

**ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE**

**Fakulta životního prostředí**

Katedra vodního hospodářství a environmentálního modelování

## **DIPLOMOVÁ PRÁCE**

Atmosférická depozice a throughfall rubidia ve smrkových a bukových  
porostech na povodí Lesního potoka

Atmospheric deposition and throughfall of the Rubidium in spruce and  
beech vegetation on watershed of the Lesní potok

Autor práce: Bc. Vladimír Kučera

Vedoucí práce: doc. Mgr. Marek Vach, Ph.D.

Praha 2010



Fakulta životního  
prostředí

Zadání diplomové práce

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta životního prostředí

Katedra: Katedra vodního hospodářství a environmentálního modelování

Školní rok: 2007/2008

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE (PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

pro: Vladimíra Kučeru

obor: Aplikovaná ekologie

Název tématu: Atmosférická depozice a throughfall rubidia ve smrkových a bukových porostech na povodí Lesního potoka

Název tématu v anglickém jazyce: Atmospheric deposition and throughfall of the Rubidium in spruce and beech vegetation on watershed of the Lesní Potok

Zásady pro vypracování:

Rb v přírodě, přirozené, antropogenní, metabolismus Rb v tělech rostlin - rešerše

Metodika sběru a zpracování dat

Zhodnocení správnosti a přesnosti analytických dat

Porovnání velikosti fluxů při throughfallu v obou typech porostu se srážkami na volné ploše



ČESKÁ  
ZEMĚDELSKÁ  
UNIVERZITA V PRAZE



Rozsah grafických prací:

Rozsah průvodní zprávy: 60

Seznam odborné literatury: Heslop K., Jones K.A. 1982: Anorganická chemie, SNTL Praha

Greenwood N. N., Earnshaw A. 1993: Chemie prvků,  
Informatorium Praha

Vedoucí diplomové práce: Doc. Mgr. Marek Vach, PhD.

Konzultant diplomové práce: Doc. Ing. Petr Skřivan, CSc.

Datum zadání diplomové práce: 23.2.2010

Termín odevzdání diplomové práce: 25.8.2010

Vedoucí katedry



Děkan

V Praze dne 25.2.2010

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně pod vedením doc. Mgr. Marka Vacha, Ph.D. a že jsem uvedl všechny literární prameny, ze kterých jsem čerpal.

V Praze 20.8.2010

Bc. Vladimír Kučera

## **Poděkování**

Děkuji doc. Vachovi za vedení diplomové práce a vstřícný přístup, doc. Ing. Petru Skřivanovi, CSc. za konzultace a Geologickému ústavu AV ČR za poskytnutá data.

Vladimír Kučera

## Abstrakt

Rubidium je alkalický kov, je vysoce reaktivní a přírodě se vyskytuje pouze ve formě monovalentního kationu  $\text{Rb}^+$ . Obsah Rb v zemské kůře je přibližně 310 ppm. Zdrojem Rb jsou minerály lepidolit, polucit a carnallit. Rb má podobné vlastnosti jako K a využívá stejný systém příjmu do těl rostlin. Používá se jako stopovací látka pro alkalické kovy. Pomocí korelačních analýz dat o depozičních tocích ve srážkách na volné ploše a ve dvou typech throughfallu za roky 2000 – 2008 bylo zjištěno, že throughfall Rb na povodí LP je převážně produktem metabolismu stromů. Porovnáním dat o Rb a K za roky 2005 – 2008 byla zjištěna silná závislost mezi těmito prvky v metabolismu stromů.

**Klíčová slova:** draslík, srážky, korelační analýza, metabolismus

## Abstract

Rubidium is the alkali metal, it's highly reactive and naturally occurs only in the form of monovalent cation  $\text{Rb}^+$ . Content of the Rb in the earth's crust is approximately 310 ppm. Source of Rb are minerals lepidolite, pollucite and carnallite. Rb has properties similar to K and uses the same uptake system into plants. It is used as a tracer for the alkali metals. Using correlation analysis to data of deposition fluxes in bulk precipitation and two types of throughfall for the years 2000 - 2008 was found that Rb throughfall on the LP catchment is mainly product of the metabolism of the trees. Comparing data of Rb and K for the years 2005 - 2008 was found a strong correlation between these elements in the metabolism of the trees.

**Keywords:** potassium, precipitation, correlation analysis, metabolism

## Obsah

1. Úvod.....	8
2. Cíle práce .....	9
3. Literární rešerše.....	10
3.1 Rubidium.....	10
3.1.1 Obecná charakteristika.....	10
3.1.2 Výskyt .....	11
3.1.3 Využití.....	13
3.1.4 Rubidium jako součást metabolismu rostlin a jeho vztah k draslíku .....	13
3.2 Throughfall a atmosférická depozice .....	17
3.2.1 Atmosférická depozice.....	17
3.2.2 Throughfall – princip a využití .....	17
4. Metodika .....	20
4.1 Charakteristika studijního území.....	20
4.2 Sběr dat .....	23
4.2.1 Odběr.....	23
4.2.2 Chemická analýza .....	27
4.3 Zpracování dat.....	27
5. Výsledky .....	28
5.1 Rb na volné ploše a v throughfallu .....	28
5.2 Rb a K na volné ploše a v throughfallu.....	33
6. Diskuse.....	44
6.1 Rb.....	44
6.2 Rb – K .....	45
7. Závěr .....	46
Použitá literatura .....	47

# 1. Úvod

Existuje řada esenciálních prvků a jejich neesenciálních chemických homologů, které procházejí metabolickým cyklem lesních dřevin a následně jsou vyluhovány z asimilačních orgánů atmosférickými srážkami. Projevuje se to ve velkých rozdílech v intenzitě depozičních toků v bukovém a smrkovém throughfallu ve srovnání se srážkami na volné ploše.

Rubidium jsem si zvolil, proto, že ačkoliv není esenciálním prvkem, je zřejmě stálou součástí těl rostlin a jejich metabolismu (Nyholm & Tyler 2000).

Ve své diplomové práci se chci zaměřit na rubidium, jeho chemické a fyzikální vlastnosti, možné využití a jeho roli v metabolismu rostlin. Dále na problematiku atmosférických depozic ve vztahu k podkorunovým srážkám.



## 2. Cíle práce

Cílem práce v rámci literární rešerše je shrnout význam a vlastnosti rubidia jako prvku samotného i jako součásti metabolismu vyšších rostlin, dále poukázat na význam výzkumu podkorunových srážek (throughfallu) při studiu atmosférické depozice a látkových toků zejména v lesním ekosystému.

Hlavním cílem je pak pomocí statistických metod na základě dat, poskytnutých Geologickým ústavem Akademie věd ČR, zjistit souvislost mezi depozičními toky rubidia na volné ploše a v podkorunových srážkách. Dále pak zjistit vzájemné souvislosti mezi depozičními toky rubidia a draslíku.

## 3. Literární řešerše

### 3.1 Rubidium

#### 3.1.1 Obecná charakteristika

Rubidium bylo objeveno v roce 1861. Objevili jej němečtí chemici Robert Bunsen a Gustav Kirchhoff jako stopovou složku lepidolitu v lázeňských minerálních vodách pomocí spektroskopu, který vynalezli (Greenwood & Earnshaw 1993).

Rubidium je velmi měkký, stříbřitý a silně reagující kov, který na vzduchu spontánně hoří. Rovněž prudce reaguje s vodou, za vzniku RbOH, přičemž se uvolňuje značné množství vodíku, který pak hoří díky vysoké teplotě reakce. Čisté rubidium (podobně jako ostatní alkalické kovy) musí být skladováno pod petrolejem (Stwertka 2002).

Tab. 1 - Atomové a fyzikální vlastnosti rubidia (Heslop & Jones 1982):

Atomové číslo	37
Elektronová konfigurace	[Kr]5s <sup>1</sup>
Atomová hmotnost	85,4678
Kovový poloměr [pm]	248
r <sub>M</sub> [pm]	148
Ionizační energie [kJ.mol <sup>-1</sup> ]	402,9
Počet přírodních izotopů	1+1 (radioaktivní <sup>87</sup> Rb)
E° [V]	-2,93
Teplota tání [°C]	39
Teplota varu [°C]	688
Hustota [g.cm <sup>-3</sup> ]	1,532
ΔH <sub>t</sub> [kJ.mol <sup>-1</sup> ]	2,2

Všechny alkalické kovy charakteristicky zbarvují plamen. Příčinou je přímá excitace vnějšího elektronu. Toto chování je základem analytického stanovení alkalických kovů plamennou fotometrií a atomovou absorpční spektrometrií. Rubidium zbarvuje plamen do červenofialova a jeho hlavní emisní (absorpční) vlnová délka je 780 nm (Greenwood & Earnshaw 1993).

### 3.1.2 Výskyt

Vzhledem k vysoké reaktivitě se rubidium v přírodě nenachází v elementárním stavu. V podobě chemických sloučenin je však 16. nejrozšířenějším prvkem na Zemi. Obsah rubidia v zemské kůře je přibližně 310 ppm. Mořská voda obsahuje přibližně 0,2 ppm Rb (Krebs 2006).

Nejvýznamnějším zdrojem rubidia je minerál lepidolit ( $\text{KLi}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$ ) (Obr. 1). Rb se dále vyskytuje jako stopový prvek v minerálech obsahujících alkalické kovy jako např. polucit ( $\text{Cs}_2(\text{AlSi}_2\text{O}_6)\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) (Obr. 2) a carnallit ( $\text{KMgCl}_3\cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ ) (Obr. 3) (Arora 1997).



Obr. 1: lepidolit, zdroj: <http://geologie.vsb.cz/loziska/loziska/rudy/lepidolit.html>

Obsah rubidia v lepidolitu může být až 3,15%, což z něj činí hlavní zdroj prvku pro případné průmyslové využití. Polucit může obsahovat až 1,35% Rb. Rubidium se také vyskytuje jako součást evaporitů (hornin vzniklých odpařením slané vody). Největším světovým producentem rubidia je Kanada (Brooks 2007).



Obr. 2: polucit, zdroj: <http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/rudy/polucit.html>



Obr. 3: carnallit, zdroj: <http://geologie.vsb.cz/loziska/loziska/nerudy/carnallit.html>

Rubidium se rovněž vyskytuje v uhlí. Průměrný obsah Rb v uhlí určeném pro energetické účely je 5 – 21 ppm (Seredin 2003).

### 3.1.3 Využití

Průmyslové využití rubidia není příliš významné. Využívá se jako getr (látka, která slouží k zachycení a odstranění přímíšených reaktivních plynů) při výrobě elektronik a vakuových výbojek. Soli rubidia je možné využít jako barvivo při výrobě skla (Lide 2004).

Ve podobě sloučeniny  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  se využívá jako tuhý elektrolyt při výrobě baterií; tyto články fungují v širokém rozmezí provozní teploty (-55 – 200 °C) a jsou odolné vůči mechanickým otřesům (Smart & Moore 2005).

Vzhledem k tomu, že rubidium má podobné chování v chemických vazbách jako draslík, je jej možno využít jako stopovací látku (tracer) pro draslík, ale i jiné alkalické kovy v metabolismu rostlin (Black 1993).

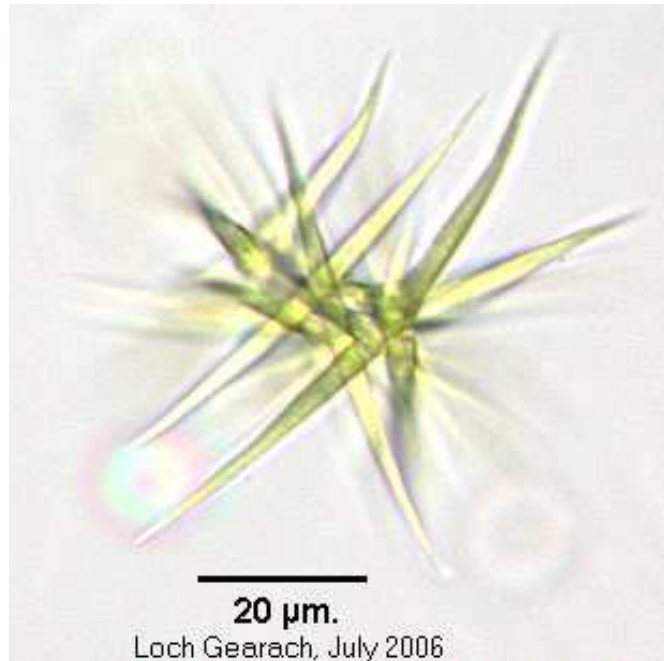
### 3.1.4 Rubidium jako součást metabolismu rostlin a jeho vztah k draslíku

Rubidium se v půdě, stejně jako draslík  $\text{K}^+$ , vyskytuje ve stavu monovalentního kationu  $\text{Rb}^+$ . Jeho geochemický cyklus v zásadě kopíruje cyklus draslíku (Horstman 1957).

Vzhledem k tomu, že rubidium využívá stejný nosný systém vstřebávání do kořenů rostlin jako draslík, může přítomnost Rb v půdě ovlivňovat příjem K. Přítomnost Rb může být prospěšná pro růst rostlin, Rb však nepatří mezi esenciální látky (Baron 1992). Pokusy na cukrové řepě (*Beta vulgaris*) uskutečněné na University of California prokázaly, že vyšší dávky Rb dodávaného rostlině mohou být toxické a symptomy toxicity (vzrůst, tvar listů apod.) byly znatelnější se zvyšující se koncentrací Rb (El-Sheikh et al. 1967).

Možnost substituce draslíku rubidiem byla zjištěna u některých druhů řas. V řase *Ankistrodesmus braunii* (Obr. 4) byla při pokusech pozorována nejprve částečná a posléze úplná adaptace na Rb. Řasa *Chlamydomonas reinhardtii* (Obr. 5) sice při nahrazení draslíku rubidiem rostla, ale ztratila schopnost pohybu. U řasy *Chlorella*

*pyrenoidosa* (Obr. 6) se při dodávání Rb místo K snížila rychlost růstu na 20 %. Buňky pěstované v médiu bohatém na Rb však nezačaly okamžitě reagovat na opětovné dodávání K. Zda může být u těchto druhů nahrazení draslíku rubidiem úplně však není známo, protože i nejčistší soli rubidia vždy obsahují stopy draslíku (O'Kelley 1974).



Obr. 4: *Ankistrodesmus braunii*, zdroj: <http://www.lifesciences.napier.ac.uk>

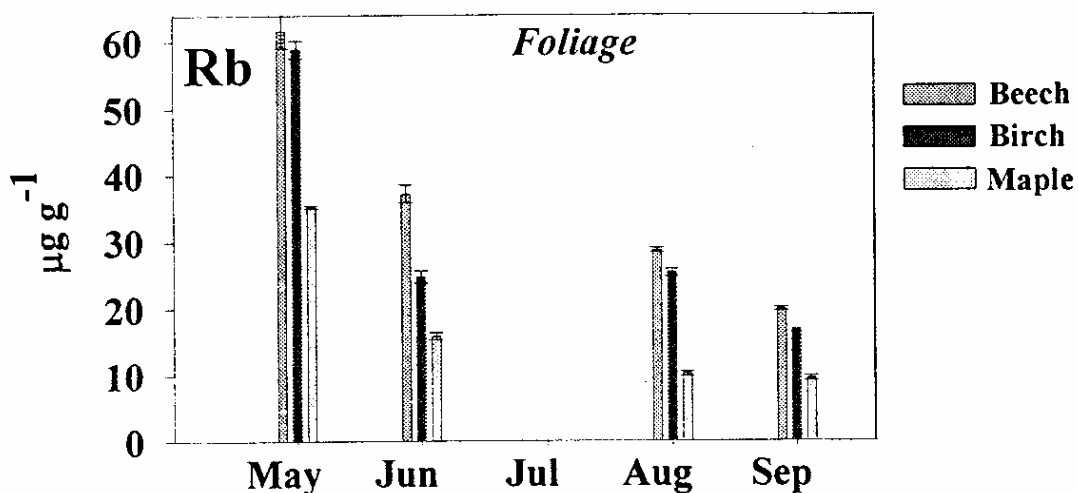


Obr. 5: *Chlamydomonas reinhardtii*, zdroj: <http://www.sd84.k12.id.us/>



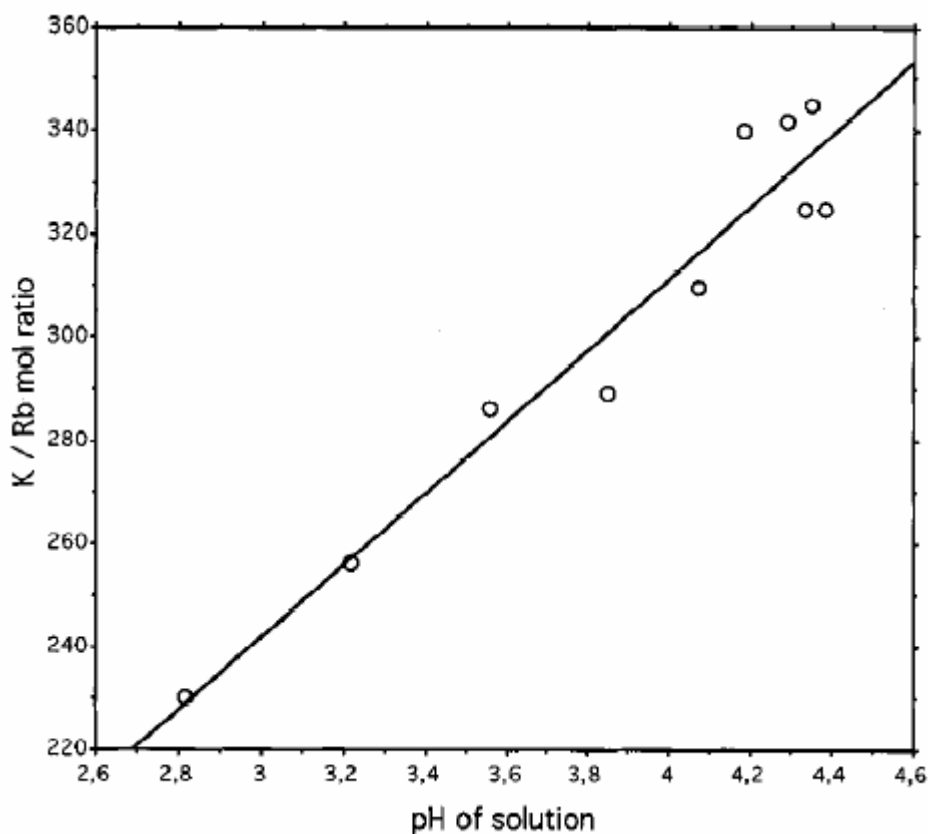
Obr. 6: *Chlorella pyrenoidosa*, zdroj: <http://www.cavehill.uwi.edu/FPAS/>

Podle Rea et al. (2002) obsah rubidia v asimilačních orgánech rostlin (v tomto konkrétním případě se jednalo o buk, břízu a javor) během vegetačního období vykazuje jasně klesající trend (viz Obr. 7). Autoři to odůvodňují podobným chováním rubidia a draslíku, jenž je nutný zejména při růstu listů a na začátku vegetačního období je jeho metabolismus nejintenzivnější.



Obr. 7.: Trend obsahu Rb v asimilačních orgánech zkoumaných stromů v průběhu vegetačního období (Rea et al. 2002).

Vlastní příjem rubidia rostlinou ovlivňuje více faktorů. Jedním z nejvýznamnějších je pH půdního prostředí, které obecně ovlivňuje rozpustnost a tím pádem i mobilitu a dostupnost prvků pro využití rostlinami. Při pokusech na ostřici kulonosné (*Carex pilulifera*), prováděných na univerzitě v Lundu, byla zjištěna vzrůstající koncentrace rubidia v tělech rostlin v závislosti na poklesu pH půdy (viz obr. 8). Vzhledem k tomu, že se snižujícím se pH půdy roste mobilita živin, autoři uvádějí jako možné vysvětlení zvýšeného příjmu rubidia rostlinou místo draslíku, který je z půdy vyplavován (Tyler 1997; Drobner & Tyler 1998).



Obr. 8: Poměr K/Rb v závislosti na pH půdního prostředí. Je patrné, že podíl K klesá s klesajícím pH (Drobner & Tyler 1998)



## 3.2 Throughfall a atmosférická depozice

### 3.2.1 Atmosférická depozice

Atmosférická depozice je definována jako přenos látek z atmosféry k zemskému povrchu, který je vyjádřený jako hmotnost sledované látky na jednotku plochy za určitou časovou jednotku ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \text{rok}^{-1}$ ,  $\text{kg} \cdot \text{km}^{-2} \text{rok}^{-1}$ ). Jedná se o významný proces, který se podílí na samočisticích procesech v atmosféře. Přenos látek z atmosféry k zemskému povrchu má jak význam pozitivní, kdy dochází k odstraňování znečišťujících látek z atmosféry, tak význam negativní, neboť tento proces umožňuje látkám v ovzduší přecházet do jiných složek prostředí, jako je hydrosféra, pedosféra, litosféra či biosféra a tím způsobuje jejich znečištění. Nebýt tohoto přenosu látek, docházelo by k jejich kumulaci v atmosféře. Celková atmosférická depozice je vše, co bylo přeneseno z atmosféry na zemský povrch. Rozlišujeme depozici suchou a mokrou (Hůnová & Janoušková 2004).

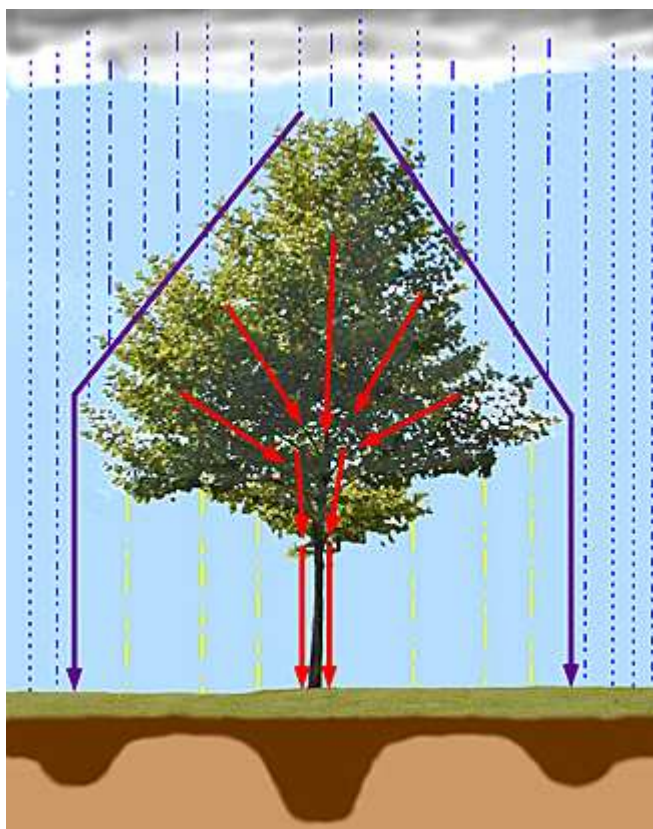
Suchá atmosférická depozice představuje hmotnost atmosférické příměsi, která je uložena na jednotku plochy zemského povrchu za jednotku času v důsledku jiných procesů samočištění ovzduší, než procesů vymývání. Mokrý atmosférická depozice představuje hmotnost atmosférické příměsi, která je uložena na jednotku plochy zemského povrchu za jednotku času v důsledku procesů vymývání příměsí z atmosféry (Sobíšek 1993).

### 3.2.2 Throughfall – princip a využití

Principem throughfallu (schéma viz obr. 9) je, že během krátké, ale významné interakce dopadajících srážek s povrchem asimilačních orgánů stromů, dochází k obohacení vody o další chemické látky včetně živin, což vede k výraznější distribuci minerálních látek v lesním ekosystému (Schaefer & Reiners 1990).

Přestože samotné dopadající srážky mohou být zdrojem některých živin, látkové toky v throughfallu jsou podstatně vyšší. Tyto změny v koncentracích živin zahrnují řadu procesů a kombinací materiálů nacházejících se uvnitř lesních ekosystémů i

mimo ně, například v atmosféře. Výsledný látkový tok pak indikuje trasy metabolických produktů rostlin, cykly živin a mechanismus filtrování vzduchu korunami stromů. Podkorunové srážky jsou nejvýznamnějším cestou při recyklaci živin a právě draslík a rubidium (rovněž S, Na) jsou opětovně dodávány do půdy díky throughfallu (Parker 1983).



Obr. 9: Throughfall – schéma, zdroj: <http://www.physicalgeography.net/fundamentals/>

Význam throughfallu během cyklu živin v lesním ekosystému vyplývá například z výsledků pokusů prováděných v litevském Kaunasu vědci z tamní univerzity na stanovištích s porostem tvořeným jehličnatými dřevinami, konkrétně smrkem ztepilým (*Picea abies*) a borovicí lesní (*Pinus sylvestris*). Při porovnávání látkových toků různých iontů ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) ve srážkách na volné ploše a podkorunových byly zjištěny výrazně vyšší hodnoty látkových toků draslíku, jakožto jedné z hlavních živin, oproti ostatním sledovaným iontům, právě v throughfallu (Žaltauskaitė & Juknys 2009).

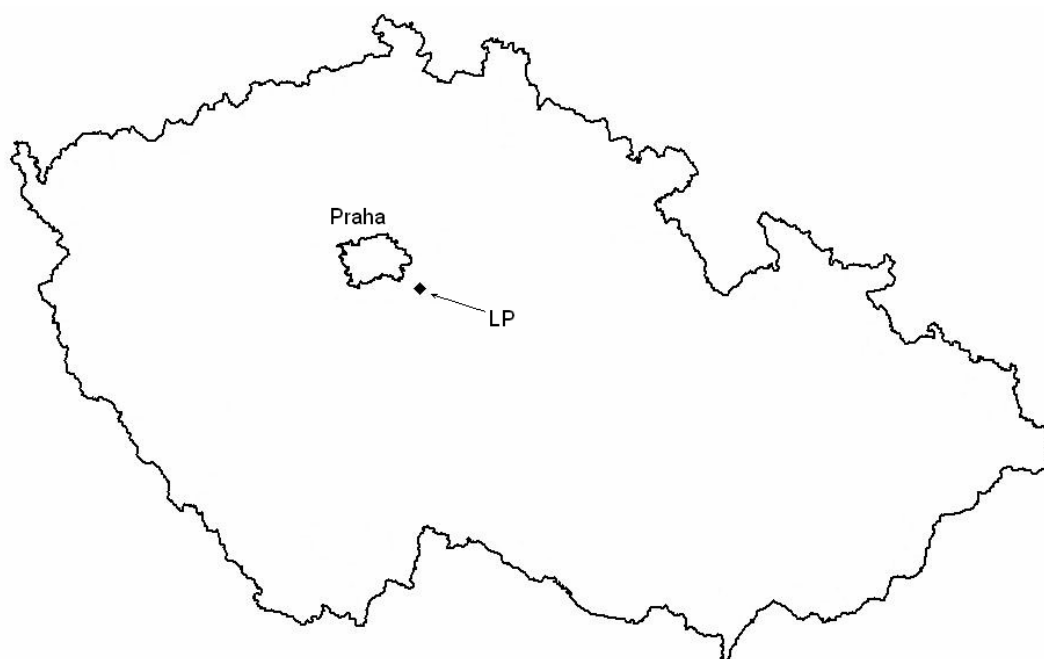
Vyšetřování podkorunových srážek je velmi užitečné při studiu imisí, jelikož mnoho polutantů je vázáno na tuhé částice v atmosféře, které jsou pak filtrovány korunami stromů (Rodrigo et al. 2003).

V případě opadavých lesů závisí throughfall na stavu olistění koruny. Velký vliv má rovněž struktura koruny (Staelens et al. 2006).

## 4. Metodika

### 4.1 Charakteristika studijního území

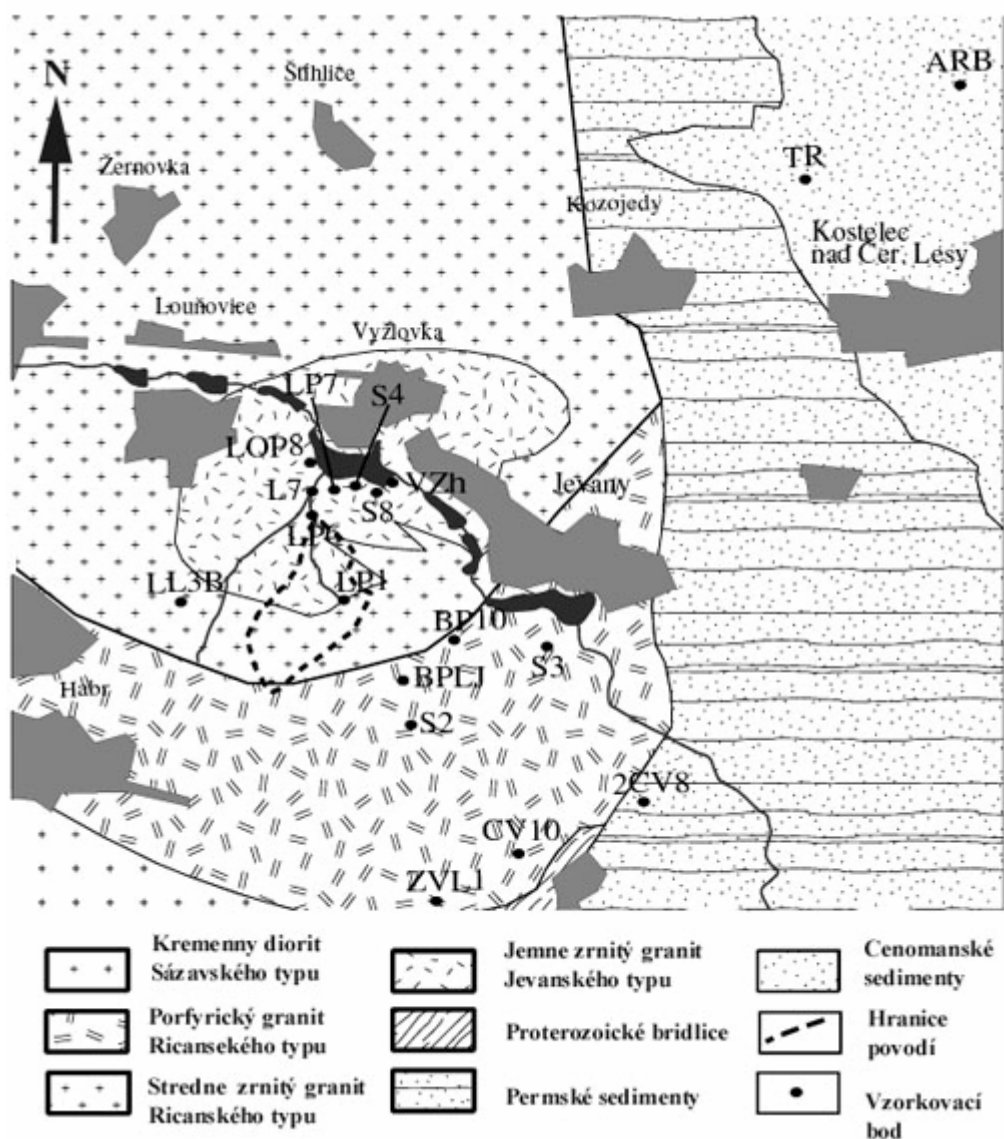
Povodí Lesního potoka (LP) leží ve Středočeském kraji asi 30km jihovýchodně od Prahy (viz Obr. 10). Geografické souřadnice území jsou: 49° 58' 35"N, 14° 46' 40"E (systém WGS 84). Povodí se rozkládá v katastrech obcí Vyžlovka, Jevany a Louňovice a jeho rozloha je 76,5 ha. Průměrná roční teplota zde je 6-8 °C a průměrný roční úhrn srážek je 600-650 mm. V těsné blízkosti území se nachází NPR Voděradské bučiny (GÚ AV ČR 2001).



Obr. 10: Lokalizace povodí Lesního potoka v rámci ČR

Geologické podloží území povodí Lesního potoka je tvořeno dvěma typy granitoidních hornin, které reprezentují nejmladší části pozdně variského středočeského plutonu. Severní polovina povodí leží na světlém, jemně zrnitém, dvojslídovém syenogranitu jevanského typu. Podloží jižní části je tvořeno hrubo- až střednězrným biotitickým monzogranitem říčanského typu (viz obr. 11). Půdní

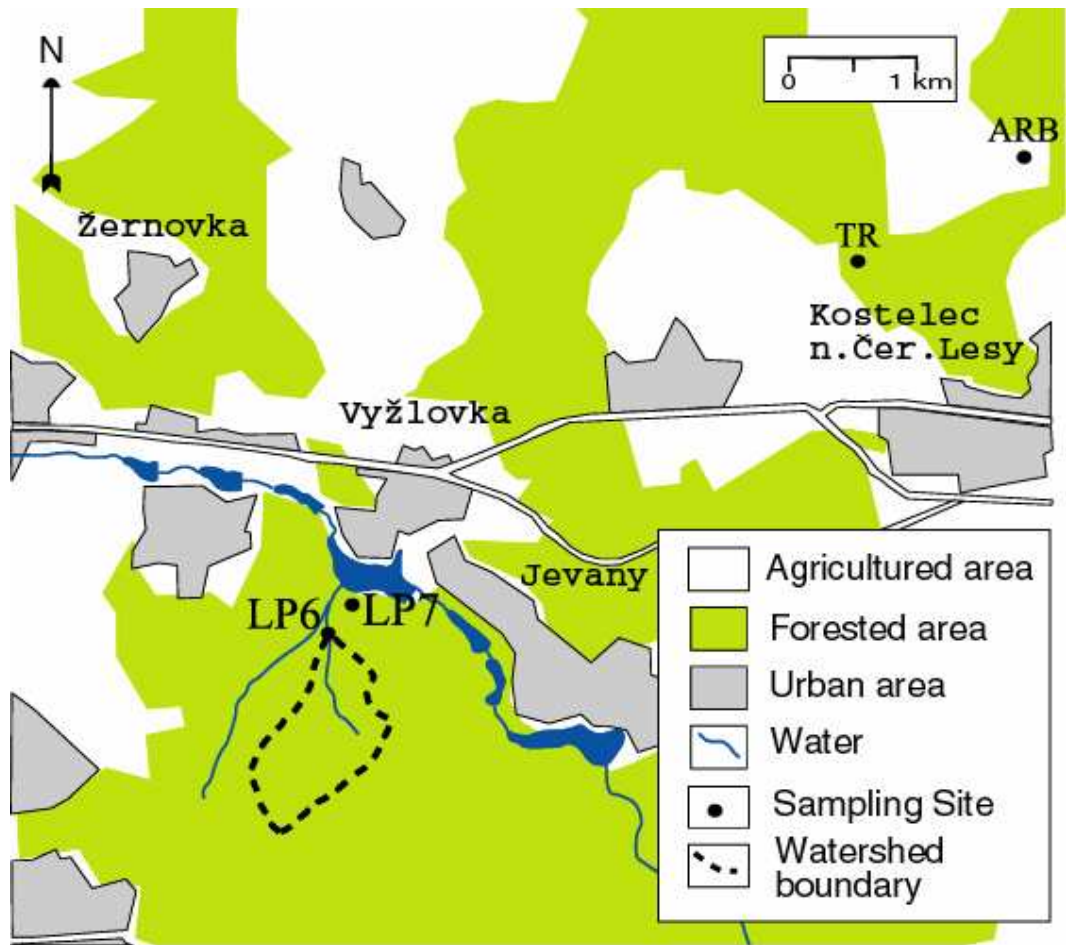
profil povodí je aluviálního původu, takže půda je pravděpodobně tvořena na základě obou typů hornin (Martínek et al. 1999).



Obr. 11: Geologická mapa povodí LP a okolí.

Zdroj: <http://www2.gli.cas.cz/lesnipotok/czech/geologycz.htm>

Území povodí Lesního potoka je téměř celé zalesněné (99%). Vegetace je tvořena z 46% opadavými dřevinami, převážně smrkem ztepilým (*Picea abies*) a z 53% dřevinami opadavými, zde převládá buk lesní (*Fagus sylvatica*) (Navrátil et al. 2004). Využití území povodí LP a okolí je patrné z obr. 12.



Obr. 12: Mapa využití území povodí Lesního potoka a okolí.

Zdroj: <http://www2.gli.cas.cz/lesnipotok/images/land1.jpg>





Obr. 13: Lesní potok

## 4.2 Sběr dat

### 4.2.1 Odběr

Data, použitá v této diplomové práci, byla sbírána od roku 2000 (rubidium) resp. od roku 2005 (draslík) na čtyřech lokalitách. Na lokalitách Truba (TR) a Arboretum (ARB) byly odebírány srážky dopadající na volnou plochu (bulk). Podkorunové srážky (throughfall) byly odebírány na lokalitách LP6 - bukový throughfall (obr. 14) a LP 7 - smrkový throughfall (obr. 15). Poloha lokalit je patrná z obr. 12. Jelikož se v rámci povodí Lesního potoka nenachází žádný vhodný nezalesněný prostor, jsou lokality pro odběr srážek na volné ploše asi 4 – 5 km SV od povodí.





Obr. 14: Lokalita LP6 (odběr bukového throughfallu)

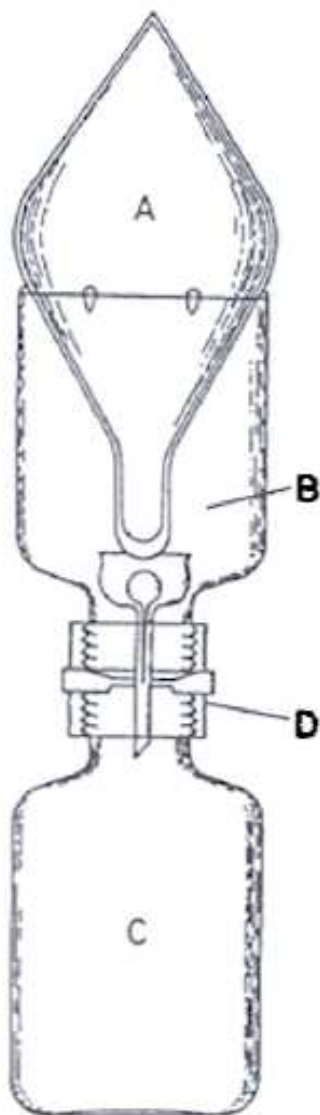


Obr. 15: Lokalita LP7 (odběr smrkového throughfallu)



Odběr na volné ploše byl realizován pomocí vzorkovačů DKX s předsazenou kyselinou, které jsou vhodné pro stanovení stopových a minoritních prvků ve srážkách (GÚ AV ČR 2001).

Odběr podkorunových srážek byl prováděn vzorkovači GCTC (Glass Cone Throughfall Collector) (Obr. 16 a 17). Vzorkovač byl vyvinut pracovníky Geologického ústavu AV ČR. Jeho výhoda spočívá v použití skleněného kuželu, který zajišťuje, že se do sběrné nádoby dostanou pouze kapalné srážky. Tímto je odstraněn problém hmyzu, listů, větviček apod, které mohou vzorek kontaminovat. Díky použití kuželu se také do vzorkovací nádoby nedostane sníh či kroupy, což není pravý throughfall, jelikož nedochází k téměř žádné interakci s korunou stromu (Skřivan & Burian 1996).



Obr. 16: Schema vzorkovače GCTC.

A – Kuželová baňka zabráňující vniknutí nežádoucím předmětům do sběrné nádoby

B – PE držák kuželové baňky

C – Sběrná nádoba

D – Spojka částí B a C

Voda stéká po baňce A do skleněné nálevky, která je opatřena dutou skleněnou kuličkou o průměru 15 mm. Ta se vzlakem nadzvedne a umožní vodě proudit do sběrné nádoby (Skřivan & Burian 1996).



Obr. 17: Vzorkovače GCTC na lokalitě LP7

Před instalací byly všechny sběrné nádoby byly důkladně vmyty (horká destilovaná voda, 0,5%  $\text{HNO}_3$ , destilovaná voda). Pro vzorkování srážek na volné ploše bylo do každé nádoby přidáno 2,5 ml zředěné (22%)  $\text{HNO}_3$  aby se zabránilo adsorpci rozpuštěných prvků na stěnách sběrné nádoby. Kyselina rovněž rozpouští látky vázané na pevné částice. Vzorky byly dopraveny v uzavřených PE pytlích do laboratoře, kde byla určena hmotnost a objem kapaliny. Vzorky byly filtrovány pomocí 0,45  $\mu\text{m}$  membránových filtrů. Filtrát pak byl uchován při 4 °C až do provedení analýzy. Vzorky throughfallu, určené pro stanovení stopových prvků, byly acidifikovány a po jednom dni rovněž filtrovány pomocí membránových filtrů. (Skřivan et al. 2000).

### 4.2.2 Chemická analýza

Vlastní chemická analýza byla provedena v laboratoři Geologického ústavu AV ČR. Obsah rubidia ve vzorcích byl stanoven metodou ETAAS (Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry) pomocí přístroje Varian SpectrAA 300 (Skřivan et al. 2000). Draslík byl stanoven metodou emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry) na přístroji IRIS Interpid II XDL.

### 4.3 Zpracování dat

Všechna použitá data pochází se zouboru *monitoringLP.xls*, který přikládám na CD, jež je součástí diplomové práce. Základní zpracování dat bylo provedeno pomocí programu MS Excel.

Korelační analýzy a grafické výstupy byly provedeny v programu Statistica Cz 7. Byly porovnávány nejprve hodnoty fluxů (depozičních toků) rubidia na čtyřech lokalitách – TR, ARB, LP6 a LP7 – pro každý odběr od hydrologického roku 2000 do roku 2008. Pro tytéž lokality pak byla provedena analýza srovnávající i fluxy draslíku. Tato data jsou za roky 2005 – 2008. Pro korelační analýzy jsem zvolil hladinu významnosti  $\alpha=0,001$ . Výstupy ve formátu *\*.sta* a *\*.stw* rovněž přikládám.

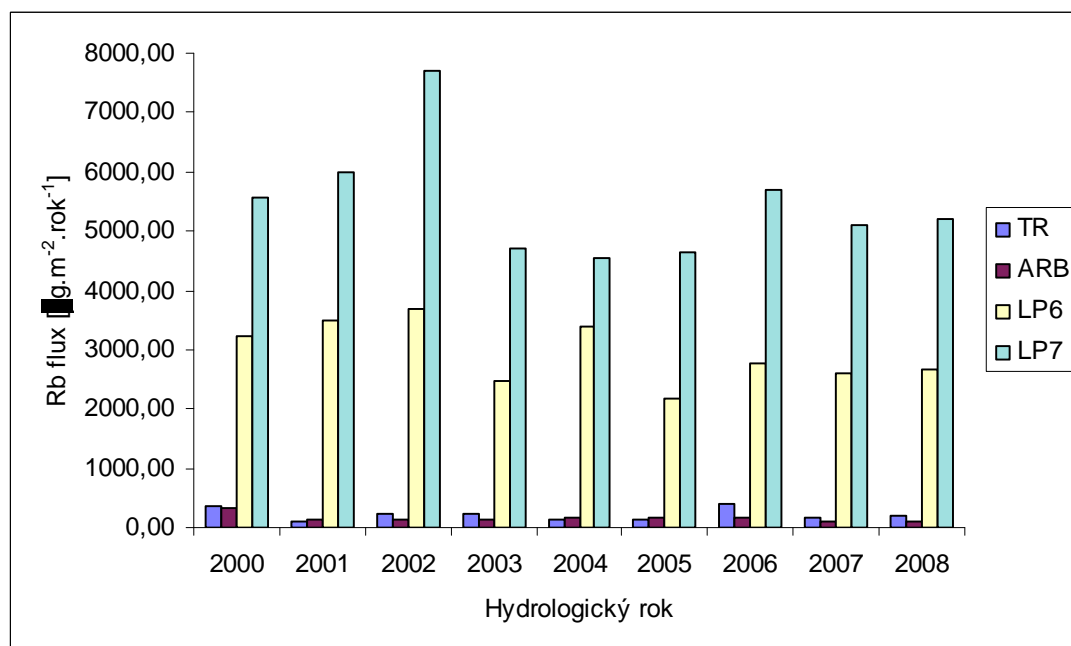
## 5. Výsledky

### 5.1 Rb na volné ploše a v throughfallu

Pro ilustraci situace byla sestavena tabulka a graf celkových depozičních toků rubidia na všech měřených lokalitách v jednotlivých letech, viz Tabulka 2, resp. Graf 1.

Hyd. rok	Rb flux [ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$ ]			
	TR	ARB	LP6	LP7
2000	360,12	317,77	3224,57	5570,70
2001	104,21	138,88	3499,44	6003,43
2002	219,52	122,95	3683,13	7699,83
2003	214,87	127,05	2454,46	4712,51
2004	139,34	154,78	3378,34	4551,77
2005	142,31	153,43	2160,30	4629,96
2006	380,61	149,59	2753,64	5696,87
2007	162,56	87,78	2595,04	5111,40
2008	213,42	95,18	2669,13	5197,26

Tabulka 2: flux Rb na jednotlivých lokalitách a letech



Graf 1: flux Rb na jednotlivých lokalitách a letech

Vlastní korelační analýza byla provedena na následujícím souboru dat (Tabulka 3)

Hyd. Rok	Datum odběru	Rb flux [ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{den}^{-1}$ ]			
		TR	ARB	LP6	LP7
2000	01.02.00	0,357	0,225	4,705	12,441
	02.05.00	0,521	0,452	5,348	10,322
	02.08.00	1,917	1,674	14,237	18,585
	01.11.00	1,148	0,654	11,034	19,695
2001	06.02.01	0,277	0,228	3,093	8,829
	24.04.01	0,618	0,514	2,638	13,387
	07.08.01	1,594	0,646	19,989	28,465
	31.10.01	0,585	0,483	10,446	13,070
2002	30.01.02	0,185	0,277	5,502	12,751
	30.04.02	0,152	0,168	2,496	8,052
	30.07.02	1,072	0,640	15,628	27,528
	30.10.02	0,988	0,262	16,583	35,747
2003	06.02.03	0,318	0,289	3,603	8,526
	29.04.03	0,199	0,162	0,580	2,684
	29.07.03	1,525	0,744	13,908	21,930
	04.11.03	0,318	0,197	8,349	17,523
2004	04.02.04	0,236	0,367	3,499	10,384
	04.05.04	0,248	0,291	3,123	5,739
	10.08.04	0,977	0,769	16,498	20,568
2005	02.02.05	0,194	0,173	7,632	12,463
	04.05.05	0,293	0,184	2,764	6,873
	25.07.05	0,772	1,008	13,853	21,613
	02.11.05	0,341	0,377	0,741	10,852
2006	02.02.06	0,126	0,054	2,471	6,599
	03.05.06	0,213	0,220	3,199	8,668
	03.08.06	2,618	0,934	15,395	21,651
	01.11.06	1,199	0,428	9,051	25,578
2007	01.02.07	0,361	0,090	3,679	11,615
	02.05.07	0,059	0,071	1,178	4,403
	01.08.07	0,906	0,541	14,860	26,331
	31.10.07	0,452	0,261	8,694	13,587
2008	30.01.08	0,341	0,128	5,226	16,019
	06.05.08	0,480	0,241	2,963	8,025
	30.07.08	1,215	0,468	12,141	18,066
	31.10.08	0,357	0,221	9,479	15,480

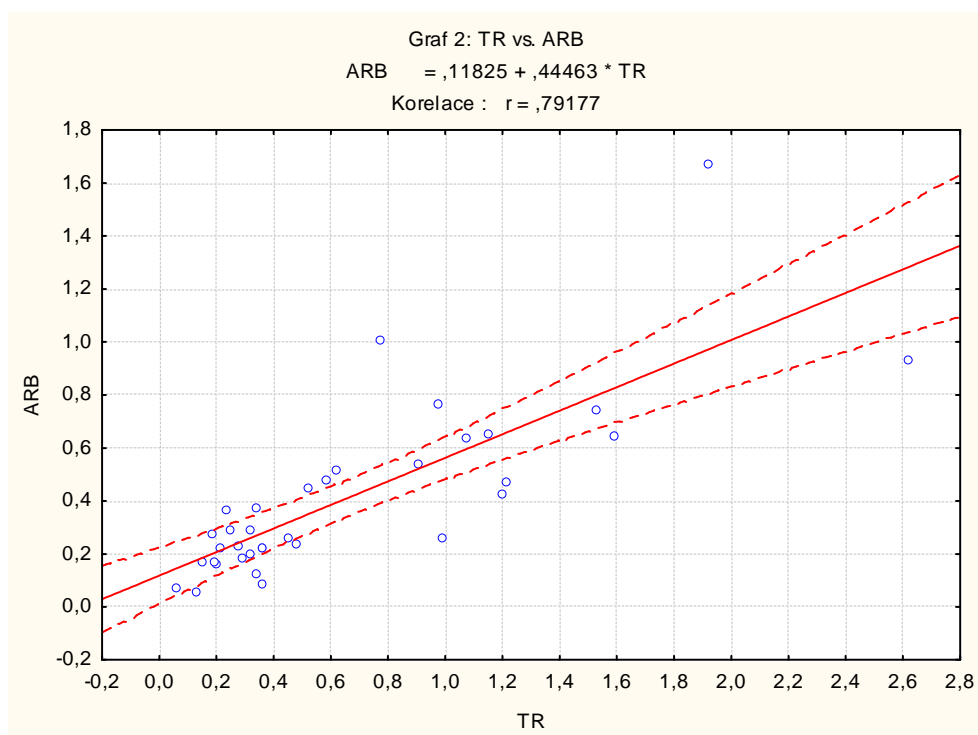
Tabulka 3: Vstupní data do korelační analýzy

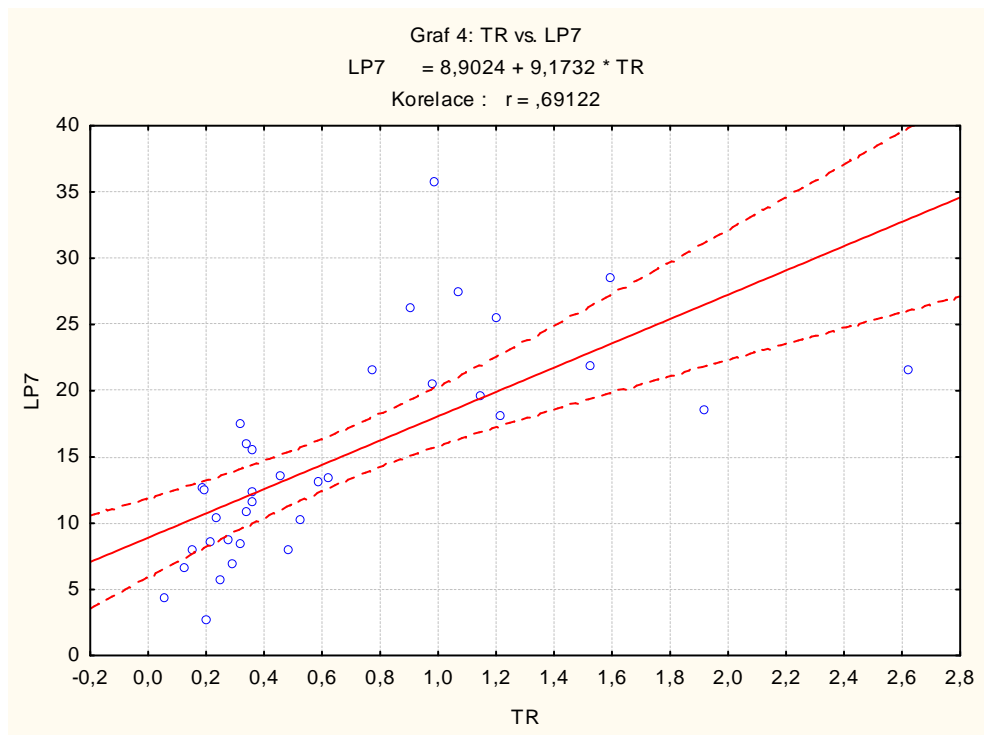
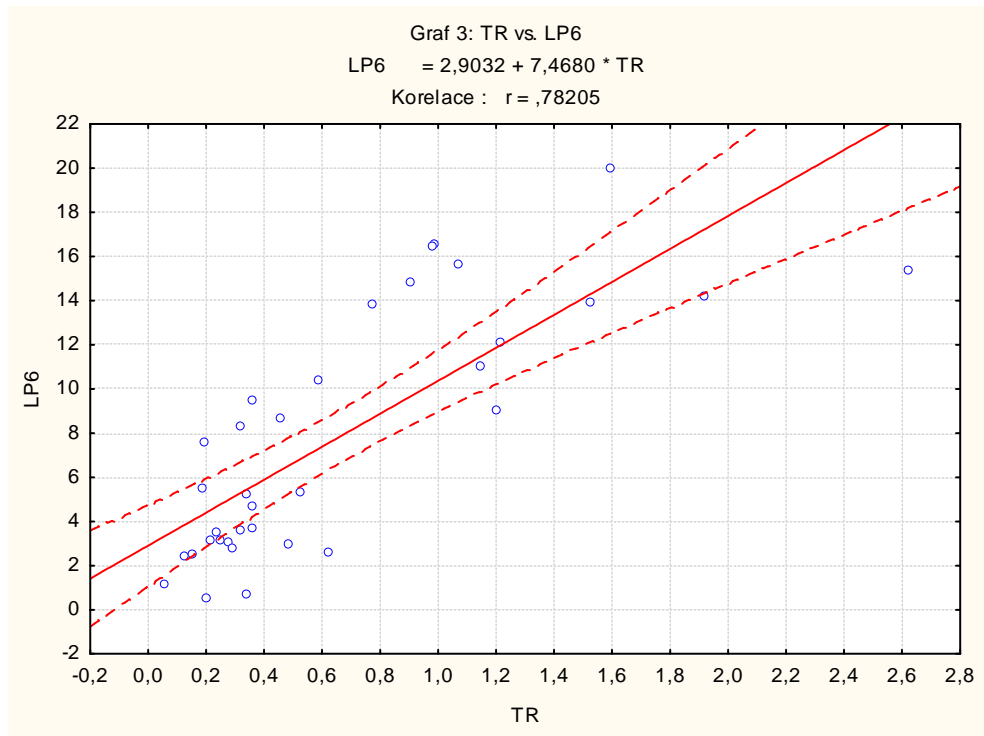
Korelační matice pro data z tabulky 3:

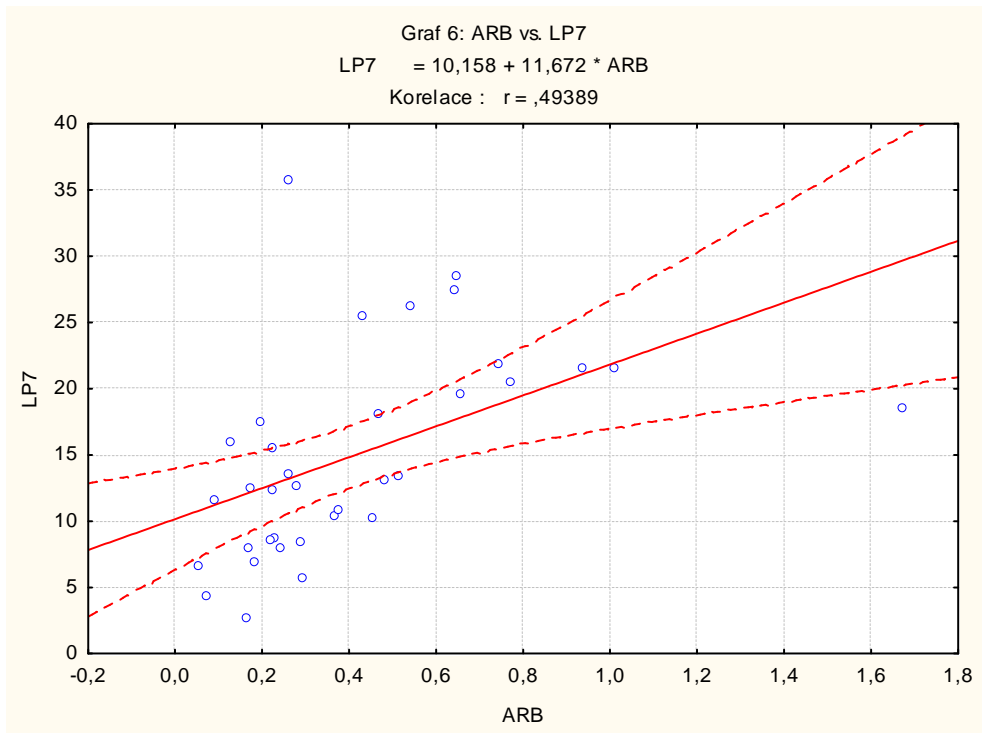
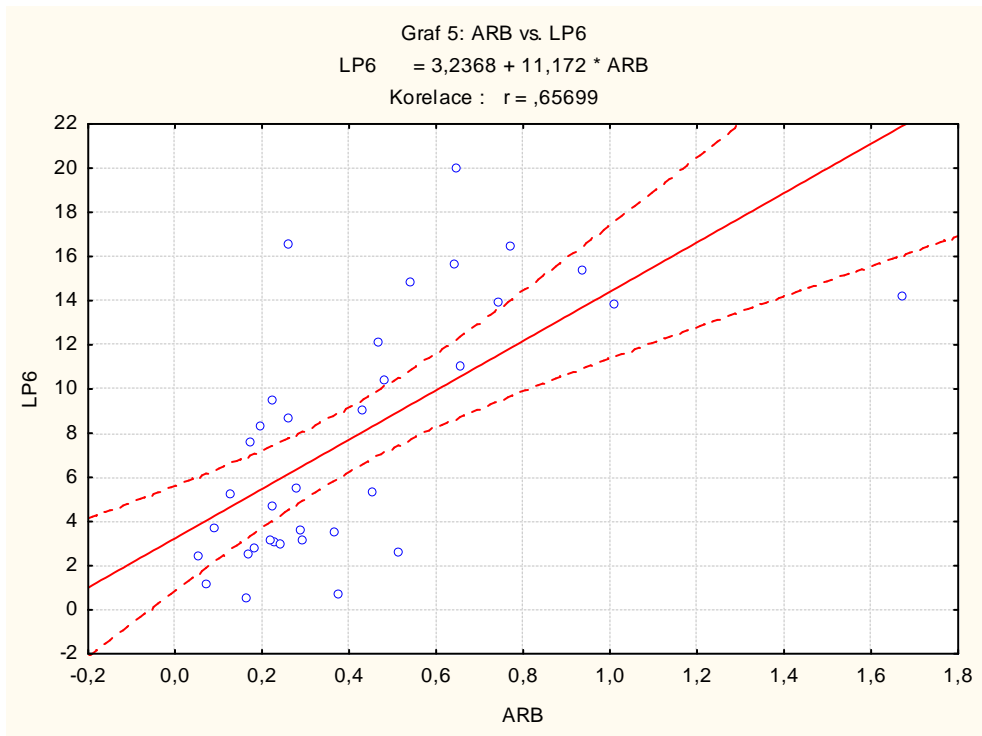
	TR	ARB	LP6	LP7
TR	1,00	<b>0,79</b>	<b>0,78</b>	<b>0,69</b>
ARB		1,00	<b>0,66</b>	0,49
LP6			1,00	<b>0,89</b>
LP7				1,00

Červeně a tučně vyznačené hodnoty byly na dané hladině významnosti vyhodnoceny jako významné.

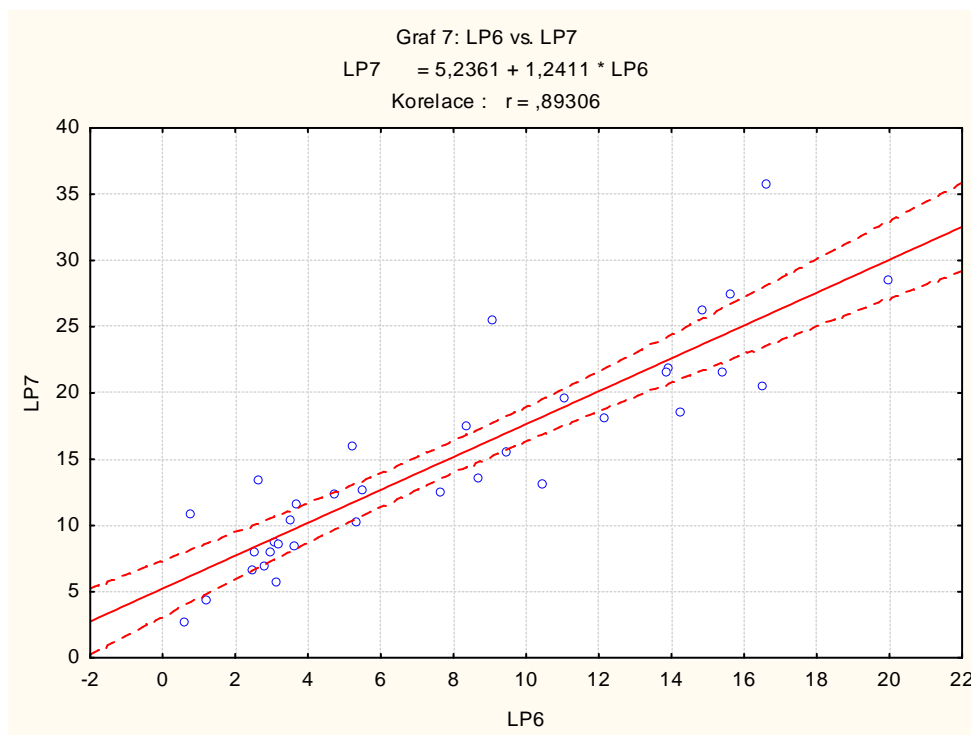
Bodové grafy pro jednotlivé dvojice:









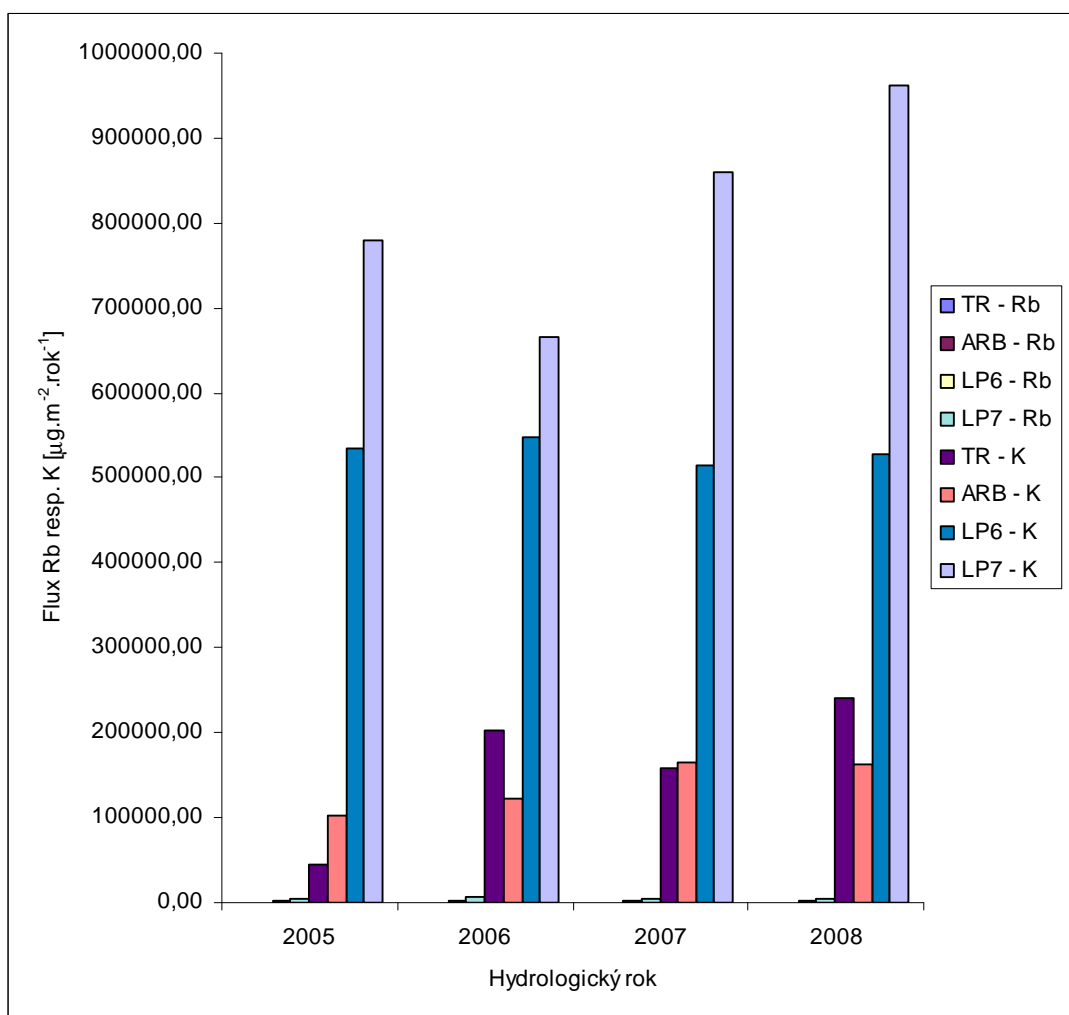


## 5.2 Rb a K na volné ploše a v throughfallu

Podobně jako v předešlém případě byla sestavena tabulka a graf celkových depozičních toků Rb a K za hydrologické roky 2005 – 2008. Viz Tabulka 4 a Graf 8.

Hyd. Rok	Rb flux [ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$ ]				K flux [ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$ ]			
	TR - Rb	ARB - Rb	LP6 - Rb	LP7 - Rb	TR - K	ARB - K	LP6 - K	LP7 - K
2005	142,31	153,43	2160,30	4629,96	43435	102371	535442	778448
2006	380,61	149,59	2753,64	5696,87	202444	123556	547764	665947
2007	162,56	87,78	2595,04	5111,40	158658	164266	513931	859001
2008	213,42	95,18	2669,13	5197,26	240378	162273	527990	962540

Tabulka 4: flux Rb a K na jednotlivých lokalitách a v jednotlivých letech



Graf 8: flux Rb a K na jednotlivých lokalitách a letech

Pro korelační analýzu byl použit soubor dat, viz Tabulka 5:

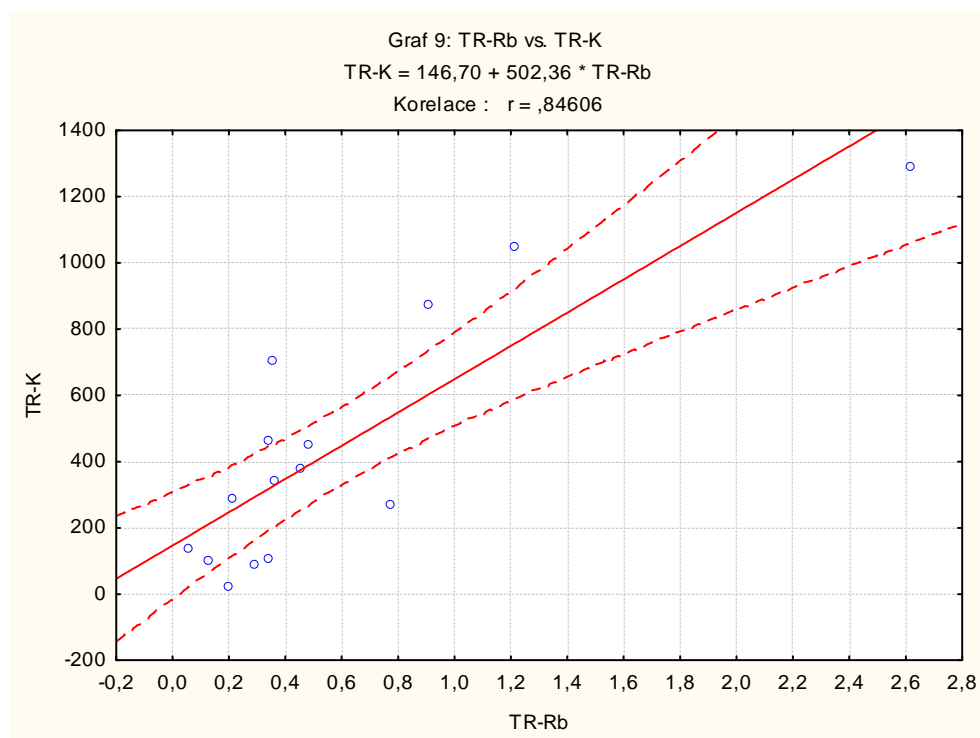
Hyd. Rok	Datum odběru	Rb flux [ $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{den}^{-1}$ ]				K flux [ $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{den}^{-1}$ ]			
		TR	ARB	LP6	LP7	TR	ARB	LP6	LP7
2005	02.02.05	0,194	0,173	7,632	12,463	22,090	89,625	1273,896	1880,476
	04.05.05	0,293	0,184	2,764	6,873	88,362	123,361	724,676	1176,701
	25.07.05	0,772	1,008	13,853	21,613	270,117	803,508	2582,105	3725,023
	02.11.05	0,341	0,377	0,741	10,852	110,180	166,300	1401,789	1924,085
2006	02.02.06	0,126	0,054	2,471	6,599	100,971	77,235	591,185	1480,669
	03.05.06	0,213	0,220	3,199	8,668	291,102	350,677	830,048	1463,899
	03.08.06	2,618	0,934	15,395	21,651	1293,194	553,207	2812,888	4305,982
2007	01.02.07	0,361	0,090	3,679	11,615	345,500	249,430	793,789	2069,582
	02.05.07	0,059	0,071	1,178	4,403	139,112	131,600	281,617	972,089
	01.08.07	0,906	0,541	14,860	26,331	874,451	1061,146	2647,181	4353,816
	31.10.07	0,452	0,261	8,694	13,587	377,390	356,704	1903,910	2006,157
2008	30.01.08	0,341	0,128	5,226	16,019	462,459	278,910	1098,545	2330,833
	06.05.08	0,480	0,241	2,963	8,025	452,226	312,849	696,648	1281,740
	30.07.08	1,215	0,468	12,141	18,066	1050,335	706,944	2469,223	4844,837
	31.10.08	0,357	0,221	9,479	15,480	707,616	504,300	1634,517	2332,592

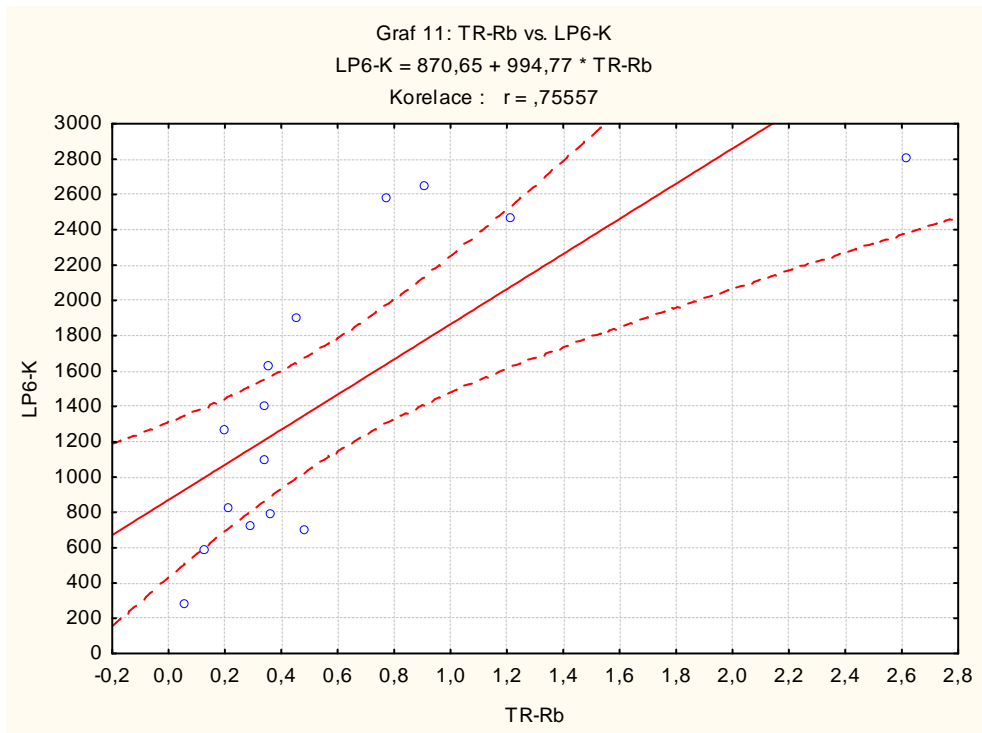
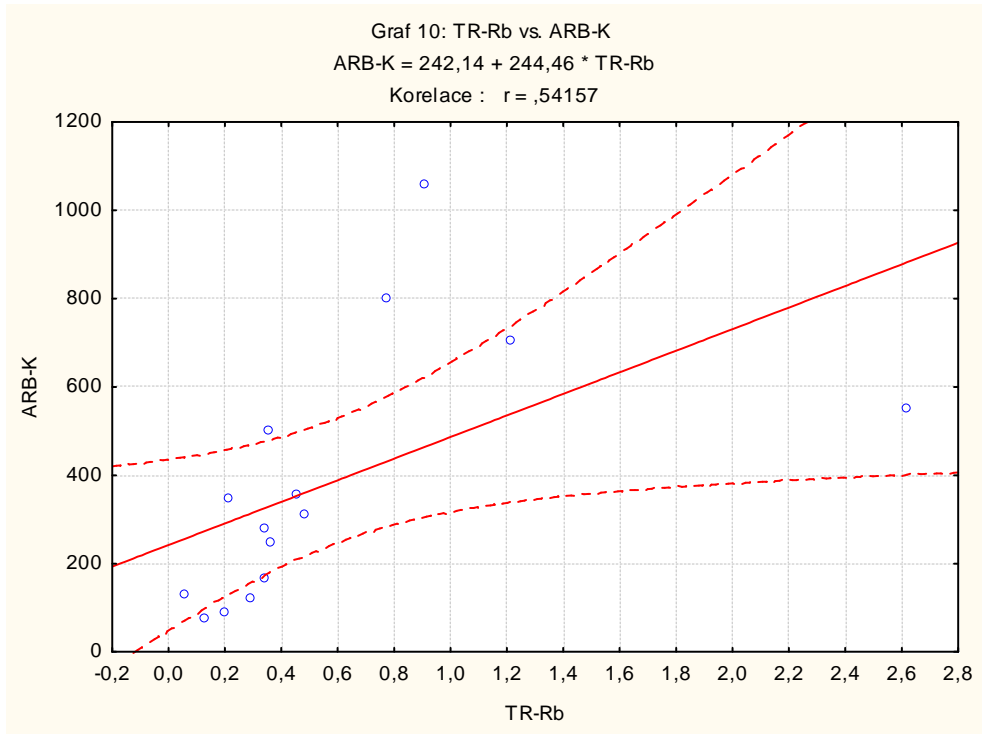
Korelační matice pro data z Tabulky 5:

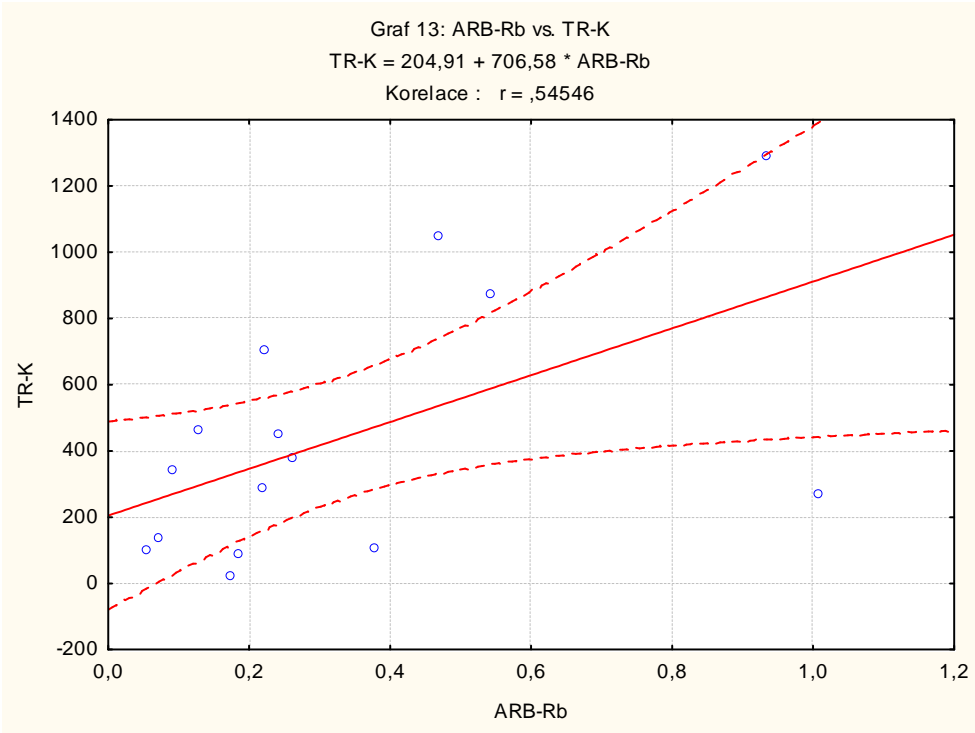
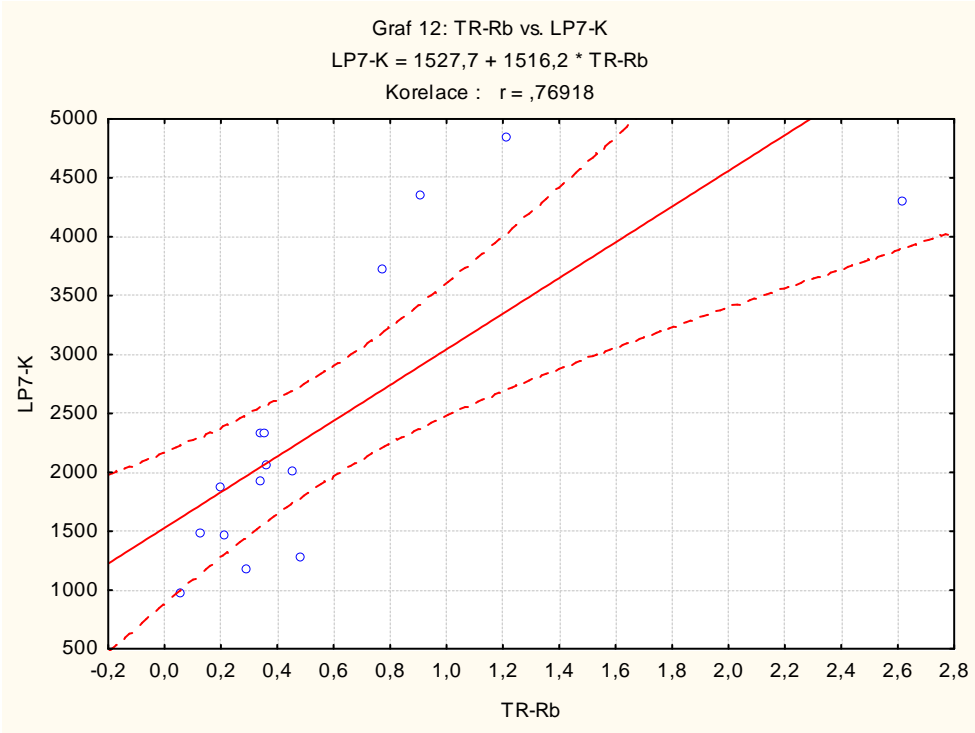
	TR-Rb	ARB-Rb	LP6-Rb	LP7-Rb	TR-K	ARB-K	LP6-K	LP7-K
TR-Rb	1,00	<b>0,77</b>	0,73	0,66	<b>0,85</b>	0,54	0,76	<b>0,77</b>
ARB-Rb		1,00	<b>0,78</b>	0,75	0,55	0,71	<b>0,85</b>	<b>0,76</b>
LP6-Rb			1,00	<b>0,92</b>	0,74	<b>0,85</b>	<b>0,94</b>	<b>0,90</b>
LP7-Rb				1,00	0,71	<b>0,88</b>	<b>0,93</b>	<b>0,91</b>
TR-K					1,00	0,70	0,72	<b>0,81</b>
ARB-K						1,00	<b>0,83</b>	<b>0,85</b>
LP6-K							1,00	<b>0,92</b>
LP7-K								1,00

Červeně a tučně vyznačené hodnoty byly na dané hladině významnosti vyhodnoceny jako významné.

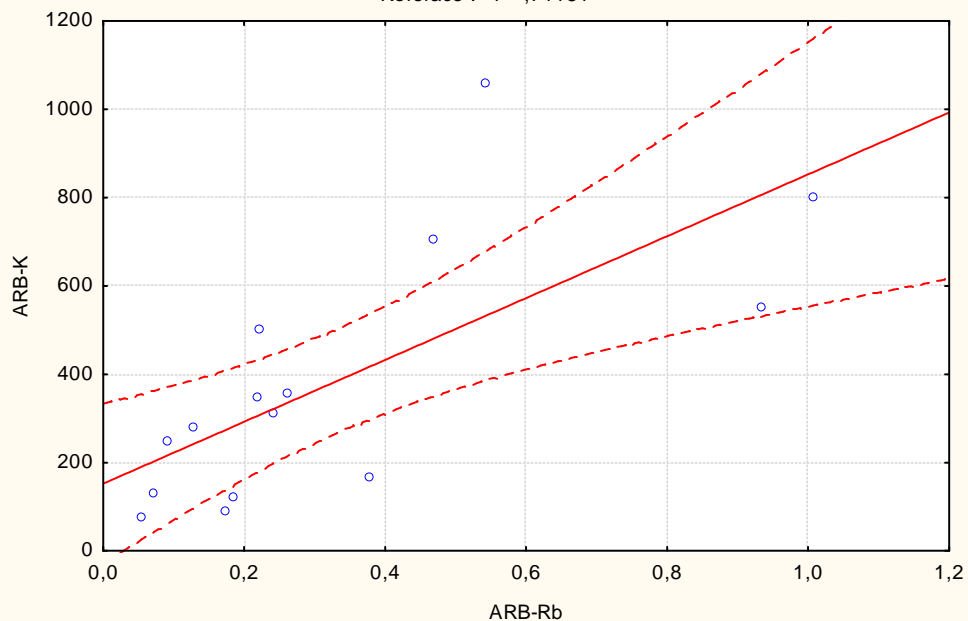
Bodové grafy pro dvojice Rb – K:



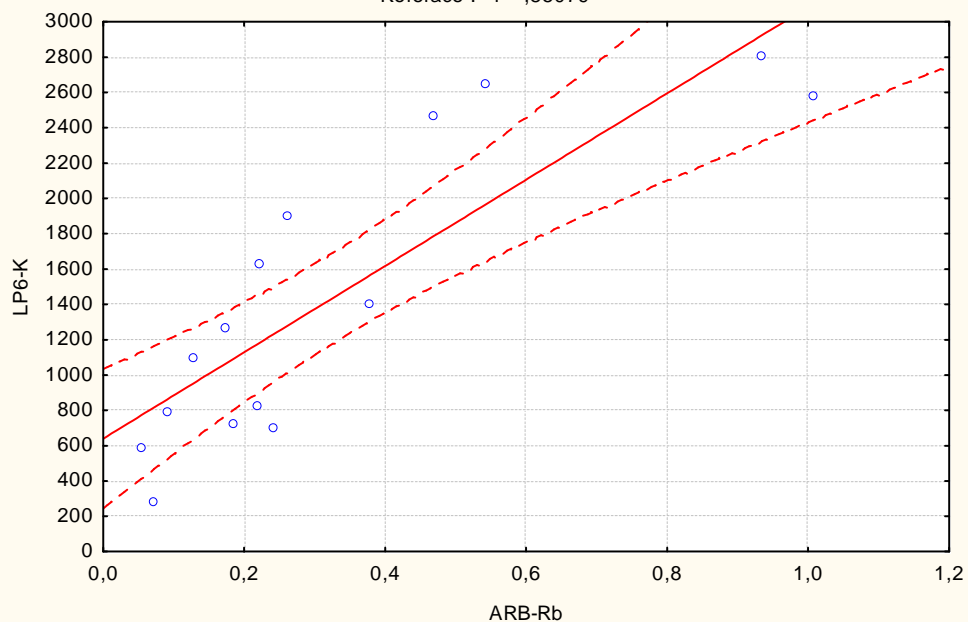


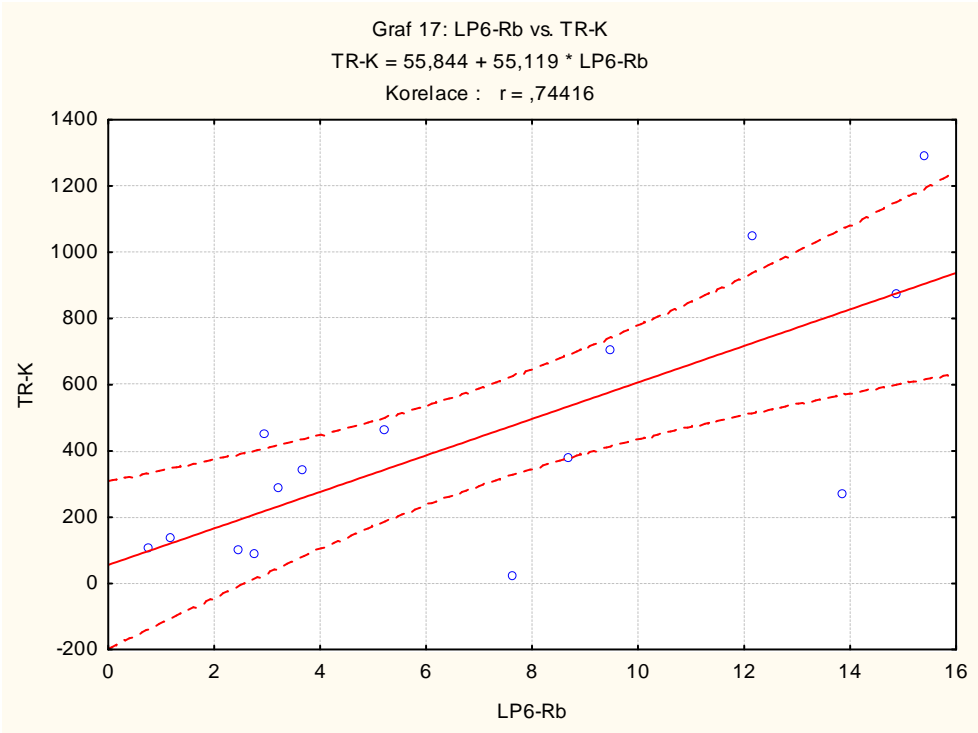
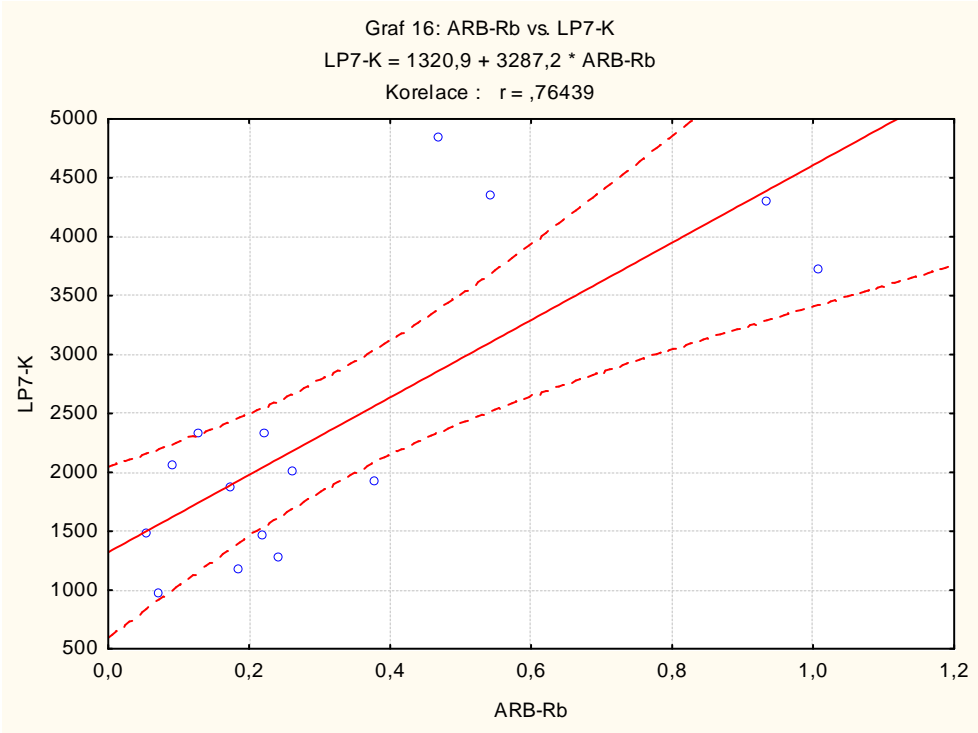


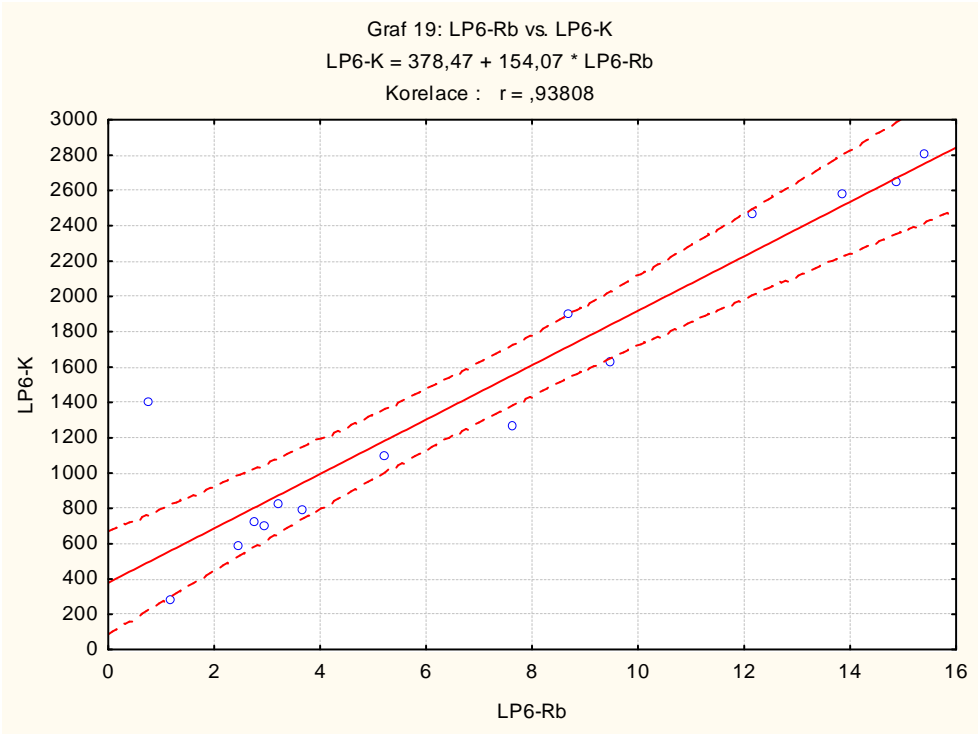
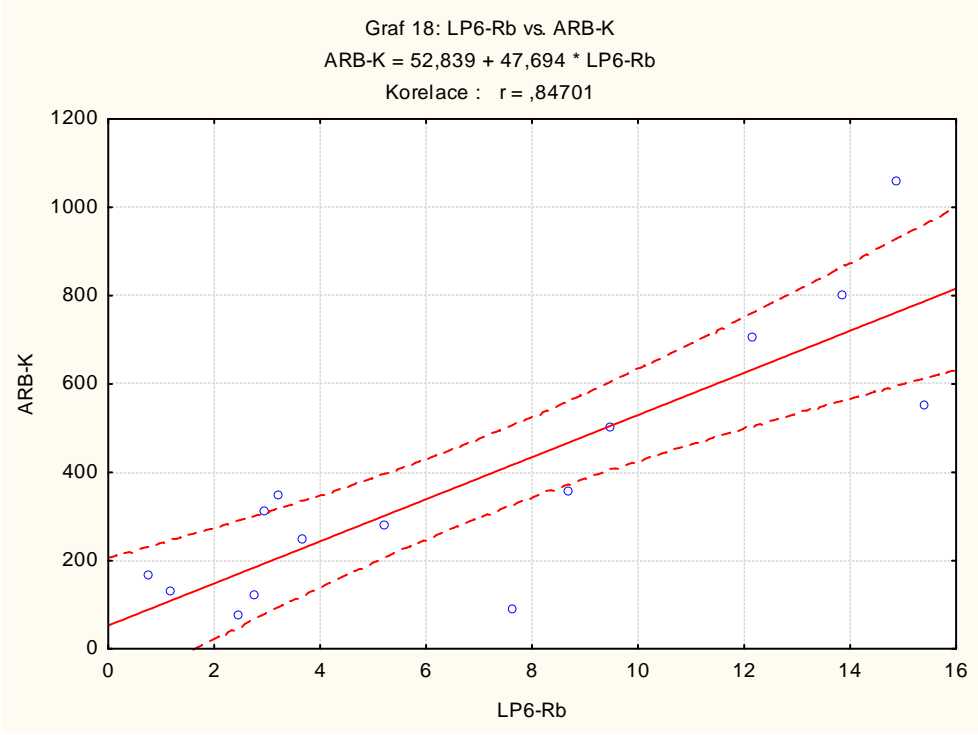
Graf 14: ARB-Rb vs. ARB-K  
ARB-K = 152,31 + 700,49 \* ARB-Rb  
Korelace : r = ,71131



Graf 15: ARB-Rb vs. LP6-K  
LP6-K = 639,85 + 2443,7 \* ARB-Rb  
Korelace : r = ,85079

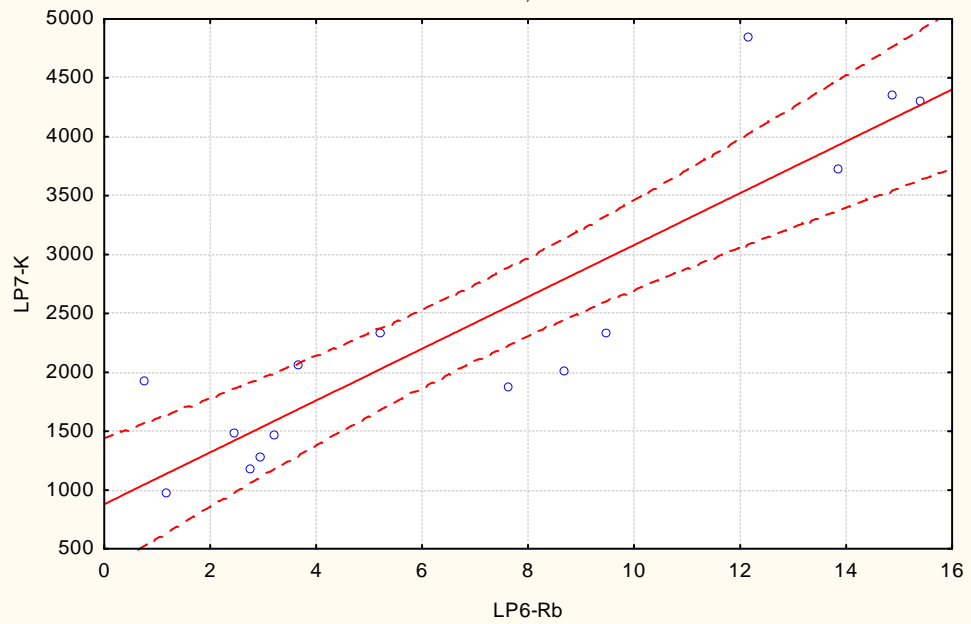




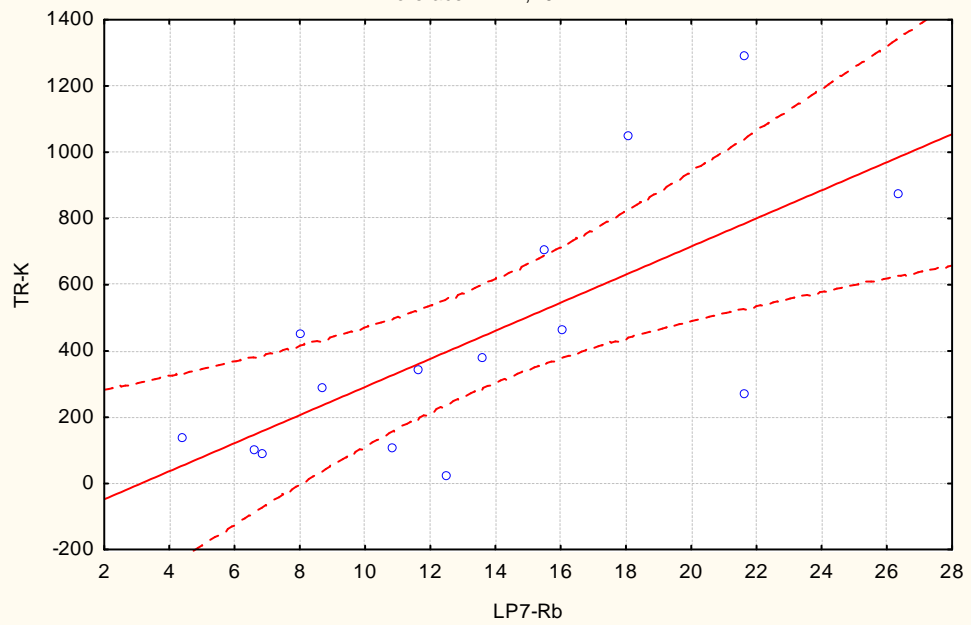




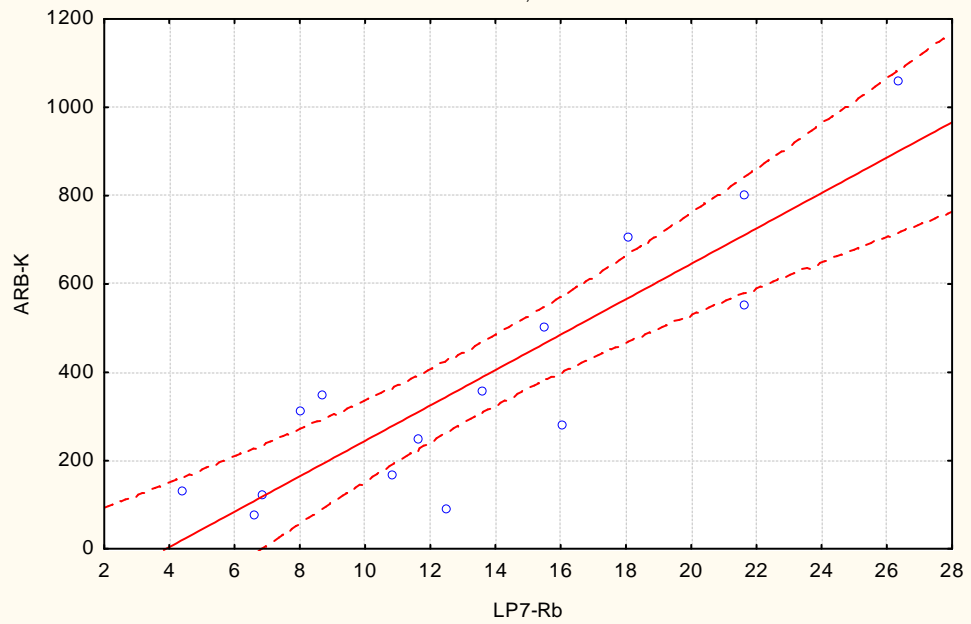
Graf 20: LP6-Rb vs. LP7-K  
LP7-K = 879,46 + 220,16 \* LP6-Rb  
Korelacija : r = ,89535



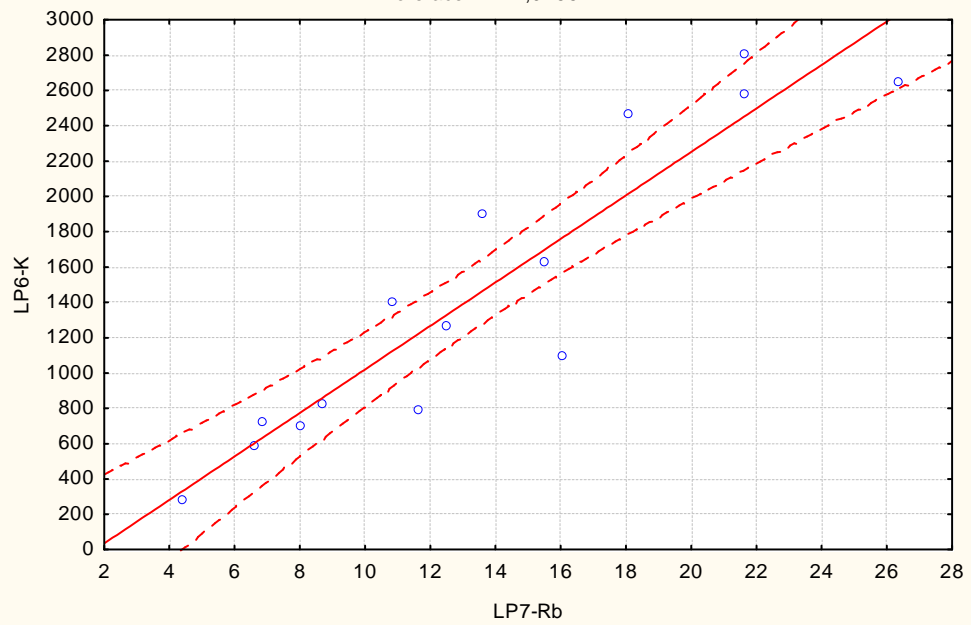
Graf 21: LP7-Rb vs. TR-K  
TR-K = -132,9 + 42,419 \* LP7-Rb  
Korelacija : r = ,70772



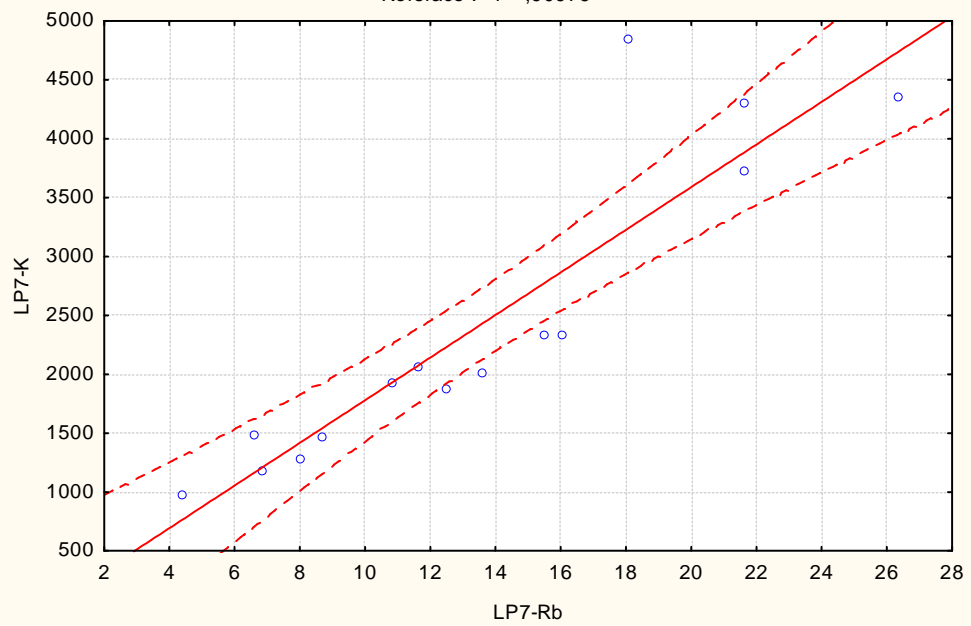
Graf 22: LP7-Rb vs. ARB-K  
ARB-K = -156,2 + 40,092 \* LP7-Rb  
Korelace : r = ,87988



Graf 23: LP7-Rb vs. LP6-K  
LP6-K = -210,9 + 123,15 \* LP7-Rb  
Korelace : r = ,92661



Graf 24: LP7-Rb vs. LP7-K  
LP7-K = -30,82 + 181,02 \* LP7-Rb  
Korelace : r = ,90976



## 6. Diskuse

### 6.1 Rb

Z grafu 1, jenž ukazuje souhrnné depoziční toky v jednotlivých hydrologických letech je patrný značný rozdíl mezi toky na volné ploše a v throughfallu. Rovněž je patrný rozdíl mezi depozičními toky ve smrkovém (LP7) a bukovém (LP6) throughfallu. Fluxy ve smrkovém throughfallu jsou podstatně vyšší než v bukovém. To je zřejmě dáno tím, že smrk je neopadavá dřevina a k interakci srážek s asimilačními orgány může docházet celoročně.

Jak je patrné z korelační tabulky a z grafů 2 – 7, korelace mezi jednotlivými dvojicemi TR – ARB, TR – LP6, TR – LP7, ARB – LP6, ARB – LP7 a LP6 – LP7 byly vyhodnoceny jako významné s výjimkou dvojice ARB – LP7.

Jako nejvýznamnější byla vyhodnocena korelace mezi depozičními toky v obou typech throughfallu. Odtud vyplývá, že metabolické procesy v obou druzích dřevin jsou pravděpodobně podobné.

Významná míra korelace mezi Rb fluxy na lokalitách TR – ARB je zřejmě dána tím, že tyto lokality jsou relativně blízko a tudíž na nich dochází k podobným depozicím. Toto je možné, jelikož Rb je součástí atmosférického aerosolu díky zvětrávání půd a hornin, které jej obsahují a také díky spalování biomasy (Beddows et al. 2004). Atmosférický aerosol je také filtrován korunami stromů. Další možností je kontaminace sběrných nádob spadanými listy (jehlicemi) stromů, případně pylem.

## 6.2 Rb – K

Ze souhrnných údajů o depozičních tocích Rb a K uvedených v tabulce 4, resp. grafu 8 vyplývá, že depoziční toky draslíku jsou výrazně vyšší než toky rubidia a to i ve srážkách na volné ploše. To je zřejmě dáno tím, že draslík je ze všech živin nejhojněji obsažen v rostlinných buňkách (Sczerba et al. 2009).

Z korelační matice a grafů 9 – 24 jsou patrné výsledky korelační analýzy. Pro tuto část práce jsou směrodatné výsledky analýzy pro dvojice Rubidium-Draslík, pro něž byly sestrojeny grafy.

Nejsilnější korelace byly určeny pro dvojice:

LP6-Rb – LP6-K, LP6-Rb – LP7-K, LP7-Rb – LP6-K a LP7-Rb – LP7-K

Tento výsledek pravděpodobně poukazuje na stejné cesty rubidia a draslíku v ekosystému, byť v absolutních číslech je draslíku podstatně více než rubidia.

Významná korelace také byla stanovena u dvojice TR-Rb – TR-K, nikoliv však u dvojice ARB-Rb – ARB-K. Dále byly stanoveny poměrně silné korelace mezi lokalitou ARB a oběma typy throughfallu a mezi ARB-Rb – LP6-K. Toto může být vysvětleno různou mírou kontaminace vzorkovacích nádob rostlinnými zbytky.

## 7. Závěr

V této diplomové práci byly shrnuty základní informace o rubidiu, jeho vlastnostech využití a chování v metabolismu rostlin. Je nutno zdůraznit jeho podobnost s draslíkem, což je jedna ze základních živin a to zejména v souvislosti s metabolismem rostlin. Rb je sice rostlinou přijímáno stejnými mechanismy jako K, ale pro výživu a růst má pak minimální význam. Rovněž byly shrnuty informace o významu podkorunových srážek při studiu látkových toků v ekosystému.

Na základně provedených analýz jsem dospěl k následujícím závěrům. Depozice rubidia na povodí LP je převážně biogenního původu a to jako produktu metabolismu rostlin. Srovnáním depozičních toků rubidia a draslíku ve srážkách na volné ploše a v obou typech throughfallu jsem dospěl k závěru, že depoziční toky těchto prvků spolu úzce souvisí a to zejména v podkorunových srážkách. Odtud vyplývá, že rubidium prochází stejnými metabolickými cestami jako draslík. Nepoměr v celkové depozici je pak dán různým množstvím těchto prvků v ekosystému.

Dosažené výsledky mohou být využity pro další srovnávání při studiu cyklů a toků jiných esenciálních a stopových prvků v lesním ekosystému.

## Použitá literatura

Arora M. G., 1997: *S-Block Elements*. Anmol Publications PVT. LTD., New Delhi: 118 p.

Baron W. M. M., 1992: *Organisation in Plants*. Cambridge University Press, Cambridge: 276p.

Beddows D. C. S., Donovan R. J., Harrison R. M., Heal M. R., Kinnersley R. P., King M. D., Nicholson D. H., & Thompson K. C., 2004: *Correlations in the chemical composition of rural background atmospheric aerosol in the UK determined in real time using time-of-flight mass spectrometry*. Journal of Environmental Monitoring 6: 124-133.

Black C. A., 1993: *Soil fertility evaluation and control*. CRC Press, Boca Raton: 746 p.

Brooks W. E., 2007: *Mineral Commodity Summaries*. U.S. Geological Survey, online: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cesium/rubidmcs06.pdf>, cit. 15.6.2010

Drobner U. & Tyler G., 1998: *Conditions controlling relative uptake of potassium and rubidium by plants from soils*. Plant and Soil 201: 285–293.

El-Sheikh A. M., Ulrich A. & Broyer T. C., 1967: *Sodium and Rubidium as Possible Nutrients for Sugar Beet Plants*. Plant physiology 42: 1202-1208

Greenwood N. N. & Earnshaw A., 1993: *Chemie prvků*. Informatorium, Praha: 793 p.

GÚ AV ČR, 2001: Webové stránky povodí Lesní potok, online: <http://www2.gli.cas.cz/lesnipotok/>, cit. 10.8.2010.

Heslop R. B. & Jones K., 1982: *Anorganická chemie – průvodce pro pokročilé studium*. SNTL – Nakladatelství technické literatury, Praha: 836p.

Horstman E. L., 1957: *The distribution of lithium, rubidium and caesium in igneous and sedimentary rocks*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 12: 1-28.

Hůnová I. & Janoušková S., 2004: *Úvod do problematiky znečištění venkovního ovzduší*. Karolinum, Praha: 144 p.

Krebs R. E., 2006: *The history and use of our earth's chemical elements: a reference guide*. Greenwood Publishing Group, Westport: 422 p.

Lide D. R., 2004: *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*. CRC Press, Boca Raton: 2712 p.

Martínek J., Žigová A. & Skřivan P., 1999: *Factors Affecting the Trace Element Distribution in a Soil Developed on Granite Bedrock in Central Bohemia (Czech Republic)*. *Scientia agriculturae bohemica* 30: 55-71.

Navrátil T., Vach M., Skřivan P., Mihaljevič M. & Dobešová I., 2004: *Deposition and Fate of Lead in a Forested Catchment, Lesni Potok, Central Czech Republic*. *Water, Air and Soil Pollution: Focus* 4: 619-630.



Nyholm N. E. I. & Tyler G., 2000: *Rubidium content of plants, fungi and animals closely reflects potassium and acidity conditions of forest soils*. *Forest Ecology and Management* 134: 89-96.

O'Kelley J. C., 1974: *Inorganic nutrients*. In: Stewart W. D. P. [ed]: *Algal physiology and biochemistry*. University of California Press, Berkeley: 989 p.

Parker G. G., 1983: *Throughfall and Stemflow in the Forest Nutrient Cycle*. In: MacFadyen A. & Ford E. D. [eds.]: *Advances in Ecological Research*. Academic Press, London: 382 p.

Rea A. W., Lindberg S. E., Scherbatskoy T. & Keeler G. J., 2002: *Mercury Accumulation in Foliage over time in two Northern Mixed-hardwood forests*. *Water, Air, and Soil Pollution* 133: 49–67.

Rodrigo A., Avila A. & Roda F., 2003: *The chemistry of precipitation, throughfall and stemflow in two holm oak (*Quercus ilex* L.) forests under a contrasted pollution environment in NE Spain*. *The Science of the Total Environment* 305: 195-205.

Schaefer D. A. & Reiners W. A., 1990: *Throughfall Chemistry and Canopy Processing Mechanisms*. In: Adriano D. C., Lindberg S. E., Page A. L. & Norton S. A. [Eds.]: *Acidic Precipitation: Sources, deposition, and canopy interactions*. Springer, New York: 332 p.

Seredin V. V., 2003: *Anomalous Concentrations of Trace Elements in the Spetsugli Germanium Deposit (Pavlovka Brown Coal Deposit, Southern Primorye): Communication 2. Rubidium and Cesium*. *Lithology and Mineral Resources* 38: 233-241.

Skřivan P. & Burian M., 1996: *First experience with the new type of throughfall collector*. Institute of Geology AS CR, Prague, online: <http://www2.gli.cas.cz/lesnipotok/documents/LP8.pdf>, cit. 21.8.2010.

Smart L. & Moore E. A., 2005: *Solid state chemistry: an introduction*. CRC Press, Boca Raton: 407 p.

Sobíšek B. a kolektiv, 1993: *Meteorologický slovník výkladový a terminologický*. Academia a MŽP ČR, Praha: 594 p.

Staelens J., De Schrijver A., Verheyen K. & Verhoest N. E. C., 2006: *Spatial variability and temporal stability of throughfall deposition under beech (Fagus sylvatica L.) in relationship to canopy structure*. Environmental Pollution 142: 254-263.

Stwertka A., 2002: *A guide to the elements*. Oxford University Press US, New York: 248 p.

Szczerba M. W., Britto D. T. & Kronzucker H. J., 2009: *K<sup>+</sup> transport in plants: Physiology and molecular biology*. Journal of Plant Physiology 166: 447-466.

Tyler G., 1997: *Influence of acidity and potassium saturation on plant uptake of indigenous soil rubidium*. Environmental and Experimental Botany 38: 181-186.

Žaltauskaitė J. & Juknys R., 2009: *Throughfall Chemistry and Canopy Interactions in Urban and Suburban Coniferous Stands*. Environmental Research, Engineering and Management 50: 6-12.

Obrázky a fotografie, u nichž není uveden zdroj jsou vlastní prací autora DP.