následne analyzované. V obrázku 2 sú zobrazené grafy koncentrácií iónov za sledované obdobie. Je zjavný klesajúci trend koncentrácií SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, spôsobené znížením emisií SO<sub>2</sub> v oblasti (spaľovanie palív z nižším obsahom síry). Takisto klesajú aj koncentrácie NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ale nie tak význame ako v prípade síranov (Herckes et al., 2002b).



Obrázok 2: Koncentrácie ( $\log(\mu\text{eq.l}^{-1})$ ) vybraných iónov v jednotlivých vzorkoch hmly zo Štrasburgu v rokoch 1991 až 1999. Čiara v grafoch predstavuje lineárnu regresiu (Herckes et al., 2002b).

#### 4.6. Švajčiarsko:

Vo Švajčiarsku prebiehalo meranie a analyzovanie hmly v dvoch lokalitách, a to na Mount Niesen (2362 m. n. m.) a Lägeren (682 m. n. m.). Meranie na vrchu Niesen prebiehalo na dvoch miestach vo výškach 2300 m. n. m. (K) a 1650 m. n. m. (S), a to pre zistenie rozdielu zloženia hmly v rôznych nadmorských výškach. Meranie na stanici Lägeren prebiehalo opäť na dvoch miestach, a to nad úrovňou lesa na 45 m vysokej veži (Burkard et al., 2003) (L) a aj 16 m (X) nad zemou v lesnom poraste (Michna et al., 2014). Nielsen je vzdialený približne 35 km južne od Bernu a Lägeren zase asi 15 km severozápadne od Zurichu, čo sú lokálne zdroje znečistenia. Merania na Lägeren prebiehali v rokoch 2001-2002 a letných obdobiach rokov 2005 až 2008, na vrchu Niesen v letných obdobiach rokov 2006 a 2007. Depozičný tok bol na vrchu Nielsen určený depozičným modelom podľa Lowetta a na stanici Lägeren metódou eddy covariance. V meraniach v rokoch 2001-2002 rozlišovali a merali 2 druhy hmly: radiačnú (RF – radiation fog) a hmlu spojenú s nestabilitou atmosféry (FAI – fog associated with atmospheric instability), v prípade rokov 2006-2008 bola meraný

iba 2. spomínaný typ hmly (FAI), pretože prístroje neboli schopné zachytiť vzorky z RF, keďže vznikala pri teplotách mimo operačnú teplotu hmlových kolektorov (Michna et al., 2014) a zväčša sa vyskytuje mimo letného obdobia a v nižších nadmorských výškach. RF je charakterizovaná väčším obsahom vody (LWC) spôsobené väčšími kvapkami (pri RF je príspevok kvapkami s priemerom > 20 µm, kdežto u hmly FAI sú kvapky menšie ako 20 µm. Aj pri nižšom výskyte radiačných hmliel, ich celkový účinok je vzhľadom na vyššie uvedené údaje a takisto na vyšší depozičný tok významný.

Z tabuľky 13 vyplýva že radiačná hmla je aj viac koncentrovanejšia ako hmla FAI (hodnoty v tabuľke sú vážený priemer, vážený pomocou LWC, čo hodnoty v prospech RF ešte navyšuje). Dôvod vyššej koncentrácie je potlačené vertikálne premiešavanie, znížený horizontálny transport v hmle a následná akumulácia znečisťujúcich látok v nízkej vrstve atmosféry. Čo sa týka depozície bola v prípade RF vyššia pre  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^+$  a  $\text{SO}_4^{2-}$  a to 6,4, 5,5 a 7-krát väčšia ako pri FAI hmle. V porovnaní so zrážkovou vodou je RF hmla pre ióny  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^+$  a  $\text{SO}_4^{2-}$  66, 54, 35-krát a v prípade hmly typu FAI 25, 23 a 11-krát koncentrovanejšia.

Ión	Lägeren (FAI)	Lägeren (RF)	Lägeren L	Lägeren X	Niesen S	Niesen K
$\text{NH}_4^+$	738	1548	845	1032	250	144
$\text{NO}_3^-$	623	1200	348	294	201	87
$\text{SO}_4^{2-}$	338	678	334	297	105	72

Tabuľka 11: Priemerné vážené koncentrácie ( $\mu\text{eq.l}^{-1}$ ) vybraných iónov namerané v rokoch 23. 5. 2001 až 10. 4. 2002 (Lägeren (FAI a RF)) a 22. 6. – 6. 10. 2006 a 23. 4. – 22. 10. 2007 (Burkard et al., 2003, Michna et al., 2014).

Zvýšenú koncentráciu amonného iónu v hmle silne ovplyvňuje lokálne poľnohospodárstvo a čo sa týka nitrátu sú to lokálne antropogénne emisie  $\text{NO}_x$ . Dôvod prečo nie je síran v podobnom pomere ako zvyšné dva ióny je hlavne to, že  $\text{SO}_2$  zotrúva v atmosfére dlhšie, v porovnaní s amoniakom a  $\text{NO}_2$ , keďže nie je to tak reaktívna látka. Čo sa týka depozície z hmly je jej príspevok k celkovej mokrej depozícii je znateľný, a to z aj napriek nízkym depozičným tokom, a ich príspevkom hmly k celkovému úhrnu. V prípade RF je to 7,3 mm a pri hmle FAI iba 2,7 mm, dokopy teda 10,3 mm. Zrážkový úhrn bol meraný v dobe zapnutých hmlových kolektorov, a je teda 300,7 mm. Celková mokrá depozícia dusíka na stanici Lägeren nameraná v období od 25. 7. 2001 do 30. 4. 2002 bola  $11,2 \text{ kg N.ha}^{-1}.\text{yr}^{-1}$  a jej zložky sú: depozícia z RF bola  $3,3 \text{ kg N.ha}^{-1}.\text{yr}^{-1}$ , z FAI  $1,0 \text{ kg N.ha}^{-1}.\text{yr}^{-1}$  a zo zrážok to bolo  $6,9 \text{ kg N.ha}^{-1}.\text{yr}^{-1}$ . Suchá depozícia bola skôr stanovená pre oblasť asi 100 km od

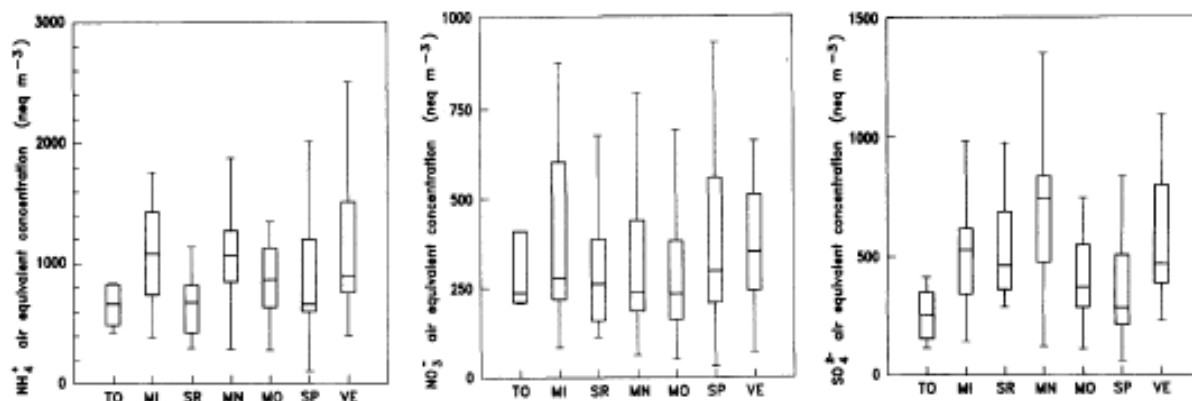
Lägeren, a jej hodnota je  $15 \text{ kg N}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$ . Celková depozícia dusíku je teda  $26,2 \text{ kg N}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$  a RF sa na nej podieľa na 12,5 % a FAI 3,9 % respektíve (Burkard et al., 2003).

Pri merania na vrchu Niesen, bolo na vrchole (K) schopné zachytiť iba zopár hmlových udalostí, keďže teplota bola príliš nízka pre prácu kolektorov aj keď je na vrchole výskyt hmiel najčastejší v porovnaní s ostatnými lokalitami (3,5 krát väčší v porovnaní s miestom pod vrcholom), kdežto to pod vrcholom (S) ich bolo zachytených mnoho. V súvislosti s nadmorskou výškou je vrchol v prípade konvekčných situácií často nad úrovňou oblakov, a pod vrcholom (1650 m. n. m.) je výskyt oblakov častý. Takisto ich bolo mnoho zmeraných aj na stanici Lägeren, no v porovnaní s rokmi 2001 a 2002, v období rokov 2005 – 2008 bola zaznamenávaná a analyzovaná iba hmla typu FAI. V tabuľke 13 je možno porovnať vážené koncentrácie z rokov 2001 – 2002 (Lägeren FAI) a 2005 – 2008 (Lägeren X), meraných rovnakú hmlu na rovnakom mieste, avšak v prípade rokov 2005 – 2008 šlo iba o letné obdobia. Koncentrácia  $\text{NO}_3^-$  je porovnateľne nižšia v rokoch 2005 – 2008 čo môže súvisieť s meraním obdobiem, koncentrácie zvyšných dvoch sledovaných iónov sú podobné. Koncentrácie na vrchole Nielsen K sú nižšie ako pod vrcholom, koncentrácie na Lägeren L a X (na veži a v lese) sú porovnateľné. Je teda zrejme že koncentrácie iónov klesajú z výškou. Zrážkový úhrn nameraný na vrchole Niesen bol v časech merania 619,5 mm. Vážené koncentrácie iónov  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{SO}_4^{2-}$  boli 8.76, 6.76 a 4.91-krát koncentrovanejšie ako namerané koncentrácie v zrážkach. Je teda zrejme že miestne poľnohospodárstvo a emisie  $\text{NO}_2$  nie sú na vrchu Niesen až tak významné ako je to v prípade vyššie uvedenej stanice Lägeren. V prípade depozície je na vrchu Nielsen, aj napriek nízkym koncentráciám relatívne vysoká hodnota, spôsobená vyšším depozičným tokom a vyšším podielom na úhrne. Na vrchu je úhrn z hmly v rozmedzí 8-121 mm, 2-35 mm na stanovišti Nielsen S a 2-30 mm na stanici Lägeren, rozsah korešponduje so zisteniami z rokov 2001 – 2002. Horizontálna depozícia dusíka z hmly bola v prípade Nielsen K stanovená na  $0,3-3,9 \text{ kg N}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$  a Nielsen S  $0,1-2,2 \text{ kg N}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$ . Depozícia zo zrážok bola stanovená na  $5,2 \text{ kg N}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$ . Pokiaľ vezmeme do úvahy že suchá depozícia je vyššie spomínaných  $15 \text{ kg N}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$ , z toho vypláva že celková depozícia sa pohybuje v rozmedzí  $20,5-24,1 \text{ kg N}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$  v prípade vrcholu Nielsen sa tak môže horizontálna depozícia podieľať až na 16-tich % z celkovej depozície dusíku (Michna et al., 2014).

#### 4.7. Taliansko:

Miesto kde dlhodobo prebieha zber a chemická analýza hmly v Taliansku je Pádská nížina (angl. Po Valley). Zaberá plochu približne 60 000 km<sup>2</sup> na severe Talianska v povodí rieky Pád. Je domovom viac ako 20 miliónov obyvateľov. Z klimatologického hľadiska tu dochádza v obdobiach na jeseň a zimu k častým teplotným inverziám a tvorbe rozsiahlej hmly (Fuzzi et al, 1996).

Jedno z prvých rozsiahlych meraní prebiehalo v zimnom období od novembra 1992 do marca 1993 (to je obdobie kedy sa v danej oblasti vyskytuje najviac hmlových udalostí) na siedmych relatívne čistých stanicích v Pádskej nížine. Jednotlivé stanice sú síce na obrázku 3 pomenované podľa veľkých miest, no nejedná sa o mestské lokality (až na TO a MI, ktoré sa nachádzajú 1 resp. 3 km od centier daných miest), ale sú situované v okolí daných miest, väčšinou poľnohospodárske regióny. Jedná sa o mestá: Turín (TO), Miláno (MI), San Rocco (SR), Mantova (MN), Modena (MO) a San Pietro Capofiume (SP) (Fuzzi et al., 1996).



Obrázok 3: Štatistický rozsah (obdĺžniky predstavujú 25, 50 a 75 percentil a pruhy maximálne a minimálne hodnoty) koncentrácií (eq.m<sup>-3</sup>) vybraných iónov vo vzorkoch hmly vzhľadom na jednotlivé stanice, za obdobie 10. 1992 - 3. 1993 (Fuzzi et al., 1996).

Z obrázka 3, kde sú zobrazené grafy hodnôt koncentrácií, je zjavné že koncentrácie iónov na stanicích MI a MN, ktoré sú najviac lokálne znečistené, je rozsah koncentrácií najväčší. To je dôkaz toho že koncentrácia iónov v hmle je veľkou mierou závislá od lokálnych zdrojov, keďže hmla sa tvorí v prízemnej vrstve atmosféry kam sú polutanty emitované a tieto lokálne emisie sú vysoko premenlivé v čase (Fuzzi et al., 1996).

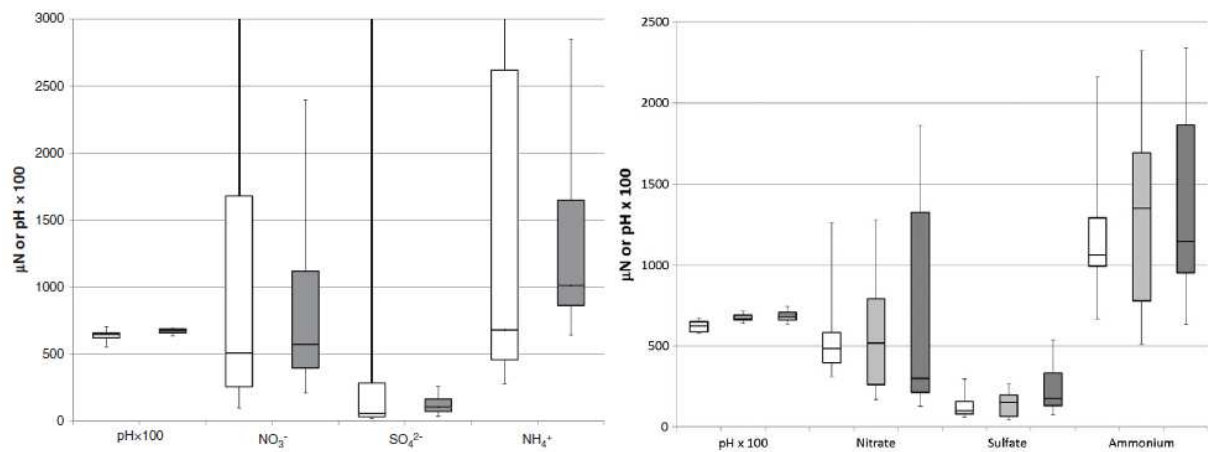


#### 4.8. Spojené štáty Americké:

Jednou z najdlhšie sledovaných lokalít, čo sa týka chemického zloženia hmly, je lokalita Central Valley, v americkom štáte Kalifornia. Rozlieha sa medzi pobrežným pohorím na západe a pohorím Sierra Nevada na východe a je domovom 6,5 milión obyvateľov. V tejto kotline dochádza často k stagnácii vzduchových mäs a k zníženému premiešavaniu. Nedostatok premiešavania vedie v zime k silnej inverzii. V týchto situáciách vzniká silná radiačná hmla. Sledovanie zloženia hmly tu prebieha od 80tych rokov (Herckes et al., 2014).

Merania prebiehali na viacerých miestach, najviac však v okolí miest Davis, Fresno a Bakersfield. V okolí Bakersfieldu sa ako významné zdroje, neprítomné v ostatných lokalitách, vyskytuje hlavne petrochemický priemysel, a nemá tu až taký vplyv na emisie poľnohospodárstvo. A konečne, je v oblasti Bakersfieldu priemerne iónovo hmla takmer 2-krát viac koncentrovaná ako v ostatných častiach, čo je spôsobené hlavne tým, že jednak hmla tu má nižší obsah vody (LWC), oblasť je na juhu Californian Valley a z dôvodu nižšieho výskytu poľnohospodárstva je menej zavlažovaná a tým pádom suchšia (Herckes et al., 2014).

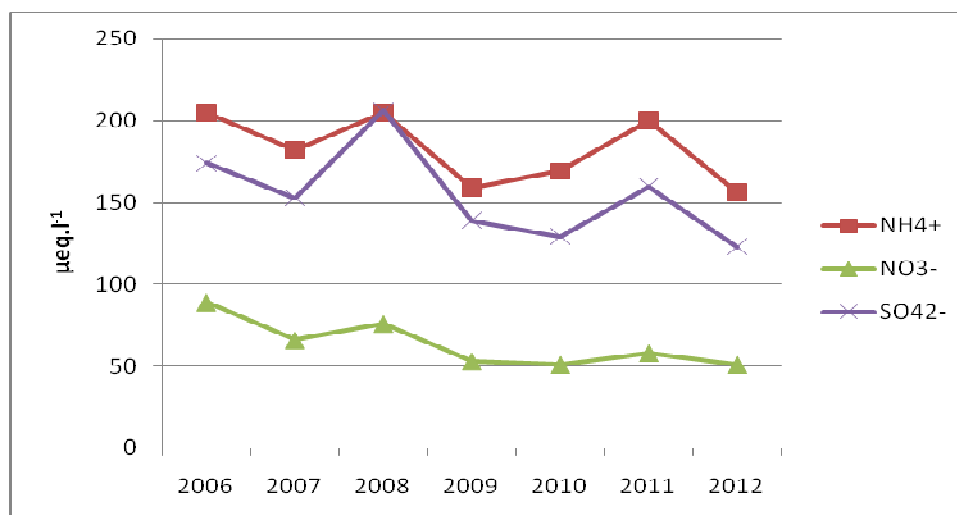
Aj keď bolo v Californian Valley prebiehalo mnoho štúdií zameraných na chemické zloženie hmly, variabilita koncentrácií a malé množstvo vzorkov nedávajú možnosť určenie nejakého štatisticky významného trendu. Čo ale z väčšiny štúdií plynie je, že koncentrácie  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NH}_4^+$  v poslednej dobe klesajú, aj keď v minulosti narastali. Pokles  $\text{NO}_3^-$  súvisí so znižovaním emisií  $\text{NO}_x$ , aj keď v porovnaní s emisiami  $\text{SO}_2$  ktoré klesajú významnejšie, trend poklesu emisií  $\text{NO}_x$  je menej evidentný. Avšak, podľa obrázka 4, štúdie v okolí mesta Fresno neukazujú klesajúci trend sulfátov, dokonca môže ich koncentrácia aj narastať (Herckes et al., 2014).



Obrázok 4: Vľavo sú dáta z 2 štúdií z mesta Davis, biela farba predstavuje štúdiu z rokov 1998/99 a šedá 2011. Obdĺžniky predstavujú štatistický rozsah (25, 50 a 70 – percentil) koncentrácií jednotlivých iónov a pruhy predstavujú maximálne resp. minimálne hodnoty. Napravo sú obdobným spôsobom zobrazené výsledky štúdií z mesta Fresno, biela – 1995, svetlo šedá – 2003/04 a tmavá 2010 (Herckes et al., 2014).

#### 4.9. Japonsko:

7-ročné meranie depozície z hmly a zisťovanie vplyvu znečisťujúcich látok na vegetáciu prebiehalo na japonskom ostrove Hokkaido, pri jazere Mashu (542 m. n. m.). Lokalita je relatívne čistá, v okolí sa nachádzajú iba zdroje emisií z poľnohospodárstva. Depozícia z hmly bola spočítaná pomocou úrovni LWC a depozičnou rýchlosťou. Hmla bola zberaná v letných obdobiach (jún – október, výnimkou sú roky 2006 a 2007, v ktorých neprebiehala meranie v júny) rokov 2006-2012 (Yamaguchi et al., 2014).



Graf 3: Priemerné koncentrácie vybraných iónov v rokoch 2006-2012 na jazere Machu (Yamaguchi et al., 2014).

Na grafe 3 sú zobrazené priemerné koncentrácie namerané v letných mesiacoch v rokoch 2006-2012. Je z nich klesajúci trend koncentrácií  $\text{NO}_3^-$  spôsobený hlavne klesajúcimi emisiami  $\text{NO}_x$ . Horizontálna depozícia v rokoch 2009-2012 pre obdobia jún-október bola stanovená na 107-140 mm čo predstavuje 18-23% celového úhrnu zrážok. Horizontálna depozícia dusíku pre toto obdobie bola stanovená na 3,6-4,2 kg N. ha<sup>-1</sup>, čo predstavuje v porovnaní s depozíciou zo zrážok zhruba tretinu (Yamaguchi et al., 2014).

## 5. Záver:

Cieľom mojej práce bolo zhrnúť dostupné informácie o trendoch horizontálnej depozície dusíka a síry. Je evidentné, že hlavne v oblastiach tzv. čierneho trojuholníka, čo je spoločná hranica Nemecka, Českej republiky a Poľska došlo v priebehu 90-tych rokov k zníženiu koncentrácie síranového aniónu v hmle, a to z dôvodu zníženia emisií  $\text{SO}_2$  v daných oblastiach. Z toho vyplýva aj zníženie depozície síry z horizontálnych zrážok. Znižovanie emisií  $\text{NO}_x$ , či  $\text{NH}_3$  nemá až taký výrazný trend (Hůnova et al., 2014), je evidentný pokles koncentrácií iónov  $\text{NH}_4^+$  a  $\text{NO}_3^-$ .

Problémom pri zostavovaní dlhodobých trendov je nedostatok dát, a takisto veľká variabilita meraní, či už pri v rôznych obdobiach a miestach. Takisto je príspevok k depozícii z hmly závislí od jej výskytu, čo je vo veľa prípadoch rok od roku inak.

Takisto sa ako problém javí zostavovanie samotnej horizontálnej depozície, ktorej hodnota (depozičný tok), k svojmu výpočtu potrebuje množstvo parametrov, takisto k jej výpočtu je viacero metód.

## 6. Zoznam použitej literatúry:

- Acker K., Beysens D., Möller D. (2008): Nitrite in dew, fog, cloud and rain water: An indicator for heterogeneous processes on surfaces, *Atmospheric Research* 87, 200-212.
- Acker K., Spindler G., Brüggemann K. (2004): Nitrous and nitric acid measurements during the INTERCOMP2000 campaign in Melpitz, *Atmospheric Environment* 38, 6497-6505.
- Błaś M., Polkowska Z., Sobik M., Klimaszewska K., Nowiński K., Namiesnik J. (2010): Fog water chemical composition in different geographic regions of Poland, *Atmospheric Research* 95, 455-469.
- Błaś M., Sobik M., Twarowski R. (2008): Changes of cloud water chemical composition in the Western Sudety Mountains, Poland, *Atmospheric Research* 87, 224-231.
- Braniš M. a Hůnová I. (za kolektiv autorov). (2009): Atmosféra a klima Aktuální otázky ochrany ovzduší.
- Burkard R., Bützberger P., Eugster W. (2003): Vertical fogwater flux measurements above an elevated forest canopy at the Lägeren research site, Switzerland, *Atmospheric Environment* 37, 2979-2990
- Fisak J., Tesar M., Fottova D. (2009): Pollutant Concentrations in the Rime and Fog Water at the Milesovka Observatory, *Water air soil pollution* 196, 273-285.
- Fisak J., Tesar M., Rezacova D., Elias V., Weignerova V., Fottova D. (2002): Pollutant concentrations in fog and low cloudwater at selected sites of the Czech Republic, *Atmospheric Research* 64, 75-87.
- Frumau K. F. A., Burkard R., Schmid S., Bruijnzeel L. A. S., Tobón C., Calvo-Alvarado J. C. (2011): A comparison of the performance of three types of passive fog gauges under conditions of wind-driven fog and precipitation, *Hydrological Processes* 25, 374-383.
- Fuzzi S., Facchini M. C., Decesari S., Matta E., Mircea M. (2002): Soluble organic compounds in fog and cloud droplets: what have we learned over the past few years?, *Atmospheric Research* 64, 89-98.
- Fuzzi S., Facchini M. C., Orsi G., Benforte G., Martinotti W., Ziliani G., Mazzali P., Rossi P., Natale P., Grosa M. M., Rampado E., Vitali P., Raffaelli R., Azzini G.,

- Grotti S. (1996) : The NEVALPA Project: Regional network for fog chemical climatology over the Po Valley basin, *Atmospheric Environment* 30, 201-213.
- Herckes P., Marcotte A. R., Wang Y., Collett Jr. J. L. (2014): Fog composition in the Central Valley of California over three decades, *Atmospheric Research*.
  - Herckes P., Mirabel P., Wortham H. (2002a): Cloud water deposition at a high-elevation site in the Vosges Mountains (France), *The Science of the Total Environment* 296, 59-75.
  - Herckes P., Wortham H., Mirabel P., Millet M. (2002b): Evolution of the fogwater composition in Strasbourg (France) from 1990 to 1999, *Atmospheric Research* 64, 53-62.
  - Hůnova I., Kurfürst P., Maznová J., Coňková M. (2011): The contribution of occult precipitation to sulphur deposition in the Czech Republic, *Erdkunde* 65/3, 247-259.
  - Hůnova I., Maznová J., Kurfürst P. (2014): Trends in atmospheric deposition fluxes of sulphur and nitrogen in Czech forests, *Environmental Pollution* 184, 668-675.
  - Lange A. Ch., Matschullat J., Zimmerman 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, *Atmospheric Environment* 37, 3731-3739.
  - Michna P., Werner R. A., Eugster W. (2014): Does fog chemistry in Switzerland change with altitude?, *Atmospheric Research*.
  - Mięgała K., Liebersbach J., Sobik M. (2002): Rime in the Giant Mts. (The Sudetes, Poland), *Atmospheric Research* 64, 63-73.
  - Rice C. K. and Herman J. S. (2012): Acidification of Earth: An assessment across mechanisms and scales, *Applied Geochemistry* 27, 1-14.
  - Vermuelen A. T., Wyers G. P., Römer F. G., Van Leeuwen N. F. M., Draaijers G. P. J., Erisman J. W. (1997): Fog deposition on a coniferous forest in the Netherlands, *Atmospheric Environment* 31, 375-386.
  - Wrzesinsky T. and Klemm O. (2000): Summertime fog chemistry at a mountainous site in central Europe, *Atmospheric Environment* 34, 1487-1496.
  - Yamaguchi T., Katata G., Noguchi I., Sakai S., Watanabe Y., Uematsu M., Furutani H. (2014): Long-term observation of fog chemistry and estimation of fogwater and

nitrogen input via fog water deposition at amountainous site in Hokkaido, Japan, *Atmospheric Enviroment*

- Zapletal M., Kuňák D., Chroust P. (2007): Chemical Characterization of Rain and Fog Water in the Cervenhorske Sedlo (Hruby Jesenik Mountains, Czech Republic), *Water air soil pollution 186*, 85-96.
- Zimmerman F., Lux H., Maenhaut W., Matschullat J., Plessow K., Reuter F., Wienhaus O. (2003): A review of air pollution and atmospheric deposition dynamics in southern Saxony, Germany, Central Europe, *Atmospheric Enviroment 37*, 671-691.
- Zimmerman L. and Zimmerman F. (2002): Fog deposition to Norway Spruce stands at high-elevation sites in Eastern Erzgebirge (Germany), *Journal of Hydrology 256*, 166-175.