

UNIVERZITA KARLOVA

Přírodovědecká fakulta

Ústav pro životní prostředí



**Měření koncentrací přízemního ozonu pasivní dozimetrií v
Národním parku České Švýcarsko ve vegetačním období 2004**

Jan Habermann

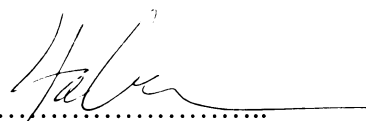
Vedoucí diplomové práce: RNDr. Iva Hůnová, CSc.

Praha 2007

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně s využitím uvedené literatury a informací, na něž odkazuji. Svoluji k jejímu zapůjčení s tím, že veškeré (i přejaté) informace budou řádně citovány.

4. srpna 2007

Datum



Podpis

Poděkování

Na tomto místě bych v první řadě rád poděkoval vedoucí mé diplomové práce, RNDr. Ivě Hůnové, CSc., za její ochotně poskytované a cenné rady, pomoc při teoretických konzultacích i terénním a, pro mne velice zajímavém, laboratorním výzkumu. Chtěl bych vyjádřit potěšení nad tím, že mi bylo jak správou Národního parku České Švýcarsko, tak již zmiňovanou vedoucí této práce s laskavým svolením umožněno provádět měření v oblasti, která je mi velice blízká a poznat její zákoutí, na které není veřejnosti běžně dovoleno vstoupit.

Mé poděkování dále patří RNDr. Janu Hovorkovi, CSc., za umožnění práce v laboratoři a použití veškeré laboratorní techniky, jež jsem potřeboval pro vyhodnocení měření. Stejně tak velice děkuji Ing. Haně Uhlířové z VÚLHM Strnady a Marcele Chocholové, jež mi poskytly upřímné a cenné rady při analýze MDA.

Na závěr bych rád poděkoval své rodině a přátelům za podporu, trpělivost a pomoc, jež mi byla neochvějným záchytným bodem při zpracovávání mé diplomové práce.

OBSAH

ABSTRAKT	6
ABSTRACT	8
1. ÚVOD	10
1.1 Národní park České Švýcarsko	10
1.1.1 Geologie a geomorfologie	11
1.1.2 Hydrologie a hydrogeologie	12
1.1.3 Klimatické poměry	14
1.1.4 Flóra Národního parku	15
1.1.5 Fauna Národního parku	17
1.1.6 Ochrana přírody	19
1.1.7 Kvalita ovzduší	20
1.2 Ozon	21
1.2.1 Přízemní ozon	21
1.2.2 Vznik ozonu	23
1.2.3 Zánik ozonu	26
1.2.4 Historie znečištění ovzduší a jeho limity	26
1.3 Působení ozonu na vegetaci	29
1.3.1 Příjem ozonu rostlinami	29
1.3.2 Účinky ozonu	30
1.3.3 Působení ozonu na lesy	32
1.3.4 Malonyldialdehyd (MDA)	34
1.4 Pasivní dozimetrie	35
1.4.1 Princip metody pasivní dozimetrie	35
1.4.2 Typy dozimetrů	38
1.4.3 Pasivní dozimetr Ogawa	38
1.4.4 Willemsův pasivní dozimetr	40
1.5 Cíle práce	41
2. MATERIÁL A METODIKA	42
2.1 Charakteristika odběrových lokalit	42
2.2 Organizace měření	47
2.3 Principy měření	50
2.4 Měření dozimetrie Ogawa	52
2.4.1 Příprava pasivních dozimetrů Ogawa	52
2.4.2 Výměna a analýza dozimetrů Ogawa	52
2.4.3 Výpočet 14ti-denních koncentrací ozonu	53
2.5 Měření Willemsovými dozimetrie	55
2.5.1 Příprava Willemsových pasivních dozimetrů	55
2.5.2 Výměna a analýza Willemsových dozimetrů	56
2.5.3 Stanovení kalibrační křivky	57
2.5.4 Výpočet 24hodinových koncentrací ozonu	57
2.6 Odběr a analýza jehličí na malonyldialdehyd	59
2.6.1 Odběr jehličí	59
2.6.2 Analýza MDA	59
2.6.3 Stanovení kalibrační křivky	60
2.7 Statistické zpracování	61
3. VÝSLEDKY	62

3.1 Průměrné 14ti-denní koncentrace ozonu zjištěné pasivními dozimetry Ogawa	62
3.1.1 Zjištěné koncentrace ozonu	62
3.1.2 Porovnání průměrných 14ti-denních hodnot, které byly naměřeny pasivními dozimetry ve stejné vegetační sezoně na vybraných lokalitách	65
3.1.3 Srovnání faktoru R_t	66
3.1.4 Vliv nadmořské výšky na koncentraci přízemního ozonu	68
3.1.5 Přesnost měření dozimetry Ogawa.....	69
3.2 Průměrné 24-hodinové koncentrace ozonu zjištěné Willemsovými dozimetry	71
3.2.1 Zjištěné koncentrace.....	71
3.2.2 Porovnání koncentrací v lesním porostu a mimo něj	73
3.2.3 Přesnost měření Willemsovými dozimetry	73
3.3 Analýza MDA	75
3.3.1 Obsah MDA v jednoletém a dvouletém jehličí	75
3.3.2 Závislost obsahu MDA na průměrných 14ti-denních koncentracích ozonu	76
3.3.3 Závislost obsahu MDA na nadmořské výšce jednotlivých lokalit	76
4. DISKUZE	78
4.1 Úroveň koncentrací přízemního ozonu v Národním parku České Švýcarsko v roce 2004	78
4.2 Vliv nadmořské výšky na koncentraci ozonu	81
4.3 Koncentrace ozonu v lesním porostu a mimo něj.....	82
4.4 Kvalita a přesnost měření pasivními dozimetry	82
4.5 Fotooxidativní stres - obsah MDA	84
5. ZÁVĚR	87
6. POUŽITÁ LITERATURA	89
7. PŘÍLOHY	94

POUŽITÉ ZKRATKY A SYMBOLY:

AIM – Automatizovaný imisní monitoring

ČHMÚ – Český hydrometeorologický ústav

EC – European Commission (Evropská komise)

EEA – European Environmental Agency (Evropská agentura pro životní prostředí)

EU – European Union (Evropská Unie)

IDS – indigosulfonát disodný

MDA – malonyldialdehyd

NP ČŠ – Národní park České Švýcarsko

PAN – peroxyacetylnitrát

PBA – kyselina

PD – pasivní dosimetrie

PVC – polyvinylchlorid

SELČ – severoevropský letní čas

SCHKO ČR – Správa chráněných krajinných oblastí České Republiky

TBA - kyselina thiobarbiturová

TCA - kyselina trichloroctová

WHO – World Health Organization (Světová zdravotnická organizace)

STATISTICKÉ CHARAKTERISTIKY:

N – celkový počet pozorování

n - počet hodnocených dvojic pozorování

p ; p – value – dosažená hladina významnosti

R^2 – koeficient determinace

r_s – Spearmanův korelační koeficient

S.D. – směrodatná odchylka

R.S.D. – relativní směrodatná odchylka

S.E. – střední chyba průměru

ABSTRAKT

Cílem diplomové práce bylo měření přízemního ozonu v Národním parku České Švýcarsko, který leží na severu Čech při hranici s Německou spolkovou republikou. V celé této oblasti nebylo doposud prováděno žádné měření tohoto druhu. Byla zhodnocena prostorová variabilita koncentrací přízemního ozonu a závislost koncentrace přízemního ozonu na nadmořské výšce. Dále byly porovnány koncentrace ozonu v lesním porostu a mimo něj a vyhodnocena přesnost měření pasivními dozimetry. Jako indikátor fotooxidativního stresu byl použit obsah malonyldialdehydu v jehličí smrku ztepilého (*Picea abies*).

Přestože se Národní park České Švýcarsko nachází v oblasti bývalého „Černého trojúhelníku“, kde v minulosti docházelo k velkému průmyslovému zatížení - tepelné elektrárny, těžba hnědého uhlí (ČR – Ústecko, JV Německé spolkové republiky), bylo dané území tímto ovlivněno pouze částečně.

Tato práce je zaměřena na zjišťování koncentrace ozonu metodou pasivní dozimetrie. Pro zjištění 14ti-denních koncentrací byly použity dozimetry typu Ogawa a Willemsovy dozimetry pro stanovení 24 hodinových koncentrací přízemního ozonu. Měření pasivními dozimetry Ogawa probíhala v období květen–říjen 2004, a to na pěti lokalitách: Přírodní památka Nad Dolským Mlýnem, Rokle u Zadní vyhlídky, Stříbrné stěny, Loučka na Jedlině, Kuní vrch. Tyto lokality byly rovnoměrně rozprostřeny po celém území Národního parku. Měření Willemsovými pasivními dozimetry proběhlo na lokalitě PP Nad Dolským Mlýnem během jedné 14ti-denní kampaně, a to na konci měsíce srpna 2004.

Metoda pasivní dozimetrie je založena na principu difúze plynu a jeho následné absorpci na reakční médium. U dozimetrů Ogawa jsou ozonem dusitany na filtru oxidovány na dusičnany. Detekce dusičnanů je prováděna iontovou chromatografií. Naměřená koncentrace dusičnanů na filtru je úměrná koncentraci přízemního ozonu, který se účastnil reakce. V případě Willemsových dozimetrů dochází k reakci ozonu s modrým indigosulfonátem (IDS), který je oxidován na bezbarvý isatin, jehož koncentrace se zjišťuje kolorimetricky.

V oblasti Národního parku České Švýcarsko není umístěna žádná ze stanic automatizované monitorovací sítě (AIM). Z tohoto důvodu byl odpor dozimetru R_t převzat z měření, jež byla prováděna stejnou metodou pasivní dozimetrie a byla uskutečněna na území ČR ve stejné vegetační sezóně.

Průměrná 14ti-denní koncentrace ozonu měřena pasivními dozimetry Ogawa ve vegetačním období 2004 byla $59 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. V porovnání s průměrnými hodnotami naměřenými ve stejné vegetační sezoně v Novohradských horách, $55 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ a v CHKO Orlické hory, $90 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, Turkey-Kramerův test poukázal na významný rozdíl koncentrací ozonu naměřených v Orlických horách v porovnání s dvěma oblastmi zbývajícími (NP České Švýcarsko a Novohradské hory).

Z naměřených 14ti-denních koncentrací ozonu nebyla nalezena závislost koncentrace přízemního ozonu s rostoucí nadmořskou výškou.

V průběhu měření Willemsovými dozimetry během 14ti-denní srpnové kampaně byla ve 20 případech (36%) překročena 24hodinová prahová hodnota $65 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, která je stanovena pro ochranu vegetace a ekosystémů. Při měření Willemsovými dozimetry nebyl nalezen statisticky významný rozdíl koncentrací ozonu na stanovištích v lese a mimo lesní porost.

Dle porovnání výsledných hodnot koncentrací dusičnanů naměřených na dvou filtrech umístěných v jednom dozimetru byla přesnost měření dozimetry Ogawa vyhodnocena jako vysoká. Výsledná R.S.D. byla 4,75%. Ochrana dozimetrů Ogawa je pro terénní měření i za nepříznivých meteorologických podmínek, jako jsou srážky a mlha, dostatečná.

Přesnost měření Willemsovými dozimetry byla zhodnocena pomocí porovnání jednotlivých hodnot absorbancí, jež byly získány ze tří exponovaných dozimetrů umístěných na jednom držáku na jedné lokalitě. Výsledná R.S.D. byla 6,19%. Willemsovy dozimetry nejsou bez dostatečné ochrany vhodné pro měření při výskytu dešťových srážek.

Rozsah fotooxidativního stresu vegetace indikován obsahem malonyldialdehydu (MDA) v asimilačních orgánech byl, v souvislosti s odbornou literaturou, shledán slabým. Průměrný obsah MDA v jednoletém jehličí byl $4,62 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$.

Z naměřených hodnot MDA nebyla potvrzena závislost obsahu růstu MDA na nadmořské výšce jednotlivých lokalit. Zároveň nebyla prokázána závislost mezi obsahem MDA z jednotlivých lokalit a průměrnými 14ti-denními koncentracemi ozonu naměřenými na těchto lokalitách.

ABSTRACT

The aim of this study was to measure ground-level ozone in České Švýcarsko National Park which is situated in the north of Bohemia to the frontier with Germany. No measurement of this kind has been made in this area so far. Space variability of concentrations of ground-level ozone was analysed as well as dependence of ground-level ozone concentration upon the elevation. Concentrations of ozone inside and outside of forest stands were compared and the accuracy of measurement by Ogawa samplers was analysed. The concentration of malonyldialdehyde in spruce needles of *Picea abies* was used as the indicator of fotooxidative stress.

Although České Švýcarsko National Park is situated in the area of former “Black Triangel“ - the territory which used to be under a heavy industrial stress, e.g. coal-fired power stations, opencast coal mining (Czech Republic -Ústecký district , south-east Germany) - this part of the territory was only influenced partially.

This study focuses on detecting of ozone concentration and its measuring by passive sampling. Ogawa passive samplers were used for measuring of 2week concentrations and 24hour concentrations were measured by Willems badges. Measurements by Ogawa samplers were realized at five sites: Nad Dolským Mlýnem Natural Monument, Rokle u Zadní vyhlídky, Stříbrné stěny, Loučka na Jedlině, Kuní vrch. These sites were evenly set out in the area of the National Park and the measurements were realized for six month period (May-October 2004). The measurement by Willems badges was realised during one 2week monitoring period at the end of August 2004.

The passive sampling is based on the principle of diffusion of gaseous pollutant and its absorption by a reactive component. At Ogawa samplers ozone oxidizes the nitrite on the pre-coated filter to nitrate and the filter extract is analyzed by ion chromatography. The concentration of nitrate measured on the filter is in proportion to the concentration of ground-level ozone which took part in the reaction. The method of Willems badges is based on oxidation of blue indigosulfonate (IDS) by ozone to colourless isatin. The concentration is derived from absorption measured by colorimetry.

No computerized monitoring station is situated in the area of České Švýcarsko National Park. That is why the dosimeter resistance R_t was taken over from measurements which were carried out by the identical passive sampling and were realized in the territory of the Czech Republic during the same vegetation period.

2week average concentration of ozone measured by Ogawa samplers in vegetation period of 2004 was $59 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. In comparison to the average values measured during the same vegetation period in the Novohradské Mts. ($55 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) and in the Protected Landscape Area Orlické Mts. ($90 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), Turkey-Kramer's test pointed out a significant difference of concentrations of ozone measured in the Orlické Mts. in comparison to the area of České Švýcarsko and Novohradské Mts.

No dependence on the elevation of the individual sites was detected from the 2week ozone concentrations measurements.

During the measurements by Willems badges for the fourteen day long monitoring period in August, the 24hour treshold value $65 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, which is determined for protection of vegetation and ecosystems, was exceeded in 20 cases (36 %). Measurements by Willems badges also recorded no statistically significant difference of ozone concentration at the sites in and outside of the forest stand. According to the comparison of the resultant values of concentration of nitrate measured on two filters which were set in one sampler, the quality of measuring by Ogawa samplers was evaluated as high. The resultant R.S.D. was 4.75%. Protection of Ogawa samplers for field measurement is sufficient even at unfavourable meteorological conditions as precipitation or fog.

The accuracy of measurement by Willems badges was analysed by comparing individual values of absorbances which were detected on three badges situated on one hold at one site. The resultant R.S.D. was 6.19% . If they are not protected sufficiently, Willems badges are not suitable for measuring during precipitation.

Within the context of specialized publications the extent of fotooxidative stress of vegetation indicated by concentration of malonyldialdehyde (MDA) in assimilatory organs was found weak. The average amount of MDA in one-year-old needles was $4.62 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$

Recorded MDA values did not prove any dependence of MDA increase on elevation of the individual sites. As well, no relation was proved between the amount of MDA of the individual sites and the average 14day ozone concentrations recorded at these sites.

1.1.1 Geologie a geomorfologie

Geomorfologicky patří Národní park do celku Děčínské vrchoviny, rozdělené tokem Labe. Leží na pravém břehu řeky a jeho území se dále dělí na Děčínské stěny (pouze okrajová část) a Jetřichovické stěny (Glöckner, 1995).

Z Děčínských stěn zasahuje do Národního parku České Švýcarsko částečně Růžovská vrchovina, která se nachází především v povodí řeky Kamenice. Je budována převážně pískovci středněturonského stáří, částečně též stáří spodněturonského. Na povrchu se nacházejí relativně četné proniky neovulkanických hornin, které tvoří většinu elevací této oblasti. Pro Růžovskou vrchovinu je typický silně rozčleněný erozně – denudační, stupňovitý povrch. Jejich okraje vymezují menší kaňony a soutěsky s charakteristickými jevy vázanými svým vznikem na kvádrovou odlučnost pískovců.

Okolní Národní přírodní rezervace „Růžák“ patří k přírodovědecky nejcennějším územím Děčínské vrchoviny s výskytem suťových polí, kamenných moří, vulkanických skalních tvarů se sloupcovitou odlučností apod. Vrcholovou část Růžovského vrchu tvoří peň nefelinického bazanitu, který byl vypreparovaný erozí z měkčích křídových uloženin.

Jetřichovické stěny se nacházejí v severovýchodní části Děčínské vrchoviny a tvoří pouze jižní část souvislého přeshraničního území pískovcového skalního města. Na saské straně navazuje na Jetřichovické stěny část Saského Švýcarska označovaná jako Hintere Sächsische Schweiz. Jetřichovické stěny jsou budovány pískovci středního turonu až coniacu s vyvinutou kvádrovou odlučností (Chlupáč a kol., 2002). Specifický reliéf kvádrových pískovců je dán jejich základními vlastnostmi, blokovým rozpukáním a mimořádně dobrou propustností. Vlivem hloubkové eroze dochází k prohlubování a rozšiřování puklin, čímž vzniká hustá údolní síť. Na druhé straně říční síť bývá velmi řídká. Specifickým rysem kvádrových pískovců je rovněž relativně vysoká intenzita pohybů (blokové svahové pohyby, skalní řícení apod.).

Toto území tvoří neobyčejně členité území s velmi hustou sítí údolí a s charakteristickými tvary selektivního zvětrávání, jehož výsledkem jsou pískovcová skalní města, dílčí stěny, skalní sruby a srázy. Většina elevací se pohybuje okolo výšky 450 až 480 m n.m. Ze soutěsek je nejvýznamnější Křinice, zejména v úseku, kde tvoří hraniční potok. Dále rovněž v Kyjovském údolí. Z geomorfologických významných tvarů nutno zmínit v Jetřichovických stěnách zejména Pravčickou bránu (447 m), skalní most 26,5 m široký a 16 m vysoký. Tato část Děčínské vrchoviny je charakteristická rovněž četnými vulkanickými proniky bazaltických hornin.

Nepatrnou částí (o rozloze asi 2 km²) do národního parku zasahuje v několika výběžcích JV od Mikulášovic a JJV od Brtníků Šluknovská pahorkatina. Tvoří ji zde granitoidy lužického masivu s malou krou permských hornin u lužického přesmyku, který je geologickým rozhraním mezi křídou a lužickým masívem.

Pro tyto specifické rysy lze krajinu charakterizovat jako třípatrovou, kde horní patro tvoří stolové hory (jakožto pozůstatky původní souvislé plošiny) a pískovcová skalní města, střední patro je tvořeno dnes existujícími plošinami a spodní patro tvoří síť soutěsek a údolí. Tato třípatrová vertikální krajinná struktura je pak dále proniknuta neovulkanickými elevacemi. Do nejvyššího patra krajiny tvořené křídovými sedimenty je však nutno kromě stolových hor počítat i solitérní pískovcové výchozy zpevněné čedičovými vyvělinami, např. na Růžáku v nadmořské výšce 480 m.

Labské pískovce jsou součástí rozsáhlé jednotky označované jako Český masív. Z regionálně geologického hlediska se v Českém masívu rozlišuje krystalinický, varisky postižený základ a platformní pokryv. V oblasti Národního parku České Švýcarsko patří ke krystalinickému podloží pouze odolnější a tvrdší granitoidy lužického masivu. Společně s malou krou permských hornin zaujímají jen minimální plochu (cca 2 km²), která se vyskytuje při S a SSV okraji parku a u Ptačího vrchu. Zde se při hranici se SRN nacházejí také špatně odkryté úlomkovité jurské sedimenty.

Většinu území Národního parku pokrývají mladší sedimenty - křemenné pískovce svrchnokřídového (turonského) stáří.

Plošně nevelká vulkanická tělesa třetihorního stáří jsou roztroušená po celém parku. Přestože zaujímají jen 1% plochy parku, často se projevují jako geomorfologicky nápadné vyvýšeniny.

Nejsvrchnější vrstvu tvoří izolované akumulace sedimentů čtvrtohorního stáří, které jsou narozdíl od předchozích geologických období výhradně kontinentálního původu. Jsou to například spraše, které návějemi pokrývají strukturně erozivní plošiny.

1.1.2 Hydrologie a hydrogeologie

Celá oblast Labských pískovců (na základě geologického vymezení), včetně Národního parku České Švýcarsko, patří k úmoří Severního moře.

Pro Národní park České Švýcarsko je typická relativní chudost na vodní toky, což je způsobeno vysokou propustností geologického prostředí (Herčík, 1987), které však vede k mohutným zásobám podzemních vod. Celé území je proto vyhlášeno jako Chráněná oblast přirozené akumulace podzemních vod.

Lze konstatovat, že naprostá většina významnějších vodních toků pramení mimo oblast Labských pískovců. Jedná se např. o největší a nejvýznamnější řeku Národního parku – Kamenici, jež pramení v Lužických horách a v Hřensku ústí zprava do Labe.

Nejvýznamnější toky Národního parku České Švýcarsko: (již zmiňovaná) Kamenice, Křinice a Chřibská Kamenice.

Větší plochy stojatých vod zde téměř neexistují, pouze několik malých lesních rybníčků, jako např. na Suché Bělé.

Z hlediska tvorby a oběhu podzemních vod představuje území Národního parku České Švýcarsko oblast mimořádného významu (Olmer, Kessler a kol., 1990). To je dáno především skutečností, že křemenné pískovce tvořící většinu území dosahují mnoha set metrových mocností a jsou výborně propustné. Propustnost hornin je přitom dvojího druhu, průlinová prostřednictvím pórů a dutin mezi jednotlivými zrnky pískovců a dále prostřednictvím tektonicky predisponovaného puklinového systému. Národní park zahrnuje území celého hydrogeologického cyklu, tj. oblast infiltrace srážkových a povrchových vod podél okrajových zlomů (zejména Lužická porucha), oblast akumulace a transportu podzemních vod ve střední části a dále oblast drenáže podzemních vod v dolní části hluboce zařízých údolích vodních toků Kamenice, Křinice a Labe.

V oblastech infiltrace, zejména podél Lužického zlomu, se můžeme setkat s jinde neobvyklým jevem, kdy dochází k zasakování povrchových vodních toků přitékajících na pískovce z území mimo ně. To často vede až k jejich náhlému úplnému vsáknutí v období nízkých průtoků, jako je tomu např. u Vlčího nebo Doubického potoka. Naopak v oblastech drenáže existují mimořádně vhodné podmínky k jímání podzemních vod a jejich vodárenskému využití, jak se o tom můžeme přesvědčit v okolí Hřenska, odkud jsou zachycené podzemní vody dodávány do vodovodní sítě pro město Děčín a další obce. Celkové množství jímaných podzemních vod zde dosahuje až $140 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$, vydatnosti jednotlivých vrtů dosahují až $20 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$ (Internet 2). V této oblasti lze pozorovat i četné pramenní vývěry a mokřady rašelištního typu. Ke vzniku puklinových pramenů dochází v místech, kde jsou podzemní vody na povrch odváděny prostřednictvím tektonických linií. Ke vzniku liniových pramenních vývěrů dochází např. v údolí Kamenice, kde říční kaňon svou hloubkou protíná zvodnělé pískovcové vrstvy. Vydatnosti obou typů pramenů bývají vysoké (v litrech za sekundu) a zpravidla jen minimálně kolísají. Mokřady se pak utvářejí ve dnech údolí, kde dochází ke skrytému výronu podzemních vod plošného charakteru. Výjimku představuje mokřad přírodní rezervace "Nad Dolským mlýnem", který se utváří ve vrcholové geomorfologické pozici, díky ojedinělému výskytu vrstvy málo propustného jílovitého

pokryvu na podložních pískovcích. Vznik mokřadu zde tedy není podmíněn drenáží křídových podzemních vod, ale naopak mělkou akumulací vod srážkových.

Pro úplnost je třeba uvést, že ke vzniku drobných pramenních vývěřů může docházet i v okolí ojedinělých vulkanických kuželů. Zde se zpravidla jedná o suťové pramenní vývěry podzemních vod, k jejichž akumulaci dochází v sutích na málo propustném zvětralinovém podkladu. Vydatnosti pramenů tohoto typu jsou naopak nízké a silně kolísají v závislosti na intenzitě srážek.

Kaňon řeky Labe představuje v evropském měřítku zcela ojedinělé území, kde vodní tok jako tzv. úplný drén prvního řádu prořezává celou mocnost křídových pískovců až na skalní podklad Labského břidličného pohoří. Ke vzniku kaňonu došlo tzv. antecedencí, kdy se řeka postupně zahlubovala při současném zdvihu prořezávaných pískovcových hornin. Veškeré přebytky obnovitelných zásob podzemních vod se zde skrytě odvodňují do fluvialních náplavů říčního koryta Labe.

K přirozenému odvodnění dochází v dolní části Kamenice a do Labe v okolí Hřenska. Podzemní voda kolektoru je typu Ca-HCO₃ s celkovou mineralizací 100 až 300 mg.l⁻¹.

1.1.3 Klimatické poměry

Teplotní poměry

Převážná část území má výrazný sklon k oceánskému klimatu, čemuž odpovídá mírně teplé oblasti s krátkým mírným létem, mírnou zimou a s vyrovnaným ročním průběhem srážek.

Přesnější popis teplotních poměrů je do značné míry ztížen skutečností, že na území Národního parku České Švýcarsko není, ani nikdy v minulosti nebyla žádná klimatická stanice s dlouhodobou pozorovací řadou (Internet 2).

Stanice v nejbližším okolí jsou Děčín, (Březiny - Libverda), nadmořská výška 141 m (v Benešovském středohoří) a stanice Šluknov, nadmořská výška 365 m (ve Šluknovské pahorkatině). Obě stanice však představují do jisté míry extrémní klimatické poměry v okrese Děčín (Glöckner, 1995).

Stanice Děčín (Březiny - Libverda) vykazuje za roky 1901-1950 průměr 8,3 °C, stanice Šluknov 7,1 °C. Stanice Hinterhermsdorf, která leží na německé straně, na severním okraji Zadního Saského Švýcarska vykazuje průměrnou roční teplotu 6,9 °C.

Od údolí Labe směrem na východ se průměrné teploty v souvislosti s nárůstem nadmořské výšky relativně prudce snižují, takže se na pravobřežní straně Labských pískovců, tj. v Národním parku České Švýcarsko, pohybují okolo 6-7 °C (s klesající tendencí směrem

na východ) a ve vyšších polohách sousedních Lužických hor klesají dokonce pod isothermu 6°C. Rovněž tak v sousední Šluknovské pahorkatině klesají průměrné teploty alespoň v hornatější části tohoto regionu pod 7 °C.

Je však nutno zdůraznit, že s ohledem na reliéf pískovcového skalního města, jsou pro České Švýcarsko určující poměry mikro- až mezoklimatické, které se zvláště v extrémních polohách zásadně liší od makroklimatických charakteristik. Typickým projevem mikro- až mezoklimatických poměrů těchto skalních měst a zaříznutých kaňonovitých údolí vodních toků je klimatická inverze, která se projevuje na vegetaci těchto území v podobě tzv. zvratu vegetačních stupňů.

Srážkové poměry

Pro Národní park České Švýcarsko je typický relativně oceánický charakter klimatu, který se projevuje ve výskytu řady atlantských a subatlantských druhů. O srážkových poměrech existuje poměrně detailní představa, neboť v území existuje či v minulosti existovala poměrně hustá síť srážkoměrných stanic. Následující údaje jsou převzaty většinou z tabulek k Atlasu podnebí (Vesecký et al., 1961), jedná se o průměrný roční úhrn srážek za pozorovací řadu 1901-1950.

Srážkový gradient směrem na východ od Labe přes Národní park České Švýcarsko do Lužických hor je neobyčejně strmý: jestliže stanice Děčín, Březiny - Libverda vykazuje 673 mm, pak Horní Chřibská (vzdálená vzdušnou čarou jen 21 km) již 934 mm (v nadmořské výšce pouhých 424 m) a stanice Jedlová dokonce 1015 mm (658 m). Tento strmý srážkový gradient je způsoben přechodem vzdušných mas přes hřeben Lužických hor. Na území Národního parku České Švýcarsko se průměrné úhrny srážek pohybují okolo 800 mm, se zřetelným gradientem k východu (Mezná 746 mm, Rynartice 798 mm, Zadní Doubice 842 mm) (Internet 2).

1.1.4 Flóra Národního parku

Flóra (stejně jako vegetace) Národního parku České Švýcarsko je v první řadě ovlivněna geologickými a geomorfologickými poměry pískovcového skalního města, které tuto oblast ostře vymezují zejména vůči žulové Šluknovské pahorkatině na severu (lužickým zlomem).

Národní park České Švýcarsko představuje oblast s velmi výrazně vyvinutým pískovcovým fenoménem, přičemž základním rysem území je vysoká stanovištní diverzita na

straně jedné a relativní chudost substrátu na straně druhé. Nejedná se však o území s nízkou diverzitou.

Na diverzitě této oblasti se podílejí terciérní elevace čedičových hornin v mohutných kvádrovcových pískovcích (nejmohutnější je již zmíněný Růžovský vrch, 619 m). Výrazným obohacením biodiverzity území jsou také vodní toky, zejména potoky Kamenice a Křinice. Další významnou roli hraje diverzita vlastního pískovcového skalního města, kde se výrazná geomorfologie odráží ve specifických mikroklimatických poměrech, způsobujících tzv. zvrát vegetačních stupňů, umožňující výskyt (sub)montánních prvků v nezvykle nízkých nadmořských výškách (často pod 150 m n. m.).

Floristicko-fytogeografická charakteristika

Velmi významným rysem je zřetelné vyznívání oceánického klimatu, které se projevuje v silném zastoupení atlantského subelementu (sensu Slavík, 1988), tj. přítomností zejm. řady subatlantských druhů např. žebrovice různolisté (*Blechnum spirant*).

Díky specifickým mikroklimatickým a edafickým poměrům se na zastíněných expozicích skal, dnech údolí, případně na malých rašeliništích na plošinách setkáváme se zástupci boreálního elementu (Internet 2). Jedná se vesměs o druhy subboreální, např. rojovník bahenní (*Ledum palustre*), šichu černou (*Empetrum nigrum*), plavuň pučivou (*Lycopodium annotinum*), čípek objímavý (*Streptopus amplexifolius*), klikvu bahenní (*Oxycoccus palustris*), suchopýr pochvatý (*Eriophorum vaginatum*), sedmikvítek evropský (*Trientalis europaea*). V důsledku vegetační inverze se v hluboce zaříznutých soutěskách vyskytují i druhy subarktisko-alpínské (náležící ke květennému elementu arktickému), z cévnatých rostlin se jedná o violku dvoukvětou (*Viola biflora*).

Na celém území národního parku je např. známa pouze jediná lokalita subpontického druhu tolita lékařská (*Vincetoxicum hirundinaria*), a to na čedičovém Růžovském vrchu (Internet 2).

Charakteristika lesní vegetace

Převládající vegetací Národního parku České Švýcarsko jsou lesy, pokrývající přes 95% rozlohy parku.

Převládajícím vegetačním typem jsou acidofilní bučiny svazu *Luzulo-Fagion*, vázané převážně na pískovcové podloží, dnes částečně převedené na smrkové, případně borové monokultury. V porostech převládá buk lesní (*Fagus sylvatica*), v roklích a soutěskách přistupuje javor klen (*Acer pseudoplatanus*), smrk ztepilý (*Picea abies*), vzácně se vyskytuje

jedle bělokorá (*Abies alba*). A na plošinách, a to jako fragmenty, se vyskytují Acidofilní doubravy svazu *Genisto germanicae*.

Ve stromové patře se uplatňují dub letní (*Quercus robur*), dub zimní (*Q. petraea*), borovice lesní (*Pinus sylvestris*), jeřáb obecný (*Sorbus aucuparia*). Dodnes dobře zachovalé (většinou však s absencí dubu) jsou porosty borových doubrav na vrcholových plošinách Jetřichovického skalního města s typickými keříčkovými porosty tvořenými brusinkou (*Vaccinium vitis-idaea*) a borůvkou (*Vaccinium myrtillus*).

Acidofilní bory vázané na extrémní polohy na vrcholech pískovcových skal, patří do svazu *Dicrano-Pinion*. Ve stromovém patře převládá borovice lesní a bříza bělokorá (*Betula pendula*). Typický je také výskyt vřesu obecného (*Calluna vulgaris*). Opakem jsou rojovnickové bory na zastíněných (většinou severních) expozicích na zrašelinělých půdách s výskytem rojovníku (*Ledum palustre*) a rašeliníku (*Sphagnum spec.*)

Ekologickou katastrofou pro tento typ společenství je, v posledních několika desítkách let, dnes již snad ustupující invaze vejmutovky (*Pinus strobus*).

Lužní lesy svazu *Alnion incanae* jsou rozšířeny v území jen zcela ojediněle, a to podél větších potoků (Kamenice, Křinice), dále v prameništích polohách. Ve stromovém patře se uplatňují zejména olše lepkavá (*Alnus glutinosa*), jasan ztepilý (*Fraxinus excelsior*).

Velice ojediněle se na území vyskytují zemí květnaté bučiny svazu *Fagion*, vázané na čedičové horniny. Ve stromovém patře dominuje buk lesní. Svým bohatým bylinným patrem s typickými druhy, jako jsou např. strdivka jednokvětá (*Melica uniflora*), kostřava lesní (*Festuca altissima*) či kyčelnice devítelistá (*Dentaria enneaphyllos*), ostře kontrastují s acidofilními bučinami na pískovcích.

Jsou zde i suťové lesy svazu *Tilio-Acerion*. Tyto jsou v území vázány převážně na nepískovcové substráty. Nejcennější porosty se nacházejí na čedičovém Růžovském vrchu (NPR Růžák). Na rozdíl od květnatých bučin ve stromovém patře převládají javor klen, jasan ztepilý, jilm horský (*Ulmus glabra*).

1.1.5 Fauna Národního parku

V této podkapitole zmiňuji jen vzácné a málo obvyklé živočichy, se kterými je možné se v Národním parku shledat.

Bezobratlí

Výzkum bezobratlých živočichů na severu Čech stál, v porovnání s ostatními oblastmi našeho státu, vždy poněkud v pozadí zájmu českých badatelů. Především z tohoto důvodu je



souhrn znalostí o bezobratlých živočiších žijících na území Národního parku České Švýcarsko zatím zcela nedostatečný a neúplný (Internet 2).

Mezi nejlépe prozkoumané skupiny patří hmyz (*Insecta*) s výskytem několika vzácných a zajímavých druhů. Na kořenových náběžích jehličnatých stromů v místech původního výskytu smrku je možné vzácně nalézt tesaříka pasekového (*Pachyta lame*). V jehličnatých porostech horských lesů žije na ohněm poškozených suchých stromech nanejvýš vzácný a lokální *Acmaeops septentrionis*. Řád motýlů (*Lepidoptera*) je rovněž zastoupen několika faunisticky zajímavými druhy. Vávra (2000) uvádí z okolí Vysoké Lípy 977 druhů motýlů patřících do 55 čeledí. Tento počet přitom představuje úctyhodných 33 % současné známé motýlí fauny Čech. Z významných druhů je možné jmenovat hňedáska chrastavcového (*Euphydryas aurinia*).

Řád rovnokřídlého hmyzu (*Orthoptera*) je v počátečním stadiu výzkumu, nicméně již v prvním roce se podařilo zjistit výskyt některých pozoruhodných druhů. Je třeba zmínit např. horskou kobylku (*Pholidoptera aptera bohemica*), jejíž výskyt na území Národního parku je jedinou recentní lokalitou na území Čech nebo také saranče (*Chorthippus pilous*), které žije na několika teplejších lokalitách. Výzkum měkkýšů prokázal i výskyt subatlantského druhu *Arion intermedius*, u něhož nález v Dolní soutěsce představoval první lokalitu v Čechách (Internet 2).

Obratlovci

Také podkmen obratlovci (*Vertebrata*) je na tomto území zastoupen mnoha vzácnými druhy. Jak v řece Kamenici, tak i v řece Křinici byl prokázán výskyt mihule potoční (*Lampetra planeri*). Z živočichů žijících v pstruhovém pásmu můžeme jmenovat pstruha potočního (*Salmo trutta m. fario*), lipana podhorního (*Thymallus thymallus*) a vranku obecnou (*Cottus gobio*).

Z třídy obojživelníků (*Amphibia*) je možné spatřit ropuchu obecnou (*Bufo bufo*) či čolka horského (*Triturus alpestris*). Vzácněji se nám může ukázat i čolek obecný (*Triturus vulgaris*).

Třída plazi (*Reptulia*) je zastoupena běžně se vyskytující ještěrkou živorodou (*Zootoca vivipara*). Užovku obojkovou (*Natrix natrix*) lze poměrně často spatřit v okolí vodních toků.

Třída ptáci (*Aves*) je také zastoupena vzácnými druhy. V oblasti pravidelně hnízdí kolem 2 párů čápa černého (*Ciconia nigra*). Z dravců v posledních letech opět hnízdí sokol stěhovavý (*Falco peregrinus*), jehož hnízda jsou pečlivě střežena před vykrádáním. U tetřeva hlušce bylo poslední hnízdění prokázáno v roce 1983.

České Švýcarsko patří mezi tradiční hnízdiště výra velkého (*Bubo bubo*). Populace krkavce velkého (*Corvus corax*) je stabilní a jeho hnízdění je striktně vázáno na masivy a věže. Hnízdní populace ledňáčka říčního (*Alcedo atthis*) je soustředěna podél toků Křinice a Kamenice.

Taxonomicky nejvyšší třída savci (*Mammalia*) zahrnuje také mnoho vzácných druhů. Ze zástupců čeledi rejskovití - *Soricidae* se pravidelně vyskytují ve vlhčích biotopech (rejsek obecný - *Sorex araneus*) nebo v nivách podél vodotečí a stojatých vod (rejsec vodní - *Neomys fodiens*). Byly prokázány nálezy bělozubky šedé (*Crocidura suaveolens*).

Pískovcový reliéf bohatý na pukliny poskytuje letounům (*Chiroptera*) velmi vhodné podmínky. Bohužel poznatky o jejich druhovém zastoupení a rozšíření na území národního parku jsou zatím velmi kusé. Nálezy okroužkovaných netopýrů však svědčí o tom, že Děčínské a Jetřichovické stěny jsou jimi vyhledávány k hibernaci i ze vzdálenosti 100 km (Internet 2).

Z bohatě zastoupeného řádu hlodavců (*Rodentia*) je pro toto území charakteristická čeleď plchovitých (*Gliridae*), která je zastoupena plchem velkým (*Myoxus glis*) a plchem zahradním (*Eliomys quercinus*).

Z řádu šelmy (*Carnivora*) stojí za zmínku výskyt vydry říční (*Lutra lutra*), která byla zjištěna na všech vhodných tocích. U rysa ostrovida (*Lynx lynx*), jehož obnovený výskyt se datuje od třicátých let, bylo již doloženo na našem území opakovaně rozmnožování.

Řád sudokopytníci (*Artiodactyla*) je zastoupen 5 druhy. Od roku 1907, kdy byl vypuštěn do přírody, se zde trvale vyskytuje kamzík horský (*Rupicapra rupicapra*) alpského původu.

1.1.6 Ochrana přírody

Národní park byl zřízen zákonem č. 161/1999 Sb. s účinností od 1.1. 2000. Sídlem správy Národního parku České Švýcarsko je Krásná Lípa. Byl vyhlášen v centrální části původní CHKO Labské pískovce, a to převážně na území její první a druhé zóny. Jak již bylo výše uvedeno, celková rozloha Národního parku České Švýcarsko činí 79 km².

Národní park je členěn do 3 zón. 1. zóna Národního parku zaujímá jeho 20% a zabírá nejcennější části v členitém a často i těžko přístupném terénu, se zachovalými lesními ekosystémy: skalní stěny od Stříbrných stěn, přes Pravčickou bránu a Křídelní stěny až po Zadní Jetřichovice, dále soutěsky Kamenice, soutěsky Křinice, širší okolí Mlýnů a Větrovce, Růžák, Goliště a Babylon, Bílý potok (Internet 2).

Maloplošná chráněná území v Národním parku. Mezi nejčinnější patří:

- ❖ Národní přírodní památka Pravčická brána
- ❖ Národní přírodní rezervace Růžák
- ❖ Přírodní památka Nad Dolským mlýnem
- ❖ Přírodní rezervace Ponova louka
- ❖ Přírodní rezervace Babylon

Nejcennější části území se rovněž připravují pro začlenění do evropské soustavy NATURA 2000.

1.1.7 Kvalita ovzduší

Na území Národního parku nebyla nikdy sledována kvalita ovzduší. Jediné měření, která zde proběhlo bylo sledování suché a mokré atmosférické depozice.

Z těchto důvodů lze kvalitu venkovního ovzduší Národního parku České Švýcarsko pouze částečně dokumentovat na základě výsledků měření monitorovací stanice AIM Sněžník. Tato stanice, která zhruba vzdálena vzdušnou čarou 30 km od středu Národního parku, je provozována Českým hydrometeorologickým ústavem (ČHMÚ) v rámci národní sítě automatizovaného imisního monitoringu (AIM). Měřicí stanice se nachází na louce na JZ svahu Děčínského Sněžníku, a to v nadmořské výšce 590 m n.m.

Na stanici se od roku 2004 kontinuálně sledují údaje o čistotě ovzduší (SO₂, NO, NO₂, NO_x, PM₁₀ a O₃) a doprovodné meteorologické údaje (směr a rychlost větru, atmosférický tlak, relativní vlhkost vzduchu, množství srážek, sluneční záření a teplota cca 2 m nad terénem). Základními výstupními údaji jsou 30ti-minutová data.

Přestože se Národní park České Švýcarsko nachází v oblasti bývalého „Černého trojúhelníku“, kde v minulosti docházelo k velkému průmyslovému zatížení - tepelné elektrárny, těžba hnědého uhlí (ČR – Ústecko, JV Německé spolkové republiky), bylo dané území tímto ovlivněno pouze částečně. Dnešní úrovně koncentrací tzv. klasických škodlivin SO₂, NO_x, PM₁₀ se pohybují pod limitem pro ochranu vegetace a ekosystémů (Hůnová, 2002).

1.2 Ozon

Molekula ozonu, jež má chemický vzorec O_3 a molekulovou hmotnost 48, byla poprvé pojmenována objevitelem Schönbeimem v Basileji roku 1839 (Herčík a Vašíček, 1997). Při koncentracích okolo 100 ppb má ozon charakteristický dráždivý zápach, jež člověk registruje již od 2 ppm a díky němuž dostal v minulosti svůj název.

Jedná se o jedovatý a chemicky vysoce agresivní plyn. Patří mezi nejsilnější oxidační činidla, která reagují s různými, částečně nenasycenými, chemickými sloučeninami. Již při nižších koncentracích v ovzduší dráždí sliznice dýchacích cest, způsobuje dráždění spojivek, nucení ke kašli a bolesti hlavy. Jeho vyšší koncentrace jsou velmi jedovaté a způsobují poškození sliznic.

V kapalném skupenství, v němž je tato látka nebezpečně výbušná, má tmavě modré zbarvení.

Ozon je v naší atmosféře tvořen a rozkládán fotochemickými reakcemi, tedy za působení slunečního záření. Vyskytuje se jak ve stratosféře, kde tvoří převážnou část celkového ozonu (asi 90%) a působí kladně pro život na zemi, tak i v troposféře, kde je v nejnižších vrstvách znám jako přízemní ozon chovající se jako toxický polutant. Problematice přízemního ozonu bude podrobněji věnována kapitola 1.2.1.

Část atmosféry - stratosféra, kde koncentrace ozonu dosahují nejvyšších hodnot se nazývá ozonosféra a nalézá se zhruba od 15 do 50 km nad zemským povrchem s maximálním výskytem ve výškách kolem 25 km. Zde se nachází v průměrných koncentracích okolo 10 ppm (Lippert, 1995).

Ozonová vrstva zde tvoří důležitý faktor chránící zemský povrch před životu nebezpečným UV zářením, kde přednostně pohlcuje záření nejkratších vlnových délek UV-c ($\lambda = 200 - 280 \text{ nm}$) a UV-b ($\lambda = 280 - 320 \text{ nm}$).

1.2.1 Přízemní ozon

Existence ozonu v troposféře je známa více než 150 let a tvoří přibližně 10% ozonu v atmosféře. V troposféře je ozon přirozeně přítomen v koncentracích 20 – 80 ppb (0,02-0,08 ppm, což je 43-172 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), tzv. pozad'ová koncentrace. Tato pozad'ová koncentrace je velice variabilní. Na venkově se tato koncentrace pohybuje od 0,02 do 0,03 ppm, kdežto ve městě při smogových epizodách může dosáhnout až 0,5 ppm = 500 ppb (Lippert, 1995).

Přirozenou cestou se ozon do nižších vrstev troposféry dostává turbulentním promícháváním atmosféry a klesáním ze stratosféry v důsledku vyšší hustoty (Seinfeld,

1986). Mezi další přirozené mechanismy zvyšující množství ozonu v troposféře jsou bouřky. Během nich dochází k silným elektrostatickým výbojům, které štěpí molekuly plynu a napomáhají tak vytvářet molekuly ozonu v troposféře.

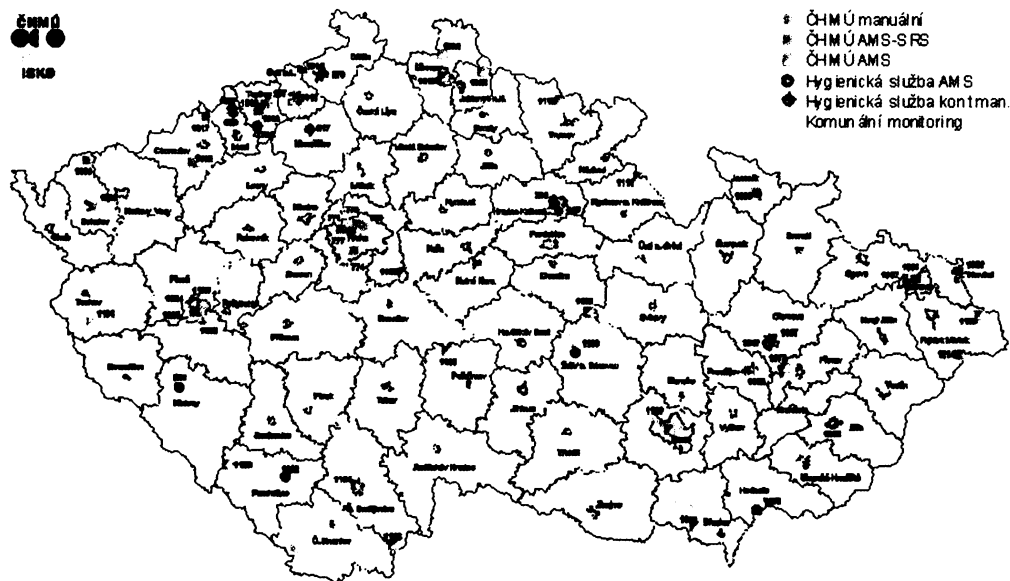
Dalším mechanismem vzniku ozonu je za přispění fotochemických reakcí. Při těchto reakcích vzniká složitá směs anorganických a organických sloučenin, jež má silné dráždivé účinky na biosféru a bývá nazývána fotochemický (oxidační) smog, popř. smog losangelského typu (Bednář et al., 1998). Průběh fotochemických reakcí je ovlivněn intenzitou slunečního záření a koncentrací antropogenních prekurzorů ozonu (oxidů dusíku (NO_x), těkavých organických látek (volatile organic compounds – dále jen VOC) a oxidu uhelnatého) (Váňa, 1997). Takto vzniklý ozon může být transportován i z velice vzdálených zdrojů (US-EPA, 1998).

Pro vznik a přenos ozonu jsou velmi důležité meteorologické podmínky, které mohou ovlivnit lokální rozšíření prekurzorů ozonu, fotochemickou aktivitu atmosféry a směr proudění vzdušných hmot.

Příznivé meteorologické podmínky pro vznik ozonu je anticyklonální situace, pro kterou je typická subsidenční inverze doprovázená prouděním o nízké rychlosti, což přispívá ke zvýšeným koncentracím ozonu v rámci menších oblastí (Colbeck and Mackenzie, 1994). Anticyklonální situace je doprovázena také výskytem intenzivního slunečního záření, které způsobuje vzestup teplot v daném území.

V posledních letech, vzhledem k vyšší intenzitě působení antropogenních aktivit, došlo až ke trojnásobnému zvýšení koncentrací přízemního ozonu a stává se tak jedním z hlavních problémů ochrany ovzduší (Váňa, 1997). V současné době je hlavním stresovým faktorem lesních i polních ekosystémů (Fiala a Závodský, 2003), působí negativně na zdraví člověka a záporně také ovlivňuje kvalitu nejrůznějších druhů materiálů. Vysokých hodnot koncentrací dosahuje ozon v hustě osídlených oblastech, nicméně dlouhodobá zatížení jsou pozorována zejména ve vyšších nadmořských výškách (Guderian, 1985; Váňa, 1997).

Od roku 1992 je přízemní ozon měřen monitorovací sítí AIM. V současnosti je koncentrace přízemního ozonu měřena na přibližně 60 automatizovaných stanicích, které reprezentují venkovské, městské i horské oblasti (Hořčík a Vašíček, 1997). Aktuální staniční síť pro měření přízemního ozonu je zobrazena na obrázku č.3.



Obr. 3: Staniční síť pro měření přízemního ozonu (zdroj: Internet 3)

1.2.2 Vznik ozonu

Jak již bylo zmíněno, troposférický ozon vzniká na základě fotochemických reakcí, k nimž dochází v atmosféře. Podmínkou vzniku ozonu je přítomnost prekurzorů - oxidů dusíku, VOC původu přírodního či antropogenního, za současného působení slunečního záření (Pekárek a Honzák, 2001). Jelikož ozon není přímo emitován do ovzduší a vzniká až za působení těchto, výše zmiňovaných, podmínek, patří mezi tzv. sekundární polutanty (WHO, 1987). Převážná část ozonu v atmosféře vzniká fotodisociací (fotolýzou) NO_2 , díky níž vzniká atomární kyslík (1) (Fiala a Závodský, 2003). Vznik ozonu v atmosféře spočívá v adici atomu kyslíku v tripletovém (^3P) stavu na molekulu kyslíku O_2 za přítomnosti další nezávislé molekuly M (2). M představuje N_2 nebo O_2 nebo jinou, třetí molekulu, která absorbuje přebytečnou energii a tím stabilizuje zformovanou molekulu O_3 (Seinfeld, 1986).



Z reakce (3) vyplývá, že vytvořený oxid dusnatý NO reaguje rychle s ozonem a znovu vytváří NO_2 .



Sled uvedených reakcí vede k vytvoření ustáleného stavu mezi NO₂, NO a O₃, nazývaného fotostacionárním stavem, kde rychlost tvorby ozonu se rovná rychlosti reakce vedoucí k jeho úbytku (Skov et al., 1997).

Veličina j_1 je rychlost fotolýzy a k_2 je rychlostní konstantou reakce (4) a při 25°C má hodnotu $k_2 = 1,8 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molekula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Holoubek a kol., 2005).

$$j_1 \cdot [\text{NO}_2] = k_2 \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{O}_3] \quad (4)$$

Koncentraci O₃ lze pak vyjádřit následovně:

$$[\text{O}_3] = j_1 / k_2 \cdot [\text{NO}_2] / [\text{NO}] \quad (5)$$

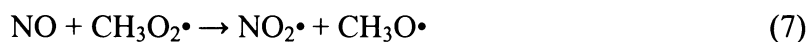
Koncentrace ozonu v reálné troposféře jsou mnohem vyšší, než by odpovídalo reálné stacionární koncentraci ozonu v systému NO₂ – NO bez jakýchkoliv dalších příměsí. Toto je důkazem, že se na vzniku ozonu v troposféře podílí ještě další procesy.

V relativně čistých oblastech jsou koncentrace NO_x limitujícím faktorem pro vznik ozonu.

Hlavním faktorem ovlivňujícím tvorbu tzv. pozadřových koncentrací ozonu jsou zejména: úroveň koncentrací oxidu uhelnatého, methanu a přírodních VOC (Skov, 1997). Nejvýznamnějším VOC přírodního původu je isopren, který je emitován listnatými rostlinami (Váňa, 1997) a jehož maximální koncentrace se vyskytují v červenci a srpnu. Dalším důležitým přírodním VOC je terpen, který je produkován převážně jehličnatým porostem. Přírodním zdrojem metanu jsou mikrobiální procesy v mokřadech a fermentační pochody volně žijících zvířat. Antropogenním zdrojem methanu je automobilová doprava, těžba a transport zemního plynu. Oxid uhelnatý vzniká při veškerých spalovacích procesech.

Oxid uhelnatý a methan jsou oxidovány •OH radikálem a meziproduktem jsou radikály peroxyradikál HO₂• a methylperoxyl CH₃O₂•.

V případech s vysokými koncentracemi NO je NO oxidován radikály na NO₂ (6, 7). Následným sledem reakcí 1 – 3 dochází ke vzniku ozonu. V opačném případě, kdy je koncentrace NO nízká, probíhá reakce mezi HO₂• a ozonem a dochází k úbytku koncentrací ozonu (8) (Fiala a Závodský, 2003).



Peroxyradikály v přirozené troposféře reagují s NO, je-li poměr koncentrace NO a O₃ vyšší než 2.10⁻⁴, což odpovídá obsahu NO_x vyššímu než zhruba 10 a 20 ppb. Tato hodnota je určujícím limitem tvorby ozonu (Fiala a Závodský, 2003).

Ve znečištěné troposféře je za oxidaci NO zodpovědná reakce s organickými radikály VOC. VOC vznikají ve výfukových plynech spalovacích motorů, při emisích z různých chemických výroby a v neposlední řadě jsou také obsaženy v čistících prostředcích a rozpouštědlech (Herčík a Vašíček, 1997). VOC radikály jsou za přítomnosti slunečního záření přednostně oxidovány hydroxilovým radikálem (9), kdy dochází k oddělení vodíkového atomu z uhlovodíkového řetězce. Po adici molekulárního kyslíku O₂ dochází ke vzniku samotného RO₂• radikálu (10) (Warneck, 1988). Peroxyradikál RO₂• oxiduje NO na NO₂ (11). Následně pak podle reakce 1 - 3 dochází k fotolýze NO₂ a k tvorbě ozonu.



Vzniklý hydroperoxylový radikál HO₂• oxiduje NO a představuje tak konkurenci pro reakci, ve které se spotřebovává ozon (3). Reakce (3) s rychlostní konstantou k = 1,8.10⁻¹⁴ molekul . s⁻¹.cm⁻³ je o dva řády pomalejší než reakce (6), kde k = 8.10⁻¹² molekul . s⁻¹.cm⁻³.

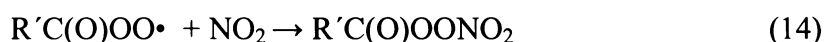
Jak už bylo zmíněno výše, OH• radikál je klíčovou reaktivní složkou při tvorbě ozonu ve znečištěné troposféře. Pro vznik nebo zánik ozonu ve znečištěné troposféře je klíčovou okolností poměr VOC/NO_x. Při velkém poměru koncentrací [VOC] k [NO_x] bude OH• radikál reagovat především s VOC. Tento proces, který je pozorován v závětrí aglomerací vede k tvorbě většího množství ozonu. Naopak při nízkém poměru bude převládat reakce s NO_x. Tento opačný proces je typický pro městská centra a vede ke zpomalení rychlosti tvorby ozonu (Fiala a Závodský, 2003).

Hlavním terminačním dějem v systému NO_x-VOC je reakce:



Touto reakcí jsou z fotochemického systému odstraňovány jak radikály OH•, tak i NO₂ (12). Kromě odstraňování NO_x pomocí reakce 12 může být NO_x odstraněn vznikem sloučenin představující dočasný rezervoár NO_x (Holoubek a kol., 2005). Např. nitrosloučeniny (13) a peroxyacetylnitrát (PAN) (14).

PAN vzniká fotochemickými procesy ve znečištěném prostředí a může mít značný vliv na vznik ozonu ve vzdálených oblastech.



1.2.3 Zánik ozonu

Mezi hlavní příčiny úbytku ozonu v prostředí patří suchá depozice následovaná destrukcí na povrchu. Hlavní dva způsoby destrukcí na povrchu jsou: jednoduchý termodynamický rozklad katalyzovaným povrchem (15) nebo reakce s povrchem rostlin (Fiala a Závodský, 2003). Celková rychlost suché depozice je způsobena rychlostí transportu ozonu z atmosféry, jež závisí na atmosférické turbulenci. Rychlost depozice může podle místních podmínek kolísat od 0,02 do 2,0 cm.s⁻¹ (Fiala a Závodský, 2003).



V přirozené čisté troposféře převážně probíhá zánik ozonu reakcemi 16 až 19 (Guderian, 1985):



Ztráta ozonu reakcí (16) je však reverzibilní, a tak nemůže představovat skutečný mechanismus úbytku ozonu (Guderian, 1985). Destrukční reakce (18, 19), jak již bylo zmíněno, jsou také v kompetici s tvorbou ozonu v důsledku oxidace NO na NO₂ a následnou disociací NO₂ a vznikem ozonu reakcí 3 (Warneck, 1988).

1.2.4 Historie znečištění ovzduší a jeho limity

Koncentrace troposférického ozonu zaznamenala celosvětově značný nárůst. Nad Evropou jsou v současnosti 3 – 4 krát vyšší než v preindustriálním období. Toto je především důsledek obrovského nárůstu oxidů dusíku z průmyslu a dopravy od roku 1950 (Hůnová, 2004). Průměrné pozad'ové koncentrace na severní polokouli se v dnešní době pohybují okolo 40-50 ppb. Epizody fotochemického smogu (též losangeleský, letní či oxidační) byly poprvé pozorovány ve 40. letech v Los Angeles a byly spojovány zejména s vysokou hustotou automobilového provozu. V extrémních případech zde byly naměřeny koncentrace až 800 µg.m⁻³.

Tyto alarmující hodnoty vedly ke snaze vytvoření metod a postupů, jak tyto koncentrace měřit a omezit. Roku 1987 byla mezinárodní organizací WHO stanovena osmihodinová směrná hodnota pro expozici ozonu. Cílem bylo snížení potenciálních škodlivých akutních i chronických účinků na lidský organismus. Tato hodnota se pohybuje v rozmezí 100-120 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (WHO, 1987 in Hůnová, 2004). V 70. letech 20. století byly v ČR realizovány velké investice do rozsáhlé výstavby monitorovacího systému kvality ovzduší, v rámci něhož byly instalovány i automatické analyzátory přízemního ozonu. V ČR jsou koncentrace přízemního ozonu sledovány od roku 1992 a v současnosti je měřen na přibližně 60 automatizovaných stanicích.

V roce 1996 vstoupila v platnost směrnice Rady EU 92/72/EC o ozonu. Smyslem této směrnice je potlačení nepříznivých účinků ozonu na zdraví populace a ochrana vegetace. V této směrnici byly stanoveny nejnižší (prahové) průměrné koncentrace ozonu, jež způsobují účinky ve vegetačním období. Byly určeny takto: průměrná hodinová koncentrace 200 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, průměrná 24hodinová koncentrace 65 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ a průměrná 100 denní koncentrace byla stanovena na 60 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Zamezení vzestupu koncentrací přízemního ozonu nad tyto hodnoty by měly být ochráněny i nejcitlivější rostlinné druhy a ekosystémy. Co se týče ochrany zdraví, průměrná 8hodinová koncentrace ozonu by neměla překročit hodnotu 110 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. V situaci, kdy koncentrace překročí hodnotu 180 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ dochází k informaci obyvatelstva a při překročení 360 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ je obyvatelstvo varováno.

Tyto prahové koncentrace stanovené pro ochranu zdraví lidí, vegetace i ekosystémů jsou často překračovány v mnoha evropských zemích i jinde ve světě. (Hůnová, 2004).

V roce 2002 byla směrnice Rady EU o ozonu novelizována a vydána pod číslem 2002/3/EC. Společně s rámcovou směrnicí Rady EU 96/62/EC tvoří výše zmíněné směrnice legislativní rámec pro jednotlivé znečišťující příměsi ve venkovním prostředí a současně jsou základem pro platnou legislativu v ČR, kde jsou stanoveny imisní limity, podmínky a způsob sledování, posuzování, hodnocení a řízení kvality ovzduší Nařízením vlády ČR 350/2002 Sb.

Cílové hodnoty ozonu pro rok 2010 podle směrnice 2002/3/EC jsou:

- pro zdraví populace, kde je parametrem maximální denní osmihodinový průměr, je to hodnota 120 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ a nesmí být překročena více než 25 dní v kalendářním roce v průměru za 3 roky
- pro ochranu vegetace je pomocí indexu AOT40 stanoven cílový imisní limit 18 000 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$

Zkratka AOT 40 (Accumulated Exposure over Threshold of 40 ppb), znamená v překladu „kumulovaná expozice nad prahovou hodnotou 40 ppb“. Expoziční index AOT40 je

při normálních atmosférických podmínkách (tlak 1013 hPa a teplotě 293,15 K) definován jako součet rozdílů mezi hodinovými koncentracemi většími než $80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (40 ppb) za dané období vegetační sezony při použití pouze 1hodinových hodnot měřených každý den mezi 8.00 – 20.00 SELČ (EC, 2002) (Hůnová, 2004).

1.3 Působení ozonu na vegetaci

Od dob, kdy byly v 50. letech minulého století v okolí Los Angeles pozorovány první negativní účinky ozonu na vegetaci, stala se problematika poškození vegetací ozonem celosvětovým problémem (Ashmore, 2003). Problematika poškození vegetací ozonem odstartovala rozsáhlé výzkumy zaměřené na širší dopady působení fotochemických oxidantů, a to zejména ozonu, na celé ekosystémy. Fotochemické oxidanty značně poškozují asimilační orgány rostlin, zejména pak celistvost buněčných membrán rostlin (WHO, 1987).

1.3.1 Příjem ozonu rostlinami

Příjem ozonu rostlinami spočívá v turbulentním difuzním přenosu ozonu na povrch listů a následným tokem ozonu přes průduchy do jejich mezibuněčných prostor (Zapletal, 1999). Existují jen malé důkazy o tom, že by samotná depozice ozonu na rostlinné povrchy měla na vegetaci nepříznivý vliv (Ashmore, 2003). Opírám se o současné poznatky (Gerosa et al., 2003; Long and Naidu, 2002), kde bylo prokázáno, že kutikula chránící epidermální buňky, představuje efektivní bariéru proti průniku ozonu a dalším oxidantům, což znamená, že průnik skrz kutikulu je zanedbatelný.

Intenzita toku ozonu přes průduchy závisí nejen na celkovém poměru plochy průduchů na jednotku plochy listu, ale také na jejich celkové ploše na listu rostliny, na vnějším prostředí (světlo, teplota, zásoba vody, nadmořská výška, koncentrace oxidu uhličitého) a vlastním stavu listu. Plocha průduchů zabírá u většiny druhů rostlin 0,5 – 1,5% celkové plochy listu. Obecně je příjem plynů stomaty zvyšován těmi faktory, které podporují vznik turbulentního proudění ovzduší, spolu s těmi, které způsobují rozevírání stomat listů (WHO, 1987).

Vlastní stav listu ovlivňuje např. parciální tlak oxidu uhličitého ve vnitrobuněčném systému, obsah vody v pletivech a koncentrace rostlinných růstových regulátorů-giberelinu acytokininu, které podporují otevírání průduchů a kyseliny abscisové, která podporuje zavírání průduchů (WHO, 2000).

Vnější faktory, které jsou příznivé pro tvorbu ozonu (vysoké teploty, vysoký deficit tlaku vodní páry) představují podmínky, kdy dochází k uzavření stomat, a tím i ke snížení množství přijatého ozonu (Ashmore, 2003). Stejně tak působí zvýšená koncentrace oxidu uhličitého, která vede ke snížení nepříznivých účinků ozonu (Ashmore, 2003).

Vlivem fotochemických oxidantů (ozonu) a následné tvorbě sekundárních radikálů, které vznikají reakcí s organickými molekulami, dochází k poškození buněčných membrán.

Mezi nejreaktivnější radikály patří HO• a superoxid radikál •O₂⁻ (Pell et al., 1997). Po proniknutí průduchy reaguje ozon na povrchu mesofylových buněk ve vodním prostředí za vzniku vodních radikálů. Dále ozon reaguje s hydroxylovým radikálem HO• za vzniku hydroperoxyradikálu •O₂H a superoxid radikálu •O₂⁻.



Jedním z důležitých dlouhodobých účinků expozice ozonu je snížení fixace oxidu uhličitého, což vede ke snížení fotosyntetické aktivity a následné redukci růstu.

Ozonolýza je proces, kdy molekula ozonu přímo napadá buněčné struktury. Následuje reakce ozonu s organickými látkami, kdy je vazba mezi atomy uhlíku porušena molekulou ozonu a dochází ke tvorbě meziprojektu malozonidu. Následnou izomerací dochází ke včlenění tří atomů kyslíku mezi dva atomy uhlíku napadené organické molekuly, což vede ke konečnému produktu izonidu. Ozon také napadá buněčné stěny obsahující proteiny, plazmatické membrány obsahující nenasycené lipidy a vnitřní systém chloroplastů, kde útočí na membrány thylakoidů, což vede ke ztrátě jejich funkce (Long and Naidu, 2002).

Uvnitř listu však existuje určitý antioxidační systém, který zmírňuje účinky ozonu. Je to především kyselina askorbová a další antioxidační enzymy, které redukují vliv ozonu a sekundárních volných radikálů na poškození buněčné membrány (Ashmore, 2003).

1.3.2 Účinky ozonu

Na úrovni organismu ozon způsobuje viditelné symptomy, a to zejména na asimilačních orgánech. Snižuje růst rostlinných orgánů a z toho plynoucí kvalitu a výnosy rostlin, což je většinou spojováno s nižšími výnosy hospodářských plodin.

Typy účinků ozonu dle negativního vlivu na rostlinu můžeme rozdělit na epizodické a chronické. Epizodické (akutní) expozice spočívají v krátkodobém působení vysoké koncentrace ozonu. Ve smyslu krátkodobém rozumíme expozice trvající pár hodin či pár dní. Tyto epizody zvýšených koncentrací se vyskytují ve vyšších nadmořských výškách a za slunného počasí (Uhlířová et al., 2003). Následek této zvýšené koncentrace oxidantů můžeme pozorovat na asimilačních orgánech vegetace, a to ve formě chlorotických skvrn, teček až postupně se rozšiřující nekrózy, jež může vést k vyschnutí a předčasnému opadu listů či jehlic (Kley et al., 1999; Uhlířová et al., 1997). Následky se objevují během 15 – 72 hodin po vystavení rostliny vysokým koncentracím ozonu (Schraudner et al., 1997).

Chronická expozice spočívá v působení sice nízkých, zato dlouho trvajících koncentrací ozonu s možností jedno- či vícedenních expozic vysokých koncentrací. Ve skutečnosti se chronická expozice může skládat ze série akutních expozic roztroušených mezi neepizodické dny. Pro zhodnocení vlivu a účinků ozonu je pak důležitá frekvence ozonových epizod a časový interval mezi nimi (Lefohn, 1992).

K následkům této expozice patří: chloróza, předčasné stárnutí (senescence) a opadávání listů. Chronické účinky mohou být tzv. účinky skryté, kdy sice nedochází ke vzniku viditelných změn působením ozonu, ale celkový výsledek je závažnější. Dochází totiž k nepříznivému ovlivnění růstu a produkce, dále může docházet k hladovění rostliny, opadu listů a jejich předčasnému stárnutí (Ashmore, 2003).

Následek těchto expozic, ať epizodické či chronické, vede k viditelnému poškození listů. K těmto poškozením patří: pigmentové tečky, odbarvení, chlorózy a oboustranné nekrózy (Hill et al., 1971).

Pigmentové tečky jsou tvořeny skupinami odumřelých buněk palisádového parenchymu, avšak epidermis zůstává neporušena. Vyskytují se převážně na svrchní straně listu, a to u opadavých stromů, keřů a bylin, kde mohou mít hnědé, černé, až fialové či červené zbarvení (obr. 4).



Obr. 4: Poškození listů stromů ozonem (jilm, jeřáb, buk) (Internet 4)

Odbarvení je tvořeno mrtvými buňkami, které zůstávají spojeny s buňkami živými. Takto vzniklé místo se jeví jako bezbarvé a je vyplněno vzduchem. Toto viditelné poškození, které může zasáhnout také epidermis, se vyskytuje u dřevin a mnoha dvouděložných rostlin.

Při chloróze dochází k redukci obsahu chlorofylu a následné možné destrukci chloroplastu (obr.5). Houbovitý parenchym a epidermis však zasažen nebývá.



Obr. 5: Poškození jehličí smrku ztepilého (*Picea abies*)
přízemním ozonem (Uhlířová a Kapitola, 2004)

Rozrušení tkáně mezi spodní a svrchní epidermis je typické pro oboustrannou nekrózu, která se projevuje zbarvením. Rozsah a barva pigmentových symptomů záleží na druhu a pohybuje se od bělavých nebo světlých teček až po větší listové plochy zbarvené do červené či hnědé.

1.3.3 Působení ozonu na lesy

Jak již bylo zmíněno, dlouhodobým účinkem expozice ozonu je snížení fixace oxidu uhličitého, což vede ke snížení fotosyntetické aktivity a následnému poškození asimilačních orgánů. Viditelné poškození lesní vegetace je sledováno jak v Severní Americe, tak v celé Evropě, a to především na citlivějších listnatých druzích, jako je např. topol či jasan (Tab.2). Mezi méně citlivé druhy patří jedle bělokorá, která je používána k obnovení poškozených lesních společenstev (Ashmore, 2003). V takto zasažených ekosystémech dochází k potlačování citlivějších druhů, což může vést až k vymizení ve prospěch odolnějších druhů (WHO, 1987). K faktorům, které ovlivňují tok ozonu stomaty patří tlak vodní páry. Vysoký deficit tlaku vodní páry vede k uzavření stomat a následné redukci příjmu ozonu i při jeho vysoké koncentraci v ovzduší. Díky tomuto mírnému stresu způsobeném suchem dochází k přirozenému uzavírání stomat, což vede současně ke snížení příjmu ozonu. Tato situace je pozorována v nižších polohách, kde stres půdním či atmosférickým suchem bývá častější. Ve vyšších polohách, kde bývá vyšší vzdušná vlhkost, jsou lesní vegetace vystaveny vyššímu stresu ozonem (Uhlířová et al., 2003).

Dalším faktorem, který ovlivňuje výslednou koncentraci ozonu je struktura a hustota porostu. Asimilační orgány rostoucí uvnitř porostu jsou vystaveny daleko nižším koncentracím než je tomu na okrajích porostu, a to díky snížení toku ozonu směrem dovnitř. Uvnitř porostu je také nižší intenzita záření, vyšší teplota a vyšší vlhkost (Lefohn, 1992).

Tab. 1: Vybrané druhy dřevin dle své citlivosti k ozonu (Guderian, 1985)

Citlivé	Středně citlivé	Méně citlivé
Jeřáb ptačí <i>Sorbus aucuparia</i>	Javor jasnolistý <i>Acer negundo</i>	Buk lesní <i>Fagus sylvatica</i>
Třešň ptačí <i>Prunus avium</i>	Jedlovec kanadský <i>Tsuga canadensis</i>	Bříza bělokorá <i>Betula pendula</i>
Modřín opadavý <i>Larix decidua</i>	Dub šarlatový <i>Quercus scarlet</i>	Lípa srdčitá <i>Tilia cordata</i>
Borovice černá <i>Pinus negra</i>	Borovice vejmutovka <i>Pinus strobus</i>	Trnovník akát <i>Robinia pseudoacacia</i>
Borovice žlutá <i>Pinus ponderosa</i>	Borovice lesní <i>Pinus sylvestris</i>	Javor mléč <i>Acer platanoids</i>
Borovice Jeffreyova <i>Pinus Jeffrey</i>	Ptačí zob obecný <i>Ligustrum vulgare</i>	Dub letní <i>Quercus robur</i>
Platan západní <i>Platanu occidentalis</i>		Dub červený <i>Quercus rubra</i>
Ořešák královský <i>Juglans regia</i>		Smrk pichlavý <i>Picea pungens</i>
Dřezovec trojtrnný <i>Gleditsia triacanthos</i>		Smrk ztepilý <i>Picea abies</i>

1.3.4 Malonyldialdehyd (MDA)

Mezi reakce rostlin, při kterých reagují na působení oxidativního stresu, můžeme zahrnout pokles obsahu chlorofylu či produkci ethylenu (Pell et al., 1997). Dalším z indikátorů charakterizující oxidační stres ozonem je metabolit malonyldialdehyd (MDA) (Uhlířová et al., 1997). Tento metabolit, který charakterizuje poškození membránových systémů během expozice ozonem, je výsledkem destrukce lipidů vlivem ozonu. Rozsah oxidačního stresu můžeme odvodit podle obsahu MDA v asimilačních orgánech. Přirozený obsah této látky v rostlinách je nulový (Lomský a kol., 1994), avšak s rostoucím množstvím emisí, zejména oxidů dusíku nebo ozonu, dochází k nárustu koncentrací MDA (Uhlířová, 1999).

Podle stupně imisního zatížení roste také hodnota obsahu MDA v asimilačních orgánech. Tato hodnota je však odlišná u různých druhů dřevin, které se vyskytují na stejné lokalitě se stejným stupněm imisního zatížení, neboť výše obsahu MDA vypovídá o rezistenci dřevin (Uhlířová et al., 1992). Rozdílný obsah hodnot MDA nalezneme také mezi jednotlivými ročníky jehličí stejného druhu dřeviny.

Tab. 2: Obsah MDA v sušině jednoletého jehličí [$\mu\text{mol.g}^{-1}$] vypovídající o odolnosti dřeviny (Uhlířová et al., 1992)

Borovice lesní	<i>Pinus sylvestris</i>	3,439
Borovice vejmutovka	<i>Pinus strobus</i>	4,714
Smrk ztepilý	<i>Picea abies</i>	7,053
Smrk pichlavý	<i>Picea pungens</i>	5,924
Jedle bělokorá	<i>Abies alba</i>	4,025
Douglaska tisolistá	<i>Pseudotsuga menziesii</i>	11,390

1.4 Pasivní dozimetrie

Poprvé byla pasivní dozimetrie vědecky použita a popsána Palmesem v roce 1973 při kvantitativním difúzním měření na odběr SO₂.

Využitelnost pasivní dozimetrie, kterou lze v mnoha situacích prokázat, je částečně odlišná od měření konvenčními systémy (Molín a Přibíl, 1998). Výhodou těchto zařízení je nezávislost na příkonu elektrické energie, nehlučný provoz, malé rozměry a nízké pořizovací náklady. Díky těmto vlastnostem je tato metoda čím dál tím více využívána.

Nevýhodou pasivní dozimetrie je, že nemůže postihnout krátkodobé epizody polutantů trvající několik hodin, které mohou mít negativní účinky na vegetaci (Sanz and Calatayud, 2004 in Holečková, 2006). Neboť pasivní dozimetry poskytují měření integrované v čase, nemohou poskytnout žádnou informaci o denním chodu koncentrací ozonu na dané lokalitě.

1.4.1 Princip metody pasivní dozimetrie

Pasivní dozimetr je možné popsat jako jednoduché zařízení určené k odběru určitého vzorku plynu za účelem chemické analýzy, přičemž je využito spontánního difuzního transportu stanovované látky (Molín, 2000). Sledovaná plynná látka (SO₂, NO₂, O₃) je kvantitativně zachycena na povrchu sorbetu na základě fyzikální sorpce nebo chemické reakce s vhodným substrátem. Následnými analytickými postupy je měřena přítomnost analytu nebo jeho reakčního produktu, z které je odvozena koncentrace námi sledované látky (Molín, 2000).

Pasivní dozimetr si je možné představit jako trubici, která je na jednom konci uzavřena. Sorbent je umístěn na uzavřeném konci této trubice. S cílem snížit vliv turbulence vnější atmosféry na difúzní děj probíhající uvnitř dozimetru může být prostor od okolní atmosféry částečně oddělen propustnou membránou či přepážkou s otvory umístěnou na ústí trubice. Jednosměrná difúze je základním fyzikálním dějem dozimetru a je dána 1. Fickovým zákonem difúze:

$$J = -D \frac{dx}{dz} \quad (21)$$

kde:

J: difúzní tok látky [$\mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$]

D: difuzní koeficient polutantu ve vzduchu [$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$]

x: koncentrace polutantu [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]

z: délka ve směru difúze [m]

Difúzní tok sledované látky do dozimetru je vyvolán koncentračním gradientem, který je v souladu s Fickovým prvním zákonem definován následovně (Willems and Hofschreuder, 1991):

$$F = \frac{D \cdot A \cdot (c_1 - c_0)}{l} \quad (22)$$

kde:

F: permeační tok plynného polutantu dozimetrem [$\mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$]

D: difúzní koeficient polutantu ve vzduchu [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]

A: vnitřní difúzní plocha [m^2]

c_1 : koncentrace polutantu v okolní atmosféře u vstupu do dozimetru [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]

c_0 : koncentrace ozonu na sorbetu [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]

l: délka dozimetru ve směru difúze [m]

Vlastní proces difúze je relativně pomalý. Transport analytu k povrchu sorbentu lze zvýšit zkrácením difúzní délky nebo zvětšením průřezu trubice dozimetru (Molín, 2000).

V reálných podmínkách dochází k narušování toku plynu dozimetrem. Tato narušení neboli odpory se uplatňují v jednotlivých částech dozimetru. Udává se tzv. celkový odpor dozimetru R_t a skládá se z několika specifických složek:

$$R_t = R_d + R_h + R_m + R_c \quad (23)$$

kde:

R_t : celkový odpor dozimetru [$\text{s}\cdot\text{m}^{-1}$]

R_d : difúzní odpor, odpor vzduchové vrstvy v prostoru mezi membránou a filtrem [$\text{s}\cdot\text{m}^{-1}$]

R_h : odpor stagnantní hraniční vrstvy u vstupu do dozimetru [$\text{s}\cdot\text{m}^{-1}$]

R_m : odpor membrány [$\text{s}\cdot\text{m}^{-1}$]

R_c : chemický odpor [$\text{s}\cdot\text{m}^{-1}$]

Přičemž difúzní odpor R_d je definován jako poměr difúzní délky a difúzního koeficientu dané látky (Hofschreuder et al., 1999):

$$R_d = \frac{l}{D} \quad (24)$$

Membránový odpor je definován jako poměr tloušťky membrány (e) a součinu difúzního koeficientu (D) a porosity (P) (Willems and Hofschreuder, 1991).

Tento odpor závisí na difúzním koeficientu a tloušťce membrány, která je charakterizována počtem a velikostí pórů. O membránovém odporu lze uvažovat pouze v případě, pokud je dozimetr touto membránou opatřen.

$$R_m = \frac{e}{D \cdot P} \quad (25)$$

kde:

R_m : odpor membrány

e : tloušťka membrány [m]

P : porosita

D : difúzní koeficient

Nejvíce náročné je stanovení hraniční vrstvy R_h . Závisí nejen na meteorologických podmínkách, ale také na samotné geometrii dozimetru (Hofschreuder et al., 1999). Pokud tato rychlost klesne, dojde k narůstání odporu hraniční vrstvy, což způsobuje podhodnocení celkové koncentrace polutantu (Cox, 2000). U Willemsových dozimetrů by minimální rychlost neměla klesnout pod $0,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (Schreen and Adema, 1996), u pasivních dozimetrů Ogawa je minimum stanoveno na $0,025 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (Koutrakis et al., 1993). Chemický odpor je nutné uvažovat, jestliže záchyt polutantu neprobíhá optimálně, tzn. koncentrace polutantu na povrchu absorbentu není rovna nule. Toto vede ke snížení koncentračního gradientu. V praxi se tomuto jevu zamezuje např. nadbytkem absorbčního média. Tehdy je hodnota R_c zanedbatelná. (Hofschreuder et al., 1999).

Hodnotu průměrné koncentrace polutantu v okolním ovzduší lze vypočítat podle následující rovnice (Willems and Hofschreuder, 1991):

$$c = \frac{Q \cdot R_t}{A \cdot t} \quad (26)$$

kde:

c : koncentrace polutantu v ovzduší [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]

Q : množství ozonu zreagovaného na filtru [μg]

R_t : celkový odpor dozimetru [$\text{s}\cdot\text{m}^{-1}$]

A : vnitřní difúzní plocha [m^2]

t : doba expozice [s]

1.4.2 Typy dozimetrů

Dozimetry je možné rozdělit dle různých hledisek: např. intenzity difúzního toku, přenosu hmoty, geometrie či způsobu zachytu polutantu.

Dle způsobu zachytu polutantu členíme dozimetry na reakční a sorpční (Molín a Přibil, 1998).

Dle přenosu hmoty dělíme pasivní dozimetry na difúzní, jejichž vnitřní prostor není od vnější atmosféry oddělen membránou, a permeační, jejichž vnitřní prostor je od vnější atmosféry oddělen membránou, jež je pro plyny propustnou.

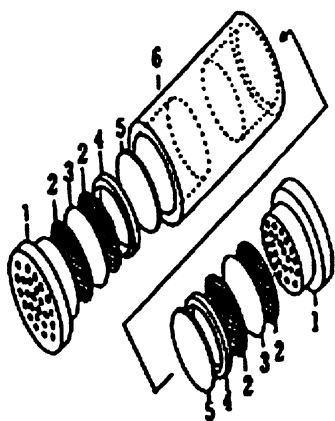
Z hlediska geometrie (difúzní vzdálenosti) se dozimetry dělí na typy: tube, badge a kartridže.

Dozimetry typu tube se vyznačují dlouhou difúzní vzdáleností a malou sorpční plochou (např. Palmsova trubice). Dozimetry typu badge se vyznačují krátkou difúzní vzdáleností a velkou sorpční plochou (př. Willemsův dozimetr). Z důvodu zkrácení difúzní vzdálenosti je potřeba použít membrán, které chrání vnitřní difúzní prostor (Molín, 2000). Kartridžové dozimetry mají tvar delší trubice a jsou otvíratelné z obou stran (Krupa and Legge, 2000).

1.4.3 Pasivní dozimetr Ogawa

Za vyvinutím pasivního dozimetru Ogawa, který byl původně určen pro měření oxidu dusíku, stál japonský inženýr Hiroshi Ogawa a jeho spolupracovníci. Tento typ dozimetru byl vyvinut v roce 1986, ale první pokusy byly uskutečněny v roce 1988 v USA. V současné době je používán k detekci koncentrací hlavních atmosférických polutantů, jako např. NO, NO₂, SO₂, O₃, VOC. Díky jeho malým rozměrům může být použit také pro osobní expozici, stejně jako pro detekci polutantů ve vnitřních prostorách (Internet 5).

Dozimetr je tvořen plastovým válcem o délce 3 cm, který je na obou stranách kryt perforovaným uzávěrem. Uprostřed válce je přepážka, jež dělí dozimetr na dvě na sobě nezávislé dutiny. V každé z dutin je umístěn jeden filtr, což umožňuje přesnější měření koncentrací jednoho polutantu zároveň nebo současnou detekci dvou různých polutantů. Výše zmiňovaný filtr je napuštěn roztokem dle potřeby detekce polutantu. V našem případě, pro detekci přízemního ozonu, se jedná o roztok dusitanových solí. Uvnitř dozimetru se nachází fixační kroužek a filtr s absorpčním médiem, jež je po obou stranách fixován ocelovou mřížkou.



- 1-perforovaný uzávěr
- 2-ocelová mřížka
- 3-filtr s absorpčním médiem
- 4-fixační kroužek
- 5-přepážka
- 6-plastový válec



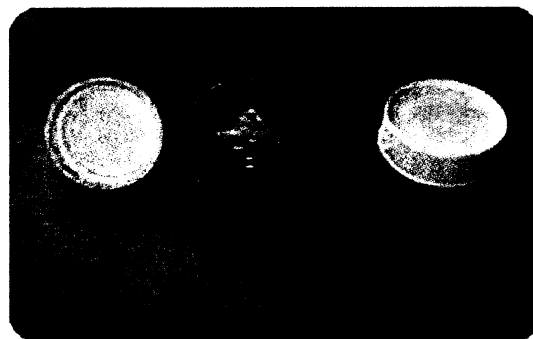
Obr. 6: Schéma pasivních dozimetrů Ogawa
(zdroj: Internet 6)

Obr. 7: Detail dozimetru
(zdroj: Internet 6)

Z důvodu ochrany dozimetru před nepříznivými meteorologickými podmínkami, jako je např. déšť, je dozimetr umístěn pod krytem z PVC (obr. 8). Při transportu jsou dozimetry umístěny v igelitovém obalu a uchovávány ve speciálních umělohmotných nádobách (obr. 9).



Obr. 8: Dozimetr v ochranném krytu



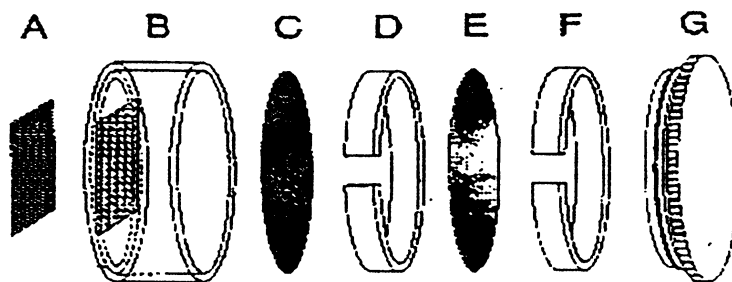
Obr. 9: Umělohmotné nádoby pro transport dozimetrů

Pasivní dozimetry Ogawa vykazují vysokou přesnost měření při zjišťování koncentrace ozonu. Průměrná relativní směrodatná odchylka při replikovaném měření by měla být menší než 5% (Bytnerowicz et al., 2002a).

1.4.4 Willemsův pasivní dozimetr

Willemsův pasivní dozimetr typu „badge“, byl vyvinut J. J. H. Willemsem na Katedře kvality ovzduší na univerzitě ve Wageningenu. Původním zaměřením bylo sledování koncentrací amoniaku, postupně ale začal být využíván i pro měření koncentrací oxidu siřičitého, oxidu dusičitého a pro měření ozonu (Willems and Adema, 1992).

Dozimetr má tvar válce, který je tvořen umělohmotnou nádobkou s vnitřním průměrem 28 mm a hloubkou 12 mm. Na dně válce je umístěn filtr s absorpčním médiem. V případě měření ozonu se jedná o roztok indigosulfonátu disodného (IDS). Fixaci filtru zajišťuje polystyrénový kroužek, který současně určuje délku difúzní dráhy (4 mm). Za tímto polystyrénovým kroužkem je umístěna teflonová membrána, která zabraňuje turbulentnímu proudění. Její fixace je zajištěna dalším polystyrénovým kroužkem. Během doby mimo expozici je dozimetr uzavřen polyethylenovým víčkem. (obr.10)



Obr. 10: Schéma Willemsova dozimetru (A – suchý zip, B – tělo dozimetru, C – reakční filtr, D a F – fixační kroužky, E – teflonová membrána, G – víčko)

Při vlastní expozici je dozimetr nainstalován v obrácené poloze a připevněn suchým zipem na hliníkovém držáku (obr.25). Při vlastním měření jsou na držáku připevněny čtyři dozimetry. Z toho tři jsou exponovány a poslední uzavřený slouží jako slepý vzorek.

1.5 Cíle práce

Přízemní ozon je významným sekundárním polutantem, jehož koncentrace se již řadu let neustále zvyšují, a to i v relativně čistých oblastech. A je to právě přízemní ozon, který je v dnešní době považován za důležitý stresový faktor lesní vegetace.

Tato diplomová práce je součástí projektu ČHMÚ, kdy na různých oblastech České republiky, jako např. v Národním parku České Švýcarsko, CHKO Orlické hory a v Novohradských horách, byl přízemní ozon měřen metodou pasivní dozimetrie.

K cílům diplomové práce patří zejména:

- zjištění časoprostorové variability koncentrací přízemního ozonu pasivními dozimetry Ogawa
- porovnání průměrných 14ti-denních koncentrací přízemního ozonu s ostatními výše uvedenými oblastmi
- vyhodnocení závislosti koncentrací ozonu na nadmořské výšce
- měření 24 hodinových koncentrací přízemního ozonu Willemsovými dozimetry
- porovnání koncentrací přízemního ozonu v lesním porostu a mimo něj
- vyhodnocení přesnosti měření pasivními dozimetry
- vyhodnocení úrovně fotooxidativního stresu pomocí obsahu MDA v jehličí

2. MATERIÁL A METODIKA

2.1 Charakteristika odběrových lokalit

Typ dozimetru Ogawa:

Měření pasivními dosimetry typu Ogawa probíhalo na pěti lokalitách:

1/ Přírodní památka Nad Dolským Mlýnem (obr. 12, 13),

2/ Rokle u Zadní vyhlídky (obr. 14, 15),

3/ Stříbrné stěny (obr. 16, 17),

4/ Loučka na Jedlině (obr. 18, 19, 20),

5/ Kuní vrch (obr. 21, 22).

Na všech těchto lokalitách byly dozimetry umístěny mimo porost, na více či méně otevřeném prostranství. Podrobnější charakteristika jednotlivých lokalit je uvedena v tabulce 3.

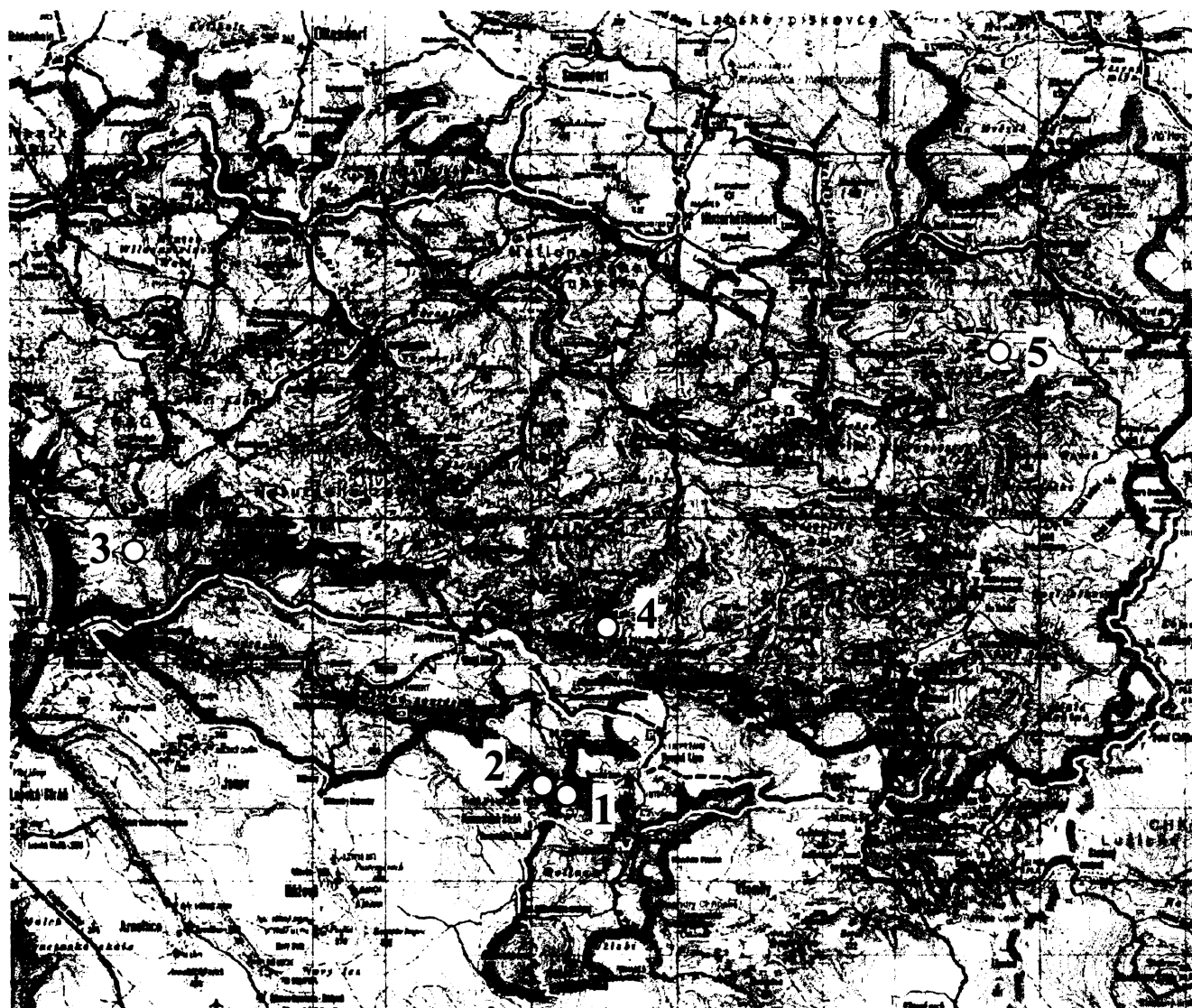
Lokality pro měření koncentrací přízemního ozonu byly vybrány tak, aby splňovaly následující kritéria:

- umožnění umístění dozimetru na otevřeném prostranství,
- možnost plynulého rozmístění lokalit po celém území Národního parku,
- umístění dozimetrů v rozdílných nadmořských výškách,
- nepřítomnost přímého antropogenního znečištění poblíž lokality - vesnice, silnice, atd.

Dodržení hlavního kritéria – umístění dozimetru na otevřeném prostranství – nebylo snadné, neboť díky 95 % zalesněnosti Národního parku jsou výše zmíněné lokality jediné, kde je možné tuto podmínku splnit.

Tab. 3: Charakteristika jednotlivých lokalit

Lokalita	Označení lokality	Nadmořská výška [m.n.m]	GPS souřadnice	Popis lokality	Typ dozimetru
PP Nad Dolským Mlýnem	1	271	N 50°51'106 E 14°20'234	rašeliniště cca 20 x 30 m	Ogawa Willems
Rokle u Zadní vyhlídky	2	232	N 50°52'99 E 14°15'160	odlesněná, SV orientovaná rokle	Ogawa
Stříbrné stěny	3	300	N 50°52'955 E 14°15'200	uzavřená menší louka cca 60 x 100 m	Ogawa
Loučka na Jedlině	4	352	N 50°52'634 E 14°21'178	uzavřená menší louka cca 50 x 60 m	Ogawa
Kuní vrch	5	391	N 50°54'534 E 14°25'396	uzavřená menší louka cca 60 x 90 m	Ogawa



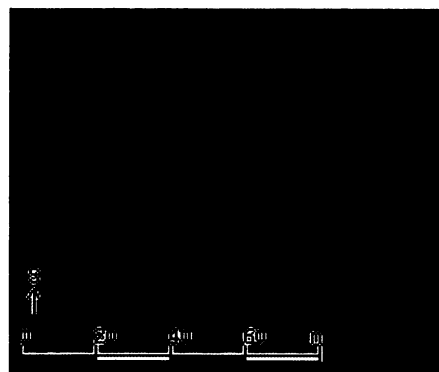
Obr. 11: Mapa Národního parku České Švýcarsko (1:50 000) s vyznačením odběrových lokalit (zdroj: GeoClub)

○ Jednotlivé lokality:

- 1 – PP Nad Dolským Mlýnem
- 2 – Rokle u Zadní vyhlídky
- 3 – Stříbrné stěny
- 4 – Loučka na Jedlině
- 5 – Kuní vrch



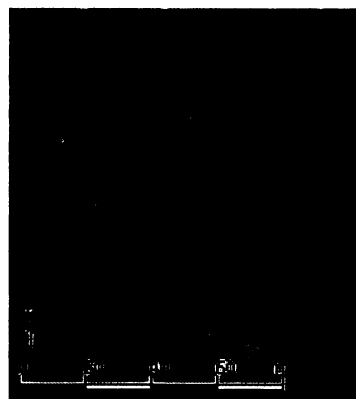
Obr. 12: Lokalita 1: PP Nad Dolským mlýnem



Obr. 13: Lokalita 1 – letecký snímek (zdroj: Internet 7)



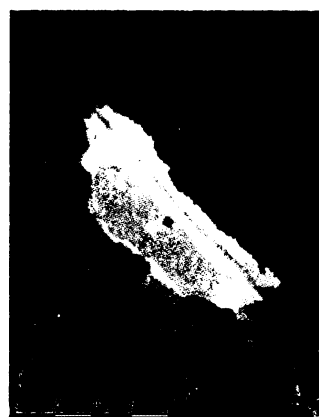
Obr. 14: Lokalita 2: Rokle u Zadní vyhlídky



Obr. 15: Lokalita 2 – letecký snímek (zdroj: Internet 7)



Obr. 16: Lokalita 3: Stříbrné stěny



Obr. 17: Lokalita 3 – letecký snímek (zdroj: Internet 7)



Obr. 18: Lokalita 4: Loučka na Jedlině



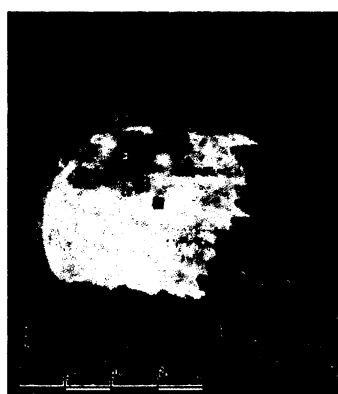
Obr. 19: Lokalita 4 – letecký snímek (zdroj: Internet 7)



Obr. 20: Lokalita 4: Loučka na Jedlině – detail stanoviště



Obr. 21: Lokalita 5: Kuní vrch



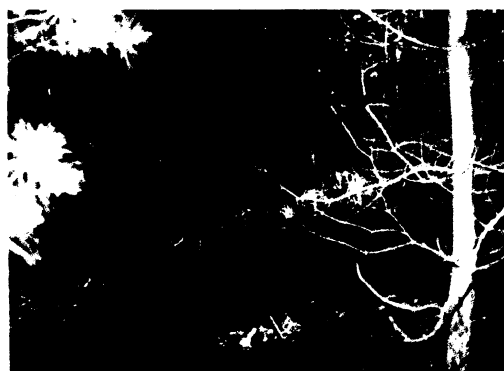
Obr. 22: Lokalita 5 – letecký snímek (zdroj: Internet 7)

Typ dozimetrů Willems:

Měření Willemsovými dozimetry probíhalo na jedné lokalitě Národního parku – Přírodní památka Nad Dolským mlýnem (Lokalita 1). Umístění lokality je na malém rašeliništi bez stromového porostu (obvod rašeliniště je 20 x 30 m). Obklopeno je smrkovo-borovicovou vegetací. Na této lokalitě byly rozmístěny dvě stanoviště, vzdáleny od sebe maximálně 20 m. První stanoviště bylo umístěno vně rašeliniště, v lese, v 10 metrové vzdálenosti od vnějšího okraje smrkovo-borovicového porostu. Držák s dozimetry byl připevněn na kmeni stromu ve výšce 2 m nad zemí. Druhé stanoviště se nacházelo uprostřed rašeliniště. Zde byly držáky připevněny na dřevěné tyči ve volném prostoru ve výšce 2 m, 4 m a 6 m nad zemí. Umístěným držákům byla přiřazena následující označení: A1 Stanoviště umístěné pod stromem, pro stanoviště umístěné uprostřed rašeliniště: A2 stanoviště ve 2metrové výšce nad zemí, A3 stanoviště ve 4metrové výšce nad zemí a A4, což bylo označení pro stanoviště v 6metrové výšce nad zemí. Na této odběrové lokalitě také probíhalo 14ti-denní měření dozimetrem typu Ogawa (viz červená tenčí šipka na obr. 24). Vzdálenost mezi těmito dvěma typy dozimetrů (Ogawa a Willemsovi dozimetry) byla 3 m. Během letní sezony roku 2004 probíhalo měření Willemsovými pasivními dozimetry i v dalších oblastech České republiky, a to v Novohradských a Orlických horách.



Obr. 24: Stanoviště A2, A3, A4 uprostřed rašeliniště – tyč se třemi držáky



Obr. 23: Stanoviště A1



Obr. 25: detail PD schovaných pod krytem

2.2 Organizace měření

Pro měření koncentrací přízemního ozonu v Národním parku České Švýcarsko jsem použil dva typy pasivních dozimetrů. První z nich, kterým byl prováděn celoplošný monitoring 14ti-denních koncentrací v Národním parku České Švýcarsko, byl model 3300 Ogawa od firmy Rupprecht and Patashnick Co., Inc. Druhým typem byly Willemsovy dozimetry, kterými byly získány průměrné 24hodinové koncentrace.

Měření koncentrací přízemního ozonu v Národním parku České Švýcarsko typem dozimetru Ogawa bylo naplánováno na období s předpokládanými nejvyššími koncentracemi přízemního ozonu, což je zhruba od začátku měsíce dubna do konce měsíce září. Vzhledem k chladnému a deštivému počasí, technickým potížím s instalací dozimetrů na stanoviště a také s ohledem na zpožděnou první a druhou dodávku napuštěných filtrů, jež měly být při měření použity, bylo vlastní měření zahájeno až o měsíc později.

V období od 4.5. – 3.10.2004 proběhlo celkem 9 měřících kampaní. První kampaň začala 4.5.2004 a trvala 28 dnů. Pro průběh následujících kampaní se podařil udržet stanovený interval 14ti dnů. Bližší informace o průběhu jednotlivých kampaní jsou uvedeny v tabulce 4.

Přípravu a analýzu pasivních dozimetrů Ogawa prováděli pracovníci ČHMÚ. Pro první dvě kampaně byly dozimetry připraveny a analyzovány na pobočce ČHMÚ Praha - Libuš. Zbývající kampaně byly připraveny a analyzovány na pobočce ČHMÚ Ostrava.

Tab. 4: Průběh a délka expozice pasivních dozimetrů Ogawa

Období měření	Délka expozice [dny]
4.5. - 31.5. 2004	28
15.6. - 29.6. 2004	14
29.6. - 13.7. 2004	14
13.7. - 27.7. 2004	14
27.7. - 10.8.2004	14
10.8. - 24.8.2004	14
24.8. - 7.9.2004	14
7.9. - 21.9.2004	14
21.9. - 3.10.2004	14

Výměna dozimetrů probíhala v dopoledních hodinách a časové rozpětí mezi výměnou prvního a posledního dozimetru bylo zhruba dvě hodiny. Ve dvou případech byly kvůli časovým a technickým důvodům dozimetry měněny v hodinách odpoledních. Avšak vzhledem k delší expoziční době nemá odchýlení o několik hodin na výslednou průměrnou hodnotu koncentrace přízemního ozonu tak velký vliv, jako by tomu bylo u měření krátkodobých.

Návštěva lokalit, kde se uskutečňovala výměna exponovaných dozimetrů za nové, probíhala v tomto pořadí: PP Nad Dolským mlýnem, Rokle u Zadní vyhlídky, Stříbrné stěny, Loučka na Jedlině, Kuní vrch. K dopravení se na místa sběru dozimetrů jsem používal automobil. Délka celého okruhu byla 81 km a celý tento okruh, i s výměnou dozimetrů, zabral časový úsek zhruba tří hodin. S ohledem na skutečnost, že se čtyři z pěti odběrových lokalit nacházely v I. zóně NP, bylo nutné si na správě NP opatřit povolení pro vstup a vjezd k těmto lokalitám. Ke všem odběrovým lokalitám vedly přístupové cesty. Na lesních, v lepším případě zpevněných, přístupových komunikacích bylo možné automobil použít. Některé přístupové cesty však byly na hranici sjízdnosti, a to zejména během deštivých dnů, kdy byl terén značně rozměklý. Po zaparkování vozidla následovala maximálně 5ti minutová chůze k dozimetrem osazené lokalitě.

Pasivní dozimetry Ogawa byly umístěny pod umělohmotným krytem, jež byl připevněn na hliníkové tyči, a to ve výšce 2 m nad zemí. Na každé lokalitě byl exponován jeden dozimetr, který nesl 1 – 2 filtry.

Délka kampaně, při které byly použity Willemsovy pasivní dozimetry, trvala 14 dní a proběhla mezi dny 19.8. až 1.9.2004. Měření bylo prováděno na lokalitě PP Nad Dolským mlýnem. Výměna a instalace nových dozimetrů probíhala vždy ráno v osm hodin SELČ a trvala zhruba 20 minut. V tomto případě bylo velice důležité začít s každodenní výměnou vždy v přesný čas, aby bylo dosaženo skutečné 24hodinové délky expozičního času. Výměna byla stanovena na osmou hodinu ráno, a to z důvodu co možná nejnižšího ovlivnění vzniku přízemního ozonu fotochemickými reakcemi. Výměna probíhala vždy ve stejném pořadí, a to od stanoviště A1 - stanoviště pod stromem, až po stanoviště A4 - umístěné v 6 metrové výšce na dřevěné tyči nad zemí.

Z důvodu ochrany dozimetrů před deštěm byl nad každým z držáků s Willemsovými dozimetry umístěn kryt. Tento kryt byl zhotoven rozříznutím pet-lahve podélně napůl (viz obr. 25).

V terénu byly umístěny celkem 4 držáky (stanoviště A1 až A4), z nichž byl každý osazen čtyřmi dozimetry. Pro jednodenní měření 24hodinových koncentrací bylo tedy nutné

použit celkem 16 dozimetrů. Na každém ze 4 držáků sloužil jeden z dozimetrů jako slepý vzorek, ostatní 3 byly exponovány. V průběhu celého období měření 24hodinových koncentrací přízemního ozonu Willemsovými pasivními dozimetry bylo použito celkem 224 pasivních dozimetrů.

Tyto dozimetry jsem připravoval a analyzoval ve Stopové laboratoři G.B. Marshalla Ústavu pro životní prostředí Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze. Před a po expozici, až do samotné analýzy, byly zavřené dozimetry skladovány v chladničce. Do terénu byly, pro zachování ideálního prostředí (5°C), převáženy v termoboxu.

2.3 Principy měření

Průměrné 14ti-denní koncentrace ozonu byly měřeny dozimetry Ogawa, které byly vyvinuty společností Ogawa & Co.USA. Každý dozimetr je možno osadit až dvěma filtry, což umožňuje vyšší statistickou přesnost při vlastní analýze dat. Filtr je napuštěný roztokem tvořeným dusitanovými resp. uhličitanovými solemi sodíku resp. draslíku. Součástí roztoku je také glycerol, metanol a voda. Principem detekce ozonu je oxidace dusitanového iontu na dusičnanový (27) (Koutrakis et al., 1993), jehož množství, které se stanovuje iontovou chromatografií, je přímo úměrné průměrné koncentraci přízemního ozonu v ovzduší během určitého expozičního času

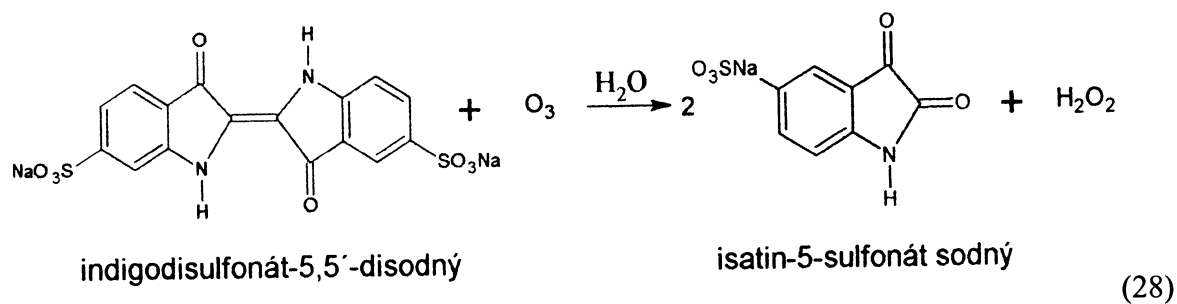


Oxidace dusitanů na dusičnany probíhá pomalu a samovolně, a to i bez expozice ozonem. Z tohoto důvodu je potřeba minimálně 10 % vzorku z každé připravené sady použít jako slepý vzorek.

Data ze slepých vzorků, jež byla započítána do mezivýpočtů, byla poskytnuta i pro výpočty koncentrací přízemního ozonu současně měřené na dalších dvou lokalitách (CHKO Orlické hory a Novohradské hory). Neboť na výše zmíněných lokalitách probíhal stejný výzkum ve stejné časové periodě, mohla být data ze slepého vzorku zapůjčena právě pro tyto lokality a stejně tak opačně. Důvodem, proč nebyl místo slepého vzorku použit další dozimetr, byla finančně náročná příprava, analýza a pořizovací cena jednoho dozimetru, což ve výsledku vedlo k jejich nedostatku. Dalším z důvodů, proč mohl být slepý vzorek použit pro všechny lokality a zároveň oblasti současně, byl totožný postup jeho přípravy a následné analýzy, jež probíhala v laboratoři za stejných podmínek. V tomto případě bylo nutné pouze dodržet podmínku, kdy během jedné kampaně musel být slepý vzorek použit minimálně v jedné ze tří sledovaných oblastí (NP České Švýcarsko, CHKO Orlické hory či Novohradské hory), v kterých probíhal výzkum. Z těchto důvodů mohlo být alespoň ve čtyřech kampaních měření prováděno na všech, mnou sledovaných, lokalitách.

Pro zjištění 24hodinových koncentrací byly použity Willemsovy pasivní dozimetry. Uvnitř Willemsova dozimetru je (stejně jako u dozimetru Ogawa) filtr napuštěný roztokem, který v případě Willemsových pasivních dozimetrů obsahuje indigosulfonát 5,5' - disodný (dále jen IDS) a ethandiol, což je viskózní kapalina udržující určité množství vody ve filtru i po jeho vysušení.

Principem detekce ozonu je oxidace modrého barviva IDS na bezbarvý isatin (28).



Při přípravě a analýze dozimetrů jsem vycházel z poznatků předešlých studií, kde byla tato metoda použita (Běláková, 2004). Metody přípravy a analýzy dozimetrů mi byly osobně předvedeny autorkou této studie.

2.4 Měření dozimetry Ogawa

2.4.1 Příprava pasivních dozimetrů Ogawa

Při přípravě a analýze Pasivních dozimetrů Ogawa byly použity tyto přístroje:

Laboratorní vybavení:

- » pasivní dozimetry Ogawa
- » laminární box
- » ultrazvuková lázeň
- » chromatografická (IC) kolona
- » termobox

Příprava a analýza dozimetrů Ogawa byla prováděna pracovníky ČHMÚ. První dvě analýzy byly provedeny v pobočce ČHMÚ Praha-Libuš, ostatní v laboratořích ČHMÚ Ostrava.

Návod na přípravu a analýzu, který popisuje veškerý laboratorní postup a pokyny pro výměnu dozimetrů Ogawa, je pouze stručný a vychází z dokumentu, jež je volně přístupný (Internet 8).

Postup při přípravě dozimetrů Ogawa je obdobný jako u dozimetrů Willemsových. Jednotlivé části odběrového zařízení jsou nejprve řádně vyčištěny deionizovanou vodou. Ocelové mřížky jsou po dobu 15 minut umístěny v ultrazvukové lázni. Takto ošetřené součásti jsou následně sušeny a sestaveny v laminárním boxu. Do každého dozimetru typu Ogawa je možné umístit až dva filtry. Tyto filtry jsou dodávány společností Ogawa & Co., USA, Inc. Filtr je napuštěný roztokem tvořeným dusitanovými resp. uhličitánovými solemi sodíku resp. draslíku. Součástí roztoku je také glycerol, metanol a voda. Přítomnost glycerolu v roztoku je nutná vzhledem k hygroskopickým vlastnostem této látky, protože přítomnost vody je potřebná pro úspěšnou oxidaci dusitanu ozonem (Koutrakis et al., 1993). Napuštěné filtry musí být skladovány v originálním obale na tmavém a chladném (5°C) místě. Pro převoz mezi laboratoří a terénem je pro zachování ideálního prostředí nutné použít termobox. Časové rozpětí mezi napuštěním dozimetru a analýzou výsledků měření by nemělo být delší než čtyři týdny.

2.4.2 Výměna a analýza dozimetrů Ogawa

Na jednotlivých stanovištích byl laboratorně připravený dozimetr vyjmut z plastického sáčku a následně vyměněn za dozimetr již exponovaný. Jednotlivé dozimetry byly instalovány na držák s umělohmotným krytem proti dešti. Zvýšenou pozornost je třeba

věnovat samotné výměně dozimetrů, neboť při kontaktu s otevřenými konci dozimetru by došlo ke kontaminaci a následnému zkreslení výsledků.

Exponované dozimetry byly uloženy do speciální plastové přepravy a označeny symbolem lokality, na které byla expozice prováděna. Do připraveného formuláře byly zaznamenány tyto údaje: přesný čas odběru dozimetru (začátek a konec expozice), počasí a veškeré nestandardní projevy v okolí dané lokality. Odebrané dozimetry byly následně s vyplněným formulářem odeslány na analýzu do laboratoří ČHMÚ.

Před vlastní analýzou byly nádoby s dozimetry uschovány na chladném a tmavém místě. Manipulace a rozebrání exponovaných dozimetrů, včetně vyjmutí dozimetru z plastové nádoby, bylo prováděno v laminárním boxu. Filtr takového dozimetru byl vložen do ampule, a to společně s 5 ml ultračisté vody, jež byla přidána za pomoci pipety. Po pevném uzavření ampule bylo možné ji vyjmout z laminárního boxu, následně vložit do ultrazvukové lázně a zde ji zanechat po dobu 15 minut. K detekci množství dusičnanového iontu ve filtračním výluhu bylo použito metody iontové chromatografie.

2.4.3 Výpočet 14ti-denních koncentrací ozonu

Principem detekce polutantu (ozonu) je oxidace dusitanových solí ozonem na dusičnanové soli. Z množství vzniklého dusičnanu stanoveného iontovou chromatografií lze vypočítat koncentraci ozonu dle Bytnerowiczova vzorce (Matoušková, 2005):

$$c(O_3) = \frac{mNO_3^- \cdot R_t}{t} \quad (29)$$

kde:

$c(O_3)$: výsledná koncentrace přízemního ozonu [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]

mNO_3^- : množství vzniklého dusičnanu¹ po odečtení slepého vzorku [μg]

R_t : celkový odpor [$\text{h}\cdot\text{m}^{-3}$]

t : expoziční čas [h]

Hodnota celkového odporu R_t se stanovuje prostřednictvím referenční metody, kterou se stanovuje koncentrace přízemního ozonu ve stanici AIM a z množství ozonu reagujícího na filtrech kolokovaných dozimetrů umístěných v těsné blízkosti stanice AIM. V tomto

¹ průměrná hodnota vzniklého dusičnanu byla vypočítána z jednotlivých koncentrací vzniklých na dvou filtrech z exponovaného dozimetru

případě je referenční metodu UV-absorbance. Hodnota R_t by měla být spočítána vždy pro jednotlivé kampaně.

Hodnotu R_t stanovíme jako:

$$R_t = \frac{c_{ref} \cdot t}{mNO_3^-} \quad (30)$$

kde:

R_t : celkový odpor [$h \cdot m^{-3}$]

C_{ref} : koncentrace ozonu změřena referenční metodou [$\mu g \cdot m^{-3}$]

t: expoziční čas [h]

Z důvodu, že v oblasti Národního parku České Švýcarsko není umístěna žádná ze stanic AIM, byl celkový odpor dozimetru R_t převzat z výpočtů studentky PřF UK Markéty Holečkové a jeho hodnota byla $1\,648,19\, h \cdot m^{-3}$. Tato studentka prováděla v roce 2005 monitorování stejné oblasti a lokalit s osazením dozimetru u měřicí stanice AIM Sněžník.

2.5 Měření Willemsovými dozimetry

2.5.1 Příprava Willemsových pasivních dozimetrů

Pro přípravu Willemsových pasivních dozimetrů je potřeba následujícího laboratorního vybavení a následujících chemikálií:

Použité laboratorní vybavení:

- příprava dozimetrů:

- » Willemsovy dozimetry
- » skleněné filtry Whatman GF-A
- » teflonové membrány Schleicher a Schuell TE 38 5 μ m
- » ultrazvuková lázeň TESON 4 Tesla
- » analytické váhy MC1 Sartorius
- » laminární box HB 2436 Holten
- » Termobox Campingaz Ice Time

- analýza dozimetrů:

- » ultrazvuková lázeň TESON 4 Tesla
- » odstředivka MPW 340
- » spektrofotometr VITALAB 10 Vital Scientific Instrument

Použité chemikálie:

- » aceton, p.a.
- » etandiol, p.a.
- » etanol (96%), čistý
- » indigosulfonát 5,5 – disodný, p.a. (IDS)

Pro přípravu dozimetrů potřebných k měření koncentrací ozonu je nutné připravit roztok indigosulfonátu (IDS) o koncentraci 0,0012 mol.l⁻¹. Příprava roztoku probíhala takto: několik gramů IDS bylo při teplotě 120°C po dobu 2 hodin sušeno a následně uloženo k vychladnutí do exsikátoru. Poté bylo 28 mg takto připraveného IDS rozpuštěno v 9,2 ml deionizované vody a vloženo do teplé vodní lázně. Po vychladnutí roztoku bylo přidáno 5 ml etandiolu a takto připravený roztok byl homogenizován po dobu 10 minut v ultrazvukové lázni. Následně byl roztok doplněn do 50 ml acetonem a důkladně protřepán. Důvodem doplnění acetonu do roztoku je napomáhání rovnoměrného rozložení IDS na filtru a také limitování celkové doby sušení filtrů (Trojanová, 1999; Matoušková, 2005).

V průběhu doby sušení IDS bylo třeba pečlivě vyčistit jednotlivé části dozimetru. Všechny části dozimetru bylo nutné očistit a propláchnout deionizovanou vodou. Skleněné filtry bylo nutné promýt v horké vodě a následně dvakrát propláchnout v acetonu. Teflonové membrány byly propláchnuty ve směsi deionizované vody a etanolu (poměr 1:1). Ostatní části (distanční a fixační kroužky, víčka, válce dozimetrů) byly vyčištěny v ultrazvukové lázni po dobu 10 minut. Takto vyčištěné části dozimetrů byly sušeny v laminárním boxu na speciálních skleněných tabulkách.

Po výše uvedené přípravě byla baňka s roztokem pečlivě obalena alobalovou fólií kvůli ochraně před světelným zářením a pro další použití uložena do chladničky. Pro samotnou impregnaci skleněných filtrů dozimetru roztokem IDS bylo nutné použít roztok maximálně do 24 hodin, neboť po 72 hodinách již dochází k odbarvování roztoku, což vede ke snížení absorbance.

Impregnace skleněných filtrů byla prováděna v laminárním boxu. Na hladší stranu filtru bylo mikropipetou nanášeno 400 μl (2 x 200 μl) připraveného roztoku IDS.

Sestavování jednotlivých součástí dozimetru bylo prováděno v laminárním boxu za použití pinzety. Takto připravené dozimetry byly skladovány v chladničce a do terénu byly přenášeny v termoboxu. Exponované dozimetry byly skladovány v ledničce po dobu maximálně dvou týdnů, neboť při delší době skladování dochází ke změnám absorbance a tím i ke zkreslení výsledků (Schreen and Adema, 1996).

2.5.2 Výměna a analýza Willemsových dozimetrů

Výměna dozimetrů probíhala od 8:00 SELČ a trvala přibližně 30 minut. Odebrané dozimetry byly pevně uzavřeny víčkem. Vzorky byly popsány dle svého umístění na stanovišti v rámci lokality 1 – PP Nad Dolským mlýnem, a dle svého umístění na hliníkovém držáku. Krajní dozimetr byl označen písmenem A, prostřední písmenem B a dozimetr nejbližší kmenu stromu nebo dřevěné laťky, na kterých byl připevněn držák, písmenem C. Ještě blíže stromu či dřevěné laťce byl umístěn slepý vzorek, označený písmenem D. Při odběru a výměně dozimetrů byl vždy zaznamenán přesný čas. Exponované dozimetry byly skladovány v chladničce obaleny igelitovým sáčkem a následně převezeny do laboratoře k analýze naměřených hodnot.

V laboratoři byly exponované skleněné filtry vloženy do zkumavek a přelity 10 ml deionizované vody. Po protřepání byly zkumavky s filtry pro lepší vyluhování barviva vloženy do ultrazvukové lázně na dobu 10 minut, a následně po stejnou dobu odstředěny při

3000 otáčkách.min⁻¹. Po odstředění byly filtry odstraněny a vzorky spektrofotometričky proměřeny při absorpčním minimu IDS, což je 610 nm.

2.5.3 Stanovení kalibrační křivky

Několik gramů IDS bylo sušeno po dobu 2 hodin při 120°C a následně uloženo do exsikátoru k vychladnutí. Poté byl připraven roztok o koncentraci 0,0012 mol.l⁻¹, a to rozpuštěním 28 mg IDS v 50 ml deionizované vody. Do baněk o obsahu 50 ml bylo postupně odpipetováno 2,5 ml; 2,25 ml; 2 ml; 1,75 ml; 1,5 ml; 1,25 ml; 1 ml; 0,75 ml; 0,5 ml; 0,25 ml a 0 ml připraveného roztoku a po výslednou rysku doplněno deionizovanou vodou. Jednotlivé roztoky byly proměřeny spektrofotometrem při vlnové délce 610 nm a z naměřených absorbancí a koncentrací jednotlivých roztoků byla lineární regresí sestrojena kalibrační křivka ve tvaru $y = 58,823x - 7,6772$.

2.5.4 Výpočet 24hodinových koncentrací ozonu

Pro výpočet koncentrací ozonu vycházíme z reakce ozonu a modrého IDS, kde produktem reakce je bezbarvý isatin. Ze získaných absorbancí ze tří vzorků, které byly vždy exponovány ve stejný čas na stejném místě, byla vypočítána průměrná absorbance.

Z rozdílu absorbancí slepého vzorku a průměrné absorbance lze, za použití kalibrační křivky, vypočítat množství zreagovaného IDS na filtru (31).

$$Q = \frac{q \cdot M(O_3)}{M(IDS)} \quad (31)$$

kde:

Q : množství reagujícího ozonu na filtru [μg]

q : množství zreagovaného IDS [μg]

M(O₃): molekulární hmotnost ozonu

M(IDS): molekulární hmotnost IDS

Ze stechiometrické reakce (31) ozonu a IDS dále vypočítáme fiktivní množství ozonu reagujícího na impregnovaném skleněném filtru. Výpočet výsledné koncentrace ozonu je dán vzorcem (32).

$$c(\text{O}_3) = \frac{Q \cdot R_t}{P \cdot t} \quad (32)$$

kde:

c: koncentrace ozonu naměřená pasivní dosimetrií [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]

Q: celkové množství ozonu reagujícího na filtru [μg]

R_t : celkový odpor dosimetru [$\text{s}\cdot\text{m}^{-1}$]

P: plocha skleněného filtru [m^2]

t: expoziční čas [s]

Hodnota celkového odporu R_t se stanovuje prostřednictvím referenční metody, kterou se stanovuje koncentrace přízemního ozonu ve stanici AIM a z množství ozonu reagujícího na filtrech kolokovaných dozimetrů umístěných v těsné blízkosti stanice AIM. V tomto případě je referenční metodou UV-absorbance.

Hodnota R_t byla stanovena vždy pro příslušný expoziční čas (přibližně 24hod) podle vztahu:

$$R_t = \frac{C_{ref} \cdot P \cdot t}{Q} \quad (33)$$

kde:

R_t : celkový odpor dozimetru [$\text{s}\cdot\text{m}^{-1}$]

C_{ref} : koncentrace ozonu změřena referenční metodou [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]

P: plocha skleněného filtru [m^2]

t: expoziční čas [s]

Q: množství zreagovaného ozonu na filtru [μg]z dozimetru umístěných u stanice AIM

Z důvodu, že v oblasti Národního parku České Švýcarsko není umístěna žádná ze stanic AIM, tudíž ani v lokalitě, kde jsem pasivní dozimetrii Willemsovými dozimetry prováděl, byl celkový odpor dozimetru R_t převzat z diplomové práce „Měření koncentrací přízemního ozonu pasivními dozimetry v Orlických horách ve vegetačním období 2004“ Andrei Šikýřové (2005).

V této práci bylo také popsáno měření Willemsovými dozimetry a převzatý R_t byl vypočítán jakožto průměr z veškerých R_t , které byly v rámci této práce naměřeny. Hodnota R_t je $595 \text{ s}\cdot\text{m}^{-1}$.

2.6 Odběr a analýza jehličí na malonyldialdehyd

Jednou z látek, jež je považována za indikátor fotooxidativního stresu rostlin je malonyldialdehyd (MDA). K získání MDA je zapotřebí odebrat vzorky asimilačních orgánů rostlin (listí, jehličí), a to přibližně ve dvoumetrové výšce nad zemí.

2.6.1 Odběr jehličí

Jehličí bylo odebráno ze smrku ztepilého (*Picea Abies*) na všech pěti sledovaných lokalitách. Asimilační orgány byly odebrány při posledním sběru pasivních dozimetrů Ogawa 3.10.2004, což odpovídá konci vegetační sezóny. Byly odebrány poslední dva ročníky jehličí, tzn. ročník 2003 a 2004. Vzhledem k tomu, že dozimetry byly umístěny mimo lesní porost, byl odběr proveden z okrajových větví stromů, jež ohraničovaly danou lokalitu (louku).

Z důvodu ochrany před možností vzniku plísně na sebraném jehličí, bylo sušeno v otevřených papírových sáčcích označených symbolem lokality.

2.6.2 Analýza MDA

Použité laboratorní vybavení:

- » Analytické váhy AR 2140
- » Výchřevná plotna CERAN 500
- » Odstředivka MLW K24D
- » Spectralphotometer Weiss PM2DL

Použité chemikálie:

- » Kyselina thiobarbiturová (TBA)
- » Kyselina trichloroctová (TCA)
- » Malonyldialdehyd tetraacetal

Stanovení MDA jsem provedl v laboratořích Výzkumného ústavu lesního hospodářství a myslivosti (VÚLHM) pod vedením laborantky Ing. Marcely Chocholové. Tento laboratorní postup byl převzat od Ing. Hany Uhlířové (Uhlířová et al., 2003).

Před samotnou analýzou bylo jehličí sušeno v sušárně po dobu 6 hodin při teplotě 60°C a následně rozemleto. Do předem připravených a označených kádinek bylo z každého stanoviště odváženo 0,25 g rozemletého vzorku, přidáno 20 ml destilované vody a pár zrněk písku pro zaznamenání utajeného varu. Takto připravené kádinky byly překryty hodinovými skly, umístěny na výchřevnou plotnu a zde zanechány po dobu 30 minut varu. Po vychladnutí byl obsah kádinek přelit do plastových kyvet. Zbytek analytu v kádinkách byl vypláchnut

nepatrným množstvím destilované vody. Poté byly kyvety umístěny do chlazené odstředivky po dobu 10 minut při 10 000 otáčkách.min⁻¹. Po odstředění byl obsah kyvet přelit do baněk (25 ml) a doplněn po rysku. Z těchto baněk bylo následně do zkumavek odpipetováno 3 ml tohoto vzorku a společně s ním také: 3 ml standardů pro stanovení kalibrační křivky, 3 ml destilované vody a 3 ml předem připraveného roztoku TBA a TCA. Tento roztok byl připraven smícháním 0,5 g TBA a 20 g TCA. Směs byla nejprve rozpuštěna v teplé vodní lázni a následně přefiltrována do 100 ml odměrky a po rysku doplněna destilovanou vodou.

Takto připravené zkumavky byly uzavřeny vatovými zátkami a umístěny na výhřevnou plotnu v digestoři do teplé vodní lázně. Obsah byl vařen po dobu 30 minut. Po vychladnutí byl obsah zkumavek přelit do kyvet a po dobu 10 minut odstřeďován při 10 000 otáčkách.min⁻¹. Takto připravený analyt byl přelit do zkumavek a následně spektrofotometricky proměřen.

Před vlastním použitím spektrofotometru bylo nutné jej nechat na 1 hodinu zapnutý. Vzorky i standardy byly měřeny při vlnové délce 532 nm. Následně byly měřeny vzorky jehličí při vlnové délce 610 nm.

2.6.3 Stanovení kalibrační křivky

Kalibrační křivka byla sestavena z jednotlivých zjištěných extinkcí standardů. Standardy představovaly roztoky malonyldialdehydu o koncentracích 0,01mM, 0,005 mM, 0,001 mM, 0,0005 mM, 0,0001 mM.

Z naměřených hodnot extinkcí byla lineární regresí sestrojena kalibrační křivka, jejíž tvar je:

$$y = 65,1x - 0,0005182$$

Tab. 5: Naměřené hodnoty extinkcí

vzorek č.	konc. [mM.l ⁻¹]	extinkce
1	0,01	0,651
2	0,005	0,325
3	0,001	0,06
4	0,0005	0,028
5	0,0001	0,014

2.7 Statistické zpracování

Výsledky této diplomové práce byly zhodnoceny statistickým programem NCSS 2001 a S-Plus 2000. Všechny soubory dat jsou zhodnoceny na 5 % hladině významnosti. Pro porovnání dat byl použit párový t-test a analýza rozptylu (ANOVA). Neboť data nespĺnila podmínku normálního rozdělení, použil jsem neparametrickou variantu ANOVY Kruskalův-Wallisův test. U ANOVY byl následně, pro rozlišení rozdílů mezi jednotlivými lokalitami, použit Turkeyho test. Metoda lineární regrese byla použita pro zjištění závislosti vztahu, korelační analýza pro zjištění těsnosti vztahu. Pokud data nespĺnila podmínku normálního rozdělení pro běžné parametrické metody, byly použity metody neparametrické. Příkladem je Wilcoxonův test. Na takovou skutečnost je v předkládané práci upozorněno.

Ve většině případů jsou v textu ponechány stručné výstupy statistické analýzy jako například dosažená hladina významnosti (p-hodnota, p-value), celkový počet pozorování (N), u regrese a korelace se jedná o počet hodnocených dvojic pozorování (n). Pro charakteristiku těsnosti vztahu je uveden i korelační koeficient (r či r_s - Spearmanův korelační koeficient). V některých tabulkách jsou použity základní statistické charakteristiky jako aritmetický průměr, medián, minimum a maximum.

U zhodnocení přesnosti měření Willemsovými dozimetry, tedy u porovnání tří hodnot absorbancí, které byly získány ze tří exponovaných dozimetrů umístěných na jednom držáku na jedné lokalitě, jsou uváděny vybrané popisné statistické ukazatele, aritmetický průměr, medián, minimum a maximum. Data byla dále zhodnocena střední chybou průměru (S.E. – standard error), směrodatnou odchylkou (S.D. – standard deviation) a relativní směrodatnou odchylkou (R.S.D. – relative standard deviation) (Příloha II). Stejnými statistickými charakteristikami byly zhodnoceny také absorbance slepých vzorků (Příloha III).

Ke zhodnocení přesnosti měření dozimetry Ogawa byly použity hodnoty vyjadřující množství vzniklého dusičnanu na dvou filtrech obsažených v jednom dozimetru. Přesnost měření byla opět zhodnocena pomocí S.E., S.D. a R.S.D, současně také korelační analýzou.

Grafickými výstupy jsou sloupcové, spojnicové, popřípadě bodové či krabicové grafy (tzv. box ploty). V bodových grafech je vyznačena regresní přímka.

$$\text{VZORCE PRO VÝPOČET: } s^2 = SD = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad R.S.D. = \frac{S.D.}{\bar{x}} * 100 \quad S.E = \frac{S.D.}{\sqrt{n}}$$

s^2 výběrový rozptyl; \bar{x} aritmetický průměr
 x_i ...naměřená hodnota; n.....počet měření

3. VÝSLEDKY

V této kapitole jsou prezentována data, která jsem v průběhu celého terénního výzkumu naměřil a zanalyzoval. Kapitola je členěna do tří podkapitol, které se postupně zabývají zjištěnými průměrnými 14ti-denními koncentracemi ozonu, 24hodinovými koncentracemi ozonu a v neposlední řadě úrovní fotooxidativního stresu dřevin zjištěného na vybraných lokalitách. U některých dat je dále zjišťována závislost na různých faktorech, jako je např. závislost na nadmořské výšce či úroveň koncentrace v lesním porostu a současně mimo lesní porost. První dvě podkapitoly se mimo jiné zabývají zjištěním přesnosti měření pasivními dozimetry (typu Ogawa a Willemsovými PD).

Vzhledem k jisté nepřesnosti měření pasivními dozimetry byly, po předchozích konzultacích, výsledné koncentrace přízemního ozonu matematicky zaokrouhleny na celá čísla, a tak jsou také prezentovány. Při výpočtech a statistických vyhodnoceních bylo počítáno s přesností na dvě desetinná čísla.

3.1 Průměrné 14ti-denní koncentrace ozonu zjištěné pasivními dozimetry Ogawa

V Národním parku České Švýcarsko bylo ve vegetační sezóně roku 2004 prováděno měření pasivními dozimetry Ogawa. Měření probíhala celkem v devíti kampaních, a to na pěti, mnou sledovaných, lokalitách:

Měření pasivními dozimetry typu Ogawa probíhalo na těchto pěti lokalitách:

- 1/ Přírodní památka Nad Dolským Mlýnem
- 2/ Rokle u Zadní vyhlídky
- 3/ Stříbrné stěny
- 4/ Loučka na Jedlině
- 5/ Kuní vrch

Jak již bylo zmíněno v podkapitole 2.4.3, byl pro výpočet koncentrací ozonu převzat celkový odpor R_t z výpočtů studentky PřF UK Markéty Holečkové. Hodnota převzaného R_t byla $1\,648,19\text{ h}\cdot\text{m}^{-3}$. Ze zjištěných koncentrací byly vyhodnoceny závěry, které jsou prezentovány v této podkapitole.

3.1.1 Zjištěné koncentrace ozonu

Na jednotlivých lokalitách Národního parku České Švýcarsko bylo v průběhu letní sezony roku 2004 zjištěno celkem 39 hodnot průměrných 14ti-denních koncentrací. Koncentrace se

pohybovaly v rozmezí od 23 $\mu\text{g.m}^{-3}$ do 87 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Průměrná hodnota všech 14ti-denních koncentrací je 59 $\mu\text{g.m}^{-3}$, hodnota mediánu je 63 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Maximální hodnota byla zjištěna na lokalitě 5 - Kuní vrch, a to v období od 27.7. – 10.8.2004 a její hodnota byla 87 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Minimální hodnota byla naměřena v průběhu období 21.9. – 3.10.2004 na lokalitě 1 - Přírodní památka Nad Dolským Mlýnem a její hodnota byla 23 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Maximální a minimální hodnoty jsou v tabulce č. 6 zvýrazněny červenou barvou.

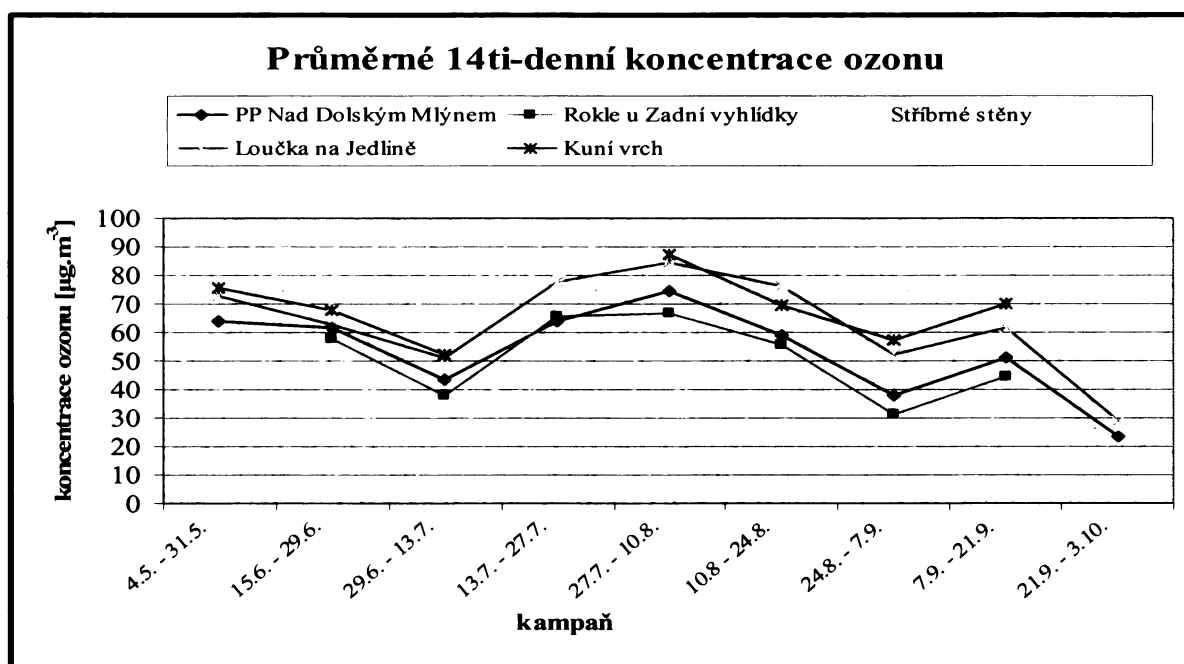
Nejvyšší průměrné koncentrace přízemního ozonu, 79 $\mu\text{g.m}^{-3}$, byly naměřeny při páté kampani, na přelomu července a srpna (27.7.-10.8.2004). Lokalita s nejvyšší průměrnou koncentrací, a to 68 $\mu\text{g.m}^{-3}$, byla dle výsledků měření stanovena lokalita 5 – Kuní vrch. Nejvyšší průměrné hodnoty za kampaň a lokalitu jsou v tabulce č.6 zvýrazněny modrou barvou.

Jak je z tabulky č. 6 patrné, u pěti z devíti kampaní neprobíhala měření vždy na všech lokalitách. V těchto pěti kampaních byl vždy jeden dozimetr použit jako slepý vzorek. Důvody použití a způsoby nakládání se slepým vzorkem byly podrobněji popsány v kapitole 2.3 Principy měření.

Při poslední kampani došlo v důsledku nepříznivého počasí na lokalitě 5 ke znehodnocení vzorku, a proto tato data nemohla být použita pro další výpočty. Měření při všech kampaních probíhala pouze na lokalitách 1 a 4 (viz Tabulka č.6).

Tab. 6: 14ti-denní koncentrace přízemního ozonu naměřená pasivními dozimetry Ogawa na jednotlivých lokalitách v průběhu letní sezony roku 2004 [$\mu\text{g.m}^{-3}$]

číslo kampaně	kampaň/lokalita	1	2	3	4	5	Průměrné koncentrace [$\mu\text{g.m}^{-3}$]
1	4.5. - 31.5.	64		75	73	75	72
2	15.6. - 29.6.	61	58	69	63	68	64
3	29.6. - 13.7.	43	38	52	51	52	47
4	13.7. - 27.7.	64	66	80	78		72
5	27.7. - 10.8.	75	67	84	84	87	79
6	10.8 - 24.8.	59	55	77	76	69	67
7	24.8. - 7.9.	38	31		52	57	45
8	7.9. - 21.9.	51	45		62	70	57
9	21.9. - 3.10.	23		28	29		27
	Průměrné koncentrace [$\mu\text{g.m}^{-3}$]	53	51	66	63	68	59



Obr. 26: Průměrné 14ti-denní koncentrace přízemního ozonu [$\mu\text{g.m}^{-3}$] na jednotlivých lokalitách v průběhu celého měření

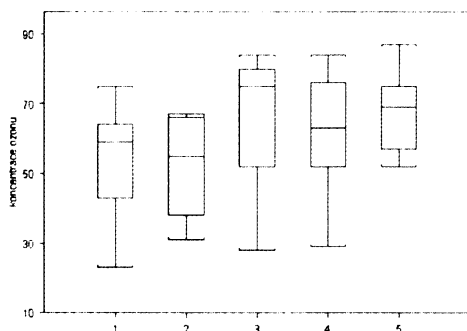
Z obr. 26 je patrné, že průběh koncentrací ozonu na jednotlivých lokalitách během jednotlivých kampaní zaznamenal podobný trend poklesu či vzestupu.

Z obr. 26 je dále patrné, že na lokalitě 2 - Rokle u Zadní vyhlídky byly, kromě čtvrté kampaně, naměřeny nejnižší hodnoty. Z grafického znázornění průběhu průměrných 14ti-denních koncentrací je patrné, že měření nebyla přerušena pouze na lokalitách 1 – PP Nad Dolským Mlýnem a 4 – Loučka na Jedlině.

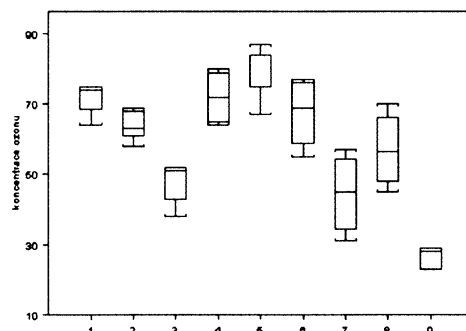
K osazení všech lokalit nedošlo v šesti případech. Jak již bylo zmíněno, v pěti případech bylo důvodem neosazení lokality a použití slepého vzorku, v jednom případě bylo důvodem znehodnocení vzorku.

V případě obrázků 26, 29 a 33 jsem použil spojnicový graf místo sloupcového. Jsem si vědom skutečnosti, že použití tohoto typu grafu není vhodné, neboť nešlo o kontinuální měření, a proto by jednotlivé body neměly být spojeny čarou. Bylo tak učiněno pouze z důvodu viditelnějšího znázornění průběhu koncentrací mezi jednotlivými lokalitami.

Variabilita koncentrací na jednotlivých lokalitách a během jednotlivých kampaní je patrná na krabicových grafech (viz obr. 27 a obr. 28).



Obr. 27: Variabilita koncentrací na jednotlivých lokalitách.



Obr. 28: Variabilita koncentrací během jednotlivých kampaní (1= první kampaň)

Lokalita s největší variabilitou koncentrací ozonu byla lokalita 3 – Stříbrné stěny. Naopak na lokalitě 5 – Kuní vrch byla variabilita koncentrací ozonu nejnižší.

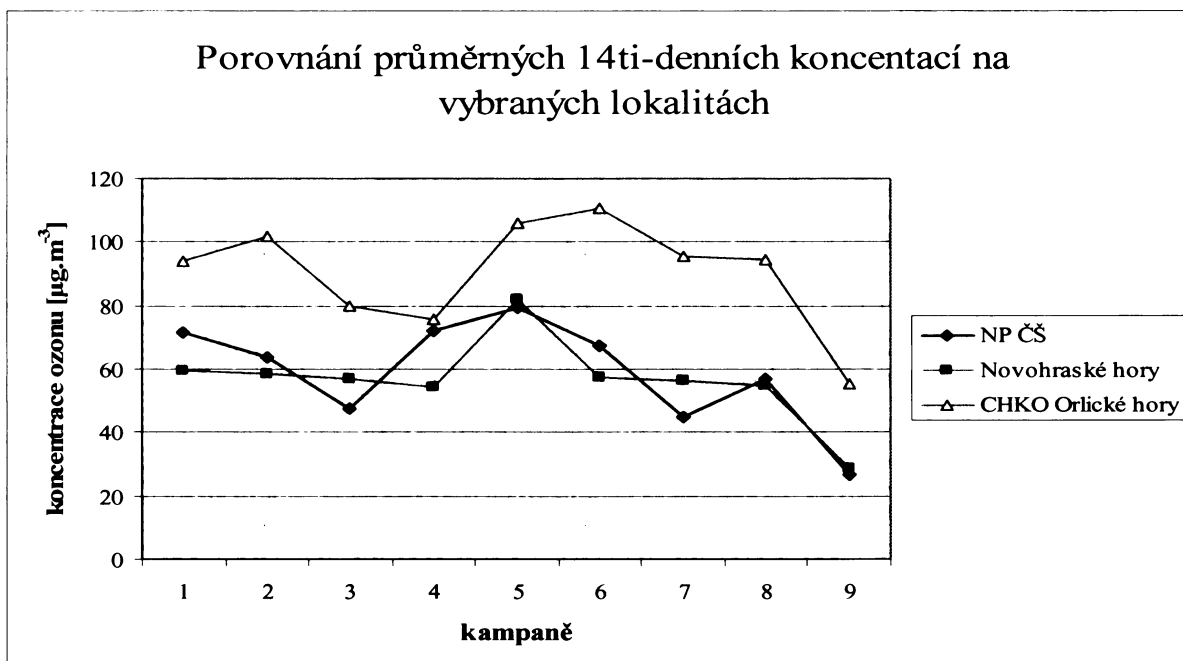
3.1.2 Porovnání průměrných 14ti-denních hodnot, které byly naměřeny pasivními dozimetry ve stejné vegetační sezoně na vybraných lokalitách

Jak již bylo řečeno, měření PD Ogawa probíhalo v letní sezoně roku 2004 i na dalších lokalitách na území České republiky – Novohradské hory a CHKO Orlické hory.

Na uvedených lokalitách byly naměřeny průměrné koncentrace uvedené (v porovnání s hodnotami naměřenými v NP České Švýcarsko) v tabulce 7:

Tab. 7: Průměrné 14-tidenní koncentrace ozonu na vybraných lokalitách v letní sezoně roku 2004 [v $\mu\text{g.m}^{-3}$]

číslo kampaně	kampaň	Průměrné koncentrace ozonu NPČŠ	Průměrné koncentrace ozonu Novohradské hory	Průměrné koncentrace ozonu CHKO Orlické hory
1	4.5. - 31.5.	72	60	94
2	15.6. - 29.6.	64	58	102
3	29.6. - 13.7.	47	57	80
4	13.7. - 27.7.	72	54	76
5	27.7. - 10.8.	79	82	106
6	10.8 - 24.8.	67	57	110
7	24.8. - 7.9.	45	56	96
8	7.9. - 21.9.	57	55	95
9	21.9. - 3.10.	27	29	55
Průměrné koncentrace [$\mu\text{g.m}^{-3}$]		59	56	90



Obr. 29: Porovnání průměrných 14ti-denních koncentrací na vybraných lokalitách v letní sezoně roku 2004

Tato data byla zhodnocena pomocí testu ANOVA (Analysis of Variance). Data nesplnila podmínku normálního rozdělení, proto jsem použil neparametrickou variantu ANOVY Kruskalův-Wallisův test. Test zamítl nulovou hypotézu o rovnosti průměru hodnot koncentrací mezi jednotlivými oblastmi ($p = 0,0032$, $N = 27$). Tukey-Kramerův test poukázal na významný rozdíl koncentrací ozonu naměřených v Orlických horách v porovnání k oblastem zbývajícím (NP České Švýcarsko a Novohradské hory).

Na uvedených lokalitách byly za celé sledované období naměřeny tyto průměrné koncentrace přízemního ozonu: NP ČŠ: $59 \mu\text{g.m}^{-3}$, Novohradské hory: $56 \mu\text{g.m}^{-3}$ (Matoušková, 2005), CHKO Orlické hory: $90 \mu\text{g.m}^{-3}$ (Šikýřová, 2005). Největší zatížení koncentracemi přízemního ozonu však bylo pozorováno v oblasti CHKO Orlické hory, a to v průměru o více jak $30 \mu\text{g.m}^{-3}$.

Na všech výše zmíněných oblastech byly nejvyšší průměrné koncentrace přízemního ozonu naměřeny na přelomu paté až šesté kampaně, což odpovídá měsíci srpnu.

3.1.3 Srovnání faktoru R_t

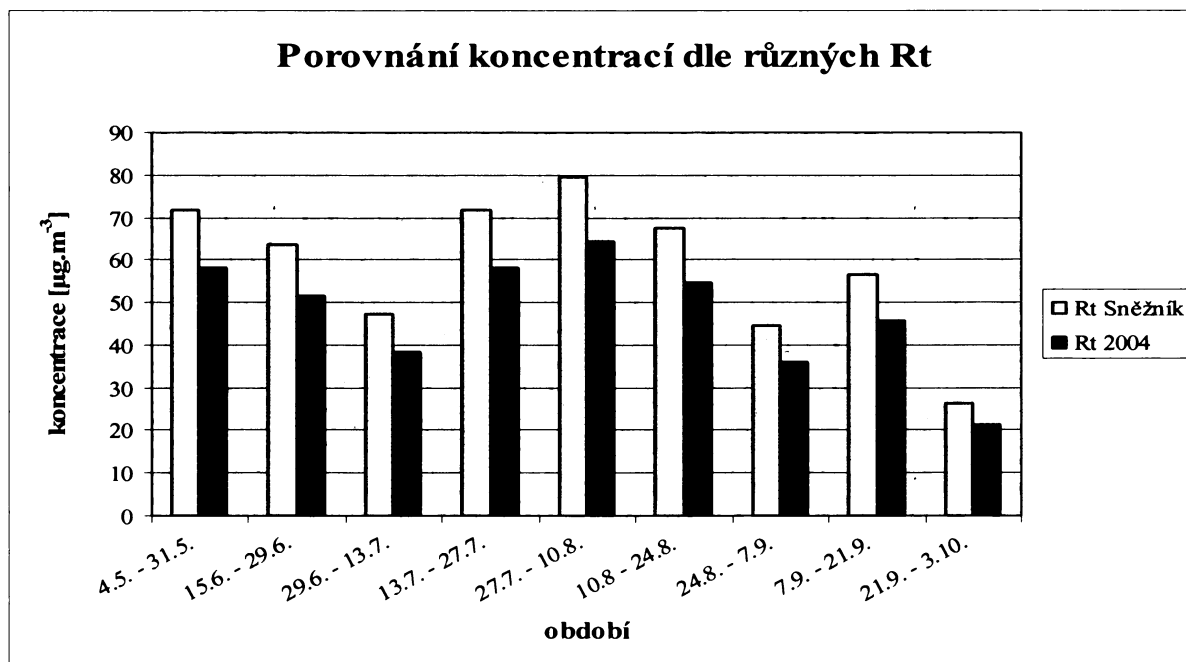
Porovnáním faktoru R_t jsme chtěli zjistit rozdíl mezi hodnotami koncentrací ozonu při použití různých R_t . Pro porovnání rozdílu koncentrací ozonu podle různých R_t byl použit průměrný R_t získaný zprůměrováním jednotlivých R_t a jeho hodnota byla $1\,648 \text{ s.m}^{-1}$. Tato R_t byla získána při jednotlivých kampaních ve vegetační sezoně 2005 u stanice AIM –

Sněžník. Pro porovnání faktoru Rt bylo dále použito průměrné Rt získané z průměrných hodnot Rt naměřených v oblasti CHKO Orlické hory a Novohradské hory ve vegetační sezóně 2004, jehož hodnota byla $1\,334\text{ s.m}^{-1}$.

Tab. 8: Naměřené hodnoty koncentrací ozonu v $\mu\text{g.m}^{-3}$ podle rozdílného R_t

období	koncentrace ozonu podle R_t Sněžník 2005	koncentrace ozonu podle R_t 2004	Rozdíl koncentrací %
4.5. - 31.5.	72	58	19,1
15.6. - 29.6.	64	52	19,1
29.6. - 13.7.	47	38	18,8
13.7. - 27.7.	72	58	19,1
27.7. - 10.8.	79	64	19,1
10.8 - 24.8.	67	55	19,1
24.8. - 7.9.	45	36	19,1
7.9. - 21.9.	57	46	19,1
21.9. - 3.10.	27	22	19,0
Průměrné hodnoty	59	48	19,0

Z tabulky č.8 je patrné, že při použití dvou různých R_t se výsledné koncentrace liší, a to o více jak 19% .



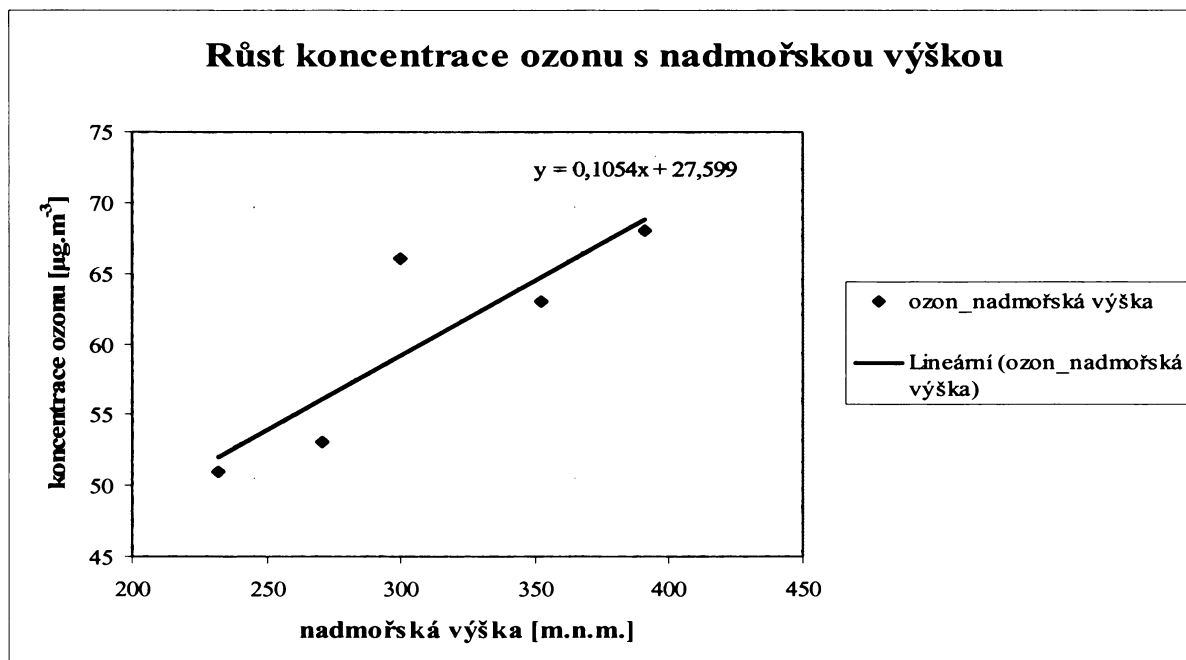
Obr. 30: Grafické znázornění koncentrací [$\mu\text{g.m}^{-3}$] podle průměrné R_t Sněžník a průměrné R_t za rok 2004

3.1.4 Vliv nadmořské výšky na koncentraci přízemního ozonu

Jedním z cílů této diplomové práce bylo zjištění závislosti koncentrací přízemního ozonu na nadmořské výšce. V několika studiích (např. Yuska et al., 2003) je uváděna jednoznačná závislost růstu koncentrace přízemního ozonu spolu s rostoucí nadmořskou výškou. Z těchto důvodů jsem se snažil dokázat či popřít onu závislost v rámci měření, jež probíhalo na území Národního parku České Švýcarsko.

Tab. 9: Průměrné koncentrace ozonu a nadmořské výšky jednotlivých lokalit

lokality	nadmořská výška [m.n.m]	průměrné koncentrace [$\mu\text{g.m}^{-3}$]
(1) PP Nad Dolským Mlýnem	271	53
(2) Rokle u Zadní vyhlídky	232	51
(3) Stříbrné stěny	300	66
(4) Loučka na Jedlině	352	63
(5) Kuní vrch	391	68



Obr. 31: Zobrazení závislosti růstu koncentrací přízemního ozonu v souvislosti s rostoucí nadmořskou výškou

Pro nalezení závislosti růstu koncentrace přízemního ozonu na rostoucí nadmořské výšce jsem použil metodu lineární regrese. Nadmořská výška pro jednotlivá stanoviště byla

vypočítána odpočtem z vrstevnic a potvrzena pomocí GPS modulu, který zaznamenával nadmořskou výšku. Koncentrace ozonu uvedená ke každé lokalitě byla vypočítána jako průměr ze všech hodnot na této lokalitě naměřených. Závislost koncentrace přízemního ozonu na nadmořské výšce, za pomoci uvedené statistické metody, nalezena nebyla ($p=0,09$, $n=5$). Závislost koncentrace přízemního ozonu na nadmořské výšce nebyla prokázána ani mezi lokalitami s nejnižší a nejvyšší nadmořskou výškou ($p>0,05$).

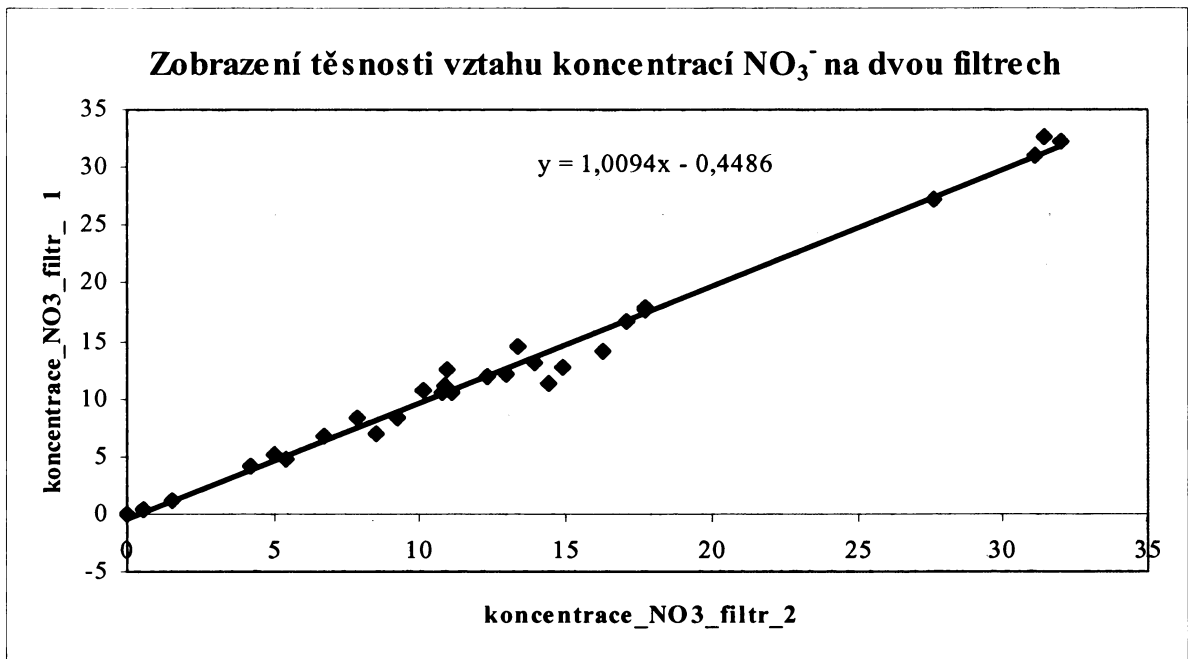
3.1.5 Přesnost měření dozimetry Ogawa

Jelikož správnost měření koncentrací přízemního ozonu nemohla být prokázána, neboť naměřená data nebylo možné porovnat pomocí žádné referenční metody, byla zhodnocena alespoň přesnost měření dozimetry Ogawa.

Přesnost měření pasivními dozimetry je zjišťována za pomoci kolokovaných dozimetrů. Neboť kolokované dozimetry, z důvodu finanční náročnosti experimentu, nebyly k dispozici, použil jsem pro zjištění přesnosti měření metodu porovnání koncentrací vzniklého množství NO_3^- na dvou filtrech umístěných současně v jednom dozimetru. Přesnost měření byla zhodnocena pomocí S.D. a pro zpřesnění byla provedena také korelační analýza. Výsledné hodnoty S.D. jsou v tomto případě velice nízké. Pohybovaly se od 0,00 do 2,23 $\mu\text{g}/\text{filtr}$. Průměrná hodnota S.D. byla 0,55 $\mu\text{g}/\text{filtr}$, tj. R.S.D 4,75 %. Hodnoty S.E. se pohybovaly v rozmezí od 0,0 do 1,58; průměrná S.E. 0,39; medián 0,28.

Přesnost měření dozimetry Ogawa byla zhodnocena také párovým testem a korelací dvou sad těchto dozimetrů s hodnotami koncentrací dusičnanů. Pro nenormalitu dat byly použity neparametrické metody (Wilcoxonův test resp. Spearmanův korelační koeficient). Wilcoxonův test neprokázal statisticky významný rozdíl mezi dvěma sadami hodnot koncentrací dusičnanů ($p=0,1548$, $n=26$). Korelace mezi koncentracemi dusičnanů na dvou filtrech byla nalezena statisticky významná ($r_s = 0,98$, $p = 0,0000$, $n = 29$) (viz grafické znázornění, obr. 32).

Závěrem lze říci, že přesnost měření dozimetrů Ogawa byla shledána jako vysoká (dle Bytnerowicz et al., 2002b). Podrobnější charakteristiky jsou uvedeny v Příloze I.



Obr. 32: Zobrazení těsnosti vztahu koncentrací NO₃⁻ na dvou filtrech umístěných na jednom dozimetru

3.2 Průměrné 24hodinové koncentrace ozonu zjištěné Willemsovými dozimetry

Měření Willemsovými dozimetry proběhlo během jedné kampaně, a to v období od 19.8. – 1.9.2004. Měření bylo prováděno na jedné lokalitě Přírodní památka Nad Dolským Mlýnem. Na této lokalitě byla rozmístěna čtyři stanoviště. Stanoviště A1 bylo umístěno na okraji lokality ve smrkovém porostu, a to ve 2m výšce nad zemí. Stanoviště A2 bylo umístěno uprostřed lokality na dřevěné tyči, a to ve výšce 2m nad zemí. Stanoviště A3 a A4 byla umístěna na stejné dřevěné tyči, ve výšce 4m a 6m.

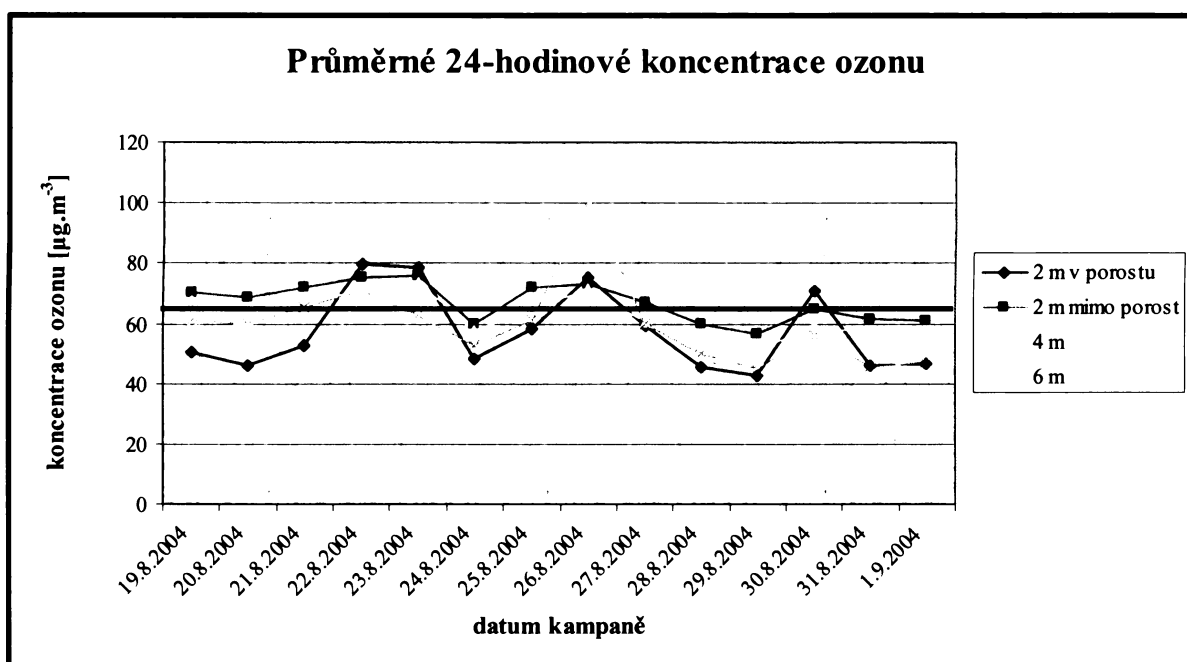
3.2.1 Zjištěné koncentrace

Celkem bylo zjištěno 56 24-hodinových koncentrací ozonu (Tab. 10). Z toho ve 20ti případech, tj. 36% byla překročena prahová koncentrace $65 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, jež je stanovena pro ochranu vegetace a ekosystémů (EC 1992). Překročení prahové koncentrace je v tabulce č. 10 označeno žlutou barvou.

Tab. 10: Průměrné 24-hodinové koncentrace přízemního ozonu v $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ naměřené Willemsovými pasivními dozimetry.

datum/lokalita	A1	A2	A3	A4	denní průměr
19.8.2004	50	70	67	61	62
20.8.2004	46	68	60	60	59
21.8.2004	53	72	66	66	64
22.8.2004	80	75	71	71	74
23.8.2004	78	76	74	62	72
24.8.2004	48	59	58	53	55
25.8.2004	58	72	65	61	64
26.8.2004	75	73	71	101	80
27.8.2004	59	67	60	60	62
28.8.2004	45	60	51	50	52
29.8.2004	43	56	51	45	49
30.8.2004	71	65	59	56	63
31.8.2004	46	61	57	45	52
1.9.2004	47	61	56	47	53
Průměr	57	67	62	60	61
Medián	52	68	60	60	60
Maximum	80	76	74	101	101
Minimum	43	56	51	45	43
Počet překročení prahové koncentrace $65 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	4	8	5	3	20

Minimální koncentrace byla zjištěna 29.8.2004 na stanovišti A1 a její hodnota byla $43 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Maximální koncentrace byla naměřena 26.8.2004 na stanovišti A4 a její hodnota dosahovala $101 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Maximální a minimální hodnota je v tabulce č. 10 zvýrazněna červenou barvou. Průměrná hodnota všech 24-hodinových koncentrací je $61 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, hodnota mediánu je $60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

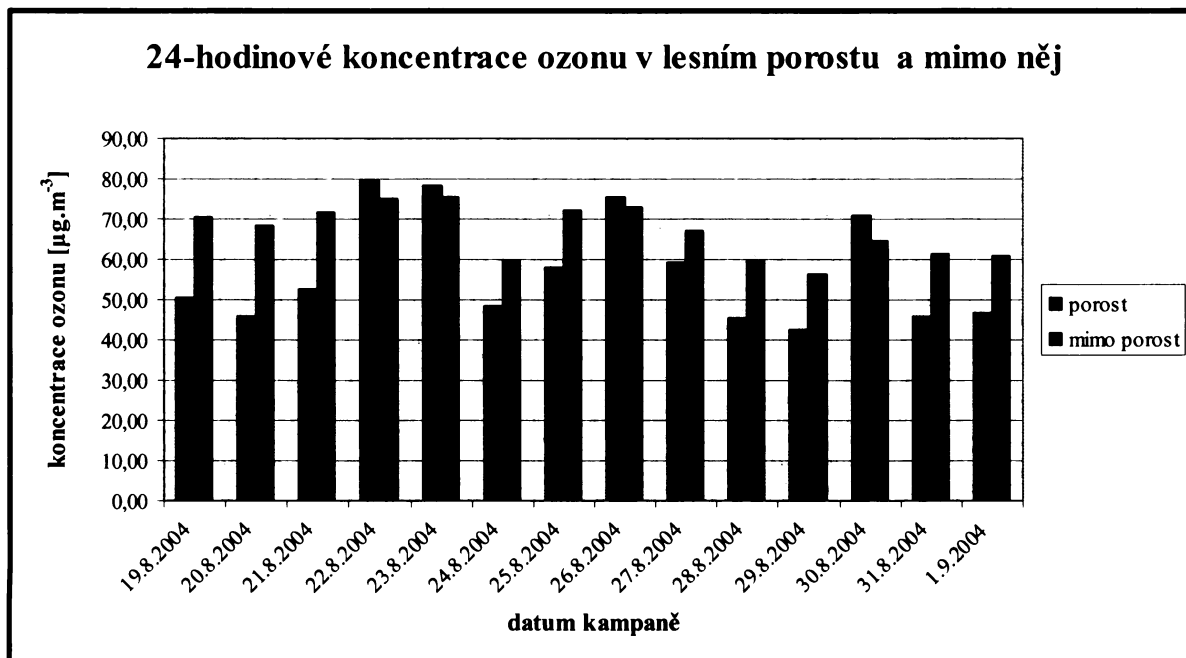


Obr. 33: Průměrné 24hodinové koncentrace ozonu naměřené Willemsovými pasivními dozimetry na jednotlivých lokalitách během letní kampaně s vyznačením prahové koncentrace $65 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (EC 1992) pro ochranu ekosystémů a vegetace

Při měření jsme také chtěli zjistit závislost koncentrací přízemního ozonu dle výšky umístění dozimetru, tedy ve 2, 4 a 6 m. Jak je z tabulky č. 10 patrné, nejvyšší průměrné koncentrace, a to $67 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, byly naměřeny ve 2 m výšce nad zemí mimo lesní porost. Ve výšce 2 m nad zemí (stanoviště A2) byly oproti 6m nad zemí (stanoviště A4), kromě jedné hodny $101 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ naměřené dne 26.8., naměřeny vždy vyšší koncentrace ozonu. Průměrné koncentrace ve 4 a 6 metrech jsou si velice podobné a pohybují se okolo $61 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Domněnka, že ve 4 metrech, popřípadě v 6 metrech, budou koncentrace vyšší než ve dvou metrech nad zemí nebyla potvrzena. Zároveň však nabyl potvrzen statisticky významný rozdíl mezi koncentracemi naměřenými v 6 a ve 2 metrech mimo lesní porost ($p > 0,05$, $N=28$). Možné příčiny budou rozebrány dále v diskuzi.

3.2.2 Porovnání koncentrací v lesním porostu a mimo něj

Pro porovnání koncentrací v lesním porostu a mimo něj byly použity hodnoty naměřené na stanovišti A1 (pod stromem, ve výšce 2m nad zemí) a hodnoty ze stanoviště A2 (ve výšce 2m nad zemí, umístěné uprostřed lokality na dřevěné tyči).



Obr. 34: Grafické znázornění 24-hodinových koncentrací naměřených Willemsovými dozimetry v lesním porostu a mimo něj

Na lokalitě Nad Dolským Mlýnem byla v 10 případech ze 14 naměřena vyšší koncentrace ozonu mimo les než v lesním porostu, což odpovídá 71 %. Rozdíl koncentrací v porostu a mimo porost však není velký, proto byly naměřené koncentrace zhodnoceny pomocí párového T-testu. Z tohoto testu plyne závěr, že nebyl nalezen statisticky významný rozdíl koncentrací na stanovištích v lese a mimo lesní porost ($p > 0,5$; $N = 28$).

3.2.3 Přesnost měření Willemsovými dozimetry

Jelikož správnost měření koncentrací přízemního ozonu nemohla být prokázána, neboť naměřená data nemohla být srovnána žádnou referenční metodou, byla zhodnocena alespoň přesnost měření Willemsovými dozimetry.

Přesnost měření, tedy porovnání jednotlivých hodnot absorbcí ($N=160$), jež byly získány ze tří exponovaných dozimetrů umístěných na jednom držáku na jedné lokalitě, byla zhodnocena pomocí směrodatných odchylek S.D., relativních směrodatných odchylek R.S.D. a směrodatných chyb odhadu S.E. Minimální respektive maximální hodnota S.D. byla 0,004 respektive 0,088.

Průměrná S.D. je 0,027 tj. R.S.D. je 6,19 %; medián S.D. 0,023. Hodnoty S.E. se pohybovaly v rozmezí od 0,002 do 0,044; průměrná S.E. 0,016; medián 0,013.

Výsledná hodnota průměrné S.D. svědčí o rovnoměrnosti oxidování IDS na jednotlivých dozimetrech, a tudíž i o přesnosti tohoto typu pasivních dozimetrů. (Podrobnější charakteristiky jsou uvedeny v Příloze II).

Přesnost měření byla současně zhodnocena pomocí slepých vzorků pocházejících vždy z jednoho dne měření ($n = 4$). Rozptyl absorbancí, tedy i S.D., by měl být (pro potvrzení přesnosti měření) co nejnižší. Minimální respektive maximální hodnota S.D. byla 0,018 respektive 0,053. Průměrná S.D. je 0,028 tj. R.S.D. je 3,6 %; medián S.D. 0,024. Hodnoty S.E. se pohybovaly v rozmezí od 0,009 do 0,026 ; průměrná S.E. 0,014; medián 0,012.

Výsledná hodnota průměrné S.D. potvrzuje, že oxidace IDS probíhala na všech uzavřených dozimetrech velice podobně. (Podrobnější charakteristiky jsou uvedeny v Příloze III).

3.3 Analýza MDA

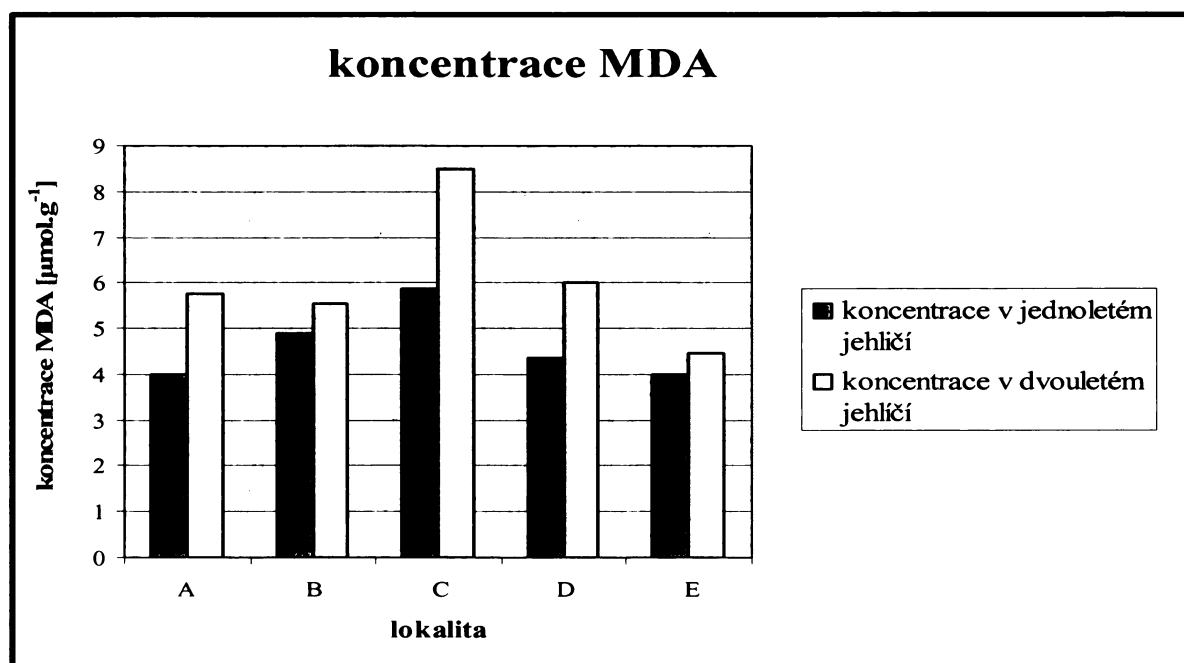
3.3.1 Obsah MDA v jednoletém a dvouletém jehličí

Úroveň fotooxidativního stresu byla zjištěna z obsahu MDA v jednoletém a dvouletém jehličí. Asimilační orgány – jehličí – byly odebrány při posledním sběru pasivních dozimetrů Ogawa, dne 3.10.2004. Jehličí bylo odebráno na všech jednotlivých lokalitách, a to z dvoumetrové výšky. Výsledný obsah MDA je, dle jednotlivých lokalit, uveden v tabulce 11 a graficky zobrazen na obr.35.

Statistické zhodnocení, zda koncentrace MDA koreluje s průměrnými koncentracemi ozonu na jednotlivých lokalitách, je uvedeno v podkapitole 3.3.2.

Tab. 11: Koncentrace MDA v I. a II. ročníku jehličí *Picea abies* na jednotlivých lokalitách

lokality	koncentrace [$\mu\text{mol.g}^{-1}$] I.ročník	koncentrace [$\mu\text{mol.g}^{-1}$] II.ročník	průměrné 14ti-denní koncentrace O3 z jednotlivých lokalit [$\mu\text{g.m}^{-3}$]	Nadmořská výška [m.n.m.]
(A) PP Nad Dolským Mlýnem	4,01	5,77	53	271
(B) Rokle u Zadní vyhlídky	4,88	5,53	51	232
(C) Stříbrné stěny	5,86	8,51	66	300
(D) Loučka na Jedlině	4,34	6,03	63	352
(E) Kuní vrch	4,01	4,48	68	391
Průměrná koncentrace	4,62	6,06		

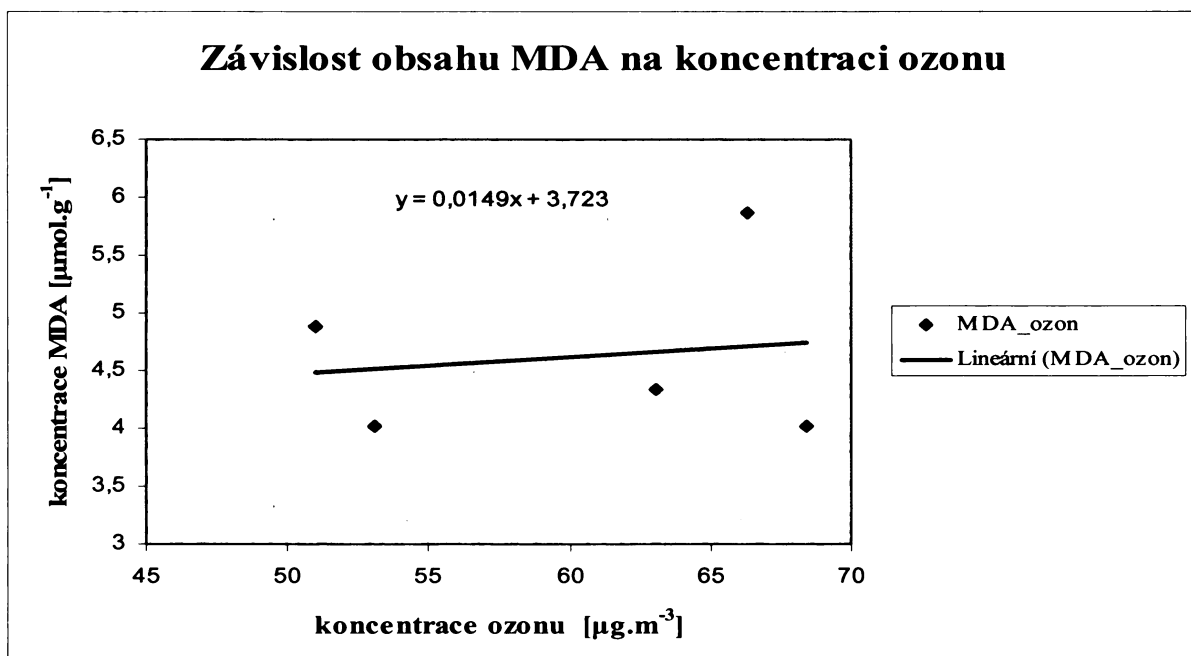


Obr. 35: Grafické znázornění koncentrací MDA $\mu\text{mol.g}^{-1}$ v jehličí (I. a II. ročníky) z jednotlivých lokalit

Z obr. 35 je patrné zjištění vyšší koncentrace MDA v dvouletém jehličí než v jednoletém. Tyto koncentrace byly zhodnoceny pomocí T-testu. Z T-testu vyplývá, že byla nalezena statisticky významně vyšší koncentrace MDA v jehličí II. ročníku ($p=0,0112$, $n=5$).

3.3.2 Závislost obsahu MDA na průměrných 14ti-denních koncentracích ozonu

Lineární regresí nebyla nalezena významná závislost mezi obsahem MDA v jednoletém jehličí a průměrnými 14ti-denními koncentracemi ozonu na jednotlivých lokalitách ($p=0,7862$, $n=5$) (viz grafické zpracování, obr. 36). Lze tedy říci, že obsah MDA v asimilačních orgánech rostlin přímo nesouvisí s koncentrací ozonu v okolním ovzduší, ale odvíjí se zejména od skutečně přijatého množství ozonu rostlinou.



Obr. 36: Závislost obsahu MDA [$\mu\text{mol.g}^{-1}$] z I. ročníku jehličí (r. 2004) na průměrných 14ti-denních koncentracích ozonu [$\mu\text{g.m}^{-3}$]

3.3.3 Závislost obsahu MDA na nadmořské výšce jednotlivých lokalit

Již z tabulky č. 11 je patrné, že druhá nejvyšší koncentrace MDA, a to $4,88 \mu\text{mol.g}^{-1}$, nalezená v jednoletém jehličí byla naměřena na lokalitě s nejnižší nadmořskou výškou (232 m.n.m.). Pro přesnější závěr závislosti obsahu MDA na nadmořské výšce byla tato data porovnána lineární regresí, kdy nebyla nalezena významná závislost mezi obsahem MDA v jednoletém jehličí a nadmořskou výškou ($p = 0,5575$, $n = 5$). (viz grafické zpracování, obr. 37).

4. DISKUZE

4.1 Úroveň koncentrací přízemního ozonu v Národním parku České Švýcarsko v roce 2004

Pro zjištění úrovně koncentrací přízemního ozonu v Národním parku České Švýcarsko bylo použito pasivních dozimetrů Ogawa. Na jednotlivých lokalitách Národního parku České Švýcarsko bylo v průběhu letní sezony roku 2004 (květen–říjen) zjištěno celkem 39 hodnot průměrných 14ti-denních koncentrací. Koncentrace se pohybovaly v rozmezí od $23 \mu\text{g.m}^{-3}$ do $87 \mu\text{g.m}^{-3}$. Průměrná hodnota všech 14ti-denních koncentrací je $59 \mu\text{g.m}^{-3}$, hodnota mediánu je $63 \mu\text{g.m}^{-3}$. Nejvyšší průměrné koncentrace přízemního ozonu $79 \mu\text{g.m}^{-3}$ byly naměřeny při páté kampani, na přelomu července a srpna (27.7.-10.8.2004). Tento trend byl očekáván díky tomu, že během kampaně převládalo slunné počasí bez výrazných dešťových srážek, což výrazně přispívá ke zvýšené tvorbě přízemního ozonu.

Nejvyšší průměrné koncentrace, a to $68 \mu\text{g.m}^{-3}$, byly naměřeny na lokalitě 5 – Kuní vrch. Tento jev bylo možné očekávat vzhledem k nejvyšší naměřené nadmořské výšce ze všech sledovaných lokalit. Nejnižší koncentrace byly očekávány na lokalitě Rokle u Zadní vyhlídky (obr.14), což se měřením také potvrdilo. Průměrná hodnota všech 14ti-denních koncentrací naměřena na této lokalitě za celé období byla $51 \mu\text{g.m}^{-3}$. Jednou z příčin tohoto předpokladu byla skutečnost, že se tato lokalita nalézá na ne příliš sluncem exponovaném místě a ze všech lokalit má také nejnižší nadmořskou výšku. Odpověď lze také hledat v umístění lokality na svahu údolí, na jejímž dně protéká řeka Kamenice a vzdušné proudy vanoucí skrze údolí mohou hrát roli při unášení vzdušné masy obsahující přízemní ozon dále ve směru toku řeky, což mohlo způsobit ony nízké koncentrace.

Maximální hodnota, která koresponduje s obdobím, kdy byly příznivé meteorologické podmínky pro tvorbu ozonu, byla zjištěna na lokalitě 5 - Kuní vrch, a to v období od 27.7. – 10.8.2004 a její hodnota byla $87 \mu\text{g.m}^{-3}$. Minimální hodnota byla naměřena v průběhu období 21.9. – 3.10.2004 na lokalitě 1 - Přírodní památka Nad Dolským Mlýnem a její hodnota byla $23 \mu\text{g.m}^{-3}$. Toto se dalo také očekávat, neboť se jednalo o poslední kampaň, ve které převládalo počasí s přeháňkami a se slabou sluneční aktivitou.

Jak již bylo ve výsledcích, konkrétně v kapitole 3.1.1 Zjištění koncentrace ozonu, uvedeno, u pěti z devíti kampaní neprobíhala měření vždy na všech lokalitách. V pěti kampaních byl vždy jeden dozimetr použit jako slepý vzorek. Vzhledem k tomu, že současně s měřením přízemního ozonu v Národním parku České Švýcarsko probíhala stejná měření i

na lokalitách v Orlických horách a Novohradských horách, mohl být slepý vzorek, pocházející ze stejné připravené sady určené pro všechny tři lokality, použit i na oněch zbývajících dvou lokalitách a stejně tak i opačně. Z tohoto důvodu bylo možné mít v průběhu většiny kampaní plně osazeny všechny lokality.

Z obr. 26 je patrné, že průběh 14ti-denních koncentrací ozonu na jednotlivých lokalitách během jednotlivých kampaní zaznamenal podobný trend poklesu či vzestupu. Chod koncentrací na jednotlivých lokalitách je velice podobný. Jak již bylo zmíněno, v období, kdy byly příznivé meteorologické podmínky pro tvorbu ozonu, byl na všech lokalitách zaznamenán nárůst koncentrací ozonu. Z tohoto tvrzení lze odvodit, že průběh koncentrací ozonu při jednotlivých kampaních je ovlivněn zejména meteorologickými podmínkami v dané oblasti.

Při porovnání průměrných 14ti-denních hodnot, které byly naměřeny pasivními dozimetry ve stejné vegetační sezoně na vybraných lokalitách, bylo pomocí testu ANOVA a následně Tukey-Kramerovým testem prokázán významný rozdíl koncentrací ozonu naměřených v Orlických horách v porovnání k oblastem zbývajícím (České Švýcarsko a Novohradské hory). Na uvedených lokalitách byly za celé sledované období naměřeny tyto průměrné koncentrace přízemního ozonu NP ČŠ: $59 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, Novohradské hory: $56 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Matoušková, 2005), CHKO Orlické hory: $90 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Šikýřová, 2005). Největší zatížení koncentracemi přízemního ozonu bylo pozorováno v oblasti CHKO Orlické hory, a to v průměru o více jak $30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Závěrem lze říci, že na všech výše zmíněných oblastech byly nejvyšší průměrné koncentrace přízemního ozonu naměřeny na přelomu paté až šesté kampaně, což odpovídá měsíci srpnu, kdy byly nejpříznivější podmínky pro tvorbu přízemního ozonu

Měření Willemsovými dozimetry proběhlo během jedné kampaně, která trvala 14 dní, a to v období od 19.8. – 1.9.2004. Měření probíhalo na jedné lokalitě Přírodní památka Nad Dolským Mlýnem. Celkem bylo zjištěno 56 24-hodinových koncentrací ozonu, z čehož ve 20 případech, tj. 36%, byla překročena limitní hodnota $65 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, jež je stanovena pro ochranu vegetace a ekosystémů (EC 1992).

Jedním z cílů tohoto měření bylo porovnat koncentraci přízemního ozonu uvnitř porostu a mimo porost, o niž se zmiňuji v diskuzi v podkapitole 4.3, a také zjištění přesnosti měření Willemsovými dozimetry, jež jsou diskutovány v podkapitole 4.4. Dále jsem porovnával koncentrace přízemního ozonu ve 2, 4 a 6 m nad zemí na otevřeném prostranství. Tímto jsem chtěl dokázat, že výsledné průměrné koncentrace ve dvoumetrové výšce budou nižší, než průměrné koncentrace ve 4 a 6 metrech. Vycházel jsem z předpokladu, že při

zemském povrchu dochází k depozici ozonu a současně k difúznímu toku do rostlin, což způsobuje vyšší odčerpávání ozonu právě ve 2 metrové výšce oproti zbylým porovnávaným hodnotám ze 4 a 6 metrů, kde byly také pasivní dozimetry umístěny.

Z výsledných naměřených průměrných koncentrací však tento jev vyzorován nebyl. Je evidentní, že nejvyšší koncentrace byly naměřeny, a to $67 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, právě ve 2 metrové výšce nad zemí. Koncentrace naměřené ve 4 a 6 m jsou si značně podobné a jsou v průměru o $6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ nižší než koncentrace naměřené ve výšce 2 m. Vysvětlení se nejspíše nalézá ve vlastní konstrukci mnou vybudované odběrové lokality.

Držáky s dozimetry upevněnými ve 4 a 6 m na dřevěné tyči byly za pomoci ocelového lanka vytaženy do sledované výšky. Následně pak zaaretovány. Tímto sice bylo zamezeno pohybu nahoru, dolů a do stran, nebylo však možné zcela eliminovat výkyv horní části tyče během působení silnějšího či nárazového větru. Z tohoto důvodu předpokládám, že hodnoty naměřené ve 4 a 6 m jsou částečně zkresleny pohybem horní části tyče, což vedlo k ovlivnění naměřených hodnot těchto dozimetrů jedním z nejvýznamnějších faktorů - turbulencí v okolí dozimetru. Turbulence zasahuje do ústí vnitřního prostoru dozimetru, což urychluje proces difúze a v důsledku čehož jsou naměřené koncentrace vyšší než skutečné (Molín, 2000). Tento jev lze minimalizovat ochranou vnitřního prostoru dozimetru, např. membránou (Cox, 2003). Tento fakt by měl zvýšit průměrné koncentrace ve 4 a 6 metrech, avšak podle výsledných průměrných koncentrací je tomu právě naopak. Z tohoto důvodu jsem začal brát více v úvahu vliv negativní přímé vlhkosti (déšť, mlha), při které dochází k navlhnutí filtrů, a tím také ke zvýšení celkového odporu v důsledku omezené difúze, kdy kapénky vody pronikají do pórů teflonové membrány (Schreen and Adema, 1996).

A tedy přestože držáky ve 2, 4 a 6 m byly chráněny plastovým krytem, došlo nejspíše při dešťových přeháňkách, které během mé kampaně nepatřily mezi ojedinělé, k navlhnutí napuštěného filtru, což negativně ovlivnilo rychlost oxidace IDS. K tomuto mohlo dojít zejména v případě dozimetrů umístěných ve 4 a 6 metrové výšce, neboť byly více ohroženy nárazovým větrem, který nese dešťové kapky.

V porovnání s průměrnou koncentrací ozonu, $38 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, naměřenou na lokalitě PP Nad Dolským Mlýnem dozimetrem typu Ogawa během kampaně od 24.8. – 7.9., je průměrná hodnota, $61 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, naměřená Willemsovými dozimetry značně odlišná. Takto velká odchylka může být způsobena různými příčinami. Nejlogičtější vysvětlení se nabízí v nevhodnosti použití průměrného R_t pro výpočet veškerých 24 hodinových koncentrací, popřípadě průměrného R_t použitého pro výpočet všech 14ti-denních koncentrací. Jak však již bylo zmíněno, ve mnou sledované oblasti nebyla použita žádná referenční metoda, podle

kteře bych mohl R_t vypočítat. Nemohl jsem tedy postupovat jinak. Další možností může být překryv obou kampaní, a to o pět dní, což také mohlo způsobit pochybení při celkovém zhodnocení průměrných koncentrací ozonu.

4.2 Vliv nadmořské výšky na koncentraci ozonu

Jedním z cílů diplomové práce bylo zjištění závislosti koncentrací přízemního ozonu na nadmořské výšce. Růst koncentrace přízemního ozonu společně s rostoucí nadmořskou výškou je obecně přijímán a doložen mnoha pracemi (např. Yuska et al., 2003). V této práci, kde bylo celkové převýšení lokalit 558 m, byla nalezena významná korelace $r = 0,802$.

Růst koncentrace ozonu s nadmořskou výškou lze dobře prokázat hlavně tehdy, jestliže je mezi jednotlivými lokalitami značný výškový rozdíl, tedy rozdíl několika stovek metrů (Bytnerowicz et al., 2002a). Podle další studie (Manning et al., 1996), kdy byl posuzovaný výškový rozdíl mezi oblastmi pouhých 180 m (549-729m), tato závislost nalezena nebyla. Z tohoto důvodu jsem předpokládal, že na území Národního parku České Švýcarsko, kde je převýšení mezi lokalitami pouhých 159 m, nebude tento předpoklad růstu koncentrace ozonu s nadmořskou výškou potvrzen.

Pro nalazení závislosti růstu koncentrace ozonu na rostoucí nadmořské výšce jsem použil metodu lineární regrese, jež závislost (dle očekávání) nepotvrdila ($p = 0,09$). Růst nebyl prokázán ani mezi lokalitami s nejnižší a nejvyšší nadmořskou výškou ($p > 0,05$).

Důvodem nepotvrzení závislosti koncentrací přízemního ozonu na rostoucí nadmořské výšce může být (již zmíněná) skutečnost, že se v tomto případě vliv nadmořské výšky uplatňuje až při větším celkovém převýšení mezi jednotlivými lokalitami, což v Národním parku České Švýcarsko, s ohledem na nevelké převýšení mezi jednotlivými lokalitami, vyzorováno nebylo.

Další příčinou mohla být značná individualita jednotlivých lokalit, a to zejména jejich klimatická variabilita. Různé klimatické podmínky na sledovaných lokalitách jsou nejspíše způsobeny geografickým rozložením jednotlivých lokalit. Podle ústního sdělení jedné z vědeckých pracovnic Správy Národního parku České Švýcarsko Mgr. Zuzany Vařilové, jež v této oblasti provádí výzkum vertikálních srážek, je značný rozdíl mezi intenzitou srážek mezi východní a západní částí Národního parku, a to až o 1/3. Proto pro bližší upřesnění této závislosti by bylo nutné znát některé doprovodné meteorologické údaje z jednotlivých lokalit za celé období expozice.

Závěrem lze říci, že pro zhodnocení závislosti růstu koncentrace přízemního ozonu na

nadmořské výšce by bylo zapotřebí realizovat měření s velmi podobným charakterem jednotlivých lokalit, což v mém případě nebylo možné.

4.3 Koncentrace ozonu v lesním porostu a mimo něj

V rámci mého 14ti-denního měření Willemsovými dozimetry, které byly exponovány vždy po dobu 24 hodin, jsem se snažil zjistit rozdíl mezi koncentracemi přízemního ozonu v lesním porostu a mimo něj. K porovnání jsem zvolil data ze dvou stanovišť umístěných na jedné lokalitě PP Nad Dolským Mlýnem ve stejné, tedy 2 m výšce, a to pouze s tím rozdílem, že jedno stanoviště bylo umístěno na otevřeném prostranství a druhé, o 15 m dále, umístěné v lesním porostu. Pro toto srovnání jsem použil dat z celkem 14 kampaní. V 10 případech (tedy 71 %) byly potvrzeny vyšší koncentrace přízemního ozonu na otevřeném prostranství než mimo něj. Jednou z příčin nižších koncentrací ozonu uvnitř porostu je skutečnost, že v ekosystému dochází k depozici ozonu na povrch asimilačních orgánů za současného příjmu ozonu stomaty listů (Guderian, 1985). Toto je jedna z příčin, kdy během letních dnů dochází k nižším koncentracím ozonu uvnitř porostu. V noci, kdy je činnost průduchů rostlin nízká, je odbourávání ozonu řízeno především prouděním vzduchu a molekulární difúzí vedoucí k depozici ozonu na rostlinném povrchu (Lamaud et al., 2002). Souvztažným činitelem jsou také odlišné mikroklimatické podmínky uvnitř porostu, jako například nižší intenzita záření, vyšší teplota či vyšší vlhkost vzduchu (Lefohn, 1992).

Přestože v 71% byly potvrzeny vyšší koncentrace přízemního ozonu mimo lesní porost a rozdíl průměrných koncentrací mezi oběma lokalitami byl $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, statisticky významný rozdíl nalezen nebyl.

4.4 Kvalita a přesnost měření pasivními dozimetry

Kvalita měření pasivními dozimetry je ovlivněna zejména nepříznivými fyzikálními faktory vnějšího prostředí. Mezi ty se řadí vlhkost, teplota vzduchu a také rychlost proudění vzduchu (Molín a Přibil, 1998). Faktorem nejvíce ovlivňujícím měření pasivními dozimetry je míra turbulence ovzduší v okolí dozimetru. Při minimální turbulenci dochází před vstupem do dozimetru k ochuzení prostoru o sledovanou látku, což vede k podhodnocení naměřené koncentrace polutantu (Cox, 2000). Tento jev se nazývá koncentrační polarizace. Naopak vysoká turbulence zasahuje do ústí vnitřního prostoru dozimetru a v závislosti na intenzitě proudění zkracuje sloupec, ve kterém se uplatňuje pouze difúzní děj, v důsledku čehož naměřené koncentrace budou vyšší než skutečné (Molín, 2000). Tento jev lze minimalizovat

ochranou vnitřního prostoru dozimetru, např. membránou (Cox, 2003). Dalším negativně ovlivňujícím faktorem je přímá vlhkost (déšť, mlha, atd.). Z tohoto důvodu je třeba pasivní dozimetry chránit pomocí krytů (Koutrakis et al., 1993). Míra ovlivnění kvality těchto měření dalšími z uvedených faktorů, jako je např. teplota či vlhkost vzduchu, je v literatuře uváděna jakožto zanedbatelná. U pasivních dozimetrů Ogawa nedochází k ovlivnění intenzity difúzního toku při relativní vlhkosti vzduchu v rozsahu 10-80% a teplotě 0 až 40°C (Koutrakis et al., 1993). Díky výborným ochranným krytům dozimetrů Ogawa nenastalo ani při silných dešťových srážkách ke znehodnocení vzorků nadměrnou vlhkostí.

U Willemsových pasivních dozimetrů klesá při nepříznivých meteorologických podmínkách (déšť, dešťové srážky) kvalita měření strměji než je tomu u pasivních dozimetrů Ogawa. Dochází k navlhnutí filtrů, a tím také ke zvýšení celkového odporu v důsledku omezené difúze, kdy kapénky vody pronikají do pórů teflonové membrány (Schreen and Adema, 1996) a následnému zpomalení oxidace indikátoru IDS. Další faktor ovlivňující celkový odpor dozimetru je vítr, jehož rychlost by neměla být v terénních podmínkách nižší než $0,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (Schreen and Adema, 1996).

Z důvodu, že v oblasti Národního parku České Švýcarsko není umístěna žádná ze stanic AIM, tudíž ani v lokalitě, kde jsem prováděl měření 24hodinových koncentrací přízemního ozonu Willemsovými pasivními dozimetry, nemohla být naměřená data porovnána s žádnou referenční metodou. Z tohoto důvodu byla zhodnocena alespoň přesnost měření pasivními dozimetry.

Přesnost měření pasivními dozimetry Ogawa je zjišťována pomocí kolokovaných dozimetrů, což je měření prováděné několika dozimetry ve stejnou dobu na stejném místě (Flores, 1996).

Protože kolokované dozimetry, z důvodu finanční náročnosti experimentu, nebyly k dispozici, tak jsem pro zjištění přesnosti použil metodu porovnání koncentrací vzniklého množství NO_3^- na dvou filtrech umístěných v jednom dozimetru. Přesnost měření byla zhodnocena pomocí S.D. a R.S.D. a byla také provedena korelační analýza. Výsledné S.D. jsou v tomto případě velice nízké a pohybují se od 0,00 do 2,23 $\mu\text{g}/\text{filtr}$. Průměrná hodnota S.D. byla 0,55 $\mu\text{g}/\text{filtr}$, tj. R.S.D 4,75 %. Korelace, jež měla potvrdit těsnost vztahu mezi koncentracemi dusičnanů na dvou filtrech, byla nalezena statisticky významná. Podle studie Bytnerowicz et al. (2002b), kde byly měřeny průměrné dvoutýdenní koncentrace ozonu byla průměrná hodnota R.S.D. 3%. Na základě těchto výsledků hodnotí autor studie přesnost měření jako vysokou. Výsledná R.S.D. 4,75% předkládaná v mé práci se této hodnotě velmi

podobá. Na základě výše zmíněných informací byla přesnost měření vyhodnocena také jako vysoká.

Přesnost měření Willemsovými dozimetry byla zhodnocena pomocí porovnání jednotlivých hodnot absorbancí, jež byly získány ze tří exponovaných dozimetrů umístěných na jednom držáku na jedné lokalitě za pomoci relativních směrodatných odchylek R.S.D. těchto naměřených hodnot. Zjištěná hodnota průměrné R.S.D. je 6,19%. Při srovnání průměrné R.S.D. s ostatními pracemi (např. Grosjean et al., 1995 – 11,9%; Matoušková, 2005 – 10,9%) je mnou získaná R.S.D. téměř poloviční.

V jiných pracech byly hodnoty R.S.D. zjištěny naopak nižší, než v mém případě. Jedná se např. o hodnoty zjištěné u Šikýřové (2005) 3% či u Trojanové (2003) 3,5%. Z výše uvedených citací vyplývá, že průměrná R.S.D. není ve všech případech zcela shodná. Výsledná hodnota mnou naměřených průměrné R.S.D. svědčí o rovnoměrnosti oxidování IDS na jednotlivých dozimetrech, a tudíž i o přesnosti tohoto typu pasivních dozimetrů. (Podrobnější charakteristiky jsou uvedeny v Příloze II).

Přesnost měření byla zhodnocena také pomocí slepých vzorků pocházejících vždy z jednoho dne měření. Rozptyl absorbancí tedy i S.D. by měl být co nejnižší. Výsledná R.S.D. je 3,6%, z čehož plyne, že oxidace IDS probíhala na všech uzavřených dozimetrech velice podobně (viz Příloha č.III).

Na základě výše uvedených poznatků, a to zejména kvůli vyšší náchylnosti vůči dešťovým srážkám, byla kvalita metody zhodnocena jako uspokojivá.

Celkově bych tedy zhodnotil kvalitu měření pasivními dozimetry Willems za dobrou a vhodnou pro terénní měření, co se týče zjišťování prostorové distribuce polutantů.

4.5 Fotooxidativní stres - obsah MDA

Ze zjištěných koncentrací obsahu malonyldialdehydu (MDA) v asimilačních orgánech rostlin, v mém případě z jehlic *Picea abies*, lze odvodit úroveň fotooxidativního stresu v dané oblasti. Koncentrace ozonu sama o sobě nezpůsobuje fotooxidativní stres. Ten způsobí teprve difuzní přenos ozonu na povrch listů a následný tok ozonu přes průduchy do jejich mezibuněčných prostor (Gerosa et al., 2005; Krzyzanowski, J. 2004), kde se pak začnou projevovat jeho škodlivé účinky.

Výsledné hodnoty koncentrace MDA byly získány jako průměr hodnot naměřených na všech pěti sledovaných lokalitách, a to jak v jednoletém, tak ve dvouletém jehličí.

Průměrný obsah MDA ze všech sledovaných lokalit nalezený v prvním ročníku jehličí byl $4,62 \mu\text{mol.g}^{-1}$ a průměrný obsah MDA v druhém ročníku jehličí byl $6,06 \mu\text{mol.g}^{-1}$. V porovnání s výsledky Matouškové (2005) z Novohradských hor, kde byla průměrná hodnota MDA $8,16 \mu\text{mol.g}^{-1}$ a Šikýřové (2005) z CHKO Orlické hory $7,12 \mu\text{mol.g}^{-1}$, jsou výsledky MDA naměřené v Národním parku České Švýcarsko nejnižší.

Nejvyšší hodnoty koncentrací naměřených na jednotlivých lokalitách, a to jak v jednoletém, tak v dvouletém jehličí, byly naměřeny na lokalitě Stříbrné stěny. Koncentrace zjištěné v jednoletém respektive v dvouletém jehličí jsou $5,86 \mu\text{mol.g}^{-1}$ respektive $8,51 \mu\text{mol.g}^{-1}$.

Skutečnost, že tyto koncentrace převyšují průměr naměřených hodnot z ostatních lokalit, a to u jednoletého jehličí o $1,55 \mu\text{mol.g}^{-1}$ a u dvouletého jehličí o $3 \mu\text{mol.g}^{-1}$, bude nejspíše ovlivněna jinými klimatickými podmínkami v dané lokalitě, což způsobilo vyšší difúzní tok ozonu do mezibuněčných prostor, než tomu bylo u ostatních sledovaných jedinců *Picea abies*. Je také faktem, že jedinec u kterého byly naměřeny nejvyšší hodnoty MDA se nacházel na okraji lesa a odebírané jehličí bylo situováno směrem na jih, kde je intenzita slunečního záření vyšší. Dle Wieser et al. (2000) je otevírání průduchů ovlivněno intenzitou slunečního záření a to tak, že v zastíněném smrkovém porostu je stomatární tok nižší než v porostu osvětleném.

Další z možných příčin výskytu této odchylky je provedení nepřesné či chybné analýzy vzorku, které si však nejsem vědom.

Vzhledem k tomu, že fotooxidativní stres je považován za slabý, pokud obsah MDA nepřesahuje $7 \mu\text{mol.g}^{-1}$ sušiny, hodnoty od $7 \mu\text{mol.g}^{-1}$ do $14 \mu\text{mol.g}^{-1}$ jsou považovány jakožto střední úroveň stresu a při koncentracích nad $14 \mu\text{mol.g}^{-1}$ se jedná o stres (Uhlířová et al., 2003), lze považovat úroveň stresu v Národním parku České Švýcarsko, s výše uvedenými naměřenými hodnotami, za slabý.

Při porovnání závislosti obsahu MDA na průměrných 14ti-denních koncentracích ozonu na jednotlivých lokalitách jsem došel k závěru, že v tomto případě nebyla nalezena významná závislost. Obsah MDA totiž indikuje skutečné množství přijatého ozonu rostlinou. Příjem ozonu a následné nahromadění metabolitu MDA záleží zejména na klimatických podmínkách dané oblasti (např. na vlhkosti ovzduší, teplotě, rychlosti větru). Z tohoto tvrzení lze odvodit příčinu vyššího obsahu MDA nalezeného v Novohradských horách než tomu bylo v Národním parku České Švýcarsko, kde byly naměřeny sice vyšší koncentrace přízemního ozonu, zato však nižší koncentrace obsahu MDA. Může to být způsobeno právě jinými klimatickými podmínkami dané oblasti. Novohradské hory se nachází ve vyšší nadmořské výšce, kde také bývá vyšší relativní vlhkost vzduchu, která pozitivně ovlivňuje příjem

polutantu (např. ozonu) průduchy rostlin. Dle Ashmore (2003) je v důsledku fyziologického přizpůsobení rostlin, kdy rostliny při nízké vlhkosti uzavírají své průduchy, potlačen fotooxidativní stres i přesto, že jsou v dané oblasti naměřeny vyšší koncentrace ozonu.

Při zhodnocení výsledků závislosti koncentrací MDA na nadmořské výšce nebyla nalezena významná závislost. Podobného závěru bylo dosaženo také v práci, z které vyplývá, že závislost obsahu MDA na nadmořské výšce je minimální (Uhlířová, H. 1999). Opět lze tedy konstatovat, že se výsledný obsah MDA odvíjí zejména od klimatických podmínek v dané oblasti.

5. ZÁVĚR

Průměrná 14ti-denní koncentrace přízemního ozonu naměřená pasivními dozimetry Ogawa za vegetační období květen–říjen 2004 byla $59 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Tukey-Kramerův test poukázal na významný rozdíl koncentrací ozonu naměřených v Orlických horách v porovnání k oblastem zbývajícím (NP České Švýcarsko a Novohradské hory). Na uvedených lokalitách byly za celé sledované období naměřeny tyto průměrné koncentrace přízemního ozonu: NP ČŠ: $59 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, Novohradské hory: $56 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, CHKO Orlické hory: $90 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Největší zatížení koncentracemi přízemního ozonu bylo pozorováno v oblasti CHKO Orlické hory, a to v průměru o více jak $30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Pasivními dozimetry Ogawa nebyla prokázána závislost růstu koncentrace přízemního ozonu s rostoucí nadmořskou výškou.

V průběhu měření Willemsovými dozimetry během 14ti-denní srpnové kampaně byla ve 20 případech (36%) překročena 24hodinová prahová hodnota $65 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, která je stanovena pro ochranu vegetace a ekosystémů.

Při použití Willemsových dozimetrů nebyl nalezen statisticky významný rozdíl koncentrací na stanovištích v lese a mimo lesní porost.

Dle porovnání výsledných hodnot koncentrací dusičnanů naměřených na dvou filtrech umístěných v jednom dozimetru byla přesnost měření dozimetry Ogawa vyhodnocena jako vysoká. Výsledná R.S.D. byla 4,75%. Ochrana dozimetrů Ogawa je pro terénní měření i za nepříznivých meteorologických podmínek, jako jsou srážky a mlha, dostatečná.

Přesnost měření Willemsovými dozimetry byla zhodnocena pomocí porovnání jednotlivých hodnot absorbancí, jež byly získány ze tří exponovaných dozimetrů umístěných na jednom držáku na jedné lokalitě. Výsledná R.S.D. byla 6,19%. Willemsovy dozimetry nejsou bez dostatečné ochrany vhodné pro měření při výskytu dešťových srážek.

Z výsledků obsahu malonyldialdehydu (MDA), jež lze považovat za indikátor fotooxidativního stresu, nalezeném v jednoletém jehličí *Picea abies* ve vegetační sezoně 2004, byla intenzita fotooxidativního stresu sledována slabou, $4,62 \mu\text{mol.g}^{-1}$.

Z obsahu MDA nalezeném v jednoletém jehličí *Picea abies* na jednotlivých lokalitách nebyla prokázána závislost na koncentraci přízemního ozonu ani na nadmořské výšce.

6. POUŽITÁ LITERATURA

Ashmore, M. R. 2003: Surface Ozone Effects on Vegetation. In: Molton JR., Curry JA. And Pyle JA. Eds.: *Encyclopedia of Atmospheric Science*. Academic Press, Elsevier Science, Ltd., London. s. 1663 – 1671.

Ashmore, M. R., Coyle, M., Fowler, D. 2003: New direction: Implication of increasing tropospheric background ozone concentration for vegetation. *Atmospheric Environment*, **37**: s. 153 – 154.

Bednář, J., Brechler, J., Halenka, T., Kopáček, J. 1998: Modelování fotochemického smogu. *Ochrana ovzduší*, **5**: s. 5 – 10.

Běláková, Š. 2004: Měření koncentrací přízemního ozonu v Novohradských horách na lokalitě Vysoká a analýza jehličí na MDA. *Diplomová práce*, ÚŽP PřF UK, Praha. 81 s.

Bytnerowicz, A., Godzik, B., Fracek, W., Grodzińska, K., Krywult, M., Badea, O., Barančok, P., Blum, O., Černý, M., Mankovska, B., Manning, W.J., Moravčík, P., Muselman, R., Oszlanyi, J., Postelnicu, D., Szdźuj, J., Varšavova, M., Zota, M. 2002a: Distribution of ozone and other air pollutants in forests of the Carpathian Mountains in Central Europe. *Environmental Pollution*, **116**: s. 3-25.

Bytnerowicz, A., Michael Tausz, M., Rocio Alfonso, R., Jones, D., Johnson R., Grulke N. 2002b: Summer-timne distribution offair pollutants in Sequoia National Park, Kalifornia. *Enviromenal Pollution*, **118**: s. 187-203

Colbeck, I., Mackenzie, A. R. 1994: Air Pollution by Photochemical Oxidants. Elsevier Amsterdam. 376 s.

Cox, R.M. 2003: The use of passive sampling to monitor forest exposure to O₃, NO₂ and SO₂: a review and case studies. *Environmental Pollution*, **126**: s. 301-311.

Cox, R.M., Malcom J.W. 1999: Passive ozone monitoring for forest health assessment. *Water, Air and Soil Pollution*, **116**: s. 339 – 344.

EC 1992: Council Directive 92/72/EEC of 21 September 1992 on air pollution by ozone. Jazykově a odborně revidovaný překlad. MŽP, Praha 2004.

EC 2002: Directive 2002/3/EC of the European Parliament and of the Council of 12 February 2002 relating to ozone in ambient air. Jazykově a odborně revidovaný překlad. MŽP, Praha 2004.

EEA 1998: Report on the Environment in the Czech Republic in 1998. EEA, 1998.

Fiala, J., Závodský, D. 2003: Chemické aspekty znečištěného ovzduší – troposférický ozon. Příloha časopisu *Ochrana ovzduší*. Praha. 22 s.

Flores, M.I., Ray, J.D., Joseph, D.B. 1996: Passive Sampling Device: A Cost-Effective Metod of Obtaining Air Quality Data in Protecte Areas. National Park Service, Air Resources Division, Denver, Colorado, USA. 7 s.

Gerosa, G., Cielsik, S., Ballarin-Denti, A. 2003: Micrometeorological determination of time-integrated stomatal ozone fluxes over wheat: a case study in northern Italy. *Atmospheric Environment*, **37**: s. 777-788.

Gerosa, G., Vitale, M., Finco, A., Manes, F., Denti, A.B., Cielsik, S. 2005: Ozone uptake by an evergreen Mediterranean Forest (*Quercus ilex*) in Italy. Part I.: Micrometeorological flux measurements and flux partitioning. *Atmospheric Environment*, **39**, s. 3255-3266.

Glöckner, P. 1995: Fyzickogeografické a geologické poměry okresu Děčín. Severní příroda, Děčín. 191 s.

Guderian, R. ed. 1985: Air pollution by photochemical oxidants. *Formation, Transport, Control and effects on plants*. Springer-Cerlag Berlin Heidelberg, Germany. 346 s.

Herčík, F. 1987: Hydrogeologická syntéza české křídové pánve. *Stavební geologie*. Praha.

Herčík, M., Vašíček, B. 1997: Ozon – žádoucí a nežádoucí. *Ochrana ovzduší*, **2**: s. 21-23.

Hill, A.C. 1971: Vegetation: A sink for atmosphere pollutants. *J air Pollut Kontrol Assoc.*, **21**: s. 341-346.

Hofschreuder, P., Meulen, W., Heeres, P., Slanina, S. 1999: The influence of geometry and draught shields on the performance of passive samplers. *J. Environ. Monit*, **1**: s. 143-147.

Holoubek, I. a kol. 2005: Troposférická chemie. Masarykova univerzita. Brno. 159 s.

Hůnová, I., Roubal, Z., Ostatnická, J. 2002: Kvalita venkovního ovzduší Novohradských hor. In: Papáček M. ed.: *Biodiversita a přírodní podmínky Novohradských hor*. Jihočeská univerzita a Entomologický ústav AV ČR, 285 s.

Chlupáč, I. ed. 2002: Geologická minulost České republiky. Academia, 436 s.

Kley, D., Kleinmann, M., Sanderman, H., Krupa, S. 1999: Photochemical oxidants: state of the science. *Environmental Pollution*, **100**: s. 19-42.

Koutrakis, P., Wolfson, J.M., Bunyaviroch, A., Froehlich, S.E., Hirano, K., Mulik, J.D. 1993: Measurement of ambient ozone usány a nitrite-coated filter. *Analytical Chemistry*, **65**: s. 209-214.

Krupa, S., Legge, A.H. 2000: Passive sampling of ambient, gaseous air pollutants: an assessment from an ecological perspective. *Environmental Pollution*, **107**: s. 31-45.

Krzyzanowski, J. 2004: Ozone variation with height in a forest canopy-results from a passive sampling field campaign. *Atmospheric Environment*, **38**: s. 5957-5962.

Kučera, V. 1998: Průzkum turistického využití Českého Švýcarska. Diplomová práce. ÚŽP PŘF UK, Praha.

Lamaud, E., Carrara, A., Brunet, Y., Lopez, A., Druilhet, A. 2002: Ozone fluxes above and within a pine forest canopy in dry and wet conditions. *Atmospheric Environment*, **36**: s. 77-88.

Lefohn, A.S. ed. 1992: Surface level ozone exposure and their effects on vegetation. Lewis Publisher, USA. 366 s.

Lippert, E. a kol. 1995: Ozonová vrstva Země: Vznik, funkce, poškození a jeho důsledky, možnosti nápravy. Nakladatelství Vesmír, MŽP. s. 14.

Lomský, B., Pasuthová, J., Uhlířová, H. 1994: Sledování zdravotního stavu smrkových mlazin v Jizerských horách. *Zprávy lesnického výzkumu*, **39/4**: s. 57-60.

Long, S.P., Naidu, S.P. 2002: Effects of oxidants at the biochemical, cell and physiological levels, with particular reference to ozone. In: Bell, J.N. and Treshhow, M. ed.: *Air Pollution and Plant life*. John Wiley and Sons, Chichester.

Manning, W.J., Krupa, S.V., Bergweiler, C.J., Nelson, K.I. 1996: Ambient ozone in three vltase I wilderness areas in the northeastern USA: measurements with Ogawa passive samplers. *Environmental Pollution*, **91**: s. 399 – 403.

Matoušková, L. 2005: Měření koncentrací přízemního ozonu pasivní dozimetrií v Novohradských horách na lokalitě Vysoká. Diplomová práce. ÚŽP PČF UK, Praha. 111 s.

Molín, R. 2000: Pasivní dozimetr nové konstrukce. Část 1. Teoretické vztahy. *Meteorologické zprávy*, **53**: s. 89 – 92.

Molín, R. 2000: Pasivní dozimetr nové konstrukce. Část 2. Validace v laboratorních podmínkách. *Meteorologické zprávy*, **53**: s. 118 – 123.

Molín, R., Přibíl, R. 1998: Pasivní dozimetrie. *Chemické listy*, **92**: s. 784-788.

Olmer, M., Kestl, J. a kol. 1990: *Hydrogeologické rajóny*. Výzkumný ústav vodohospodářský. Praha.

Palmes, E.D., Gunnison, A.F. 1973: Personal monitoring device for gaseous contaminants. *American Industrial Hygiene Association Journal*, **34**: s. 78-84.

Pekárek, J., Honzák, J. 2001: Těkavé organické látky v ovzduší na regionální úrovni. *Ochrana ovzduší*, **4**: s. 9-11.

Pell, E.J., Schlagnhauser, C.D., Arteca, R.N. 1997: Ozone induced oxidative stress: Mechanism of action and reaction. *Physiologia Plantarum*, **100**: s. 264-273.

Seinfeld, J.H. 1986: Atmospheric chemistry and physics of air pollution. John Wiley & Sons, USA. 738 s.

Schraudner, M., Langebartels, C., Sandermann, H. 1997: Changes in the biochemical status of plant cells induced by the environmental pollutant ozone. *Physiologia Plantarum*, **100**: s. 274-280.

Schreen, B.A., Adema, E.H. 1996: Monitoring ambient ozone with a passive measurement technique Method, fiels results and strategy. *Water, Air and Soil Pollution*, **91**: s. 335-350.

Skalický, V. 1988: Regionálně fyto geografické členění. - In: Hejný S. et Slavík B. (eds.), *Květena České socialistické republiky*, **1**, Praha. s. 103-121.

Skov, H., Egeløv, A.H., Granby, K. 1997: Relationships between ozone and other photochemical products at L1. Valby, Denmark. *Atmospheric Environment*, **31**: s. 685-691.

Šikýřová, A. 2005: Měření koncentrací přízemního ozonu pasivními dozimetry v Orlických horách ve vegetačním období 2004. Diplomová práce. ÚŽP PřF UK, Praha. 79 s.

Trojanová, T. 1999: Využití pasivní dosimetrie a testu MDA pro hodnocení zdravotního stavu buku (*Fagus sylvatica*). Disertační práce, ÚŽP PřF UK, Praha. 92 s.

Uhlířová, H. 1999: Hodnocení prosperity řízkovanců smrku v Jizerských horách. *Zprávy lesnického výzkumu*, **44/1**, s. 9-11.

Uhlířová, H., Kapitola, P. et al. 2004: Poškození lesních dřevin. Lesnická práce, Praha. 288 s.

Uhlířová, H., Pasuthová, J., Brejcha, J. 1992: Charakteristika diagnostických metod vhodných pro testování odolnosti dřevin k různým typům stresu. *Zprávy lesnického výzkumu*, **2**: s. 13-15.

Uhlířová, H., Šrámek, V., Pasuthová, J. 1997: Znečištění ovzduší lesy. IV. Oxidy dusíku a ozon. *Zprávy lesnického výzkumu*, **2**: s. 28-32.

Uhlířová, H., Novotný, R., Matucha, M. 2003: Projevy poškození lesních dřevin pod vlivem biotických stresů. In: *Vliv biotických a biotických stresorů na vlastnosti rostlin*. Česká zemědělská univerzita v Praze, Praha. s. 76-89.

US-EPA 1998: Guideline on ozone monitoring site selectione. US EPA, New York.

Váňa, M. 1997: Monitoring přízemního ozonu na regionální úrovni České republiky. *Ochrana ovzduší*, **5**: s. 2-7.

Vávra, J. 2000: Motýlí fauna Vysoké Lípy u Jetřichovic a okolí v CHKO Labské pískovce. Sb. Okr. Muzea v Mostě. *Řada přírodovědná*, **22**: s. 87-106.

Vesecký, A. et al. 1961: Podnebí Československé socialistické republiky. Tabulky. Praha.

Warneck, P. 1988: Chemistry of the natural atmosphere. Academic Press, San Diego, USA. 753 s.

Wieser, G., Hasler, R., Gotz, B., Koch, W., Havranek, W.M. 2000: Role of climate, crown position, tree age and altitude in calculated ozone ux into needles of *Picea abies* and *Pinus cembra*: a synthesi. *Envirnmental Pollution*, **109**: s. 415-422.

Willems, J.J.H., Hofschreuder, P. 1991: A passive monitor for measuring ammonia. In: Allegrini I., Febo A., Perrino C. (eds.) *Field intercomparison exercise of ammonia and ammonium measurement*. Commission of the European Communities: s. 56-63.

Willems, J.J.H., Adema, E.H. 1992: Passive monitoring of NH₃, NO₂, SO₂ and ozone. Development of analytical techniques for atmospheric pollutants. Commission of the European Communities, Rome. s. 159-170.

WHO 1987: Air Quality Guidelines for Europe. (český překlad publikace). MŽP, Praha, 1996. 428 s.

WHO 2000: Air Quality Guidelines – Second Edition. Effects of ozone on vegetation: critical levels. Copenhagen, Denmark.

Yuska, D.E., Skelly, J.M., Ferdinand, J.A., Stevenson, R.E., Sabate, J.E., Mulik, J.D., Hilnes A. 2003: Use of bioindicators and passive sampling device to evaluate ambient ozone concentrations in north central Pennsylvania. *Environmental Pollution*, **125**: s. 71-80.

Zapletal, M. 1999: Vztah mezi imisními koncentracemi a depozičním tokem přízemního ozonu do lesní vegetace. *Ochrana ovzduší*, **3**: s. 4-8.

Internet(1): <http://www.labskepiskovce.ochranaprirody.cz/index.php?cmd=show&imageID=5807&title=Mapa%20zonace%20CHKO%20Labské%20pískovce>

Internet (2): http://www.npcs.cz/public/npcs_cs/cz.html

Internet (3): <http://www.chmu.cz/uoco/isko/sitsta/sitsta.html>

Internet (4): http://www.ldf.mendelu.cz/projekty/ochrana/antropogenni_stresove_factory

Internet (5): <http://www.ogawausa.com/about.html>

Internet (6): <http://www.ogawausa.com/passiv.html>

Internet (7): <http://www.mapy.cz>

Internet (8): http://www.rpco.com/assets/lit/lit03/amb3300_00313_protocolo3.pdf

7. PŘÍLOHY

PŘÍLOHA I.: Směrodatné odchyly S.D., relativní směrodatné odchyly R.S.D. a střední chyby průměru S.E. množství NO_3^- vzniklé na dvou filtrech jednoho dozimetru Ogawa

PŘÍLOHA II.: Směrodatné odchyly S.D., relativní směrodatné odchyly R.S.D. a střední chyby průměru S.E. souborů absorbancí získaných z jednotlivých sad Willemsových dozimetrů

PŘÍLOHA III.: Směrodatné odchyly S.D., relativní směrodatné odchyly R.S.D. a střední chyby průměru S.E. absorbancí slepých vzorků Willemsových dozimetrů z jednotlivých stanovišť

PŘÍLOHA I: Směrodatné odchylky S.D., relativní směrodatné odchylky R.S.D. a střední chyby průměru S.E. množství NO_3^- vzniklé na dvou filtrech jednoho dozimetru Ogawa

lokality	kampaň	množství NO_3^- na 1. filtru [μg/filtr]	množství NO_3^- na 2. filtru [μg/filtr]	Průměrné množství NO_3^- [μg/filtr]	S.D. [μg/filtr]	R.S.D.	S.E. [μg/filtr]
PP Nad Dolským Mlýnem	4.5. - 31.5.	27,61	27,27	27,44	0,24	0,88	0,17
Stříbrné stěny	4.5. - 31.5.	31,40	32,62	32,01	0,86	2,70	0,61
Loučka na Jedlině	4.5. - 31.5.	31,11	31,11	31,11	0,00	0,00	0,00
Kuní vrch	4.5. - 31.5.	32,04	32,16	32,10	0,08	0,26	0,06
PP Nad Dolským Mlýnem	15.6. - 29.6.	12,95	12,11	12,53	0,59	4,74	0,42
Rokle u Zadní vyhlídky	15.6. - 29.6.	10,92	12,53	11,73	1,14	9,71	0,81
Stříbrné stěny	15.6. - 29.6.	13,37	14,56	13,97	0,84	6,03	0,60
Loučka na Jedlině	15.6. - 29.6.	14,42	11,27	12,85	2,23	17,34	1,58
Kuní vrch	15.6. - 29.6.	14,91	12,67	13,79	1,58	11,49	1,12
PP Nad Dolským Mlýnem	29.6. - 13.7.	9,24	8,33	8,79	0,64	7,32	0,46
Rokle u Zadní vyhlídky	29.6. - 13.7.	8,54	6,86	7,70	1,19	15,43	0,84
Stříbrné stěny	29.6. - 13.7.	10,78	10,50	10,64	0,20	1,86	0,14
Loučka na Jedlině	29.6. - 13.7.	10,15	10,71	10,43	0,40	3,80	0,28
Kuní vrch	29.6. - 13.7.	11,06	10,50	10,78	0,40	3,67	0,28
PP Nad Dolským Mlýnem	27.7. - 10.8.	16,26	14,15	15,21	1,49	9,81	1,06
Rokle u Zadní vyhlídky	27.7. - 10.8.	13,96	13,17	13,57	0,56	4,12	0,40
Stříbrné stěny	27.7. - 10.8.	17,07	16,70	16,89	0,26	1,55	0,19
Loučka na Jedlině	27.7. - 10.8.	17,72	17,70	17,71	0,01	0,08	0,01
Kuní vrch	27.7. - 10.8.	17,75	17,80	17,78	0,04	0,20	0,03
PP Nad Dolským Mlýnem	24.8. - 7.9.	7,89	8,43	8,16	0,38	4,68	0,27
Rokle u Zadní vyhlídky	24.8. - 7.9.	6,73	6,80	6,77	0,05	0,73	0,03
Loučka na Jedlině	24.8. - 7.9.	10,86	11,14	11,00	0,20	1,80	0,14
Kuní vrch	24.8. - 7.9.	12,33	11,91	12,12	0,30	2,45	0,21
PP Nad Dolským Mlýnem	21.9. - 3.10.	4,20	4,13	4,17	0,05	1,19	0,04
Stříbrné stěny	21.9. - 3.10.	5,46	4,69	5,08	0,54	10,73	0,39
Loučka na Jedlině	21.9. - 3.10.	5,04	5,11	5,08	0,05	0,98	0,04
			průměr	14,21	0,55	4,75	0,39
			medián	12,33	0,39	3,18	0,28
			maximum	32,10	2,23	17,34	1,58
			minimum	4,17	0,00	0,00	0,00

PŘÍLOHA II.: Směrodatné odchyly S.D., relativní směrodatné odchyly R.S.D., střední chyby průměru S.E. souborů absorbcí získaných z jednotlivých sad Willemsových dozimetrů

Datum	A	B	C	průměr	S.D.	R.S.D. [%]	S.E.
19.8.	0,375	0,458	0,487	0,440	0,058	13,211	0,034
19.8.	0,423		0,398	0,411	0,018	4,306	0,010
19.8.	0,475	0,431	0,431	0,390	0,025	6,514	0,015
19.8.	0,458	0,464		0,461	0,004	0,920	0,002
20.8.	0,425	0,47	0,483	0,459	0,030	6,626	0,018
20.8.	0,422	0,504	0,329	0,418	0,088	20,930	0,051
20.8.	0,365	0,459	0,473	0,432	0,059	13,585	0,034
20.8.	0,422	0,476	0,452	0,450	0,027	6,012	0,016
21.8.	0,421	0,425	0,448	0,431	0,015	3,378	0,008
21.8.	0,365	0,328	0,344	0,346	0,019	5,368	0,011
21.8.	0,396	0,362	0,401	0,386	0,021	5,493	0,012
21.8.	0,423	0,392	0,452	0,422	0,030	7,105	0,017
22.8.	0,389	0,421	0,435	0,415	0,024	5,682	0,014
22.8.	0,445	0,372	0,44	0,419	0,041	9,733	0,024
22.8.	0,476	0,488	0,513	0,492	0,019	3,834	0,011
22.8.	0,433	0,5	0,474	0,469	0,034	7,202	0,020
23.8.	0,359	0,37	0,322	0,350	0,025	7,178	0,015
23.8.	0,387	0,39	0,416	0,398	0,016	4,010	0,009
23.8.	0,423	0,418	0,432	0,480	0,007	1,478	0,004
23.8.	0,411		0,475	0,443	0,045	10,216	0,026
24.8.	0,465	0,521	0,462	0,483	0,033	6,885	0,019
24.8.	0,414	0,511	0,391	0,439	0,064	14,519	0,037
24.8.	0,462	0,43	0,467	0,453	0,020	4,432	0,012
24.8.	0,562	0,476	0,523	0,520	0,043	8,276	0,025
25.8.	0,432	0,455	0,485	0,457	0,027	5,811	0,015
25.8.	0,421	0,486	0,398	0,435	0,046	10,492	0,026
25.8.	0,447	0,451	0,463	0,501	0,008	1,662	0,005
25.8.	0,479	0,461	0,485	0,475	0,012	2,629	0,007
26.8.	0,426	0,376	0,39	0,397	0,026	6,492	0,015
26.8.	0,405	0,398	0,486	0,430	0,049	11,384	0,028
26.8.	0,435	0,411	0,438	0,478	0,015	3,096	0,009
26.8.	0,362	0,379	0,345	0,362	0,017	4,696	0,010
27.8.	0,436	0,416	0,448	0,433	0,016	3,731	0,009
27.8.	0,396	0,419	0,423	0,336	0,015	4,337	0,008
27.8.	0,433	0,469		0,451	0,025	5,644	0,015
27.8.	0,493	0,522	0,487	0,501	0,019	3,738	0,011
28.8.	0,462	0,477	0,489	0,476	0,014	2,842	0,008
28.8.	0,54	0,437	0,441	0,473	0,058	12,344	0,034
28.8.	0,506	0,489	0,525	0,507	0,018	3,554	0,010
28.8.	0,536	0,551	0,512	0,533	0,020	3,691	0,011

Datum	A	B	C	průměr	S.D.	R.S.D. [%]	S.E.
29.8.	0,473	0,459	0,468	0,467	0,007	1,520	0,004
29.8.		0,427	0,449	0,486	0,016	3,201	0,009
29.8.	0,433	0,498	0,501	0,477	0,038	8,050	0,022
29.8.	0,589	0,518	0,524	0,544	0,039	7,242	0,023
30.8.	0,432	0,298	0,429	0,386	0,077	19,805	0,044
30.8.	0,432	0,417	0,421	0,423	0,008	1,835	0,004
30.8.	0,475	0,422	0,448	0,448	0,027	5,911	0,015
30.8.	0,487	0,496	0,536	0,506	0,026	5,151	0,015
31.8.	0,473	0,458	0,469	0,522	0,008	1,488	0,004
31.8.	0,432	0,397	0,445	0,425	0,025	5,846	0,014
31.8.	0,472	0,488	0,497	0,486	0,013	2,607	0,007
31.8.	0,532	0,516	0,489	0,512	0,022	4,242	0,013
1.9.	0,465	0,473	0,463	0,520	0,005	1,018	0,003
1.9.	0,435	0,503	0,451	0,463	0,036	7,679	0,021
1.9.	0,473	0,486	0,445	0,468	0,021	4,477	0,012
1.9.	0,512	0,491	0,526	0,510	0,018	3,456	0,010
				průměr	0,027	6,189	0,016
				medián	0,023	5,431	0,013
				maximum	0,088	19,805	0,044
				mimumum	0,004	0,920	0,002

PŘÍLOHA III.: Směrodatné odchylky S.D., relativní směrodatné odchylky R.S.D. a střední chyby průměru S.E. absorbcí slepých vzorků Willemsových dozimetrů z jednotlivých stanovišť.

Datum	A	B	C	D	průměr	S.D.	R.S.D. [%]	S.E.
19.8.	0,750	0,710	0,810	0,690	0,740	0,053	7,151	0,026
20.8.	0,748	0,702	0,820	0,790	0,765	0,051	6,711	0,026
21.8.	0,752	0,830	0,782	0,805	0,792	0,033	4,194	0,017
22.8.	0,754	0,764	0,791	0,796	0,776	0,020	2,633	0,010
23.8.	0,752	0,762	0,790	0,804	0,777	0,024	3,107	0,012
24.8.	0,808	0,759	0,771	0,736	0,769	0,030	3,913	0,015
25.8.	0,749	0,759	0,787	0,801	0,774	0,024	3,119	0,012
26.8.	0,813	0,763	0,792	0,802	0,793	0,021	2,707	0,011
27.8.	0,751	0,761	0,790	0,790	0,773	0,020	2,594	0,010
28.8.	0,747	0,759	0,786	0,790	0,771	0,021	2,707	0,010
29.8.	0,746	0,758	0,785	0,805	0,774	0,027	3,438	0,013
30.8.	0,743	0,756	0,784	0,780	0,766	0,020	2,555	0,010
31.8.	0,747	0,758	0,786	0,804	0,774	0,026	3,361	0,013
1.9.	0,743	0,756	0,783	0,746	0,757	0,018	2,405	0,009
					průměr	0,028	3,614	0,014
					medián	0,024	3,113	0,012
					maximum	0,053	7,151	0,026
					mimumum	0,018	2,405	0,009

