

Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích
Přírodovědecká fakulta



**Může být vzdušný amoniak významným
zdrojem dusíku pro mechy?**

Bakalářská práce

Jiří Jan Borák

Školitel: RNDr. Tomáš Hájek, Ph.D.

České Budějovice 2024

Borák, J. J., 2024: Může být vzdušný amoniak významným zdrojem dusíku pro mechy? [Can airborne ammonia be an important nitrogen source for mosses? Bc. Thesis, in Czech.] – 52 p., Faculty of Science, University of South Bohemia, České Budějovice, Czech Republic.

Anotace:

Mechy vynikají kyselými buněčnými stěnami díky volným karboxylovým skupinám, které zprostředkovávají kationtovou výměnu a jsou schopny také sorpce NH_3 z atmosféry. V této práci jsem se zaměřil na schopnost buněčných stěn sorbovat vzdušný NH_3 a vytvoření metodiky pro měření suché depozice NH_3 na meších. Výsledné hodnoty suché depozice jsem porovnal s hodnotami mokré atmosférické depozice dusíku a diskutoval význam sorpce NH_3 na celkovém příjmu dusíku na rašeliništích.

Annotation:

Mosses are distinguished by their acidic cell walls due to free carboxyl groups which are responsible for cation exchange and are also able to bind atmospheric NH_3 . In this thesis, I focused on the ability of cell walls to bind airborne NH_3 and on developing a method for the measurement of NH_3 dry deposition on mosses. I compared dry deposition results with the values of atmospheric nitrogen wet deposition and discussed the importance of NH_3 binding on total nitrogen uptake in peatlands.

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem autorem této kvalifikační práce a že jsem ji vypracoval pouze s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu použitých zdrojů.

V Českých Budějovicích, dne 12. 4. 2024

Podpis:

Poděkování:

Chtěl bych poděkovat svému školiteli Tomášovi Hájkovi za ochotu a velkou trpělivost, která je při práci se mnou potřeba, obzvláště při vysvětlování fyzikálně-chemické podstaty dějů. Dále bych chtěl poděkovat Mgr. Kateřině Kučerové za analýzu koncentrací NH_4^+ ve vzorcích.

Obsah

1	Úvod.....	1
2	Význam dusíku pro rostliny	2
3	Cyklus dusíku	3
3.1	Zásobárny dusíky.....	3
3.2	Fixace N ₂	4
3.3	Mínéralizace a imobilizace.....	4
3.4	Nitrifikace.....	5
3.5	Přeměny nitrátu	6
3.6	Ztráty dusíku.....	8
4	Atmosférická depozice dusíku	10
4.1	Mokrá depozice	11
4.2	Suchá depozice a vzdušná koncentrace NH ₃	12
4.2.1	Aktivní difúzní denudéry.....	13
4.2.2	Pasivní difúzní vzorkovače.....	15
5	Amoniak.....	18
5.1	Amoniak v životním prostředí	18
5.2	Kompenzační koncentrace NH ₃ u rostlin	19
5.3	Měření kompenzační koncentrace NH ₃	21
6	Minerální výživa mechů	23
7	Rašeliniště	25
8	Materiál a metody	26
8.1	Příprava buněčných stěn – odstranění protoplastu	26
8.2	Příprava síťovinových sorpčních sáčků.....	26
8.3	Neutralizace buněčných stěn mechů	27
8.4	Testování schopnosti kyselých buněčných stěn neživých mechů zachytávat NH ₃	27

8.5 Porovnání schopnosti kyselých a zneutralizovaných buněčných stěn neživých mechů zachytávat amoniak	27
8.6 HN_3 sorbovaný na filtračního papír a jeho desorpce.....	27
8.7 Stanovení suché depozice NH_3	28
8.8 Stanovení koncentrace NH_4^+	29
8.9 Vyhodnocení a interpretace výsledků suché depozice NH_3	29
9 Výsledky a diskuze	31
9.1 Testování schopnosti kyselých buněčných stěn neživých mechů zachytávat NH_3	31
9.2 Porovnání schopnosti kyselých a zneutralizovaných buněčných stěn neživých mechů zachytávat NH_3	32
9.3 Stanovení suché depozice.....	33
10 Závěr.....	37
Seznam literatury	38

1 Úvod

Mechy disponují velkým množstvím volných karboxylových skupin v buněčných stěnách, které zodpovídají za jejich velkou kationtovou výměnnou kapacitu. Mechy oproti cévnatým rostlinám postrádají kořenovou soustavu a vodivé cévní svazky, které by jim umožňovaly efektivnější příjem živin. Místo toho jsou odkázány na příjem vody a minerálních živin z atmosférické depozice. Právě díky volným karboxylům jsou schopny vychytávat kationty rozpuštěné ve vodě, a podle našeho předpokladu i vzdušný NH_3 . Význam sorpce NH_3 na karboxyly nebyl doposud experimentálně testován, a proto tato bakalářská práce přináší nové poznatky o přehlíženém procesu zisku dusíku ze suché depozice amoniaku.

Mezi cíle a hypotézy této bakalářské práce se řadí:

1. Sepsat rešerši zaměřenou na výměnu amoniaku mezi atmosférou a vegetací, s důrazem na mechanismy, které určují kompenzační koncentraci amoniaku.
2. Otestovat schopnost buněčných stěn neživých mechových stélek zachytávat amoniak v závislosti na jejich kationtové výměnné kapacitě a pH. Předpokládáme, že buněčné stěny mechů budou efektivně vázat vzdušný amoniak, protože obsahují velké množství volných karboxylových skupin schopných kationtové výměny.
3. Otestovat metodu měření suché depozice amoniaku v buněčných stěnách mechů.
4. Vyčíslit možný podíl suché atmosférické depozice amoniaku na celkové atmosférické depozici dusíku na vrchovištních rašeliništích, která jsou charakteristická svou závislostí na atmosférické depozici živin a dominancí mechorostů; pro tento cíl využít publikovaných hodnot parametrů i vlastních měření depozice v buněčných stěnách mechů a atmosférických koncentrací amoniaku. Předpokládáme, že se suchá atmosférická depozice amoniaku může podílet alespoň 10 % na celkové atmosférické depozici N.

Neformálním cílem bylo osvojení si práce v laboratoři, vývoj metody měření suché depozice amoniaku a zavedení dostupných metod měření jeho atmosférické koncentrace. Tyto poznatky tak budou moci být využity v řešení návazné diplomové práce.

2 Význam dusíku pro rostliny

Dusík je nezbytnou součástí výživy rostlin. Řadí se mezi makrobiogenní prvky a v rostlinné sušině se ho nachází přibližně 1,5–4 % (Schulze et al., 2019; Yao et al., 2015). Převážná většina přijatého dusíku je využita na tvorbu aminokyselin tvořících bílkoviny, které vykonávají veškeré fyziologické funkce v rostlině. Z celkového množství proteinů v buňkách je nejvíce zastoupen enzym Rubisco. Rubisco obsahuje v průměru 18 % listového N (Luo et al., 2021), a je tedy považován za nejhojnější bílkovinu na Zemi. Je zodpovědný za fixaci CO₂ do organických molekul, hlavně jednoduchých sacharidů sloužících jako substrát pro tvorbu složitějších sacharidů, aminokyselin nebo tuků. Kromě bílkovin je dusík také součástí dusíkatých bází nukleových kyselin a chlorofylu (zhruba do 10 % celkového dusíku (Evans & Seemann, 1989)). Celkově je většina dusíku v listu součástí fotosyntetického aparátu.

Aby rostlina mohla plnit všechny své funkce a růst, potřebuje přijímat dostatek dusíku z půdy, a to hlavně v minerální formě NH₄⁺ a NO₃⁻. Limitace růstu nastává hlavně kvůli častému nedostatku těchto dostupných forem dusíku, o které kořeny rostlin konkurují nejen mezi sebou, ale i s půdními organismy. Pro zefektivnění příjmu dusíku a dalších živin rozpuštěných v půdním roztoku si rostliny vyvinuly různé symbiotické vztahy s půdními mikroorganismy nebo adaptace pro zisk živin nad zemí.

Dusík, jakožto často limitující prvek, je rostlinou efektivně recyklován. Důkazem toho je žloutnutí starších listů při nedostatku dusíku v půdě, kdy jsou dusíkaté látky transportovány do mladších orgánů. Nedostatek neboli deficiencie dusíku se projevuje mimo jiné také celkovou chlorózou nadzemních částí, jelikož rostlina nemá dostatek dusíku pro syntézu fotosyntetického aparátu. Často dochází i k dřevnatění stonku vlivem převahy polysacharidů v pletivech.

Nadbytek dusíku je v přírodních podmínkách spíše vzácný, vlivem lidské činnosti se ale stává významným. Projevuje se hlavně zrychleným růstem a celkovou křehkostí rostlinného prýtu. Nadbytek nitrátu v půdě může u některých rostlin vést k jejich hromadění, a způsobit tak např. otravy dobytka.

3 Cyklus dusíku

Dusík je v biosféře významnou živinou nejenom pro jeho nezbytnost v syntéze biomolekul, ale také díky jeho širokému rozsahu oxidačních čísel, od -3 po $+5$, který umožňuje i rozmanité využívání dusíkatých látek v redukčních nebo oxidačních procesech metabolismu mikroorganismů. Cyklus dusíku propojuje biosféru s litosférou, pedosférou, hydrosférou a atmosférou. Poměrně velké množství oxidačních stavů dusíku vytváří komplexní biogeochemický cyklus, který je poháněn hlavně půdními mikroorganismy a rostlinami.

Reaktivní formy dusíku mohou být buď oxidované, nebo redukované. Nejvíce redukovanou formou dusíku je amoniak (NH_3) přecházející v amonný iont (jinak také amonium, NH_4^+), který je následně navázán do organických molekul (aminy, nejčastěji R-NH_2). Formy amoniaku jsou celkově označovány jako NH_x . Postupnou oxidací neutrálního N_2 vznikají oxidy (souhrnně NO_x): oxid dusný (N_2O), oxid dusnatý (NO) a oxid dusičitý (NO_2). Z oxidů mohou při styku s vodou dále vznikat kyseliny dusitá (HNO_2) a dusičná (HNO_3), které v cyklu dusíku figurují v disociovaném stavu označované jako nitrit (NO_2^-) a nitrát (NO_3^-).

V přirozených ekosystémech jsou nitráty rychle asimilovány rostlinami a půdními mikroorganismy nebo jsou odebírány a využívány v energetickém metabolismu mikroorganismů. Organický dusík se nachází hlavně v redukované formě, proto je potřeba asimilovaný nitrát redukovat na NH_4^+ , který už může být zabudován do organických sloučenin, nejčastěji aminokyselin. Kvůli spotřebě energie na redukci nitrátu je rostlinami i mikroorganismy preferován příjem amonia, pokud je dostupné. (Šimek, 2019)

3.1 Zásobárny dusíky

Největší zásobárnou dusíku je litosféra, která obsahuje přes 190×10^{18} kg N, tedy 98 % veškerého dusíku na Zemi. Ve formě hornin a sedimentů je dusík stabilní a do globálního cyklu se přirozeně nezapojuje. Druhým největším zásobníkem je atmosféra ($3,8 \times 10^{18}$ kg N), která je do cyklu dusíku významně zapojena. Atmosféra je ze 78 % tvořena dusíkem a to v naprosté většině ve formě molekulárního N_2 . Molekulární dusík je velice stabilní díky své trojné vazbě a za normálních podmínek by jeho vstup do koloběhu byl minimální. Vstup N_2 do biosféry je převážně zprostředkován mikroorganismy schopnými fixovat vzdušný dusík, a tím i pohánět globální cyklus dusíku. (Šimek, 2019)

3.2 Fixace N₂

Fixace N₂ může v přírodě probíhat dvěma způsoby. Prvním způsobem je fixace chemická, kdy dochází k rozštěpení trojné vazby N₂ při výboji blesků a vzniklé oxidy, hlavně NO a NO₂ (Hill et al., 1980), jsou poté odebírány z atmosféry suchou nebo mokrou depozicí. Touto cestou je fixováno a do koloběhu uvolněno jen malé množství dusíku. Mnohem významnější je biologická fixace. Biologickými fixátory dusíku jsou pouze ty prokaryotní organismy, které umí syntetizovat enzym nitrogenázu. Celý proces fixace je pomalý a vyžaduje relativně velké množství energie. Na rozštěpení jedné molekuly N₂ je potřeba 16 ATP. (Šimek, 2019)

Biologická fixace je ovlivněna několika faktory. Enzym nitrogenáza je inhibován molekulárním O₂, proto k fixaci dochází jen za anaerobních podmínek. Fixátoři N₂, jinak také diazotrofové, mohou být anaerobní bakterie a archea, které kyslík ke svému metabolismu nepotřebují vůbec. Aerobní bakterie a sinice mohou fixovat N₂ jen v anaerobním mikroprostředí půdních agregátů, nebo si vytváří speciální ochranné obaly. U sinic dochází k fixaci N₂ také v noci, kdy je produkce kyslíku omezena (Rabouille et al., 2014). (Šimek, 2019)

Kvůli vysoké energetické náročnosti je biologická fixace dusíku ovlivněna i dostupností snadno rozložitelných organických látek, které by pokryly energetické potřeby fixace. Mezi další limitující faktory patří také nízké pH (Šantrůčková et al., 2018) a dostupnost minerálního dusíku. Pro diazotrofy je energeticky výhodnější využívat dostupné zdroje dusíku, než náročně fixovat N₂ z půdního vzduchu a roztoku. (Šimek, 2019)

Volně žijící diazotrofové dokážou zapojit do cyklu dusíku pouze do 0,5 g N·m⁻²·rok⁻¹ (Cleveland et al., 1999). Účinněji dokážou dusík fixovat diazotrofové asociování s kořeny rostlin, lodyčkami mechů nebo s půdními živočichy, a to díky vyšší dostupnosti volných uhlíkatých látek jako zdroje energie, jelikož rostliny do půdy vylučují až 40 % asimilátů (Nyer et al., 2022; Yin et al., 2022); i tak fixace dosahuje pouze několika desetin g N·m⁻²·rok⁻¹. Nejúčinnější biologické fixace prokaryotní organismy dosáhly vytvořením symbiotických vztahů s rostlinami, např. s druhy čeledi Fabaceae, olší nebo vodní kapradinou rodu *Azolla*. Symbiotický vztah sinice a azoly dokáže obohatit prostředí až o 10 g N·m⁻²·rok⁻¹, bobovité rostliny až o 60 g N·m⁻²·rok⁻¹. (Šimek, 2019)

3.3 Mineralizace a imobilizace

V terestrickém prostředí je kromě příjmu dusíku z vnějšího prostředí fixací N₂ velmi důležitá recyklace dusíku uloženého v půdním organickém materiálu. Globálně je v půdním profilu

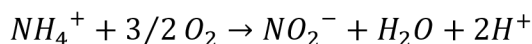
odhadem až 316×10^{12} kg N, z toho nejméně 90 % je vázáno ve stabilní organické hmotě (Knops et al., 2002) a jen malou část tvoří minerální formy dusíku – NO_3^- , NO_2^- a NH_4^+ (Šantrůčková et al., 2018). Činností mikroorganismů a extracelulárních enzymů je organická hmota rozkládána na minerální látky, v případě dusíku hlavně na amoniak (amonifikace). V mírném pásu se odhaduje rychlost mineralizace na 1–4 % celkového půdního dusíku za rok (Coyne, 1999), v přepočtu tedy jednotky až desítky $\text{g N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$. (Šimek, 2019)

Proti mineralizaci jde proces imobilizace, tedy příjem minerálních a jednoduchých organických forem dusíku půdními mikroorganismy. V ekosystémech limitovaných dusíkem může příjem aminokyselin z půdy dosahovat až několika desítek procent z celkového přijatého dusíku rostlinami (Šantrůčková et al., 2018). Přijatý dusík je zabudován do těl mikroorganismů a rostlin, které následně po jejich odumření doplní zásoby půdní organické hmoty. (Šimek, 2019)

Mineralizace a na ni navázaná imobilizace je řízena několika faktory, jako jsou abiotické vlastnosti prostředí nebo prostorová dostupnost substrátu. Významně rychlost rozkladu ovlivňuje i poměr C : N v organické hmotě. V případě nízkého poměru, tedy bohatosti substrátu na dusík, převládá jeho mineralizace nad imobilizací. V půdě se tak vyskytne přebytek minerálních forem dusíku, které mohou využít i další mikroorganismy a rostliny. Pokud je organický materiál chudý na dusík a poměr C : N je široký, dochází k imobilizaci uvolněného dusíku. Zároveň jsou odčerpávány i další dostupné formy dusíku, jelikož rozkládaný substrát nepokryje potřeby dusíku rozkladačů. (Šimek, 2019)

3.4 Nitrifikace

Nitrifikace je proces mikrobiální oxidace amonia (NH_4^+) na nitrát (NO_3^-). Jedná se o striktně aerobní proces, který vyžaduje dostatečný přísun O_2 . Celá oxidace se skládá ze dvou kroků, vyjádřených rovnicemi:



kteří jsou vykonávány odlišnými skupinami mikroorganismů. V prvním kroku je amonium oxidováno na nitrit (NO_2^-) nitritačními bakteriemi, na které navazují bakterie nitratační oxidující nitrit na nitrát. Při přeměně amonia na nitrát vznikají vedlejší produkty, mimo jiné zejména oxid dusný (N_2O) a oxid dusnatý (NO). (Šimek, 2019)

Nitrifikační bakterie využívají amonné a dusitanové ionty jako donory elektronů při oxidaci organických látek (Šantrůčková et al., 2018). Nitrifikace ale neposkytuje dostatek energie, a proto nitrifikátoři musí zoxidovat velké množství redukovaného dusíku pro malý přírůstek biomasy (Šimek, 2019).

Nitrifikace je prováděna jak autotrofními mikroorganismy, které jako zdroj uhlíku využívají CO₂, tak i heterotrofními mikroorganismy, které využívají organický uhlík. Obě skupiny mohou amoniakální dusík přijímat volný nebo organicky vázaný. Podle měření v čistých kulturách heterotrofní nitrifikace dosahuje jen asi 0,1–1 % rychlosti nitrifikace autotrofní, i tak může být hlavním typem nitrifikace v prostředí, kde je aktivita autotrofů potlačena, nebo dokonce zcela chybí. (Šimek, 2019)

Nitrifikace je stejně jako všechny biologické procesy ovlivněna řadou faktorů. Kromě přísunu kyslíku je významné i pH. Ačkoliv většina nitrifikačních bakterií má své optimum v neutrálním až lehce zásaditém prostředí (pH 7,5–8), je nitrifikace významná i v kyselých lesních půdách, kde je heterotrofně prováděna mikromycetami, které zde tvoří většinu mikrobiální biomasy. Reakce roztoku je ovlivňována i samotnou nitrifikací, při níž se produkují protony. Při velmi nízkém pH je už nitrifikace inhibována. (Šimek, 2019)

Činnost nitrifikačních mikroorganismů je inhibována také určitými sloučeninami, např. rostlinnými fenolickými a některými humusovými látkami, ale také látkami s možným komerčním využitím. Mezi takové patří nitrapyrit, dikyandiamid, thiomočovina a další sirné sloučeniny (Šimek, 2019). Aplikace těchto látek zpomalí přeměnu amoniakálního hnojiva na nitrát, který je z půdy snadno vyplaven, a je tak déle dostupný pro rostliny.

3.5 Přeměny nitrátu

Asimilace nitrátu mikroorganismy a kořeny rostlin je doprovázena jeho redukcí. Nitrát sám o sobě je jen výjimečně využit pro tvorbu organických molekul, proto je potřeba ho redukovat na amonný iont, který lze navázat na uhlíkaté řetězce. Při asimilační redukcí nitrátů mohou vznikat jako vedlejší produkty plynné formy dusíku – NO a N₂O (Šimek, 2019).

Podobným způsobem probíhá i disimilační redukce nitrátů na amonium. Zatímco při asimilaci je NH₄⁺ zabudováno do biomasy, při disimilační redukcí je nitrát využit jako akceptor elektronů, a je tak součástí energetického metabolismu. Kompletně redukované amonium je uvolněné do prostředí, kde může být asimilováno nebo využito při jiných přeměnách dusíku. Disimilační

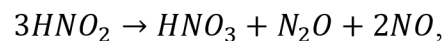
redukce nitrátu probíhá v anoxických podmínkách při velké zásobě organických látek v prostředí. (Šimek, 2019)

Jedním z typů disimilační redukce nitrátu je čpavkové kvašení. Některé houby a bakterie využívají redukci NO_3^- na NH_3 k oxidaci ethanolu na acetát za vzniku ATP. Zatímco při disimilační redukci je nitrát konečným akceptorem elektronu při respiraci, při čpavkovém kvašení je nitrát konečným akceptorem elektronu. (Hayatsu et al., 2008)

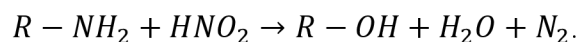
Některé bakterie jsou schopné za anaerobních podmínek využít nitrát jako akceptor elektronů za vzniku nitritu, který už není dále využit a je vyloučen z buňky ven. V takovém případě se mluví o respiraci nitrátu. (Šimek, 2019)

Nejvýznamnější přeměnou nitrátu je denitrifikace, která se ve své podstatě shoduje s disimilační redukcí nitrátu. Oba procesy využívají nitrát jako akceptor elektronů, rozdíl je ale v konečných produktech reakcí. Konečnými produkty denitrifikace jsou plyny – NO, N_2O a nakonec N_2 . Denitrifikace tak uvolňuje dusík do atmosféry a uzavírá cyklus dusíku. Redukce nitrátů na plyn může probíhat jak biologickými procesy (respirační denitrifikace), tak i chemickými přeměnami (chemodenitrifikace). (Šimek, 2019)

Chemodenitrifikace je proces rozkladu nitritu v kyselém prostředí, který dává vzniknout N_2 , N_2O a zejména NO:



nebo probíhá jako oxidace organického dusíku nitrity, při níž vzniká N_2 :



Větší množství nitritů se v půdě vyskytuje jen ojediněle, a proto i chemodenitrifikace probíhá jen za specifických podmínek. Naproti tomu respirační denitrifikace je běžný proces, který probíhá při nízké koncentraci kyslíku. Denitrifikátoři jsou aerobní bakterie a archea, které jsou schopné využít denitrifikaci jako alternativní zisk energie při hypoxii. Denitrifikací jsou spalovány organické uhlíkaté látky, které mohou být i těžce rozložitelné jinými organismy. Denitrifikátory je tak možné využít při obnově prostředí znečištěného organickými polutanty stimulací levnými nitráty. (Šimek, 2019)

Denitrifikace je závislá na zásobách půdní organické hmoty a koncentraci nitrátů a kyslíku. V mokřadních ekosystémech je denitrifikace významným procesem hlavně vlivem limitace

kyslíkem. Optimální pH se pohybuje kolem 7–8, při nižším pH dochází k inhibici aktivity, ale zároveň se zvyšuje podíl produkovaného N_2O oproti N_2 . V zásaditých půdách naopak může být N_2 jediným produktem. Denitrifikace je také nepřímo vázána na přítomnost nitrifikátorů (občas se jedná o stejný organismus) přes difúzi nitrátu, který je pro nitrifikátory produktem a pro denitrifikátory substrátem. (Šimek, 2019)

Některé houby dokážou za podmínek odpovídajících denitrifikaci provádět i přeměny na první pohled shodné s denitrifikací, tzv. kodenitrifikace. Jedná se o přeměnu nitritu (nebo nitrátu) na N_2 nebo N_2O s tím rozdílem, že jeden atom dusíku je využit z nitritu, ale druhý je získán z jiné dusíkaté látky jako kosubstrátu, např. NH_3 nebo azidu (Hayatsu et al., 2008).

3.6 Ztráty dusíku

Účinnost využití dusíku rostlinami je na hnojených plochách poměrně nízká. Dobermann (2005) vyvodil, že rostliny dokážou přijmout průměrně kolem 50 % přidaného dusíku. Velké množství dostupného dusíku je tak nitrifikováno a denitrifikováno půdními mikroorganismy. Výsledkem je nadměrné vymývání živin do hlubších vrstev půdy a zvýšená produkce plyných forem dusíku.

Dusík je z některých biotopů odebírán také větrnou a vodní erozí, tedy odnosem půdních částic. Odnášeny jsou hlavně částice horních vrstev půdy, které obsahují velké množství organických látek a minerálních živin (Kuncheva & Dimitrov, 2020). Obecně se ve vrchních 15 cm půdy nachází mezi 0,1 až 0,6 % N, což odpovídá 200–1200 g $N \cdot m^{-3}$ v závislosti na typu půdy (Cameron et al., 2013).

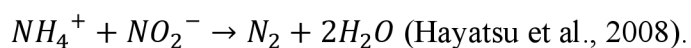
Mezi hlavní abiotické ztráty dusíku z prostředí způsobené spíše lidskou činností, tedy nadměrným hnojením, patří vyplavování dusíkatých látek z půd. Dusík je vymýván ve formě minerální i vázané na snadno pohyblivé organické molekuly. NH_4^+ je zachycován negativně nabitými půdními částicemi, naopak anionty (NO_3^- a NO_2^-) jsou snadno vyplavovány (Cameron et al., 2013). Ačkoliv se jedná o disociované ionty kyselin, jejich vyplavování způsobuje acidifikaci půdy, jelikož s sebou odnáší i bazické kationty (Šimek, 2019). Vyplavování nitrátů se však děje i v nehnojených ekosystémech, kde může dosahovat až 1 g $N \cdot m^{-2} \cdot rok^{-1}$ (Goulding, 2000). V nehnojených a nenarušovaných lesních ekosystémech se dusík vyplavuje, i když v malém množství, hlavně ve formě rozpustných organických látek (Perakis & Hedin, 2002).

Dusík může z prostředí unikat do atmosféry v plynné podobě. Emise oxidů dusíku (N_2O a NO) a amoniaku jsou do jisté míry přirozeným jevem. Volatilizace NH_3 neboli vypařování amoniaku z půdy do atmosféry je z velké části způsobena přihnojováním močovinou a organickými hnojivy. Významná volatilizace NH_3 probíhá také z půd mokřadních ekosystémů. K volatilizaci NH_3 dochází i z povrchu vegetace, konkrétně přes průduchy (viz kapitola 5). (Šimek, 2019)

Za normálních podmínek dosahují jeho emise z přírodních zdrojů $14,3 \times 10^{12}$ g $N \cdot rok^{-1}$, ale vlivem zemědělské činnosti a hnojení se k tomu přidává 36×10^{12} g $N \cdot rok^{-1}$ (Paulot et al., 2013). Obecně se zemědělství považuje za největší antropogenní zdroj amoniaku v současné době (Zeng et al., 2018). V Evropě pochází emise amoniaku z 83 % z hnoje hospodářských zvířat, zbytek je produktem přeměn minerálních hnojiv (McGinn & Janzen, 1998). Zapletal & Chroust (2006) uvádí celkovou depozici pro rok 2002 v České republice $72,3 \times 10^9$ g $NH_3 \cdot rok^{-1}$, z čehož $68,4 \times 10^9$ g $NH_3 \cdot rok^{-1}$ je vyprodukováno v naprosté většině chovem hospodářských zvířat. Největším zdrojem amoniaku mezi užívanými zemědělskými hnojivy je močovina, která typicky ztrácí 6–25 % N ve formě NH_3 (Stringer et al., 1994), méně emisí je produkováno při použití hnojiv s NH_4^+ (Sapek, 2013). Volatilizací NH_3 z vegetace (viz kapitola 4) rostliny ztrácí až 4 % celkového N (Rroço & Mengel, 2000), což může tvořit $0,1–0,7$ g $NH_3-N \cdot m^{-2} \cdot rok^{-1}$ (Schjoerring et al., 2000; Schjoerring & Mattsson, 2001).

Více než dvě třetiny globálních emisí N_2O pochází z přírodních a zemědělských ekosystémů (6 a $4,2 \times 10^9$ g $N \cdot rok^{-1}$) následkem nitrifikace a denitrifikace. Dalším zdrojem je spalování fosilních paliv, jehož emise oxidů dusíku dosahují $27,8 \times 10^9$ g $N \cdot rok^{-1}$ (Paulot et al., 2013). Antropogenní zdroje N_2O vedly k navýšení jeho koncentrace v atmosféře přibližně o 20 % oproti začátku 20. století a každoročně se zvyšuje o 0,25 %. (Thomson et al., 2012)

V půdě a vodním prostředí může docházet k anaerobní oxidaci amoniaku – tzv. anammox:



Amonný iont je bakteriemi oxidován redukcí nitritu a vzniklý molekulární dusík uniká do atmosféry. V oceánech se podílí odhadem až na 50 % produkce N_2 (Devol, 2003), ale o významu v půdě chybí údaje (Šantrůčková et al., 2018).

Významnou ztrátou dusíku v některých biotopech může být pastva kopytníků. Kopytníci vyloučí 85–90 % přijatého dusíku (Cameron et al., 2013). Ztráta volatilizací amoniaku z moči může dosahovat až 90 % obsahu dusíku (Stewart, 1970) a 20 % i více z exkrementů, celkově 50 % dusíku vyloučeného kopytníky se ztratí volatilizací NH_3 (Woodmansee, 1978).

4 Atmosférická depozice dusíku

Ačkoliv je naprostá většina dusíku v atmosféře ve formě N_2 , řádově až miliontina se nachází i ve formě amoniaku a oxidů – N_2O , NO , NO_2 a N_2O_5 . Atmosférická depozice významně napomáhá samočištění ovzduší a navrácení reaktivních forem dusíku do půdního a vodního prostředí, kde podléhají dalším přeměnám. V prostředí silně znečištěném emisemi dusíku můžou depozice přesahovat $10 \text{ g N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$ (Šimek, 2019).

Přenos látek z atmosféry probíhá mokrou nebo suchou depozicí. Mokrú depozice je zprostředkována srážkami a sněhem (vertikální depozice) nebo mlhami (horizontální depozice). Ze své podstaty se jedná o epizodický proces, naopak suchá depozice probíhá neustále přesunem plynných částic a aerosolů na povrch půdy, vodní hladiny a rostlin. (Hůnová, 2016)

Oxidy dusíku v globálním měřítku jsou mimo biologické procesy také produktem spalování fosilních paliv. Hlavní oxidy dusíku v atmosféře jsou NO a NO_2 , které reagují s OH radikály za vzniku kyseliny dusičné, která je následně odstraňována suchou a mokrou depozicí. Amoniak vzniká mineralizací organických látek a volatilizací se dostává do atmosféry, kde reaguje s kyselinami a vytváří jemný aerosol. (Hůnová, 2016)

Nezanedbatelnou složkou depozice dusíku jsou také organické látky, které průměrně dosahují 25 % rozpuštěného dusíku ve srážkové vodě, podíl je ale značně závislý na lokalitě (Cornell, 2014). Jedná se například o aminy, aminokyseliny, močovinu, alkaloidy nebo organické nitráty (Jickells et al., 2013).

Mokrú depozice lze snadno měřit odběrem srážkové vody a stanovením koncentrace jednotlivých složek. Mokrú depozice je tak běžně vyhodnocována na velkém množství měřicích stanic. Určení suché depozice je metodologicky složitější, a je tudíž často vyhodnocována nepřímou na základě koncentrace dané látky v ovzduší a její depoziční rychlosti, která je proměnná v čase a závisí na terénu a složení vegetace. (Hůnová, 2016)

V České republice byla za rok 2022 průměrná depozice dusíku $0,5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$, tedy celkově 39 375 t na plochu ČR. Spady oxidovaných forem dusíku činily 9 950 t mokrou a 12 971 t suchou depozicí. Redukovaný dusík byl měřen jen pro mokrou depozici, která dosahovala 16 454 t. Úhrn tedy nezahrnuje suchou depozici NH_x . Díky vyšším srážkovým úhrnům je mokrú depozice dusíku vyšší hlavně v pohraničních pohořích v porovnání s nížinami, kde podle Sutton et al. (1992) převládá suchá depozice i vlivem vyšší koncentrace NH_3 . Nejvyšší hodnoty

byly naměřeny v Krkonoších, Jizerských a Orlických horách a na Šumavě. Vyšší hodnoty suché depozice jsou zjištěny lokálně po celé ČR. (Škáchová & Vlasáková, 2023)

4.1 Mokrý depozice

Mokrý depozice je významnou složkou celkové depozice v oblastech s vyšší periodicitou srážek, např. v deštných pralesích. Na lokalitách s nižším úhrnem srážek může mokrý depozice tvořit méně než 50 % celkové depozice (Eugster & Haeni, 2013). Například Eugster et al. (1998) naměřil v západním Švýcarsku mokrou depozici v rámci $0,7\text{--}0,8 \text{ g N}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$, která tvořila jen 14–33 % celkové depozice dusíku, což poukazuje na větší význam suché depozice.

Měření čistě mokré depozice probíhá pomocí zařízení pro „wet-only“ depozici. Zařízení je automatizované a exponuje se pouze po dobu srážek. Pokud je odběrové zařízení exponováno celou dobu, i mimo srážkové období, je vzorek obohacen o neurčité množství spadů suchou depozicí a jedná se tak o metodu „bulk“ (Vlasáková & Škáchová, 2020). Měření bulk depozice je oproti wet-only levnější, jelikož nevyžaduje přísun energie pro automatizované otvírání v závislosti na srážkách, je ale naopak citlivější na prachové znečištění z okolí (Clarke et al., 2022).

Srážková depozice se sbírá pomocí zařízení složeného z nálevky, ze které voda stéká do sběrné nádoby. Plocha kruhové nálevky a její další parametry mohou být upravovány v závislosti na charakteru srážek. V oblastech s nižší intenzitou srážek, ale vyšší frekvencí se doporučuje větší sběrná plocha. Naopak v oblastech se silnějším větrem je lepší použít více nálevek s menší plochou. Tvar a materiál je volen tak, aby nedocházelo k reakci s rozpuštěnými látkami ve srážkové vodě a voda nezůstala v záhybech, kde by docházelo k evaporaci. K zabránění kontaminace opadem, hmyzem nebo ptáky se přidává pletivo a filtr. Sběrná nádoba se používá nejčastěji o objemu 2–5 L. Nádoba by se měla uchovávat v chladu a tmě, aby se zabránilo růstu řas a bakterií, které by měnily látkové složení vzorku. Z tohoto důvodu se nádoba obaluje alobalem nebo zakopává do země. (Clarke et al., 2022)

Mokrý depozice je zprostředkovávána kromě srážek také sněhem a krupobitím. Depozice prostřednictvím sněhu nemusí mít okamžitý efekt na vegetaci, jelikož sněžení nastává většinou v období dormance, ale během jarního tání sněhu tak dochází k nárůstu iontů v půdě (Eugster & Haeni, 2013). V případě sběru sněhu je potřeba nálevky minimální velikosti 500 cm^2 a zároveň i větší sběrné nádoby, která může být nahrazena plastovým pytlkem pro snazší převoz (Clarke et al., 2022).

Dalším aspektem mokré depozice jsou srážky horizontální. V temperátních lesích je vstup vody z mlhy nízký, zato koncentrace N může být řádově vyšší v porovnání s vertikálními srážkami. Ve Švýcarsku byla depozice N mlhou vyhodnocena jako $0,43 \text{ g N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$, což je 16,4 % celkové depozice N, ale až 62 % mokré depozice (Burkard et al., 2003). Měření horizontální depozice je obtížné, a vyhodnocuje se tudíž jen výjimečně (Vlasáková & Škáchová, 2020). Tesar et al. (2004) odhadli roční depozici horizontálních srážek na 10–20 % celkových vertikálních srážek na Šumavě, v Krkonoších a Jizerských horách.

V neposlední řadě je mokrá depozice sbírána i metodou „throughfall“, tedy sběr podkorunových srážek. Tato depozice je považována za nejlepší odhad celkové depozice, jelikož je srážková voda významně obohacena o látky zachycené v korunách stromů suchou depozicí (Meesenburg et al., 2009). To platí ale pouze pro prvky, které nepodléhají významným přeměnám a výměnám mezi atmosférou a ekosystémem, např. pro síru, nikoliv pro dusík. (Vlasáková & Škáchová, 2020)

Podkorunové srážky se sbírají pomocí okapu, nebo stejným způsobem jako bulk depozice, což umožňuje lepší porovnání s mokrou depozicí díky stejnému způsobu sběru. Naopak okapem je sbírána srážková voda na větším gradientu korun stromů. (Clarke et al., 2022)

„Stemflow“ depozice je také významně obohacena o zachycené látky suchou depozicí. Odběr vody stékající po kmeni stromu je zprostředkován límcovým nebo spirálním okapem, jehož šířka nesmí být moc velká, aby nedocházelo k zachytávání rostlinného opadu nebo podkorunových srážek, naopak při malé šířce může voda přetékat. Doporučuje se použít filtr k minimalizaci kontaminace opadem, hmyzem aj. (Clarke et al., 2022)

4.2 Suchá depozice a vzdušná koncentrace NH_3

Koncentrace amoniaku v ovzduší je závislá na vzdálenosti od jeho zdroje. Ve zdrojových oblastech může koncentrace NH_3 dosahovat až $10 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ (Roadman et al., 2003), zatímco v městském prostředí je okolo $20 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, na venkově v rozmezí zhruba $1\text{--}10 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (Stringer et al., 1994) a v odlehlých oblastech Evropy je přirozená koncentrace v rozmezí $0,1\text{--}1 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (Cape et al., 2009b).

Český hydrometeorologický ústav využívá k odhadnutí suché depozice tzv. interferenční metody (Vlasáková & Škáchová, 2020), na jejichž základě je suchá depozice dané látky vypočtena jako součin její průměrné imisní koncentrace, která je poměrně dobře známá,

a depoziční rychlosti, která je ovlivněna řadou faktorů prostředí (Braniš & Hůnová, 2009; Wesely & Hicks, 2000).

Mezi metody měření suché depozice v zahraničí se řadí pasivní a aktivní difúzní vzorkování. Jejich použití stále podléhá dalšímu výzkumu (Martin et al., 2019), kdy např. měření NH_3 je limitováno jeho vratnou reakcí s plynnými kyselinami (HNO_3 a HCl), které mohou ovlivňovat měření, nebo jeho vazbou s vodou a jinými předměty. Přesto jde o validované metody měření, které mohou být nenáročné na technologii a poskytovat přitom dostatečnou přesnost vzorkování. Protože cílem mé bakalářské práce je i metodická příprava měření atmosférické koncentrace amoniaku pro plánovanou magisterskou práci, věnuji se dostupným metodám podrobněji.

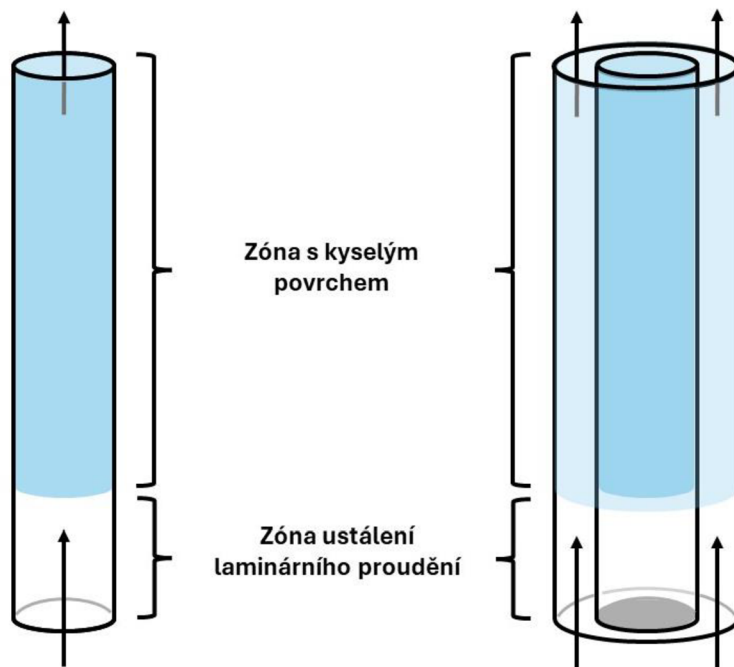
4.2.1 Aktivní difúzní denudéry

Za robustní metodu měření depozice NH_3 se tak považují denudéry, které oddělují plynný NH_3 a aerosoly difúzí v laminárním proudění (Zdráhal et al., 1994). Denudéry jsou tak jednou z referenčních metod umožňujících kalibraci pasivních vzorkovačů (Braban et al., 2018).

Denudér je konstrukčně velmi jednoduché zařízení, jehož základem je trubice, která je na vnitřní straně aktivována (potažena) reaktivním povrchem, který váže cílovou molekulu z procházejícího vzduchu (**Obr. 1**). K zachycení amoniaku se využívají kyselina citrónová, fosforitá a další netěkavé kyseliny (Tang et al., 2001). Oddělení pevných částic od plynného NH_3 a jeho zachycení je umožněno rychlejší difúzí plynů k okyselené stěně trubice. Pevné částice jsou tak unášeny proudem vzduchu bez interakce s denudérem. V původním provedení podle Ferma (Ferm, 1979) je denudérem 0,5 m dlouhá skleněná trubice o vnitřním průměru 3 mm. Vzduch je nasáván skrz denudér rychlostí až $3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, což umožňuje krátké vzorkovací expozice od 1 do 24 h. Odvozené DELTA denudéry určené pro dlouhodobé vzorkování v terénu (týdny až měsíce) využívají kratší (0,1 m), ale širší (6 mm) trubice pomalého průtoku přibližně kolem $0,35 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ (Braban et al., 2018; Sutton et al., 2001).

Jednoduché denudéry typu Ferm a DELTA jsou limitovány malým průtokem vzduchu s následnou delší expozicí, hlavně u DELTA denudérů. Anulární denudéry mohou díky svému designu do sebe vložených trubic (**Obr. 1**) využít průtok vzduchu denudérem až např. $50 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ (Zdráhal et al., 1994) při expozici do 24 hodin. Soustředné uspořádání umožňuje zvětšení sorpčního povrchu v meziprostoru dvou až tří trubic při zkrácení difúzní vzdálenosti a tím i zmenšení objemu denudéru, což dovoluje zkrácení denudéru např. na 15 cm. Ještě kompaktnější jsou voštinové („honeycomb“) denudéry, které mohou být pouze 3,8 cm dlouhé

a 4,7 cm široké. Vnitřní povrch může být zvětšen až na 508 cm² pomocí 212 hexagonálních kanálek o šířce 2 mm (Braban et al., 2018). Nevýhodou anulárních a zejména voštinových denudérů je větší konstrukční složitost, a tedy i vyšší cena.



Obr. 1: Schématické znázornění jednoduchého (vlevo) a anulárního denudéru (vpravo). Šipky znázorňují směr proudění vzduchu.

Všechny výše zmíněné denudéry jsou označovány jako off-line denudéry, jelikož množství nasorbovaného amoniaku je vyhodnoceno po ukončení expozice a jejich vymytí. Naopak on-line denudéry nasorbovaný NH_4^+ vymývají průběžně a pumpují jej do detektoru, který kontinuálně vyhodnocuje koncentrace amoniaku. Jedná se např. o metody AMOR a AMANDA. AMOR systém se skládá z rotujícího anulárního denudéru se sorpčním roztokem 0,1 M NaHSO_4 . Roztok se zachyceným amoniakem ve formě NH_4^+ je přenášen do detektoru. (Braban et al., 2018)

Všechny typy denudérů vyžadují vývěvu, která nasává vzduch skrz denudér a průtokoměr (průtokoměr může být nahrazen kalibrací systému). Do aktivované části denudéru musí vstupovat vzduch proudící lineárně. Protože ale na vstupu do denudéru je proudění turbulentní a aktivovaný povrch by mohl zachycovat i prachové částice, nechává se určitá vzdálenost trubice neaktivovaná. Délka tohoto neaktivovaného úseku je přímo úměrná rychlosti proudění vzduchu denudérem. Délka aktivovaného úseku musí být dostatečná pro zachycení většiny (např. 95 %) amoniaku a závisí tedy rovněž na rychlosti průtoku (průměru trubice) a hodnotě

rychlosti difúze pro daný plyn. Konkrétní rovnice pro výpočet parametrů denudérů jsou dostupné v již citovaných zdrojích (Ferm, 1979; Sutton et al., 2001, v obou případech s chybou v rovnici účinnosti zachycení amoniaku denudérem; bez chyby pak Zdráhal et al., 1994).

Za difúzní denudéry mohou být zařazeny denudéry aktivované jinými látkami pro zachycení jiných plynných molekul anebo filtry, které zachytí amonný dusík vázaný na prachové částice.

Dalšími referenčními on-line metodami pro měření nízkých koncentrací NH_3 může být absorpční spektroskopie (Shah et al., 2006), které s využitím náročného přístrojového vybavení mohou měřit vzdušný amoniak s detekčním limitem pod 1 ppb (cca $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) s časovým rozlišením 1 min (Braban et al., 2018).

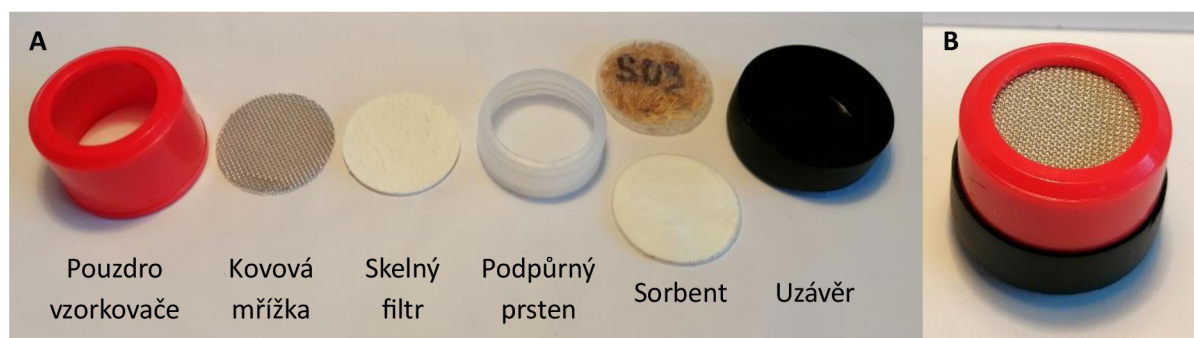
4.2.2 Pasivní difúzní vzorkovače

Levnou a nenáročnou metodou měření suché depozice NH_3 je měření pomocí pasivních difúzních vzorkovačů (dozimetrů), které využívají principu difúze amoniaku od vstupu do vzorkovače k sorpčnímu médiu (Martin et al., 2019). Díky jednoduchému provedení a manipulaci, a protože nepotřebují zdroj energie, mohou být použity kdekoliv i s velkým množstvím opakování. Tyto vzorkovače jsou v základu dvojího provedení, „tube-type“ a „badge-type“ – pro češtinu navrhuje označení „trubičkové“ a „knoflíkové“. Trubičkové vzorkovače mají díky delší difúzní vzdálenosti a relativně užšímu vstupnímu otvoru nízkou citlivost vhodnou pro delší expozice oproti knoflíkovým vzorkovačům s řádově rychlejším vzorkováním, které naopak jsou více ovlivněné velikostí hraniční vrstvy na vstupu, což může vést k podhodnocení vzdušné koncentrace zkoumaného plynu při výpočtech (Tang et al., 2001). Jednotlivé parametry a složení se liší mezi výrobci; společný je konstrukční princip, kdy je vstup do vzorkovače chráněn proti proudění vzduchu a vstupu prachových částic (např. membránovým filtrem) a sorbent uvnitř (např. filtrační papír) je aktivován nevolatilizující kyselinou.

Vzorkovače od výrobce Gradko International Limited (Spojené království) jsou buď trubičkového typu, nebo knoflíkové (DIFRAM-400). Trubičkový vzorkovač je vertikální 35 mm dlouhý váleček, který během expozice má na vrchní straně filtrační papír napuštěný kyselým sorbentem. Na spodní straně má propustnou membránu omezující proudění vzduchu ve vzorkovači, neboť při uspořádání s otevřeným koncem by docházelo při vyšší rychlosti větru ke zkracování difúzní vzdálenosti (Brown, 2000). Rychlost vzorkování se u 35 mm membránového trubičkového vzorkovače pohybuje okolo $3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, a proto je jeho použití

v neznečištěném prostředí málo spolehlivé (Tang et al., 2001), zatímco vzorkovací rychlost knoflíkového DIFRAM-400 je kolem $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. (Braban et al., 2018)

Vzorkovače švýcarského výrobce Passam jsou knoflíkového typu o délce 20 mm a vnitřním průměru 23 mm. Na vstupu je kovová mřížka a filtr ze skelného vlákna a na spodu je filtr se sorbentem (**Obr. 2**). Rychlost vzorkování je $32 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ při $20 \text{ }^\circ\text{C}$ a je doporučován pro expozice 2–4 týdnů. Podobné uspořádání s poloviční difúzní vzdáleností má Fermův vzorkovač (Švédský institut pro výzkum životního prostředí, IVL). (Braban et al., 2018)



Obr. 2: Pasivní difúzní vzorkovač značky Passam. A) komponenty vzorkovače, ukázán i mechový sáček využívaný při práci s buněčnými stěnami mechů (viz kapitola 8). B) kompletní složení pasivního vzorkovače připraveného na expozici.

CEH ALPHA vzorkovač je opět badge-type vyvinutý vědci z Centre for Ecology & Hydrology (Spojené království) (Tang et al., 2001) s výškou 26 mm a průměrem 27 mm. Vstup je chráněn propustnou teflonovou membránou, za kterou je ve vzdálenosti 6 mm sorpční filtr o průměru 24 mm. Díky tomuto uspořádání může být ALPHA vzorkovač exponován po dobu jednoho dne až 3 měsíců i v oblastech s koncentrací NH_3 méně než $1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^3$. (Braban et al., 2018)

Vzorkovač Ogawa (Ogawa & Company, USA) se od ostatních knoflíkových vzorkovačů liší umístěním sorpčních filtrů na obou stranách. Přítomnost druhého sorbentu umožňuje buď zdvojnásobení zachyceného NH_3 pro analýzu, nebo vyhodnocení přesnosti metody porovnáním obou filtrů. Rychlost vzorkování je $32 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ na jeden filtr (Braban et al., 2018).

Vzorkovač Radiello (Istituti Clinici Scientifici Maugeri, Itálie) vyniká svým radiálním uspořádáním sorpčního média. Jedná se o 60 mm dlouhý váleček s průměrem 16 mm z propustného materiálu o tloušťce 1,7 mm. Plyny prochází skrz vnější válec ke střednímu válci ($60 \times 4,8 \text{ mm}$) se sorpčním médiem. Vzorkovač má díky velkému povrchu a krátké difúzní vzdálenosti velkou vzorkovací rychlost kolem $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ a bývá exponován vertikálně i horizontálně po dobu jedné hodiny až 2 týdnů. (Braban et al., 2018)

Mezi hlavní nedostatky při použití pasivních vzorkovačů patří snadná kontaminace NH_3 a jeho vazba na jednotlivých částech vzorkovače. Zvolení konkrétního designu vzorkovače se také odvíjí od zkoumané oblasti (Tang et al., 2001). Trubičkové vzorkovače jsou nevhodné pro použití v prostředí s nízkou koncentrací NH_3 , a proto je lepší je využít ve zdrojových oblastech nebo při dlouhodobých expozicích. Knoflíkové vzorkovače naproti tomu dobře slouží při měření nízkých koncentrací, kde nehrozí saturace sorbentu amoniakem. (Martin et al., 2019)

V případě off-line aktivních denudérů i pasivních vzorkovačů je amonný iont zachycený kyselinou vymyt destilovanou vodou a analyzován některou z metod stanovení koncentrace amoniaku/amonného iontu. Protože jsou dnes analýzy rutinně prováděny automatickými analyzátory, nebudu se detaily analýzy dále zabývat. Při přípravě vzorku pro analýzu je třeba zvážit úpravu pH, protože vymytá kyselina může negativně ovlivnit výsledek analýzy.

5 Amoniak

Amoniak je bezbarvý plyn štiplavého zápachu, který je lehčí než vzduch. Má zásaditou povahu (ochotně přijímá proton), a proto se při rozpouštění ve vodě vyskytuje ve formě NH_3 i NH_4^+ , v závislosti na pH a teplotě roztoku (Thurston et al., 1979). Hodnota rovnovážné konstanty disociační reakce (disociační konstanta) je $1,8 \times 10^{-5}$, což odpovídá hodnotě pK_B 4,74, a tedy hodnotě pK_A 9,24, což je též hodnota pH, kdy je poměr NH_3 a NH_4^+ v roztoku vyrovnaný. Pouze NH_3 může volatilizovat a unikat do atmosféry (Yoon et al., 2008). Na základě rovnováhy obou forem v závislosti na pH je volatilizace NH_3 významnější v zásaditých půdách (Avnimelech & Laher, 1977) a narůstá při zvýšené koncentraci NH_4^+ , např. po podání hnojiva s obsahem NH_4^+ (du Plessis & Kroontje, 1964). Podle Gassera (1964) je volatilizace NH_3 významně omezena kationtovou výměnnou kapacitou půdy (viz kapitola 6).

Další vlastností amoniaku je přítomnost volného elektronového páru, která poskytuje molekule polaritu a schopnost vytvářet vodíkovou vazbu. Tato molekulární stavba umožňuje amoniaku jeho vysokou rozpustnost ve vodě. Rozpustnost amoniaku při 24 °C a parciálním tlaku 100 kPa je tak $482 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (Lange & Dean, 1985).

5.1 Amoniak v životním prostředí

Amoniak přirozeně vzniká rozkladem organických látek a volatilizací se následně dostává do atmosféry. Emise amoniaku jsou dále významné i z průmyslu, spalování biomasy (Sapek, 2013) a transportu (Sutton et al., 2000). Spalování fosilních paliv je převládajícím zdrojem NH_3 v zimě, zatímco zemědělství dominuje v letním období (Zeng et al., 2018).

Vysoká koncentrace amoniaku v ovzduší, jeho depozice a následná nitrifikace přispívá k acidifikaci; spolu s eutrofizací tak způsobuje změnu ve složení rostlinných společenstev (McGinn & Janzen, 1998). Depozice amoniaku od zdroje emisí rapidně klesá ve vzdálenosti několik kilometrů, při tvorbě amonných solí je ale přenášen na větší vzdálenosti, kde může ovlivňovat živinami chudé biotopy (Zeng et al., 2018). Z těchto důvodů jsou koncentrace a depozice amoniaku sledovány a zkoumány po celém světě.

Amoniak má nejen negativní ekologické dopady na ekosystémy, ale díky své toxicitě je zvýšená koncentrace v ovzduší a vodě potenciální příčinou zdravotních problémů. Ve formě NH_4^+ není toxicita tak výrazná vlivem náboje molekuly, který nedovoluje volný průchod přes buněčné membrány na rozdíl od NH_3 (Körner et al., 2001).

Kvůli závažným ekologickým následkům vlivem zvýšené koncentrace NH_3 ve vzduchu se stanovují kritické úrovně a zátěže. Kritická úroveň pro koncentrace plyných polutantů je definována jako koncentrace v atmosféře, nad kterou mohou nastat přímé negativní vlivy na rostliny, ekosystémy, i materiály. Na druhé straně kritická zátěž je maximální množství jednoho nebo více polutantů, které ještě nemá negativní dopad na složky ekosystému (Chuman et al., 2020). Hlavní rozdíl spočívá v prokazatelnosti, jelikož je složitější prokázat nepřítomnost efektu (kritická zátěž) než jeho přítomnost (kritická úroveň). (Cape et al., 2009b)

Kritická úroveň NH_3 pro vyšší rostliny je stanovena na $8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ a pro organismy citlivější k znečištění, jako jsou mechorosty a lišejníky, pouze $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Avšak $8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ je pravděpodobně příliš vysoká hodnota, a proto je navrhována roční průměrná koncentrace $3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Cape et al., 2009a; Cape et al., 2009b).

Podle Chumana et al. (2020) mezi nejcitlivější ekosystémy na nadbytek dusíku v České republice patří makrofytní vegetace oligotrofních až mezotrofních stojatých vod, alpské trávníky a společenstva silikátových skal. Ty zaujímají nepatrnou rozlohu v rámci ČR. Největší část (25 %) zaujímají ekosystémy se střední hodnotou kritické zátěže $1 \text{g N}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$, kam patří vřesoviště, rašeliniště, bory, ale i hospodářské jehličnaté lesy. Kritická zátěž je nejvíce překračována v nejvyšších pohořích, kde je významné zastoupení zmíněných ekosystémů a zároveň i vyšší příjem N mokrou depozicí díky vyšším srážkovým úhrnům. Kritická zátěž N je $0,5\text{--}1 \text{g N}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$ pro vrchovištní rašeliniště a $20\text{--}35 \text{g N}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$ pro slatiniště (Bobbink & Roelofs, 1995; Zhou et al., 2021). Na příkladu rašelinišť a pramenišť v ČR je kritická zátěž překročena na 30 % jejich rozlohy (Chuman et al., 2020).

5.2 Kompenzační koncentrace NH_3 u rostlin

Vegetace může být za daných podmínek zdrojem nebo příjemcem amoniaku ze vzduchu (Sutton et al., 1995). Směr toku amoniaku závisí na rozdílu koncentrací v listu a v okolním vzduchu. Pokud je koncentrace NH_3 v okolním vzduchu nižší, než je v podprůduchové dutině, amoniak uniká z listu, a rostlina je tak jeho zdrojem (Schjoerring et al., 2000). Koncentrace, při níž je čistý tok amoniaku z rostliny nulový, se nazývá kompenzační koncentrace (též kompenzační bod) amoniaku (Farquhar et al., 1980). Je-li koncentrace NH_3 v okolním vzduchu vyšší než je kompenzační koncentrace, převládá difúzní tok NH_3 průduchy do listu (Denmead et al., 2008; McGinn & Janzen, 1998). Rychlost emise amoniaku z listů je dána rovnováhou mezi koncentrací NH_4^+ v apoplastu a plyným NH_3 ve vzdušném prostoru listového mezofylu (Riedo

et al., 2002) v závislosti na teplotě a pH (Denmead et al., 2008) a následným gradientem koncentrací mezi listem a atmosférou (Schjoerring & Husted, 1997).

Husted & Schjoerring (1996) ve svých experimentech prokázali, že difúze amoniaku z atmosféry do listu skrz kutikulu je zanedbatelná, a tudíž se výměna amoniaku mezi rostlinou a atmosférou odehrává hlavně přes průduchy. Schjoerring et al. (1993) to potvrzuje svými výsledky, které ukazují ztráty amoniaku volatilizací z rostliny pouze přes den, kdy jsou průduchy otevřené.

Několik prací se snažilo kvantifikovat kompenzační koncentraci NH_3 (Denmead et al., 2008; Farquhar et al., 1980; Sutton et al., 1995). Kompenzační koncentrace pro polopřirozené ekosystémy může být až $0,01 \mu\text{g NH}_3 \cdot \text{m}^{-3}$ (Sutton et al., 1992), zatímco v zemědělské krajině může dosahovat $1\text{--}5 \mu\text{g NH}_3 \cdot \text{m}^{-3}$ (Asman, 1995). Z tohoto důvodu se předpokládá, že rostliny přírodních ekosystémů chudých na živiny, například rašeliniště nebo vřesoviště, budou příjemcem amoniaku z atmosféry, naopak zemědělské plodiny budou jeho zdrojem (Sutton et al., 1992).

Kompenzační koncentrace amoniaku je různá pro jednotlivé druhy a výrazně závislá na podmínkách prostředí, především zásobením rostliny dusíkem. Např. koncentrace NH_4^+ v apoplastu rostlin byla $10\times$ vyšší u rostlin s trojnásobným zásobením dusíkem oproti rostlinám s nízkým příjmem dusíku (Husted & Schjoerring, 1996).

Kromě množství přijatého dusíku hraje roli i jeho forma. Příjem NH_4^+ z půdy vede k zvýšení jeho koncentrace v apoplastu, a tudíž i vyšším emisím NH_3 v porovnání s rostlinami přijímajícími NO_3^- (Mattsson & Schjoerring, 1996). Takovýto efekt by mohl být patrný i na kyselých půdách, kde rostliny jsou zásobeny hlavně NH_4^+ , oproti zemědělské krajině, kde převládá NO_3^- (Sutton et al., 1995). Ze studie Mattsson & Schjoerring (1996) vychází i výsledky o regulaci koncentrace NH_4^+ v apoplastu pomocí glutaminsyntetázy. Tento enzym zabudovává amoniakální dusík do aminokyselin a jeho inhibice tak vede k hromadění NH_4^+ v listu a až k 50násobnému nárůstu emisí NH_3 z rostliny.

Výměna amoniaku mezi rostlinou a atmosférou je dále ovlivněna teplotou. Se zvyšující se teplotou se zvyšuje i kompenzační koncentrace NH_3 , která vede k exponenciálnímu nárůstu emisí NH_3 při zvyšování teploty z 10 na 35°C (Husted & Schjoerring, 1996; Schjoerring & Husted, 1997). To je dáno pozitivní hodnotou entalpie výparu NH_3 z roztoku NH_4^+ , tedy součtu

energií, kterou vyžaduje přeměna NH_4^+ na NH_3 a výpar NH_3 z vodného roztoku (Schjoerring & Husted, 1997).

Schjoerring & Mattsson (2001) ukázali, že rychlost emise NH_3 ze zemědělských plodin rostla se stářím rostlin ve shodě se zvyšující se kompenzační koncentrací NH_3 , s výrazným maximem během senescence. Naopak Husted et al. (1996) pozorovali pokles kompenzační koncentrace během vegetativní fáze růstu, během generativní fáze se ale začala zvyšovat. To může vysvětlovat i pozorovaný úbytek dusíku v rostlinách při stárnutí (Blaise, 2021; Schjoerring et al., 1989).

Kompenzační koncentrace celého porostu může být nižší než kompenzační koncentrace rostliny. NH_3 emitováno rostlinou může být depozicí v krátké vzdálenosti zachyceno na listové kutikule nebo rozpuštěno ve vodním filmu na povrchu rostliny (Sutton et al., 1993; Sutton et al., 1995). V minulých dekádách v zachytávání volatilizovaného amoniaku pravděpodobně hrála také velkou roli tvorba síranu amonného na povrchu listů (Neil Cape, 2014), dnes je ale koncentrace SO_2 v ovzduší výrazně nižší. Zachycený amoniak může být vymyt srážkovou vodou nebo volatilizován a absorbován jinými listy skrz průduchy. Tyto procesy vytváří cyklus amoniaku v rámci stromové koruny nebo jiného vegetačního porostu (Sutton et al., 1995). Denmead et al. (1976) potvrdili schopnost vegetace zachytit volatilizovaný amoniak, zde z půdy, jehož koncentrace v 1 m nad zemí tvořila jen desetinu hodnoty při povrchu země. Žádná studie se ovšem nezaměřuje na vyčíslení úlohy mechového patra v zachycování amoniaku.

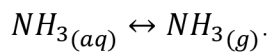
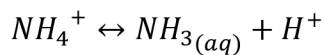
Kompenzační koncentrace amoniaku v rostlinách je aspekt, který hraje v cyklu dusíku velkou roli. Nejenom že způsobuje ztráty dusíku v zemědělství, ale ovlivňuje i přírodní ekosystémy, které jsou dusíkem limitovány, což mění jejich charakter. Izquieta-Rojano et al. (2018) zjistili ve vzdálenosti 30 m od zdroje NH_3 koncentraci N v tkáních mechu 2,5 %, tedy téměř dvojnásobek oproti mechu vzdálenému 1000 m (1,3 %). To samé prokázal i Sutton et al. (1995) na nizozemských vřesovištích.

5.3 Měření kompenzační koncentrace NH_3

Kompenzační koncentraci NH_3 je možné měřit několika metodami, a to jak v kontrolovaném prostředí uzavřených nádob (Farquhar et al., 1980), tak i pomocí mikrometeorologických metod v terénu (Sutton et al., 1992).

Kompenzační koncentraci NH_3 lze určit na základě manipulování s vnějšími podmínkami v uzavřeném prostoru. Husted et al. (1996) měřil tok NH_3 do rostliny na základě zvyšující se

koncentrace NH_3 v okolním vzduchu. Koncentrace NH_3 byla měřena na vstupu do komory a na jejím výstupu. Jinou možností je využít závislosti kompenzační koncentrace na teplotě, kdy se list vystaví konstantní (nižší než kompenzační) koncentraci NH_3 a měří se rychlost adsorpce NH_3 během zvyšování teploty listu, a to až do okamžiku nulové čisté výměny. Z této teploty lze pak vypočítat kompenzační koncentraci při počáteční teplotě s využitím hodnot měrného tepla pro disociaci amonného iontu na amoniak a výpar amoniaku (Schjoerring & Husted, 1997) na základě rovnováhy vyjádřené rovnicemi (Schjoerring & Husted, 1997):



Z těchto rovnováh vychází i postup stanovení kompenzační koncentrace na základě změřené koncentrace H^+ a NH_4^+ v apoplastu. Podrobnosti k extrakci roztoku z apoplastu a výpočet kompenzační koncentrace NH_3 lze nalézt v práci Schjoerring & Husted (1997). Tato metoda přináší shodné výsledky s manipulativními metodami. Její výhodou je kratší experimentální doba s možností vyhodnocování většího množství vzorků jak z laboratorních, tak i terénních měření.

V terénu je možné použít mikrometeorologické metody, tedy pasivní difúzní vzorkovače (Sutton et al., 1992, 1993, 1995) nebo aktivní denudéry (Sutton et al., 1998), které měří koncentraci NH_3 v různých výškách nad porostem. Z naměřených hodnot gradientu koncentrace NH_3 nad porostem lze následně v matematických modelech určit kompenzační koncentraci amoniaku.

6 Minerální výživa mečů

Mechy jsou ve své výživě kvůli absenci kořenové soustavy odkázány na příjem živin především z atmosférické depozice. Mechy oproti cévnatým rostlinám postrádají pravou kutikulu, což jim dovoluje být v bližším kontaktu s prostředím a zachytávat živiny z atmosférické depozice.

Epifytický mech závislý jen na atmosférické depozici přijme z celkového dusíku 56 % NH_4^+ a 44 % N ve formě rozpuštěných organických látek (DON – dissolved organic nitrogen), ale terikolní mechy získávají část N z půdního prostředí, až 16 % NH_4^+ a 21 % DON (Liu et al., 2013). Z těchto výsledků vyplývá i preference mečů pro amoniakální dusík oproti příjmu nitrátu (Dong et al., 2017). Ačkoliv tedy mechy dokážou využívat v nezanedbatelné míře půdní dusík (Ayres et al., 2006), atmosférická depozice pro ně stále zůstává dominantním zdrojem N.

Zvyšující se míra atmosférické depozice N se významně projevuje na obsahu N v meších. Podle Du et al. (2022) se v minulém století na výživě mečů významně podílely emise NH_3 ze zemědělství. V současné době však se spalováním fosilních paliv přibývají na významu emise NO_x . Podíl N v biomase mečů je v přirozeném prostředí, např. v neznečištěné krajině Finska, menší než 1 %, zatímco ve střední Evropě obsah dusíku může lokálně dosahovat až 3 % (Harmens et al., 2011; Pesch et al., 2008). U vrchovištního mechu *Racomitrium lanuginosum* se obsah N ve stélkách od roku 1879 ztrojnásobil z průměrně 0,4 na 1,2 % (Baddeley et al., 1994). V České republice je podle Harmense et al. (2011) obsah N v meších průměrně 1,16 %.

Rašeliníky (*Sphagnum* sp.) jsou vytrvalé mechy, které vynikají svým růstem, kdy na vrcholu neustále přirůstají, zatímco na opačné straně odumírají (Lueth & Reski, 2023). Jelikož se rašeliníky vyskytují v biotopech chudých na živiny, jsou schopny velkou část N reutilizovat – transportovat z odumírajících tkání do vrcholu stélky (Aldous, 2002b; Hájek & Adamec, 2009). Translokace živin probíhá symplastem kvůli absenci vodivých pletiv (Aldous, 2002b).

Rašeliníky jsou odkázány ve své výživě na atmosférickou depozici, ačkoliv významnou část dusíku (Wieder et al., 2019; Yin et al., 2022) mohou získávat i od N_2 -fixujících mikroorganismů žijících s nimi v asociaci (Kox et al., 2020). Jak už bylo zmíněno výše, i rašeliníky přijímají dusík hlavně ve formě NH_4^+ a DON (Wiedermann et al., 2009). Efektivita zachytávání NH_4^+ je vysoká (až 100 %) při přirozené mokré depozici NH_4^+ do $0,5 \text{ g N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$, ale snižuje se s narůstající depozicí N (Woodin & Lee, 1987) a výrazně i s dobou expozice, což poukazuje na efektivní zachycení živin z krátkodobých srážek (Fritz et al., 2014). Nejvíce dusíku je zachyceno mechovou hlavičkou a exponenciálně klesá směrem od hlavičky (Aldous, 2002a).

Pitcairn et al. (1995) vyvodil vztah pro období 1950–1990, že každých 10 let se atmosférická depozice N zvýší o $0,2 \text{ g N} \cdot \text{m}^{-2}$, od té doby ale depozice N klesá (Fowler et al., 2004; Schmitz et al., 2019). Nárůst depozice se ale projevil na obsahu N v pletivech rašeliništních rostlin, kdy při zvýšení depozice o $0,1 \text{ g N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$ se zvýší obsah N u mechorostů o $0,02 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ a u vřesu (*Calluna vulgaris*) o $0,045 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ suché hmotnosti. Zvýšená depozice N ovlivňuje i celkový růst rašeliničku a vede až k snížení kompaktnosti rašeliničkových bultů, což může v závěru narušit schopnost kapilárně vést vodu (Bragazza et al., 2004). Nepřímý negativní dopad na rašeliničky má i zvýšený vstup oxidovaných forem N, které coby anionty rašeliničky téměř nezachytávají, a jsou tak dostupné pro cévnaté rostliny, které následně mohou expandovat a zastiňovat mechové patro (Wiedermann et al., 2009).

Významný podíl na schopnosti mechů zachytávat NH_4^+ ze srážkové vody má vysoká kationtová výměnná kapacita (CEC – cation exchange capacity) jejich buněčných stěn. Buněčné stěny mechů či kořenových špiček cévnatých rostlin mají kyselý charakter – karboxylové skupiny pektinů jsou schopné vyměnit H^+ za jiný kationt (Knight et al., 1961). Stélky mechů mají oproti pletivům cévnatých rostlin výrazně vyšší CEC (Clymo, 1963). CEC se mezi druhy mechů může lišit, např. velmi nízkou hodnotu má ploník *Polytrichum commune*, přibližně $115 \text{ } \mu\text{eq} \cdot \text{g}^{-1}$ ($115 \text{ } \mu\text{mol COO}^- \cdot \text{g}^{-1}$) suché biomasy, nebo i prutník *Bryum pseudotriquetrum*, $330 \text{ } \mu\text{eq} \cdot \text{g}^{-1}$ (Tomáš Hájek, nepublikovaná data). Hájek & Adamec (2009) poukazují na rozdíly CEC mezi jednotlivými druhy rašeliničku v závislosti na mikrohabitatu na rašeliništi. Bultové druhy, např. *Sphagnum fuscum* a *S. rubellum*, mají hodnotu CEC kolem $900 \text{ } \mu\text{eq} \cdot \text{g}^{-1}$, naopak šlenkové druhy jako jsou *S. cuspidatum* a *S. majus* dosahují jen kolem $500 \text{ } \mu\text{eq} \cdot \text{g}^{-1}$. Tyto rozdíly odráží závislost druhů na příjmu kationtů ze srážek, jelikož bultové druhy jsou závislé výhradně jen na přímé depozici, zatímco šlenkové druhy využívají živiny uvolněné do vody, která je obklopuje. Na rašeliništích je realizovatelná CEC limitována kyselým prostředím, které zabraňuje plné disociaci karboxylových skupin ($\text{p}K_A \sim 3,5$) (Clymo, 1963; Hájek et al., 2011).

Kationtová výměnná kapacita je zprostředkovávána disociovanými karboxylovými skupinami kyseliny uronové, která je součástí polysacharidu sphagnanu (Bengtsson et al., 2018; Knight et al., 1961). Sphagnan je pektinu podobný polysacharid buněčných stěn rašeliničků (Ballance et al., 2007), který se významně podílí na inhibici dekompozice mechových stélek (Hájek et al., 2011) a bude také hlavním sorbentem amoniaku z atmosféry. Tato hypotéza ale nebyla doposud testována.

7 Rašeliniště

Rašeliniště se vyznačují převahou primární produkce nad dekompozicí, která postupně vede k ukládání odumřelé organické hmoty formující rašelinu (Wieder et al., 2006). Rozklad biomasy je limitován trvalým zaplavením, anoxií, kyselým prostředím, malou dostupností minerálních živin (Rydin & Jeglum, 2013) a je dále inhibován i samotnými rašeliníky (Bragazza et al., 2009). Sphagnum efektivně vycytává kationty a váže nabitě aminové skupiny extracelulárních enzymů, které jsou následně inaktivovány (Hájek & Urbanová, 2024).

Rašeliniště pokrývají 3 % povrchu Země a skladují až 21 % celkového půdního organického uhlíku (Yin et al., 2022). Většina rašelinišť se nachází na severní polokouli (Wieder et al., 2006). Mezi základní typy rašelinišť se řadí minerotrofní rašeliniště, jinak také slatiniště. Jejich charakteristikou je zásobování podzemní vodou, která je obohacena o minerály, a vyšší množství dostupných živin. Díky přísunu bazických kationtů jsou oproti vrchovištím méně kyselá. Mechové patro je tvořeno tzv. hnědými mechy – ekologická skupina vyznačující se hnědým zbarvením (Rydin & Jeglum, 2013). Typickým zástupcem hnědých mechů je např. srpnatka fermežová (*Hamatocaulis vernicosus*).

Vrchoviště neboli ombrotrofní rašeliniště jsou naopak sycena srážkovou vodou chudou na minerální živiny. Z toho důvodu je zde velmi nízké pH, které může dosahovat i hodnoty 3 (Clymo, 1963). Hlavní dominantou vrchovišť jsou rašeliníky, které zapříčiňují hromadění rašeliny, které vynáší povrch vrchovišť nad okolní krajinu. Vrstva rašeliny tak může dosahovat až několika metrů. Jednotlivé druhy rašeliníků se podílí i na tvorbě typické strukturovanosti terénu. Některé druhy, např. *Sphagnum fuscum*, vytváří kopečkovité porosty, tzv. bulty, naopak prohlubně mezi nimi se nazývají šlenky a jsou osidlovány druhy jako např. *S. cuspidatum*; ekologické rozdíly se pak projevují i v parametrech minerální výživy zmíněných v předchozí kapitole (Bengtsson et al., 2018).

8 Materiál a metody

8.1 Příprava buněčných stěn – odstranění protoplastu

Aby mohl být vyjádřen význam karboxylových skupin buněčných stěn mechů pro suchou depozici amoniaku, mechové lodyžky byly zbaveny protoplastu. Tím nemůže docházet k asimilaci zachyceného amoniaku živými buňkami a amoniak může být po eluci analyzován jako amonný iont. Odstranění protoplastu probíhalo extrakcí čerstvých lodyžek v acetonu po dobu 7 dní a následně v 1 M NaCl další hodinu. Poté jsme lodyžky propláchli deionizovanou vodou, dvakrát 20 mM HCl, čímž byly iontovýměnné karboxylové skupiny protonizovány. Nakonec byl materiál osmkrát promyt deionizovanou vodou, aby byly vyplaveny zbytky volné HCl. Orientační poměr hmotnosti sušiny mechu a objemu jednotlivých použitých roztoků byl 10 g na 1 L. Výsledkem extrakce byl nezelený, přirozeně kyselý materiál mechových stélek zbavený většiny protoplastu a extrahovatelného NH_4^+ (dále jen buněčné stěny).

8.2 Příprava síťovinových sorpčních sáčků

Pro testování rychlosti mechů zachytávat vzdušný amoniak jsme buněčné stěny uzavřeli do plochých síťovinových sáčků jednotného tvaru a vložili do pasivních difúzních vzorkovačů. Použili jsme buněčné stěny lodyžek (bez hlaviček) rašeliníku *Sphagnum fuscum* a bělomechu *Leucobryum glaucum*, které jsme uzavřeli do plochého sáčku z polyamidové nebo polyesterové síťoviny o velikosti oka cca 150 μm (Silk and Progress, Česká Republika), svařované pomocí páječky. Sáčky obsahovaly 30,0–31,0 mg suchého mechového materiálu. Průměr sáčku byl 27 mm. Stejně sáčky byly osazeny 25-mm kruhovým skleněným filtrem (VWR, třída 698, 75 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, pro záchyt částic $>0,45 \mu\text{m}$).

Sáčky jsme před expozicí vyprali ve 20 mM HCl, aby se vytěsnil veškerý NH_4^+ nasorbovaný při skladování. Následně jsme kyselinu vymyli v čerstvé deionizované vodě (0,1 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), tedy bez kontaminace NH_3 i NH_4^+ , která byla odpařena v sušárně při 80 °C. V sušárně byly sáčky zabalené ve filtračním papíru ošetřeném roztokem kyseliny citronové v methanolu (5% m/v), aby nedošlo k zachytávání amoniaku na obsah sáčku během sušení. Filtrové sáčky jsme aktivovali 110 μL 1% (m/v) kyseliny fosforité v methanolu. Methanol byl odstraněn zahřátím sáčků na 80 °C v sušárně, opět zabalených v okyseleném filtračním papíru. Sáčky byly skladovány v malých PE zipových sáčcích, zabalených do kyselinou ošetřeného papíru a vložených do větších PE zipových sáčků.

8.3 Neutralizace buněčných stěn mechů

Aby bylo možné prokázat, že za sorpci amoniaku buněčnými stěnami mechů je zodpovědná volná (kyselá) karboxylová skupina, buněčné stěny mechů byly neutralizovány nasycením karboxylů vápenatými ionty promytím 0,5 M CaCl₂ po dobu jedné hodiny za stálého míchání při pH 7 (pH bylo nastaveno pomocí 1 M NaOH). Zneutralizované buněčné stěny jsme následně důkladně promyli čerstvou deionizovanou vodou a vysušili v lyofilizátoru.

8.4 Testování schopnosti kyselých buněčných stěn neživých mechů zachytávat NH₃

Sáčky jsme vložili do pasivních vzorkovačů Passam AG (Švýcarsko) v difúzní vzdálenosti 2 mm ihned za vstupním filtrem (oproti 20 mm v původním provedení) pro zkrácení doby expozice zvýšením vzorkovací rychlosti. Vzorkovače Passam byly exponovány pro každý sorpční materiál (*Sphagnum*, *Leucobryum* a skleněný filtr) ve venkovním prostředí a v laboratoři v počtu pěti replikátů. V předcházejících testech jsme si ověřili, že venkovní koncentrace amoniaku ve vzduchu je zhruba 1 μg·m⁻³, zatímco vnitřní koncentrace v laboratoři zhruba 10 μg·m⁻³. Doba expozice byla 5,92 a 7,92 dní pro vnitřní a venkovní expozici. Jako blanky byly použity sáčky vložené do vzorkovačů, ale neexponované, uložené v PE sáčku s okyseleným papírem. Po ukončení expozice jsme sáčky ze vzorkovačů vyjmuli a vložili do 20-mL EPA vialek a hermeticky uzavřeli.

8.5 Porovnání schopnosti kyselých a zneutralizovaných buněčných stěn neživých mechů zachytávat amoniak

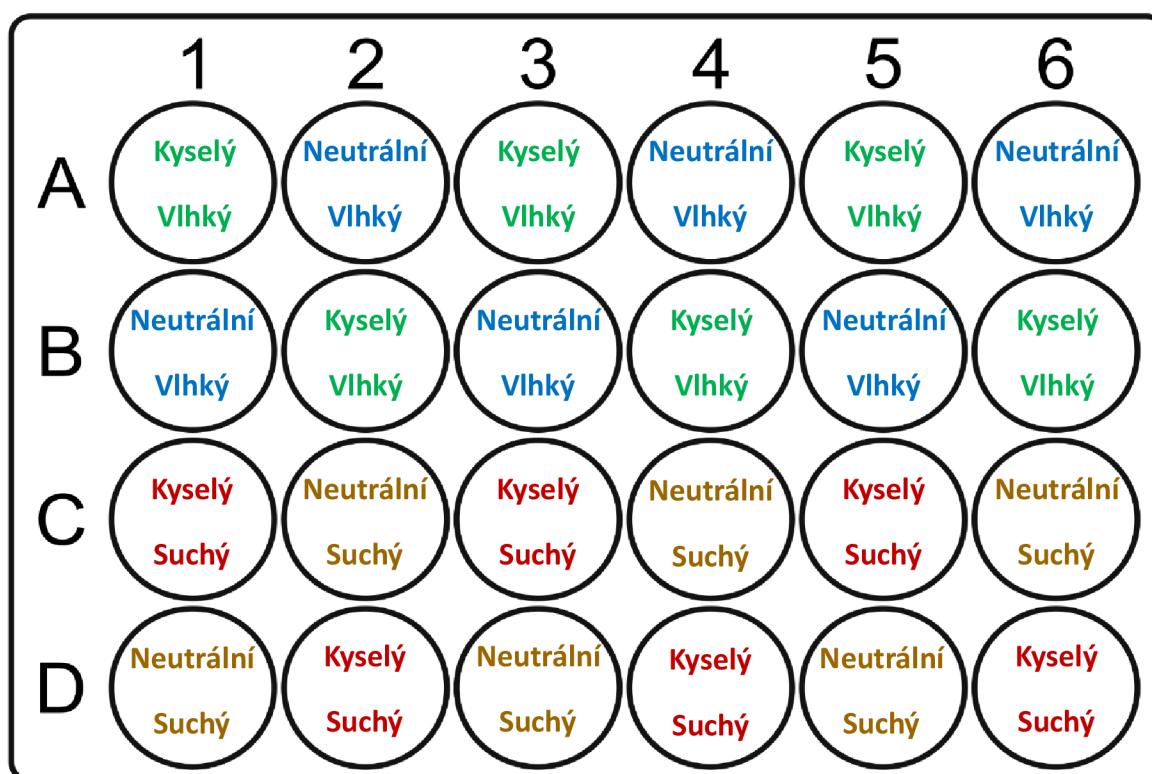
Kyselá i zneutralizovaná mechová sáčky (*Sphagnum*, *Leucobryum*) jsme vložili do vzorkovačů (4 replikáty) a exponovali v laboratoři po dobu 3,78 dnů. Pro nedostatek vzorkovačů byly hodnoty blanků použity z předchozího experimentu.

8.6 HN₃ sorbovaný na filtračního papír a jeho desorpce

Amoniak se díky volnému elektronovému páru ochotně adsorbuje na různé materiály. Měření neiontově vázaného NH₃ na celulózu (pravděpodobně na hydroxylových skupinách) bylo provedeno na filtračním papíru, který byl dlouhodobě uložen v laboratoři; jeho množství tak odráželo dlouhodobou koncentraci NH₃ v místě uložení. Filtrační papír (80 mg) jsme vložili do 20-mL EPA vialek a zahřívali při 120 °C v sušárně po dobu 0 (kontrola před zahříváním), 1, 4, 20 a 28 hodin a pak znovu vystavili laboratorním podmínkám (volné atmosféře při teplotě cca 22 °C) po dobu 1, 12 a 24 hodin; vialky jsme po expozici hermeticky uzavřeli.

8.7 Stanovení suché depozice NH₃

Znalosti z předchozích pokusů jsme využili k stanovení suché depozice na exponovaných mechových hlavičkách, které v přírodě zprostředkovávají kontakt s atmosférou. V tomto experimentu jsme využili dvě 24-jamkové titrační destičky. Do každé jamky jsme vložili 1–3 hlavičky rašeliníku *Sphagnum palustre*. Vždycky ve dvou řadách se nacházely suché rašeliníky a ve zbylých dvou navlhčené. Vlhké hlavičky reprezentují přirozený stav rašeliníků v přírodě, a proto jsme porovnávali, zda se suchá depozice na vlhké mechy zásadně liší oproti mechům v suchém stavu. Zároveň se v rámci každé řady střídaly hlavičky přirozeně kyselé a zneutralizované (**Obr. 3**). Jedna titrační destička byla uložena v okyseleném sáčku do lednice a sloužila jako blank. Druhá byla vystavena venkovnímu vzduchu, chráněna před deštěm a prudkým větrem, po dobu 6,73 dní (4.–11. 3. 2024) na terase budovy Přírodovědecké fakulty JU v Českých Budějovicích ve výšce cca 10 m nad okolním terénem. Průměrná teplota vzduchu během expozice byla 6,5 °C (1–18 °C) a relativní vlhkost vzduchu 75 % (35–95 %). Exponované neutrální hlavičky byly dále využity jako blanky pro kyselé mechy, aby bylo možné získat depozici NH₃ samotnou sorpcí na karboxyly. Po ukončení expozice jsme hlavičky z destiček vyjmuli a vložili do 20-mL EPA vialek a hermeticky uzavřeli.



Obr. 3: Schéma uspořádání pokusu pro stanovení suché depozice NH₃ na hlavičkách rašeliníků ve 24-jamkové titrační destičce.

Souběžně běželo i měření koncentrace NH_3 ve venkovním vzduchu za pomoci 6 aktivních denuderů typu Ferm (Ferm, 1979), jejichž stěny byly potaženy kyselinou citronovou. Denudéry byly po třech nastaveny na průtok vzduchu průměrně $1,2$ a $0,65 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

8.8 Stanovení koncentrace NH_4^+

Vzorky uložené v EPA vialkách byly eluovány v 5 mL $100 \text{ mM K}_2\text{SO}_4$ (10 mL při očekávaných vyšších koncentracích NH_4^+) po dobu 10 – 15 minut na roleru; hlavičky z titračních destiček byly eluovány v $7,5 \text{ mL}$ $100 \text{ mM K}_2\text{SO}_4$.

Aktivní denudéry s navázaným NH_4^+ jsme promyli $2,5 \text{ mL}$ roztoku $100 \text{ mM K}_2\text{SO}_4$ jeho opakovaným nasáváním do denuderu v 8-mL vialkách.

Následně jsme zhruba mililitr roztoku přenesli do autosamplerových kalíšků a nechali analyzovat kolorimetrickou spektrofotometrií na analyzáru SmartChem® 200 Discrete Analyzer (AMS Alliance/KPM Analytics, Itálie/USA). Principem metody je vytvoření modrého indofenolového komplexu mezi amoniakem, salicylátem sodným a chlorem za zásaditých podmínek; pH v kolorimetrické cele se musí blížit podle manuálu hodnotě $12,6$ (či $12,0$ podle Verdouw et al., 1978).

8.9 Vyhodnocení a interpretace výsledků suché depozice NH_3

Hmotnost 24 suchých kyselých vzorků byla v rozpětí 23 – 56 mg . Z toho dva vzorky, které byly těžší než 50 mg , měly nápadně nižší obsah amonného iontu než ostatní replikáty. Předpokládáme, že tyto velké vzorky při eluci K_2SO_4 uvolnily již takové množství protonů, které snížilo pH při kolorimetrické analýze, která je na pokles pH velmi citlivá. S tímto artefaktem jsme se setkali při dřívějších testech metody. Tyto dva vzorky jsme proto z dalšího hodnocení vyřadili.

V neexponovaných kontrolách (tedy blankách) byla pro obě varianty buněčných stěn (kyselé a zneutralizované) zjištěna korelace mezi hmotností vzorku (rozpětí již 22 – 47 mg) a obsahem zbytkového amonného iontu. Parametry regresní přímky proložené touto závislostí jsme použili pro následující korekci velikosti blanku. Protože je obsah amonného iontu v blankách odečítán od hodnot exponovaných vzorků, byla provedena korekce velikosti blanku tak, aby zohlednila hmotnost exponovaného vzorku. Jako blank tak byla odečítána hodnota obsahu amonného iontu vypočtená ze zmíněné regresní přímky, nikoli zprůměrovaná hodnota všech blanků.

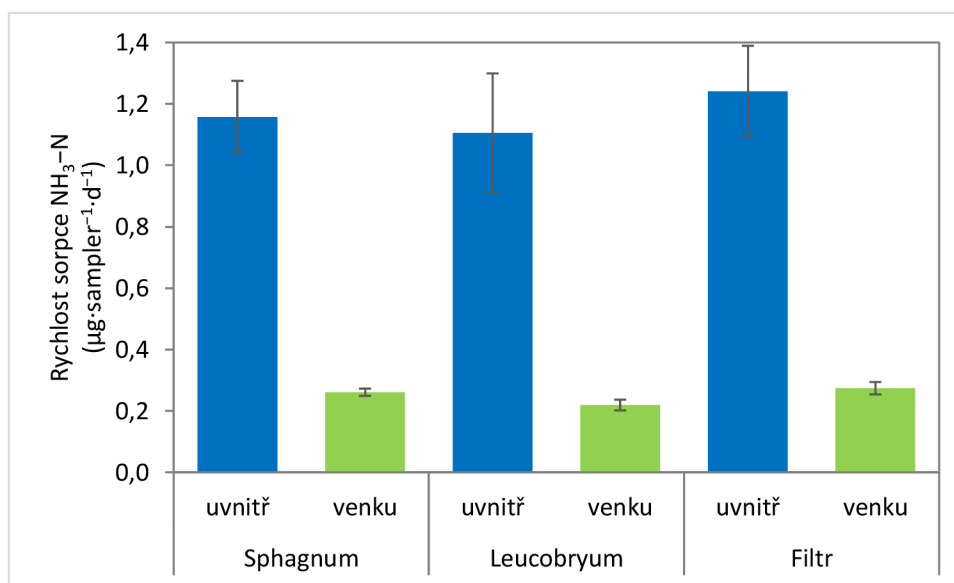
Z množství NH_4^+ eluovaného z kyselých vzorků jsme spočetli rychlost celkové suché depozice amoniakálního N ($\text{NH}_x\text{-N} = \text{NH}_3\text{-N} + \text{NH}_4^+\text{-N}$) a ze zneutralizovaných vzorků jsme získali rychlost suché depozice jinými mechanismy než sorpcí NH_3 na karboxylových skupinách. Rozdíl obou hodnot pak interpretujeme jako rychlost suché depozice NH_3 na kyselých karboxylových skupinách. Vliv vlhkosti mechu (suchý a mokrý) na jednotlivé formy depozice byl statisticky vyhodnocen dvoucestnou analýzou variance s následným porovnáním průměrů pomocí Tukeyho HSD metody.

Pro porovnání námi zjištěné suché depozice amoniaku jsme využili volně dostupná data na stránkách Českého hydrometeorologického ústavu (ČHMÚ) ze šesti měřících stanic, z nichž čtyři měří mokrou depozici s prašným spadem (bulk) a dvě měří čistou mokrou depozici (dále jen mokrá depozice). Na Šumavě se nachází stanice Plešné jezero, Čertovo jezero a Churáňov (mokrá d.). Stanice Kamýk se nachází nedaleko Protivína, Modrý potok v Krkonoších a Souš (mokrá d.) v Jizerských horách. Využili jsme data depozice jak amoniakálního N, tak i nitrátového N, které jsme pro vyčíslení celkové mokré depozice N sčítali.

9 Výsledky a diskuze

9.1 Testování schopnosti kyselých buněčných stěn neživých mechů zachytávat NH₃

Rychlost sorpce NH₃ měřená v pasivních difúzních vzorkovačích byla pro jednotlivé materiály (buněčné stěny obou mechů a okyselený filtr) mezi oběma typy prostředí byla srovnatelná (**Obr. 4**). Ve venkovním prostředí byla rychlost sorpce NH₃ rašeliníku 1,2× vyšší než bělomechu ($p = 0,0032$; dvoustranný t-test) a rychlost sorpce okyseleného filtru byla 1,25× vyšší oproti bělomechu ($p = 0,0018$). Ostatní rozdíly jsou neprůkazné. Rychlost sorpce NH₃ ve venkovním prostředí s očekávanou nižší koncentrací NH₃ v řádu $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ byla zhruba pětinová oproti té ve vnitřním prostředí s očekávanou vyšší koncentrací NH₃ v řádu $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Protože je rychlost sorpce v pasivních vzorkovačích přímo úměrná koncentraci NH₃ v prostředí, lze z výsledku zpětně vyvodit, že se vnější a vnitřní koncentrace NH₃ ve vzduchy lišily pětinásobně.



Obr. 4: Porovnání rychlosti sorpce u dvou druhů mechů a okyseleného skleněného filtru ve dvou prostředích s odlišnou koncentrací NH₃ ve vzduchu. Variabilita dat znázorněna jako směrodatná odchylka, $n = 5$.

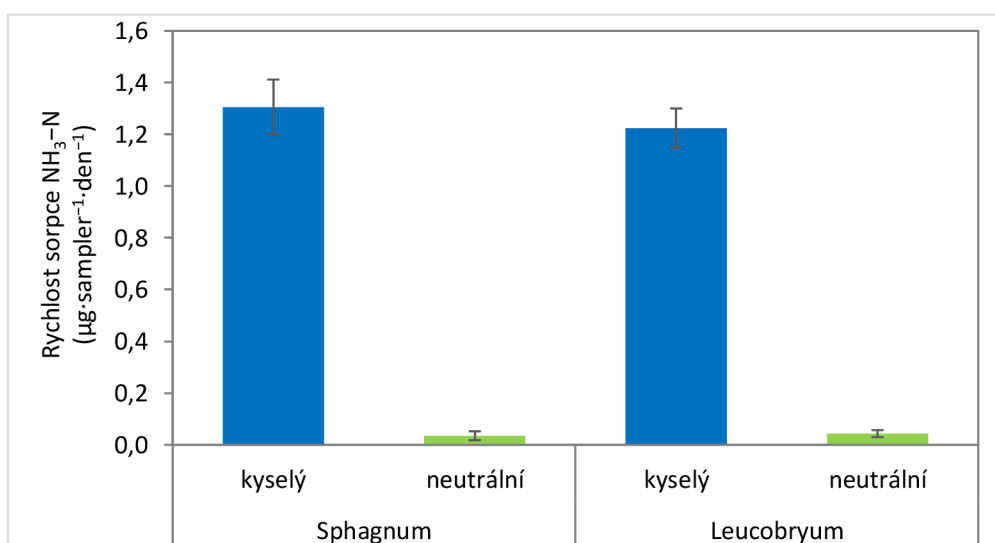
Ačkoliv je kationtová výměnná kapacita rašeliníku a bělomechu rozdílná (984 a $691 \mu\text{eq}\cdot\text{g}^{-1}$; Tomáš Hájek, nepublikovaná data), při dané době expozice je rychlost sorpce podobná. Po 6 dnech ve vnitřním prostředí laboratoře byla kapacita rašeliníku i bělomechu zaplněna průměrně jen z 1,7 % a 2,2 %. Snížená rychlost sorpce u bělomechu může souviset s nižší hustotou karboxylových skupin, a tedy delší difúzní dráhou amoniaku ke karboxylu uvnitř sampleru. Může ale být i artefaktem souvisejícím s větší strukturální tuhostí stélek bělomechu,

kteřý zaujímá v sáčku větší objem, takže sáček byl silnější a difúzní dráha amoniaku tak mohla být prodloužena. Vliv nejednotné tloušťky sáčku by bylo možné potlačit prodloužením difúzní vzdálenosti uvnitř vzorkovače.

Schopnost mechů poutat vzdušný amoniak i v neživém stavu může přinést problémy při zjišťování obsahu dusíku v herbářových sbírkách. Ačkoliv podle některých prací jsou herbářové položky spolehlivým ukazatelem koncentrace dusíku v meších, ze které se dá vyvozovat i stav atmosférické depozice v minulosti (Baddeley et al., 1994; Delgado et al., 2013; Du et al., 2022; Wilson et al., 2009), mělo by se dbát na zohlednění toho, že část dusíku může představovat amoniak zachycený buněčnými stěnami během uskladnění. Nielsen et al. (2017) poukazuje na důvěryhodnost herbářových položek, u kterých koncentrace dusíku v mechové biomase vyšla vyšší než v meších nasbíraných v současné době na stejných lokalitách. Delgado et al. (2013) nezjistil rozdíl mezi mechy uloženými 28 let oproti sběrům z roku 2010 jak v obsahu N v biomase, tak v obsahu ^{15}N . Ve většině prací ale herbářové položky měly vyšší $\delta^{15}\text{N}$ (Foan et al., 2010; Nielsen et al., 2017; Penuelas & Filella, 2001; Solga et al., 2006), což neodpovídá představě, že by se mechové stélky během skladování významně sytily amoniakem.

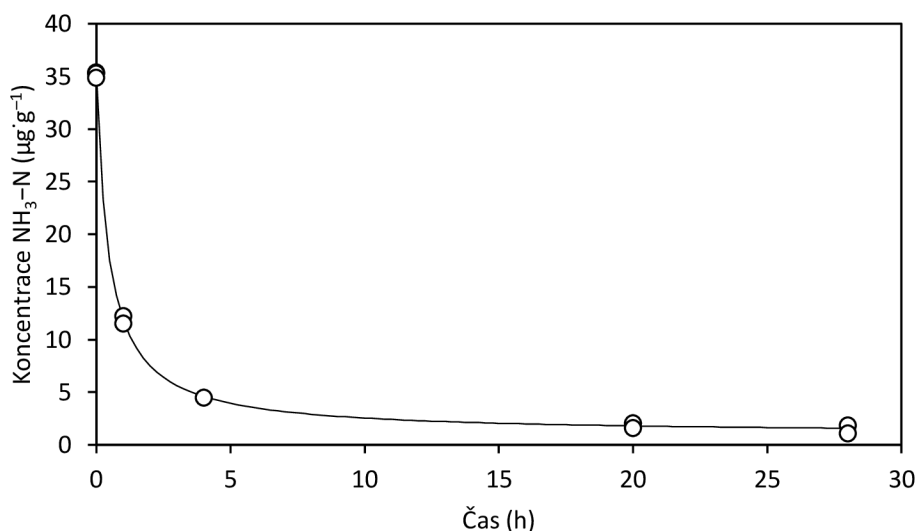
9.2 Porovnání schopnosti kyselých a zneutralizovaných buněčných stěn neživých mechů zachytávat NH_3

Zneutralizované buněčné stěny, které mají volné karboxylové skupiny obsazené Ca^{2+} , mají oproti kyselým stěnám výrazně sníženou schopnost poutat vzdušný NH_3 ($p < 0,0001$; měřeno v pasivních difúzních vzorkovačích, **Obr. 5**).



Obr. 5: Rychlost sorpce $\text{NH}_3\text{-N}$ u kyselých a zneutralizovaných stélek mechů. Chybové úsečky ukazují směrodatné odchylky, $n = 3\text{--}5$.

Malé množství zjištěného amoniaku ve zneutralizovaných buněčných stěnách (přibližně 3 % oproti kyselým) může být neiontově vázaný NH_3 adsorbovaný na hydroxylových skupinách i dalších komponentech buněčné stěny. To, že celulóza (dominantní složka buněčných stěn) adsorbuje NH_3 slabou interakcí, bylo otestováno na filtračním papíru, kdy se po 28 h při 120 °C z papíru desorboval prakticky veškerý NH_3 adsorbovaný při skladování v laboratoři (**Obr. 6**). Můžeme spekulovat, že kyselé buněčné stěny neobsahují adsorbovaný NH_3 , protože je tento přednostně protonizován kyselým karboxylem, ke kterému je vázán silnější iontovou vazbou.



Obr. 6: Časový průběh desorpce $\text{NH}_3\text{-N}$ z celulózového filtračního papíru při teplotě 120 °C, $n = 2$. Proložená křivka je hyperbolou $y = 16.0 / (x + 0.469) + 1.02$ ($R^2 = 1.00$). Pro lepší názornost jsou vyneseny hodnoty bez odečteného blanku (po odečtení blanku byla kvůli nepřesnostem hodnota asymptoty -1.01).

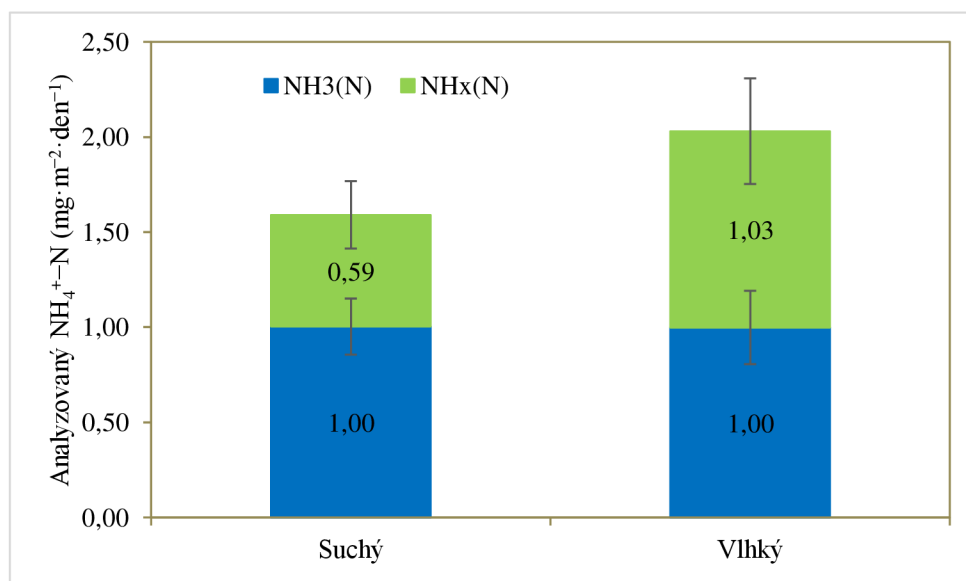
Po 28hodinové desorpci NH_3 z filtračního papíru jsme otestovali i re-adsorpci NH_3 volně v prostředí laboratoře. Po hodině se na papír neadsorboval žádný NH_3 , po 12 hodinách se množství amoniaku vrátilo na 26 % a po 24 hodinách na 43 % původního nasycení (data nejsou ukázána).

9.3 Stanovení suché depozice

Kontrolní neexponované rašeliníkové hlavičky naznačují lineární vztah koncentrace $\text{NH}_4^+\text{-N}$ na hmotnosti mechu. Proto se jedná nejspíše o zbytkový NH_4^+ v mechovém materiálu, jehož význam lze do budoucna snížit důkladnějším promytím materiálu a sjednocením hmotností mezi replikáty.

Celková suchá depozice amoniakálního N ($\text{NH}_x\text{-N} = \text{NH}_3\text{-N} + \text{NH}_4^+\text{-N}$) na kyselé suché mechové hlavičky byla o 22 % nižší ve srovnání s vlhkými hlavičkami ($p = 0,003$; **Obr. 7**).

Tento rozdíl byl dán o 43 % nižší depozicí na zneutralizovaných suchých hlavičkách ($p = 0,001$), kterou interpretujeme jako ostatní depozici NH_x . Rozdíl depozice na kyselých a zneutralizovaných hlavičkách, který interpretujeme jako suchou depozici NH_3 na kyselých karboxylových skupinách, byl u suché i vlhké varianty stejný ($p = 0,995$), po přepočtu na jednotku plochy a času $1,00 \text{ mg N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{den}^{-1} \pm 0,2$ (průměr \pm směrodatná odchylka). U suchých hlaviček byla tedy sorpce NH_3 na karboxyly vyšší než ostatní depozice $\text{NH}_x\text{-N}$ ($p = 0,002$), zatímco u vlhkých byly hodnoty obou parametrů srovnatelné ($p > 0,997$; **Obr. 7**).



Obr. 7: Depozice amoniaku na suché a vlhké kyselé rašeliníkové hlavičky po odstranění efektu hmotnosti. Modrá složka znázorňuje množství $\text{NH}_3\text{-N}$ zachyceného na karboxyly, zeleně je $\text{NH}_x\text{-N}$ zachycený jiným způsobem. Chybové úsečky ukazují směrodatné odchylky, $n = 5\text{--}6$.

Samotná sorpce NH_3 na karboxyly není zřejmě ovlivněna přítomností vody v kapilárních prostorech mechových stélek. Otázkou zůstává, jaké mechanismy stojí za zbylou suchou depozicí NH_x . Její vyšší hodnoty pro mokré mechy naznačují, že by se na ní mohlo podílet rozpouštění NH_3 ve vodě, neboť rozpustnost amoniaku ve vodě je značná a navíc se při neutrálním pH velká část NH_3 disociuje na NH_4^+ . Případně vlhký povrch lépe zachytává prachové částice nesoucí NH_x . Třetím mechanismem může být adsorpce NH_3 na hydroxylových skupinách polysacharidů, kterou jsme prokázali termální desorpcí výše (**Obr. 6**). Všechny mechanismy lze experimentálně otestovat – např. vysušením vody z mechů před vymytím vzorků, zamezení prašného spadu, exponování celulózy spolu s mechy či samotného mechu pro změření obsahu termálně desorbovatelného NH_3 . Výše jsme prokázali, že mechanismus adsorpce amoniaku na hydroxylové skupiny může být kvantitativně významný

a pro zpřesnění metody stanovování suché depozice NH_3 na buněčných stěnách mechů jej bude třeba kvantifikovat.

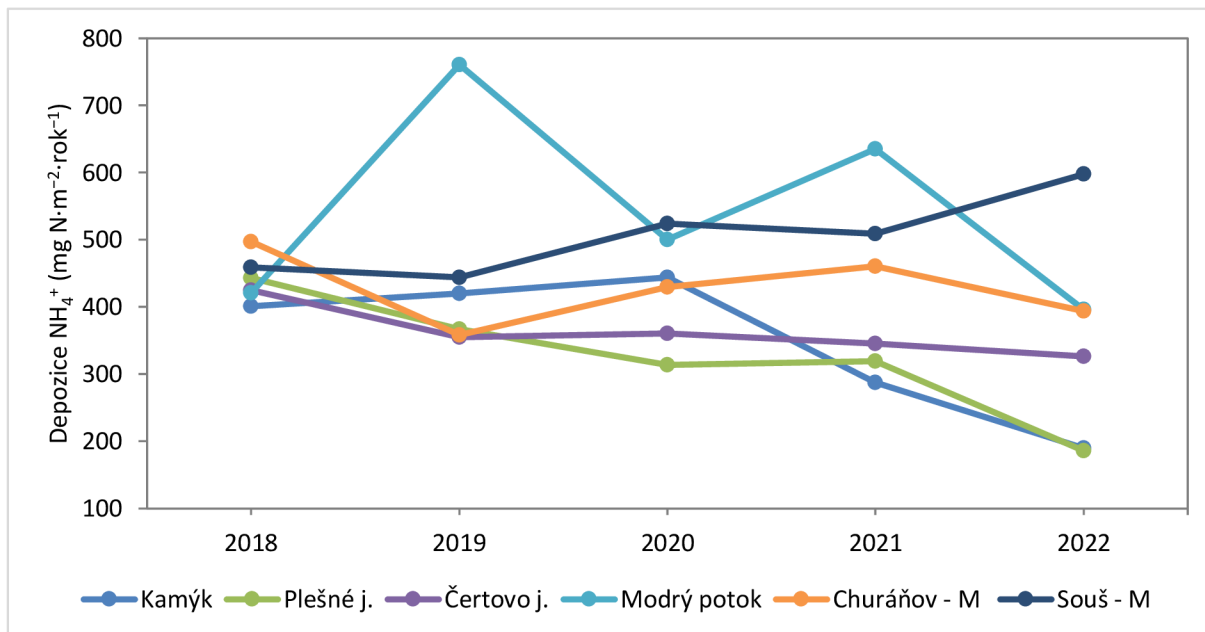
Na základě těchto výsledků lze předpokládat, že i živé mechy mají významnou schopnost zachytávat vzdušný amoniak primárně sorpcí na karboxylech. Mechy obecně by tak mohly sorbovat amoniak i během vysušení, tedy během období, kdy nejsou metabolicky aktivní. Takto sorbovaný amoniak může být při opětovné hydrataci může být vytěsněn H^+ vyloučeným do apoplastu a asimilován. Mohl by to být jeden z evolučních významů velké kationtové výměnné kapacity mechů.

Budeme-li extrapolovat naše týdenní měření rychlosti suché depozice NH_3 na meších ($1,00 \text{ mg N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{den}^{-1}$, která odpovídala atmosférické koncentraci $\text{NH}_3\text{-N}$ $0,6 \pm 0,1 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) na celý rok, pak by byla rychlost suché depozice samotného NH_3 $0,37 \text{ g N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$. V přírodních podmínkách rašelinišť se k tomu přidává i příjem amoniakálního dusíku z prašného spadu, kterou nelze z výše uvedených metodických důvodů z našich dat odvodit.

Hurkuck et al. (2014) naměřil v severozápadním Německu suchou depozici NH_3 $0,92 \pm 0,09 \text{ g N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$ na rašeliništi obklopeném zemědělskou krajinou, a tedy při zvýšené průměrné roční koncentraci atmosférického NH_3 cca $3 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. Amoniak tvořil 80 % celkové suché depozice, zatímco nitrát pouze 7 %. V jižním Skotsku byla při průměrné roční koncentraci atmosférického NH_3 $0,43 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ suchá depozice NH_3 na rašeliništi $0,25 \text{ g N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$, srovnatelná s mokrou depozicí NH_4^+ (Flechard & Fowler, 1998). Tanner et al. (2022) pomocí dvou modelů na vypočtení suché depozice amoniaku zjistili na rašeliništi ve švýcarských Alpách depozici $0,2\text{--}0,3 \text{ g N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$, podle jiného modelu ale suchá depozice dosahovala $0,5 \text{ g N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$. Poslední citované články ukazují nízké depozice NH_3 srovnatelné s neznečištěnou krajinou Skandinávie (Bragazza et al., 2004). Všechny zmíněné práce vyčísľující suchou depozici NH_3 využívají mikrometeorologických měřících metod a výpočtů. Přesto jsou v blízké shodě s naší extrapolací roční suché depozice NH_3 na mechovém porostu, která vychází z měření skutečné depozice.

Z dat na stránkách Českého hydrometeorologického ústavu (ČHMÚ) je patrné, že na Šumavě i v Krkonoších se mokrá depozice amoniaku s prašným spadem (bulk) pohybuje ve většině případů přibližně v rozmezí $0,2\text{--}0,6 \text{ g N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$ (**Obr. 8**). Ve stejném rozmezí se pohybuje i čistá mokrá depozice. Stránky ČHMÚ neposkytují dostatek informací o sběru srážkové vody, a proto nejsme schopni říct, do jaké míry je mokrá depozice v těchto oblastech obohacena o prašný spad, tedy částice zachycené na sběrné nálevce mezi srážkovými epizodami. Jelikož

jsou tyto srážkoměrné stanice umístěny v neznečištěném prostředí a hodnoty bulk depozice jsou srovnatelné s mokrou depozicí, odhadujeme, že příspěvek suché depozice prašným spadem bude poměrně nízký. Proto budeme v následujícím textu mluvit o mokré a bulk depozici z dat ČHMÚ pouze jako o mokré depozici.



Obr. 8: Bulk depozice NH_4^+ společně s mokrou depozicí (M) v průběhu 5 let.

Mokrá depozice NH_4^+ na Šumavě, v Krkonoších a v Jizerských horách se průměrně pohybuje kolem $0,42 \text{ g N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$. Po přičtení průměrné depozice NO_3^- , která tvoří $0,26 \text{ g N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$, je celková mokrá depozice $0,68 \text{ g N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$. Námí extrapolovaná samotná suchá depozice NH_3 na kyselých karboxylech buněčných stěn $0,37 \text{ g N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$ tvoří až 54 % celkové mokré depozice N. Jedná se proto o nezanedbatelnou složku atmosférické depozice, kterou je potřeba při stanovování depozice dusíku na rašeliništích zahrnout.

Yin et al. (2022) ve své metaanalýze uvádí rychlost mokré depozice na severských rašeliništích průměrně $0,5 \text{ g N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$, ale dominantním zdrojem dusíku zde bývá biologická fixace N_2 zprostředkovaná do značné míry mechovým mikrobiomem. Její příspěvek dosahuje $1,9 \pm 2,7 \text{ g N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$ (průměr \pm směrodatná odchylka). Široké rozpětí hodnot $0,01\text{--}11,5 \text{ g N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$ je dáno širokým spektrem prostředí rašelinišť zahrnutých v metaanalýze, ale vrchovištní rašeliniště mívají většinou nízké rychlosti biologické fixace (Urban & Eisenreich, 1988; van den Elzen et al., 2020), pravděpodobně důsledkem nízkého pH (Waughman & Bellamy, 1980). Pro typická vrchoviště s převládajícími rašeliničky je tak atmosférická depozice převládajícím zdrojem N, na kterém může mít suchá depozice NH_3 významný podíl.

10 Závěr

V rešeršní části této bakalářské práce jsem shrnul význam dusíku pro rostliny a jeho biogeochemický cyklus s důrazem na faktory, které jsou zásadní v prostředí rašelinišť. Dále jsem vytvořil přehled o možnostech měření atmosférické a především suché depozice, ze kterých jsme vycházeli při plánování laboratorních i venkovních pokusů. Využil jsem dostupných informací k sepsání krátkého souhrnu o kompenzační koncentraci NH_3 u cévnatých rostlin, která poslouží jako základ pro další výzkum mechů v tomto směru. Nakonec jsem se zabýval minerální výživou mechů ve vztahu k dusíku a jeho limitaci na rašeliništích.

Rašeliničky a mechy obecně mají kyselé buněčné stěny, které se významně podílejí na zachytávání kationtů z atmosférické depozice, mimo jiné i NH_3 , který se sorbuje na volné karboxylové skupiny ve formě NH_4^+ . Prokázali jsme efektivní schopnost buněčných stěn mechů zachytávat NH_3 .

Konečným cílem této práce bylo využití získaných teoretických znalostí a osvojených metod ke kvantifikaci suché depozice NH_3 na buněčných stěnách mechu a interpretování tohoto výsledku na úrovni rašeliniště. Z našich výsledků v porovnání s hodnotami mokré depozice jsme schopni říct, že suchá depozice NH_3 na karboxyly mechů dosahuje 54 % celkové mokré depozice dusíku.

V budoucích výzkumech se zaměříme na prokázání významu příjmu NH_3 živými mechy a změření kompenzační koncentrace NH_3 ve vztahu k CEC. Zaměříme se na evoluční význam vysoké kationtové kapacity u mechorostů.

Seznam literatury

Aldous, A. R. (2002a). Nitrogen retention by Sphagnum mosses: Responses to atmospheric nitrogen deposition and drought. *Canadian Journal of Botany*, 80(7), 721–731. <https://doi.org/10.1139/b02-054>

Aldous, A. R. (2002b). Nitrogen translocation in Sphagnum mosses: Effects of atmospheric nitrogen deposition. *The New Phytologist*, 156(2), 241–253. <http://www.jstor.org/stable/1514016>

Asman, W. A. H. (1995). Ammonia and ammonium in the atmosphere: Present knowledge and recommendations for further research. In G. J. Heij & J. W. Erisman (Ed.), *Studies in Environmental Science* (Roč. 64, s. 55–70). Elsevier. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0166-1116\(06\)80273-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0166-1116(06)80273-6)

Avnimelech, Y., & Laher, M. (1977). Ammonia volatilization from soils - Equilibrium considerations. *Soil Science Society of America Journal*, 41(6), 1080–1084. <https://doi.org/10.2136/sssaj1977.03615995004100060013x>

Ayres, E., van der Wal, R., Sommerkorn, M., & Bardgett, R. D. (2006). Direct uptake of soil nitrogen by mosses. *Biology Letters*, 2(2), 286–288. <https://doi.org/10.1098/rsbl.2006.0455>

Baddeley, J. A., Thompson, D. B. A., & Lee, J. A. (1994). Regional and historical variation in the nitrogen content of *Racomitrium lanuginosum* in Britain in relation to atmospheric nitrogen deposition. *Environmental Pollution*, 84(2), 189–196. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0269-7491\(94\)90102-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0269-7491(94)90102-3)

Ballance, S., Børsheim, K. Y., Inngjerdigen, K., Paulsen, B. S., & Christensen, B. E. (2007). A re-examination and partial characterisation of polysaccharides released by mild acid hydrolysis from the chlorite-treated leaves of *Sphagnum papillosum*. *Carbohydrate Polymers*, 67(1), 104–115. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.04.020>

Bengtsson, F., Rydin, H., & Hájek, T. (2018a). Biochemical determinants of litter quality in 15 species of *Sphagnum*. *Plant and Soil*, 425(1), 161–176. <https://doi.org/10.1007/s11104-018-3579-8>

Blaise, D. (2021). Nitrogen loss from plants - an ignored aspect. *Current Science*, 121(5), 613–614.

Bobbink, R., & Roelofs, J. (1995). Nitrogen Critical Loads for Natural and Semi-Natural Ecosystems: The Empirical Approach. *Water Air Soil Pollut.*, 85, 2413–2418. <https://doi.org/10.1007/BF01186195>

Braban, C. F., de Bree, F., Crunaire, S., Marina, Fröhlich, Fromage-Mariette, A., Goelen, E., Theo, Hafkenscheid, Hangartner, M., van Hoek, C., Nicholas, A., Martin, Michen, B., Noordijk, E., Stoll, J.-M. A., Twigg, M. M., & Tang, Y. S. (2018). *Literature review on the performance of diffusive samplers for the measurement of ammonia in ambient air and emissions to air*. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:249089798>

Bragazza, L., Buttler, A., Siegenthaler, A., & Mitchell, E. A. D. (2009). Plant Litter Decomposition and Nutrient Release in Peatlands. In *Carbon Cycling in Northern Peatlands* (s. 99–110). <https://doi.org/https://doi.org/10.1029/2008GM000815>

Bragazza, L., Tahvanainen, T., Kutnar, L., Rydin, H., Limpens, J., Hájek, M., Grosvernier, P., Hájek, T., Hajkova, P., Hansen, I., Iacumin, P., & Gerdol, R. (2004a). Nutritional constraints in ombrotrophic Sphagnum plants under increasing atmospheric nitrogen deposition in Europe. *New Phytologist*, 163(3), 609–616. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2004.01154.x>

Braniš, M., & Hůnová, I. (2009). *Atmosféra a klima. Aktuální otázky znečištění ovzduší*. Univ. Karlova, Nakl. Karolinum. <https://books.google.cz/books?id=t7LbDAAAQBAJ>

Brown, R. H. (2000). Monitoring the ambient environment with diffusive samplers: theory and practical considerations. *Journal of Environmental Monitoring*, 2(1), 1–9. <https://doi.org/10.1039/A906404D>

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(21), 2979–2990. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00254-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00254-1)

Cameron, K. C., Di, H. J., & Moir, J. L. (2013). Nitrogen losses from the soil/plant system: a review. *Annals of Applied Biology*, 162(2), 145–173. <https://doi.org/10.1111/aab.12014>

Cape, J. N., van der Eerden, L., Fangmeier, A., Ayres, J., Bareham, S., Bobbink, R., Branquinho, C., Crittenden, P., Cruz, C., Dias, T., Leith, I., Martins-Loução, M. A., Pitcairn, C., Sheppard, L., Spranger, T., Sutton, M., van Dijk, N., & Wolseley, P. (2009a). Critical levels for ammonia. In M. A. Sutton, S. Reis, & S. M. H. Baker (Ed.), *Atmospheric Ammonia: Detecting emission*

changes and environmental impacts (s. 375–382). Springer Netherlands.
https://doi.org/10.1007/978-1-4020-9121-6_22

Cape, J. N., van der Eerden, L. J., Sheppard, L. J., Leith, I. D., & Sutton, M. A. (2009b). Evidence for changing the critical level for ammonia. *Environmental Pollution*, *157*(3), 1033–1037. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.09.049>

Clarke, N., Žlindra, D., Ulrich, E., Mosello, R., Derome, J., Derome, K., König, N., Geppert, F., Lövblad, G., Draaijers, G. P. J., Hansen, K., Thimonier, A., Waldner, P., & Verstraeten, A. (2022). *Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests* (Version 2022-1). Thünen Institute of Forest Ecosystems.

Cleveland, C. C., Townsend, A. R., Schimel, D. S., Fisher, H., Howarth, R. W., Hedin, L. O., Perakis, S. S., Latty, E. F., Von Fischer, J. C., Elseroad, A., & Wasson, M. F. (1999). Global patterns of terrestrial biological nitrogen (N₂) fixation in natural ecosystems. *Global Biogeochemical Cycles*, *13*(2), 623–645.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1029/1999GB900014>

Clymo, R. S. (1963). Ion exchange in Sphagnum and its relation to bog ecology. *Annals of Botany*, *27*(2), 309–324. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.aob.a083847>

Cornell, S. E. (2014). Assessment and characterisation of the organic component of atmospheric nitrogen deposition. In M. A. Sutton, K. E. Mason, L. J. Sheppard, H. Sverdrup, R. Haeuber, & W. K. Hicks (Ed.), *Nitrogen Deposition, Critical Loads and Biodiversity* (s. 107–116). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-007-7939-6_12

Coyne, M. S. (1999). *Soil microbiology* (1st ed). Delmar Publishers.

Delgado, V., Ederra, A., & Santamaría, J. M. (2013). Nitrogen and carbon contents and $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ signatures in six bryophyte species: assessment of long-term deposition changes (1980–2010) in Spanish beech forests. *Global Change Biology*, *19*(7), 2221–2228.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1111/gcb.12210>

Denmead, O. T., Freney, J. R., & Dunin, F. X. (2008). Gas exchange between plant canopies and the atmosphere: Case-studies for ammonia. *Atmospheric Environment*, *42*(14), 3394–3406.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.01.038>

- Denmead, O. T., Freney, J. R., & Simpson, J. R. (1976). Closed ammonia cycle within a plant canopy. *Soil Biology & Biochemistry*, 8(2), 161–164. [https://doi.org/10.1016/0038-0717\(76\)90083-3](https://doi.org/10.1016/0038-0717(76)90083-3)
- Devol, A. (2003). Nitrogen cycle: Solution to a marine mystery. *Nature*, 422, 575–576. <https://doi.org/10.1038/422575a>
- Dobermann, A. R. (2005). Nitrogen use efficiency-state of the art. *Agronomy--Faculty Publications*, 316.
- Dong, Y.-P., Liu, X.-Y., Sun, X.-C., Song, W., Zheng, X.-D., Li, R., & Liu, C.-Q. (2017). Inter-species and intra-annual variations of moss nitrogen utilization: Implications for nitrogen deposition assessment. *Environmental Pollution*, 230, 506–515. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.06.058>
- Du, C., Guo, Q., & Zhang, J. (2022). A review on moss nitrogen and isotope signatures evidence for atmospheric nitrogen deposition. *Science of The Total Environment*, 806, 150765. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150765>
- du Plessis, M. C. F., & Kroontje, W. (1964). The relationship between pH and ammonia equilibria in soil. *Soil Science Society of America Journal*, 28(6), 751–754. <https://doi.org/https://doi.org/10.2136/sssaj1964.03615995002800060022x>
- Eugster, W., & Haeni, M. (2013). Chapter 3 - Nutrients or pollutants? Nitrogen deposition to european forests. In R. Matyssek, N. Clarke, P. Cudlin, T. N. Mikkelsen, J.-P. Tuovinen, G. Wieser, & E. Paoletti (Ed.), *Developments in Environmental Science* (Roč. 13, s. 37–56). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098349-3.00003-7>
- Eugster, W., Perego, S., Wanner, H., Leuenberger, A., Liechti, M., Reinhardt, M., Geissbühler, P., Gempeler, M., & Schenk, J. (1998). Spatial variation in annual nitrogen deposition in a rural region in Switzerland. In K. W. Van der Hoek, J. W. Erisman, S. Smeulders, J. R. Wisniewski, & J. Wisniewski (Ed.), *Nitrogen, the Confer-N-s* (s. 327–335). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-043201-4.50049-6>
- Evans, J., & Seemann, J. R. (1989). The allocation of protein nitrogen in the photosynthetic apparatus: Costs, consequences, and control. *Photosyn Thesis*, 183–205.

- Farquhar, G. D., Firth, P. M., Wetselaar, R., & Weir, B. (1980). On the gaseous exchange of ammonia between leaves and the environment - Determination of the ammonia compensation point. *Plant Physiology*, *66*(4), 710–714. <https://doi.org/10.1104/pp.66.4.710>
- Ferm, M. (1979). Method for determination of atmospheric ammonia. *Atmospheric Environment (1967)*, *13*(10), 1385–1393. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0004-6981\(79\)90107-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0004-6981(79)90107-0)
- Flechard, C. R., & Fowler, D. (1998). Atmospheric ammonia at a moorland site. II: Long-term surface-atmosphere micrometeorological flux measurements. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, *124*(547), 759–791. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/qj.49712454706>
- Foan, L., Sablayrolles, C., Elustondo, D., Lasheras, E., González, L., Ederra, A., Simon, V., & Santamaría, J. M. (2010). Reconstructing historical trends of polycyclic aromatic hydrocarbon deposition in a remote area of Spain using herbarium moss material. *Atmospheric Environment*, *44*(26), 3207–3214. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.05.019>
- Fowler, D., O'Donoghue, M., Muller, J. B. A., Smith, R. I., Dragosits, U., Skiba, U., Sutton, M. A., & Brimblecombe, P. (2004). A chronology of nitrogen deposition in the UK between 1900 and 2000. *Water, Air, & Soil Pollution: Focus*, *4*(6), 9–23. <https://doi.org/10.1007/s11267-004-3009-1>
- Fritz, C., Lamers, L. P. M., Riaz, M., van den Berg, L. J. L., & Elzenga, T. J. T. M. (2014). Sphagnum mosses - Masters of efficient N-uptake while avoiding intoxication. *Plos One*, *9*(1), e79991-. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0079991>
- Gasser, J. K. R. (1964). Some factors affecting losses of ammonia from urea and ammonium sulphate applied to soils. *Journal of Soil Science*, *15*(2), 258–272. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1964.tb02224.x>
- Goulding, K. (2000). Nitrate leaching from arable and horticultural land. *Soil Use and Management*, *16*(s1), 145–151. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1475-2743.2000.tb00218.x>
- Hájek, T., & Adamec, L. (2009). Mineral nutrient economy in competing species of Sphagnum mosses. *Ecological Research*, *24*(2), 291–302. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s11284-008-0506-0>

Hájek, T., Ballance, S., Limpens, J., Zijlstra, M., & Verhoeven, J. T. A. (2011a). Cell-wall polysaccharides play an important role in decay resistance of Sphagnum and actively depressed decomposition in vitro. *Biogeochemistry*, *103*(1), 45–57. <https://doi.org/10.1007/s10533-010-9444-3>

Hájek, T., & Urbanová, Z. (2024). Enzyme adaptation in Sphagnum peatlands questions the significance of dissolved organic matter in enzyme inhibition. *Science of The Total Environment*, *911*, 168685. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.168685>

Harmens, H., Norris, D. A., Cooper, D. M., Mills, G., Steinnes, E., Kubin, E., Thöni, L., Aboal, J. R., Alber, R., Carballeira, A., Coşkun, M., De Temmerman, L., Frolova, M., González-Miqueo, L., Jeran, Z., Leblond, S., Liiv, S., Maňková, B., Pesch, R., ... Zechmeister, H. G. (2011). Nitrogen concentrations in mosses indicate the spatial distribution of atmospheric nitrogen deposition in Europe. *Environmental Pollution*, *159*(10), 2852–2860. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.04.041>

Hayatsu, M., Tago, K., & Saito, M. (2008). Various players in the nitrogen cycle: Diversity and functions of the microorganisms involved in nitrification and denitrification. *Soil Science and Plant Nutrition*, *54*(1), 33–45. <https://doi.org/10.1111/j.1747-0765.2007.00195.x>

Hill, R. D., Rinker, R. G., & Wilson, H. D. (1980). Atmospheric nitrogen fixation by lightning. *Journal of Atmospheric Sciences*, *37*(1), 179–192. [https://doi.org/https://doi.org/10.1175/1520-0469\(1980\)037<0179:ANFBL>2.0.CO;2](https://doi.org/https://doi.org/10.1175/1520-0469(1980)037<0179:ANFBL>2.0.CO;2)

Hůnová, I. (2016). Atmosférická depozice dusíku. *Chemické listy*, *110*(11), 779–784.

Hurkuck, M., Brümmer, C., Mohr, K., Grünhage, L., Flessa, H., & Kutsch, W. L. (2014). Determination of atmospheric nitrogen deposition to a semi-natural peat bog site in an intensively managed agricultural landscape. *Atmospheric Environment*, *97*, 296–309. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.08.034>

Husted, S., Mattsson, M., & Schjoerring, J. K. (1996). Ammonia compensation points in two cultivars of *Hordeum vulgare* L. during vegetative and generative growth. *Plant Cell and Environment*, *19*, 1299–1306. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:83858414>

Husted, S., & Schjoerring, J. K. (1996). Ammonia flux between oilseed rape plants and the atmosphere in response to changes in leaf temperature, light intensity, and air humidity

(interactions with leaf conductance and apoplastic NH_4^+ and H^+ concentrations). *Plant Physiology*, 112(1), 67–74. <https://doi.org/10.1104/pp.112.1.67>

Chuman, T., Oulehle, F., & Hruška, J. (2020). Poškození ekosystémů nadměrnou depozicí dusíku a vyjádření míry kritické zátěže. *Živa*, 4, CIII–CVI.

Izquieta-Rojano, S., López-Aizpún, M., Irigoyen, J. J., Santamaría, J. M., Santamaría, C., Lasheras, E., Ochoa-Hueso, R., & Elustondo, D. (2018). Eco-physiological response of *Hypnum cupressiforme* Hedw. to increased atmospheric ammonia concentrations in a forest agrosystem. *Science of The Total Environment*, 619–620, 883–895. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.139>

Jickells, T., Baker, A. R., Cape, J. N., Cornell, S. E., & Nemitz, E. (2013). The cycling of organic nitrogen through the atmosphere. *Philosophical Transactions of the Royal Society B-Biological Sciences*, 368(1621). <https://doi.org/10.1098/rstb.2013.0115>

Knight, A. H., Crooke, W. M., & Inkson, R. H. E. (1961). Cation-exchange capacities of tissues of higher and lower plants and their related uronic acid contents. *Nature*, 192(4798), 142–143. <https://doi.org/10.1038/192142a0>

Knops, J. M. H., Bradley, K. L., & Wedin, D. A. (2002). Mechanisms of plant species impacts on ecosystem nitrogen cycling. *ECOLOGY LETTERS*, 5(3), 454–466. <https://doi.org/10.1046/j.1461-0248.2002.00332.x>

Körner, S., Das, S. K., Veenstra, S., & Vermaat, J. E. (2001). The effect of pH variation at the ammonium/ammonia equilibrium in wastewater and its toxicity to *Lemna gibba*. *Aquatic Botany*, 71(1), 71–78. [https://doi.org/10.1016/S0304-3770\(01\)00158-9](https://doi.org/10.1016/S0304-3770(01)00158-9)

Kox, M. A. R., van den Elzen, E., Lamers, L. P. M., Jetten, M. S. M., & van Kessel, M. A. H. J. (2020). Microbial nitrogen fixation and methane oxidation are strongly enhanced by light in *Sphagnum* mosses. *AMB Express*, 10(1), 61. <https://doi.org/10.1186/s13568-020-00994-9>

Kuncheva, G. S., & Dimitrov, P. D. (2020). Loss of nutrients by soil water erosion. *2020 7th International Conference on Energy Efficiency and Agricultural Engineering (EE&AE)*, 1–5.

Lange, N. A., & Dean, J. A. (1985). *Lange's Handbook of Chemistry*. McGraw-Hill. <https://books.google.cz/books?id=6drvAAAAMAAJ>

- Liu, X.-Y., Koba, K., Makabe, A., Li, X.-D., Yoh, M., & Liu, C.-Q. (2013). Ammonium first: natural mosses prefer atmospheric ammonium but vary utilization of dissolved organic nitrogen depending on habitat and nitrogen deposition. *New Phytologist*, *199*(2), 407–419. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/nph.12284>
- Lueth, V. M., & Reski, R. (2023). Mosses. *Current Biology*, *33*(22), R1175–R1181. <https://doi.org/10.1016/j.cub.2023.09.042>
- Luo, X., Keenan, T. F., Chen, J. M., Croft, H., Colin Prentice, I., Smith, N. G., Walker, A. P., Wang, H., Wang, R., Xu, C., & Zhang, Y. (2021). Global variation in the fraction of leaf nitrogen allocated to photosynthesis. *Nature Communications*, *12*(1), 4866. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25163-9>
- Martin, N. A., Ferracci, V., Cassidy, N., Hook, J., Battersby, R. M., di Meane, E. A., Tang, Y. S., Stephens, A. C. M., Leeson, S. R., Jones, M. R., Braban, C. F., Gates, L., Hangartner, M., Stoll, J.-M., Sacco, P., Pagani, D., Hoffnagle, J. A., & Seitler, E. (2019). Validation of ammonia diffusive and pumped samplers in a controlled atmosphere test facility using traceable Primary Standard Gas Mixtures. *Atmospheric Environment*, *199*, 453–462. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.11.038>
- Mattsson, M., & Schjoerring, J. (1996). Ammonia emission from young barley plants: Influence of N source, light/dark cycles and inhibition of glutamine synthetase. *Journal of Experimental Botany*, *47*. <https://doi.org/10.1093/jxb/47.4.477>
- McGinn, S. M., & Janzen, H. H. (1998). Ammonia sources in agriculture and their measurement. *Canadian Journal of Soil Science*, *78*(1), 139–148. <https://doi.org/10.4141/S96-059>
- Meesenburg, H., Eichhorn, J., & Meiwes, K. (2009). Atmospheric deposition and canopy interactions. In *Functioning and Management of European Beech Ecosystems* (s. 265–302). https://doi.org/10.1007/978-3-642-00340-0_15
- Neil Cape, J. (2014). What happens to ammonia on leaf surfaces? In M. A. Sutton, K. E. Mason, L. J. Sheppard, H. Sverdrup, R. Haeuber, & W. K. Hicks (Ed.), *Nitrogen Deposition, Critical Loads and Biodiversity* (s. 139–146). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-007-7939-6_15

- Nielsen, T. F., Larsen, J. R., Michelsen, A., & Bruun, H. H. (2017). Are herbarium mosses reliable indicators of historical nitrogen deposition? *Environmental Pollution*, *231*, 1201–1207. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.04.020>
- Nyer, S. C., Volkenborn, N., Aller, R. C., Graffam, M., Zhu, Q. Z., & Price, R. E. (2022). Nitrogen transformations in constructed wetlands: A closer look at plant-soil interactions using chemical imaging. *Science of the Total Environment*, *816*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151560>
- Paulot, F., Jacob, D. J., & Henze, D. K. (2013). Sources and processes contributing to nitrogen deposition: An adjoint model analysis applied to biodiversity hotspots worldwide. *Environmental Science & Technology*, *47*(7), 3226–3233. <https://doi.org/10.1021/es3027727>
- Penuelas, J., & Filella, I. (2001). Herbaria century record of increasing eutrophication in Spanish terrestrial ecosystems. *Global Change Biology*, *7*, 427–433. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2486.2001.00421.x>
- Perakis, S. S., & Hedin, L. O. (2002). Nitrogen loss from unpolluted South American forests mainly via dissolved organic compounds. *Nature*, *415*(6870), 416–419. <https://doi.org/10.1038/415416a>
- Pesch, R., Schröder, W., Schmidt, G., & Gensler, L. (2008). Monitoring nitrogen accumulation in mosses in central European forests. *Environmental Pollution*, *155*(3), 528–536. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.02.018>
- Pitcairn, C. E. R., Fowler, D., & Grace, J. (1995). Deposition of fixed atmospheric nitrogen and foliar nitrogen content of bryophytes and *Calluna vulgaris* (L.) Hull. *Environmental Pollution*, *88*(2), 193–205. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0269-7491\(95\)91444-P](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0269-7491(95)91444-P)
- Rabouille, S., Van de Waal, D. B., Matthijs, H. C. P., & Huisman, J. (2014). Nitrogen fixation and respiratory electron transport in the cyanobacterium *Cyanothece* under different light/dark cycles. *FEMS Microbiology Ecology*, *87*(3), 630–638. <https://doi.org/10.1111/1574-6941.12251>
- Riedo, M., Milford, C., Schmid, M., & Sutton, M. A. (2002). Coupling soil-plant-atmosphere exchange of ammonia with ecosystem functioning in grasslands. *Ecological Modelling*, *158*(1–2), 83–110. [https://doi.org/10.1016/S0304-3800\(02\)00169-2](https://doi.org/10.1016/S0304-3800(02)00169-2)

- Roadman, M. J., Scudlark, J. R., Meisinger, J. J., & Ullman, W. J. (2003). Validation of Ogawa passive samplers for the determination of gaseous ammonia concentrations in agricultural settings. *Atmospheric Environment*, 37(17), 2317–2325. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00163-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00163-8)
- Rroço, E., & Mengel, K. (2000). Nitrogen losses from entire plants of spring wheat (*Triticum aestivum*) from tillering to maturation. *European Journal of Agronomy*, 13(2–3), 101–110. [https://doi.org/10.1016/S1161-0301\(00\)00068-X](https://doi.org/10.1016/S1161-0301(00)00068-X)
- Rydin, H., & Jeglum, J. K. (2013). *The Biology of Peatlands* (2nd ed.). Oxford University Press.
- Sapek, A. (2013). Ammonia Emissions from Non-Agricultural Sources. *Polish Journal of Environmental Studies*, 22, 63–70.
- Shah, S. B., Westerman, P. W., & Arogo, J. (2006). Measuring ammonia concentrations and emissions from agricultural land and liquid surfaces: A review. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 56(7), 945–960. <https://doi.org/10.1080/10473289.2006.10464512>
- Schjoerring, J. K., & Husted, S. (1997). Measurement of ammonia gas emission from plants. In H. F. Linskens & J. F. Jackson (Ed.), *Plant Volatile Analysis* (s. 73–95). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-662-03331-9_4
- Schjoerring, J. K., Husted, S., Mäck, G., Nielsen, K. H., Finnemann, J., & Mattsson, M. (2000). Physiological regulation of plant-atmosphere ammonia exchange. *Plant and Soil*, 221(1), 95–102. <https://doi.org/10.1023/A:1004761931558>
- Schjoerring, J. K., Kyllingsbaek, A., Mortensen, J. V., & Byskov-Nielsen, S. (1993). Field investigations of ammonia exchange between barley plants and the atmosphere. I. Concentration profiles and flux densities of ammonia. *Plant, Cell & Environment*, 16(2), 161–167. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3040.1993.tb00857.x>
- Schjoerring, J. K., & Mattsson, M. (2001). Quantification of ammonia exchange between agricultural cropland and the atmosphere: Measurements over two complete growth cycles of oilseed rape, wheat, barley and pea. *Plant and Soil*, 228(1), 105–115. <https://doi.org/10.1023/A:1004851001342>

- Schjoerring, J. K., Nielsen, N. E., Jensen, H. E., & Gottschau, A. (1989). Nitrogen losses from field-grown spring barley plants as affected by rate of nitrogen application. *Plant and Soil*, *116*(2), 167–175. <http://www.jstor.org/stable/42937885>
- Schmitz, A., Sanders, T. G. M., Bolte, A., Bussotti, F., Dirnböck, T., Johnson, J., Peñuelas, J., Pollastrini, M., Prescher, A.-K., Sardans, J., Verstraeten, A., & de Vries, W. (2019). Responses of forest ecosystems in Europe to decreasing nitrogen deposition. *Environmental Pollution*, *244*, 980–994. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.09.101>
- Schulze, E. D., Beck, E., Buchmann, N., Clemens, S., Müller-Hohenstein, K., Scherer-Lorenzen, M., Arneth, A., Zähle, S., Sierra, C., & Schäfer, M. (2019). *Plant Ecology*. Springer Berlin Heidelberg. <https://books.google.cz/books?id=RfuhswEACAAJ>
- Solga, A., Eichert, T., & Frahm, J.-P. (2006). Historical alteration in the nitrogen concentration and ¹⁵N natural abundance of mosses in Germany: Indication for regionally varying changes in atmospheric nitrogen deposition within the last 140 years. *Atmospheric Environment*, *40*(40), 8044–8055. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.03.024>
- Stewart, B. A. (1970). Volatilization and nitrification of nitrogen from urine under simulated cattle feedlot conditions. *Environmental Science & Technology*, *4*(7), 579–582. <https://doi.org/10.1021/es60042a004>
- Stringer, D. A., Chemicals, E. C. for E. and T. of, & European Chemical Industry, E. & T. C. (1994). *Ammonia Emissions to Air in Western Europe*. European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals. <https://books.google.cz/books?id=RN6kGwAACAAJ>
- Sutton, M. A., Burkhardt, J. K., Guerin, D., Nemitz, E., & Fowler, D. (1998). Development of resistance models to describe measurements of bi-directional ammonia surface–atmosphere exchange. *Atmospheric Environment*, *32*(3), 473–480. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(97\)00164-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1352-2310(97)00164-7)
- Sutton, M. A., Dragosits, U., Tang, Y. S., & Fowler, D. (2000). Ammonia emissions from non-agricultural sources in the UK. *Atmospheric Environment*, *34*(6), 855–869. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00362-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00362-3)
- Sutton, M. A., Flower, D., & Moncrieffe, J. B. (1993). The exchange of atmospheric ammonia with vegetated surfaces. I: Unfertilized vegetation. *Quarterly Journal of the Royal*

Meteorological Society, 119(513), 1023–1045.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/qj.49711951309>

Sutton, M. A., Fowler, D., Burkhardt, J. K., & Milford, C. (1995). Vegetation atmosphere exchange of ammonia: Canopy cycling and the impacts of elevated nitrogen inputs. *Water Air and Soil Pollution*, 85(4), 2057–2063. <https://doi.org/10.1007/BF01186137>

Sutton, M. A., Moncrieff, J. B., & Fowler, D. (1992). Deposition of atmospheric ammonia to moorlands. *Environmental Pollution*, 75(1), 15–24. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(92\)90051-B](https://doi.org/10.1016/0269-7491(92)90051-B)

Sutton, M. A., Schjorring, J. K., & Wyers, G. P. (1995). Plant atmosphere exchange of ammonia. *Philosophical Transactions of the Royal Society A-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 351(1696), 261–276. <https://doi.org/10.1098/rsta.1995.0033>

Sutton, M. A., Tang, Y. S., Miners, B., & Fowler, D. (2001). A new diffusion denuder system for long-term, regional monitoring of atmospheric ammonia and ammonium. *Water, Air and Soil Pollution: Focus*, 1(5), 145–156. <https://doi.org/10.1023/A:1013138601753>

Šantrůčková, H., Kaštovská, E., Bárta, J., Miko, L., & Tajovský, K. (2018). *Ekologie půdy*. Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích.

Šimek, M. (2019). *Živá půda*. Academia.

Škáchová, H., & Vlasáková, L. (2023). *Znečištění ovzduší na území České republiky v roce 2022*. Český hydrometeorologický ústav.

Tang, S., Cape, J. N., & Sutton, M. A. (2001). Development and types of passive samplers for monitoring atmospheric NO₂ and NH₃ concentrations. *TheScientificWorldJournal*, 1, 513–529. <https://doi.org/10.1100/tsw.2001.82>

Tanner, E., Buchmann, N., & Eugster, W. (2022). Agricultural ammonia dry deposition and total nitrogen deposition to a Swiss mire. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 336, 108009. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.agee.2022.108009>

Tesar, M., Šír, M., & Fottová, D. (2004). *Usazené srážky jako významný příspěvek k atmosférické depozici ve vybraných horských a urbanizovaných oblastech ČR*.

- Thomson, A. J., Giannopoulos, G., Pretty, J., Baggs, E. M., & Richardson, D. J. (2012). Biological sources and sinks of nitrous oxide and strategies to mitigate emissions. *Philosophical Transactions of the Royal Society B-Biological Sciences*, *367*(1593), 1157–1168. <https://doi.org/10.1098/rstb.2011.0415>
- Thurston, R. V, Russo, R. C., & Emerson, K. (1979). *Aqueous Ammonia Equilibrium: Tabulation of Percent Un-ionized Ammonia*. Environmental Research Laboratory-Duluth, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency. <https://books.google.cz/books?id=6onX4iKHi64C>
- Urban, N. R., & Eisenreich, S. J. (1988). Nitrogen cycling in a forested Minnesota bog. *Canadian Journal of Botany*, *66*(3), 435–449. <https://doi.org/10.1139/b88-069>
- van den Elzen, E., Bengtsson, F., Fritz, C., Rydin, H., & Lamers, L. P. M. (2020). Variation in symbiotic N₂ fixation rates among Sphagnum mosses. *Plos One*, *15*(2), e0228383-. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0228383>
- Verdouw, H., Van Echteld, C. J. A., & Dekkers, E. M. J. (1978). Ammonia determination based on indophenol formation with sodium salicylate. *Water Research*, *12*(6), 399–402. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0043-1354\(78\)90107-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0043-1354(78)90107-0)
- Vlasáková, L., & Škáchová, H. (2020). *Systém sběru, zpracování a hodnocení dat*. Český hydrometeorologický ústav.
- Waughman, G. J., & Bellamy, D. J. (1980). Nitrogen fixation and the nitrogen balance in peatland ecosystems. *Ecology*, *61*(5), 1185–1198. <https://doi.org/https://doi.org/10.2307/1936837>
- Wesely, M. L., & Hicks, B. B. (2000). A review of the current status of knowledge on dry deposition. *Atmospheric Environment*, *34*(12), 2261–2282. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00467-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00467-7)
- Wieder, R. K., Vitt, D. H., & Benschoter, B. W. (2006). Peatlands and the boreal forest. In R. K. Wieder & D. H. Vitt (Ed.), *Boreal Peatland Ecosystems* (s. 1–8). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-540-31913-9_1
- Wieder, R. K., Vitt, D. H., Vile, M. A., Graham, J. A., Hartsock, J. A., Fillingim, H., House, M., Quinn, J. C., Scott, K. D., Petix, M., & McMillen, K. J. (2019). Experimental nitrogen addition

alters structure and function of a boreal bog: critical load and thresholds revealed. *Ecological Monographs*, 89(3), e01371. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/ecm.1371>

Wiedermann, M. M., Gunnarsson, U., Ericson, L., & Nordin, A. (2009). Ecophysiological adjustment of two Sphagnum species in response to anthropogenic nitrogen deposition. *New Phytologist*, 181(1), 208–217. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2008.02628.x>

Wilson, D., Stock, W. D., & Hedderson, T. (2009). Historical nitrogen content of bryophyte tissue as an indicator of increased nitrogen deposition in the Cape Metropolitan Area, South Africa. *Environmental Pollution*, 157(3), 938–945. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.10.021>

Woodin, S. J., & Lee, J. A. (1987). The fate of some components of acidic deposition in ombrotrophic mires. *Environmental Pollution*, 45(1), 61–72. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0269-7491\(87\)90016-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0269-7491(87)90016-9)

Woodmansee, R. G. (1978). Additions and losses of nitrogen in grassland ecosystems. *Bioscience*, 28(7), 448–453. <https://doi.org/10.2307/1307227>

Yao, H., Zhang, Y., Yi, X., Hu, Y., Luo, H., Gou, L., & Zhang, W. (2015). Plant density alters nitrogen partitioning among photosynthetic components, leaf photosynthetic capacity and photosynthetic nitrogen use efficiency in field-grown cotton. *Field Crops Research*, 184, 39–49. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fcr.2015.09.005>

Yin, T., Feng, M., Qiu, C., & Peng, S. (2022). Biological Nitrogen Fixation and Nitrogen Accumulation in Peatlands. *Frontiers in Earth Science*, 10. <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/feart.2022.670867>

Yoon, H., Lim, J. H., & Chung, H. K. (2008). Ammonia removal model based on the equilibrium and mass transfer principles. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 29(3), 555–561.

Zapletal, M., & Chroust, P. (2006). *Spatial Distribution of Ammonia Emissions on the Territory of the Czech Republic*. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:35203824>

Zdráhal, Z., Mikuška, P., & Večeřa, Z. (1994). Využití difuzních denuderů pro zakoncentrování plyných organických polutantů ze vzduchu. *Chemické listy*, 88, 353–359.

Zeng, Y., Tian, S., & Pan, Y. (2018). Revealing the Sources of Atmospheric Ammonia: a Review. *Current Pollution Reports*, 4(3), 189–197. <https://doi.org/10.1007/s40726-018-0096-6>

Zhou, Y., Huang, Y., Peng, X., Xu, J., & Hu, Y. (2021). Sphagnum response to nitrogen deposition and nitrogen critical load: A meta-analysis. *Global Ecology and Conservation*, 30, e01791. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.gecco.2021.e01791>