



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

## ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

# VYUŽITÍ DIFÚZNÍHO DENUDEU PRO STANOVENÍ BIOGENNÍCH TĚKAVÝCH ORGANICKÝCH SLOUČENIN V OVZDUŠÍ

APPLICATION OF DIFFUSION DENUDEU FOR DETERMINATION OF BIOGENIC VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN AIR

## DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

## AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Gabriela Handlířová

## VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Kamil Křůmal, Ph.D.

BRNO 2022

## Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1688/2021 Akademický rok: 2021/22  
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany  
životního prostředí  
Studentka: **Bc. Gabriela Handlířová**  
Studijní program: Chemie a technologie ochrany  
životního prostředí  
Studijní obor: Chemie a technologie ochrany  
životního prostředí  
Vedoucí práce: **Ing. Kamil Křůmal, Ph.D.**

### Název diplomové práce:

Využití difúzního denuderu pro stanovení biogenních těkavých organických sloučenin v ovzduší

### Zadání diplomové práce:

1. Zpracování literární rešerše na téma biogenní těkavé organické sloučeniny (BVOCs), tj. jejich zdroje, výskyt a význam v ovzduší a možnosti jejich stanovení analytickými metodami.
2. Na základě literární rešerše vybrat BVOCs charakteristické pro lesní prostředí.
3. Sestavení aparatury ke generování par vybraných BVOCs.
4. Optimalizace parametrů difúzního denuderu se stékajícím filmem kapaliny pro záchyt BVOCs ze vzorkovaného vzduchu.
5. Vyhodnocení dat z laboratorního testování a vypočítání účinností záchytu jednotlivých BVOCs v difúzním denuderu.
6. Ověření metody pro stanovení vybraných BVOCs v reálných podmínkách.

## **Termín odevzdání diplomové práce: 13.5.2022:**

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu.  
Toto zadání je součástí diplomové práce.

-----

Bc. Gabriela Handlířová  
studentka

Ing. Kamil Křůmal, Ph.D.  
vedoucí práce

prof. Ing. Jiří Kučerík, Ph.D.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2022

-----

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.  
děkan

## **ABSTRAKT**

Hlavním tématem diplomové práce byla optimalizace podmínek pro vzorkování biogenních těkavých organických sloučenin (BVOCs) v ovzduší pomocí difuzního denuderu s následnou analýzou odebraných vzorků na plynové chromatografii spojené s hmotnostní spektrometrií (GC-MS). Hlavní výhodou denuderu je odběr vzorků do absorpční kapaliny již ve dvouminutových intervalech, a tedy nepřetržité sledování koncentrací BVOCs v ovzduší. Cílem experimentů bylo zvolit vhodné podmínky tak, aby účinnost záchytu jednotlivých BVOCs v denuderu byla co nejvyšší, a aby metoda byla použitelná pro vzorkování ve venkovním ovzduší při různých meteorologických událostech. Byly vybrány následující optimální podmínky: teplota denuderu (20 °C), průtok nasávaného vzduchu (500 ml/min), absorpční kapalina (*n*-heptan), průtok absorpční kapaliny (0,45 ml/min). Naměřené účinnosti záchytu všech studovaných BVOCs v denuderu byly při těchto podmínkách nad 89 %, s výjimkou velmi těkavých BVOCs. Limity detekce studovaných BVOCs jsou pro tuto metodu nižší než jejich koncentrace ve venkovním prostředí v průběhu vegetačního období. Optimalizovaná metoda je tedy vhodná pro stanovení rychlých změn koncentrací BVOCs (s výjimkou velmi těkavých) ve venkovním prostředí.

## **ABSTRACT**

The optimization of conditions for the sampling of biogenic volatile organic compounds (BVOCs) in the air using a diffusion denuder with subsequent analysis of collected samples by gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS) was the main topic of the master thesis. Collecting samples into an absorption liquid at a two-minute interval is the main advantage of the denuder. Selecting appropriate conditions for the highest collection efficiencies of individual BVOCs in denuder and for using the method for sampling in ambient air with various meteorological events was the main aim of all experiments. The following optimal conditions were selected: denuder temperature (20 °C), airflow (500 ml/min), absorption liquid (*n*-heptane), absorption liquid flow (0,45 ml/min). The measured collection efficiencies of all studied BVOCs in denuder were above 89 % with these optimized conditions, except for highly volatile BVOCs. The detection limits of the studied BVOCs for this method are lower than their concentration in the outdoor air during the growing season. Therefore, the optimized method is suitable for the determination of fast changes in BVOCs concentrations (except highly volatile) in the outdoor air.

## **KLÍČOVÉ SLOVA**

Biogenní těkavé organické sloučeniny; ovzduší; difuzní denuder se stékajícím filmem absorpční kapaliny (WEDD)

## **KEYWORDS**

Biogenic volatile organic compounds; air; wet effluent diffusion denuder (WEDD)

HANDLÍŘOVÁ, Gabriela. *Využití difúzního denuderu pro stanovení biogenních těžkých organických sloučenin v ovzduší* [online]. Brno, 2022 [cit. 2022-05-11]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/139093>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí. Vedoucí práce Kamil Křůmal.

## **PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....  
Gabriela Handlířová

## **PODĚKOVÁNÍ**

Chtěla bych poděkovat vedoucímu mé diplomové práce Ing. Kamilu Křůmalovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady, ochotu a trpělivost. Poděkování také patří mé rodině a přátelům, kteří mě během celého studia a psaní diplomové práce podporovali.

## OBSAH

ÚVOD.....	8
TEORETICKÁ ČÁST .....	9
1 Těkavé organické sloučeniny v atmosféře .....	9
1.1 Zdroje VOCs .....	10
1.1.1 Antropogenní VOCs .....	10
1.1.2 Přírodní VOCs .....	10
2 Biogenní těkavé organické sloučeniny .....	10
2.1 Funkce BVOCs .....	12
2.1.1 Role v reprodukci rostlin .....	12
2.1.2 Role v obraně rostlin proti biotickému stresu.....	13
2.1.3 Role v obraně rostlin proti abiotickému stresu.....	13
2.2 Dopad na chemii troposféry .....	13
2.3 Vliv faktorů prostředí na emise.....	17
2.3.1 Sluneční záření .....	17
2.3.2 Teplota.....	17
2.3.3 Vlhkost.....	18
2.4 Vliv změn v životním prostředí na emise .....	18
2.4.1 Globální oteplování .....	18
2.4.2 Změna využití půdy .....	19
2.4.3 Sucho .....	19
2.4.4 Zvýšená koncentrace ozonu v atmosféře.....	19
3 Metody stanovení těkavých organických sloučenin.....	21
3.1 Aktivní vzorkování .....	21
3.2 Pasivní vzorkování.....	22
3.3 Difuzní denudery .....	23
3.4 PTR-MS .....	23
CÍL PRÁCE.....	24
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	25
4 Použité přístroje, chemikálie a pomůcky .....	25

5 Pracovní postup .....	25
5.1 Vzorkování pomocí difuzního denuderu.....	25
5.2 Analýza pomocí GC-MS.....	30
VÝSLEDKY A DISKUZE.....	33
6 Experimenty .....	33
6.1 Vliv teploty denuderu a průtoku vzduchu do denuderu.....	34
6.2 Vliv relativní vlhkosti vzduchu.....	37
6.3 Vliv průtoku heptanu do denuderu.....	38
6.4 Vliv různých absorpčních kapalin.....	40
6.5 Výsledné podmínky .....	41
6.6 Porovnání experimentální a teoretické účinnosti zachytu.....	41
ZÁVĚR.....	44
SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ .....	46
SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ .....	60
SEZNAM OBRÁZKŮ .....	61
SEZNAM TABULEK .....	62
SEZNAM PŘÍLOH .....	63
PŘÍLOHY .....	64

## ÚVOD

Biogenní těkavé organické sloučeniny (BVOCs) hrají klíčovou roli v interakcích mezi biosférou a atmosférou. Hlavním zdrojem emisí je vegetace, převážně listy a jehličí. Tyto emise jsou často způsobené vlivem stresu, sucha nebo napadením škůdci. BVOCs jsou také klíčovými faktory fyzikálních a chemických vlastností atmosféry a klimatu. Složitými reakcemi s oxidanty dochází v atmosféře k produkci ozonu. BVOCs mohou také vést ke vzniku sekundárních organických aerosolů (SOA).

Koncentrace BVOCs v ovzduší se mohou vlivem fotooxidačních reakcí velmi rychle měnit. Změny jsou nejvýraznější v přítomnosti vysoké teploty, slunečního záření a vzdušných oxidantů (např. OH radikály,  $\text{NO}_3$  radikály, ozon). Koncentrace BVOCs v ovzduší se dají stanovit různými metodami, ale pro sledování rychlých změn koncentrací je vhodná kombinace odběru vzorků využitím difuzního denuderu se stékajícím filmem absorpční kapaliny s následnou analýzou jednotlivých analytů v odebraných vzorcích využitím plynové chromatografie spojené s hmotnostní spektrometrií. Odběr vzorků do absorpční kapaliny je možný již ve dvouminutových intervalech.

Záchyt jednotlivých BVOCs do absorpční kapaliny v denuderu není stoprocentní (ideální případ), ale nižší. Účinnosti záchytu BVOCs do absorpční kapaliny závisí na mnoha faktorech. Hlavním cílem diplomové práce bylo stanovit účinnosti záchytu a jejich závislosti na nastavených parametrech denuderu pro jednotlivé BVOCs tak, aby byla metoda použitelná pro vzorkování ve venkovním ovzduší při různých meteorologických událostech.



# TEORETICKÁ ČÁST

## 1 TĚKAVÉ ORGANICKÉ SLOUČENINY V ATMOSFÉŘE

V atmosféře jsou detekovány desítky tisíc sloučenin. Významnou skupinou jsou těkavé organické látky (volatile organic compounds, dále VOCs). VOCs lze definovat následujícími způsoby [1]:

- „*Definice UN ECE: VOCs jsou všechny organické sloučeniny antropogenního původu, jiné než methan, které jsou schopné vytvářet fotochemické oxidanty reakcí s  $NO_x$  v přítomnosti slunečního záření;*
- *Definice US EPA: VOCs – organické látky, jejichž tenze nasycených par při 20 °C je rovna nebo větší než 0,13 kPa;*
- *VOCs - UK: - organické sloučeniny, které jsou v atmosféře ve formě plynu, ale za podmínek nižší teploty a nižšího tlaku než je normální stav, jsou kapalné nebo pevné – tedy takové organické látky, jejichž tenze nasycených par při teplotě 20 °C jsou menší než 760 torr (101,3 kPa) a větší než 1 torr (0,13 kPa).“ [1]*

Methan, i když je dle fyzikálních vlastností VOC, není dle definice UN ECE do této skupiny zahrnut. Proto se VOCs někdy označují zkratkou NMVOCs (nemethanové těkavé organické sloučeniny). Důvody nezařazení methanu mezi VOCs lze shrnout následovně:

- přírodní původ,
- odlišné chemické vlastnosti,
- průběh troposférických reakcí,
- nízká fotochemická oxidační aktivita,
- monitoring v rámci skleníkových plynů.

Dle výše zmíněných definic jsou VOCs látky, jejichž tenze par jsou vyšší nebo rovny 0,13 kPa za normální teploty. Dále mají VOCs nízkou molární hmotnost a velmi rozmanitou chemickou strukturu a reaktivitu. VOCs mohou být alifatické a cyklické sloučeniny, aromáty, mohou obsahovat dvojně vazby i různé funkční skupiny. Mezi VOCs jsou tedy zahrnuty jak uhlovodíky (např. alkany, alkeny, aromáty), tak deriváty uhlovodíků (např. alkoholy, ethery, aldehydy, ketony, kyseliny, estery, aminy, heterocykly) [1].

VOCs v atmosféře snadno reagují s oxidy dusíku ( $NO_x$ ). Hodnocení reaktivity je prováděno na základě reakce s OH radikálem. Velké množství VOCs jsou prekurzory tvorby ozonu nebo jsou konečným produktem chemických reakcí, při nichž vzniká ozon. VOCs mají významné účinky na reakce v atmosféře a její složení, i když se v ovzduší mohou nacházet ve velmi nízkých koncentracích [1].

## 1.1 Zdroje VOCs

### 1.1.1 Antropogenní VOCs

Antropogenní podíl atmosférických VOCs souvisí se spalováním fosilních a biogenních paliv a s výrobou spotřebního zboží (chemický průmysl, potravinářský průmysl, zemědělství) [1]. Rozlišujeme tři hlavní skupiny antropogenních VOCs: nemethanové uhlovodíky (NMHCs), kyslíkaté uhlovodíky (oxVOCs) a halogenované uhlovodíky (např. chlor-fluorované uhlovodíky [CFCs] a hydrofluorované uhlovodíky [HFCs]). Tyto látky jsou buď přímo uvolňovány do atmosféry anebo vznikají během spalovacích procesů [2].

### 1.1.2 Přírodní VOCs

Vyšší podíl VOCs v atmosféře souvisí s biogenními emisemi, které pocházejí zpravidla z vegetace a pouze malé příspěvky jsou z oceánů a půd [2]. Dalšími zdroji mohou být emise z volně žijících živočichů, přírodních lesních požárů a anaerobních procesů v močálech a bažinách. Mezi biogenní VOCs řadíme převážně isopren, terpeny (monoterpeny a seskviterpeny) a kyslíkaté sloučeniny [1].

Jednoznačně rozdělit antropogenní a biogenní VOCs není jednoduché, protože mnoho VOCs jsou produkovány oběma zdroji. Pro rozlišení se zde jako důležitý analytický nástroj nabízí sledování izotopů [2].

## 2 BIOGENNÍ TĚKAVÉ ORGANICKÉ SLOUČENINY

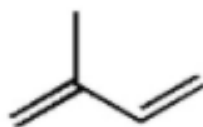
Biogenní těkavé organické sloučeniny (BVOCs) jsou různorodé uhlíkaté sloučeniny přirozeně uvolňované z přírodních zdrojů uvedených v kapitole 1.1.2. BVOCs jsou rozděleny do několika skupin na základě struktury či reaktivity [3].

Nejvíce studovanou skupinou jsou isoprenoidní sloučeniny, které jsou tvořeny isoprenovými jednotkami ( $C_5H_8$ )<sub>n</sub> o různém seskupení. Podle počtu isoprenových jednotek rozlišujeme [3; 4]:

- Hemiterpeny (1 isoprenová jednotka)
- Monoterpeny (2 isoprenové jednotky)
- Seskviterpeny (3 isoprenové jednotky)
- Diterpeny (4 isoprenové jednotky)
- Triterpeny (6 isoprenových jednotek)
- Tetraterpeny (8 isoprenových jednotek)
- Polyterpeny (n izoprenových jednotek)

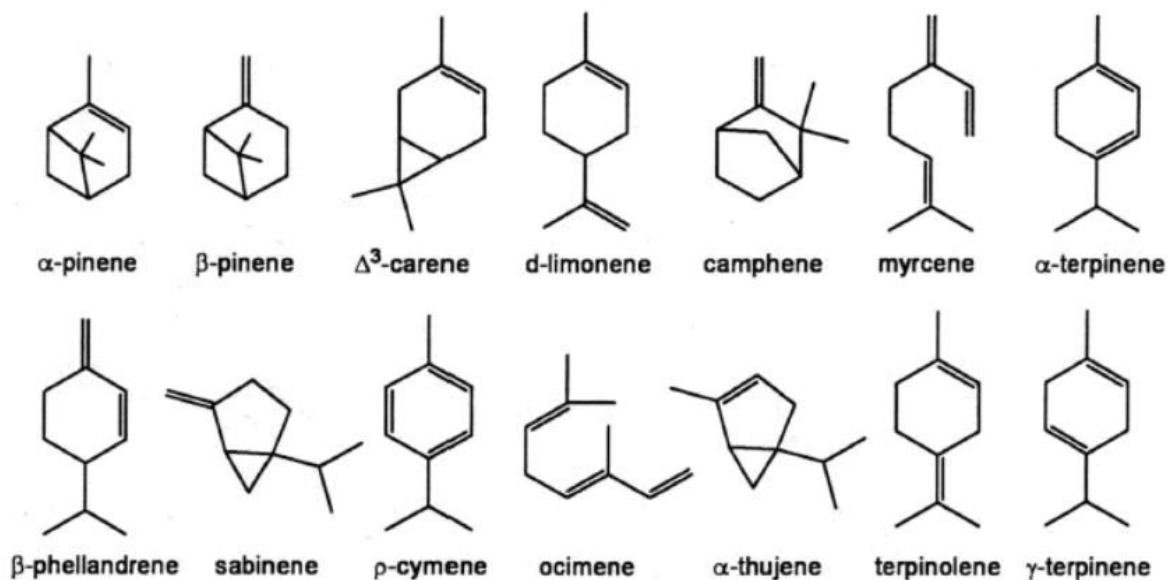
Kromě vysoce těkavých isoprenoidů, jako je isopren, monoterpeny a seskviterpeny, rostliny syntetizují také větší molekuly isoprenoidů, jako jsou diterpeny, triterpeny apod., o kterých se celkově předpokládá, že jsou netěkavé. Proto tedy nespádají do skupiny BVOCs, ačkoliv záznamy o emisích diterpenů u některých druhů rostlin již existují. Vysokomolekulární isoprenoidy nesou celou řadu dalších základních funkcí, protože se podílejí na klíčových procesech jako je fotosyntéza, integrita membrány a růst a vývoj rostlin [5].

Nejlépe charakterizovanou sloučeninou z hlediska biogenních emisí a chemického složení atmosféry je isopren (2-methylbuta-1, 3-dien; se strukturou uvedenou na Obr. 1), a to díky svým hojným emisím, vysoké reaktivitě a relativně brzkému objevu [6; 7].



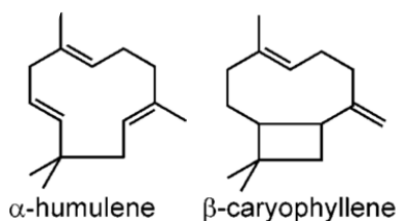
Obr. 1: Isopren [8]

Z hlediska biogenních emisí a jejich významu v chemii atmosféry jsou nejvíce studovány monoterpeny (Obr. 2). Mají strukturu C<sub>10</sub>, která umožňuje molekule rychle oxidovat v atmosféře. Životnost molekul se pohybuje v rozmezí od několika minut až po jeden den. Monoterpeny mají ve své struktuře dvojné vazby a jejich poloha může značně ovlivnit jejich reaktivitu [3].



Obr. 2: Vybrané monoterpeny [9]

Seskviterpeny (C<sub>15</sub>) také často obsahují několik dvojných vazeb (Obr. 3), což vede k jejich rychlé oxidaci poté, co jsou uvolněny do atmosféry [3].



Obr. 3: Vybrané seskviterpeny [10]

Další skupinou jsou okysličené biogenní VOCs (oxVOCs), které jsou definovány jako sloučeniny obsahující atomy kyslíku. Jedná se o alkoholy, ketony, estery a ethery. Biogenní

emise jsou dominantním zdrojem oxVOCs v atmosféře a mají významný dopad na chemii atmosféry [3].

Kromě rozdělení z hlediska struktury, je možné BVOCs rozdělit z hlediska reaktivnosti. BVOCs s životností několika minut nebo méně jsou označovány jako VR-BVOCs. Je pravděpodobné, že tyto sloučeniny jsou oxidovány ještě dříve, než opustí koruny stromů, proto je jejich měřitelnost obtížná. Mezi tyto sloučeniny patří například  $\beta$ -terpinen,  $\beta$ -karyofylen či terpinolen [3].

## 2.1 Funkce BVOCs

Jak a proč rostliny syntetizují BVOCs a jaké jsou jejich účinky a funkce, jsou předmětem zájmu alespoň tří různých vědeckých komunit. Atmosférické chemiky zajímají emise BVOCs z hlediska jejich vlivu na složení atmosféry a na chemicko-klimatický systém atmosféry. Rostlinní biologové se zaměřují na funkce BVOCs v biosféře, tedy jejich role v biologii a ekologii rostlin. Entomologové zkoumají jejich roli jako signálních agentů. Aby mohlo být více porozuměno dané problematice, je nezbytné definovat vzájemné vazby mezi rolami těchto sloučenin v biosféře a atmosféře. Zároveň je nutné propojit znalosti a zdroje mezi výše zmíněnými výzkumnými oblastmi [11]. Schematický diagram (Obr. 6) na konci kapitoly 2.2 poskytuje náhled na role BVOCs v biologických, chemických a fyzikálních složkách zemského systému.

Biogenní těkavé organické sloučeniny produkované rostlinami se podílejí na růstu, vývoji, reprodukci a obraně rostlin. Fungují také jako komunikační média uvnitř rostlinných společenství, nejen mezi rostlinami navzájem, ale i mezi rostlinami a jinými organismy [11–16]. Z rostlin se BVOCs uvolňují jak z nadzemních, tak podzemních částí. Obecně platí, že květy a plody uvolňují nejširší škálu sloučenin [11; 17; 18; 19], naopak listy mají nejvyšší hmotnostní emise. Vegetativní části dřevin uvolňují různé směsi terpenoidů, včetně isoprenu, monoterpenů a seskviterpenů [11; 20; 21], zatímco traviny emitují poměrně velké množství oksyložených BVOCs a některé monoterpeny [22; 23]. Biotické a abiotické stresy mohou také vyvolat produkci některých BVOCs z listů, jejichž množství závisí na typu poškození [11; 24; 25; 26; 27].

### 2.1.1 Role v reprodukci rostlin

Kvetoucí rostliny uvolňují ze svých květů velké množství druhů BVOCs, aby přilákaly opylovače a zajistily tím svou reprodukci [28] Květy mají svou charakteristickou vůni díky uvolňování různých množství BVOCs a jejich poměrů [18]. Tuto specifčnost mohou opylovači využít k rozlišení květin a k navedení ke specifickým zdrojům potravy [28–30]. Plody také produkují řadu BVOCs, které se mění v závislosti na jejich vývojové fázi a fázi zrání [31]. Specifická vůně může přitahovat rozptylovače semen a umožnit jim lokalizovat a rozlišovat mezi zralým a nezralým plodem i v rámci stejného rostlinného druhu [32; 33]. BVOCs proto hrají roli ve všech fázích reprodukce a vývoje rostlin [11].

### 2.1.2 Role v obraně rostlin proti biotickému stresu

Některé BVOCs uvolňované z květů, listů a kořenů mohou chránit rostliny před patogeny svou antimikrobiální nebo antifungální aktivitou [34; 35]. Mohou také přímo ovlivňovat fyziologii a chování býložravců prostřednictvím svých toxických, repelentních a odstrašujících vlastností [36–39]. Bylo například prokázáno, že isopren ovlivňuje interakce mezi rostlinou a býložravci tím, že odrazuje býložravce od požívání [39]. Tato souvislost se potvrdila i u  $\alpha$ -terpineolu a myrcenu [40; 41].

K obraně nemusí docházet jen v nadzemní části rostliny, ale také pod zemí. Například útok hmyzu na kořeny kukuřice spouští uvolňování seskviterpenu,  $\beta$ -karyofylenu, který přitahuje hád'átka živíci se larvami hmyzu [42]. O dějích vyskytujících se pod zemí je však známo málo, a to především z důvodu obtížného provádění experimentů [43; 44].

Pomocí některých BVOCs může docházet i ke komunikaci pomocí vzdušných signálů, a to nejen mezi rostlinami stejného či různého druhu [45], ale také mezi jednotlivými orgány rostlin [46–48]. Rostlina, která tento signál přijme, může aktivovat obranné mechanismy proti býložravcům [11; 45; 47; 49; 50; 51].

### 2.1.3 Role v obraně rostlin proti abiotickému stresu

Isopren a některé monoterpeny mohou chránit fotosyntetický aparát rostlin před poškozením způsobeným přechodnými epizodami vysokých teplot a mohou zabránit progresivnímu snižování fotosyntetické kapacity [52; 53]. Jeden z těchto jevů může nastat při netěsnosti thylakoidních membrán v důsledku vysoké teploty, kdy isopren může zvýšit hydrofobní interakce a posílit tím thylakoidní membránu. Také by mohl pomoci zlepšit integritu membrán a proteinových komplexů [54].

Dále je známo, že isoprenoidy fungují v listech jako antioxidanty poskytující ochranu proti oxidativnímu stresu vyvolaným ozonem a akumulací singletového kyslíku během fotosyntézy [55; 56]. Je zřejmé, že to, jak jsou rostliny schopny využít své obranné strategie v reakci na abiotický i biotický stres, je komplikované a stále je potřeba studovat a ověřovat, jakou roli BVOCs hrají [11].

## 2.2 Dopad na chemii troposféry

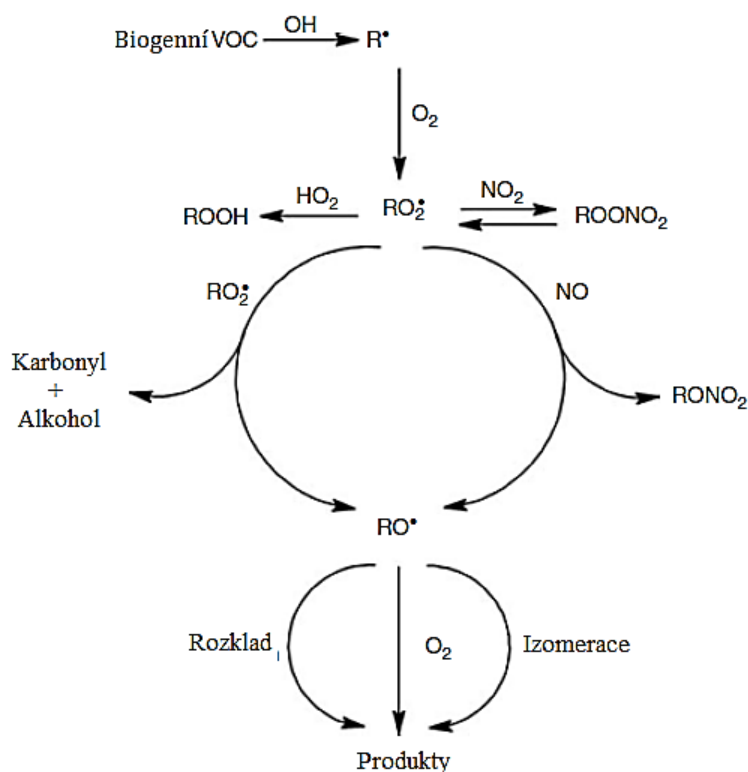
Již v 50. letech 20. století se objevily studie, které uváděly, že fotochemický smog je produkován řadou fotochemických reakcí zahrnujících uhlovodíky a oxidy dusíku v přítomnosti slunečního záření. V 70. letech to vedlo ke kontrole emisí nejen přízemního ozonu, ale i oxidů dusíku a antropogenních uhlovodíků. Později však výzkum ukázal, že za tvorbu přízemního ozonu ( $O_3$ ) jsou zodpovědné zejména BVOCs, jak ve venkovských, tak městských oblastech [3; 57; 58]. A to především kvůli vyšší reaktivnosti a relativně vysokým emisím ve srovnání s antropogenními VOCs [3].

V troposféře se BVOCs transformují chemickými procesy fotolýzy (při vlnových délkách  $> 290$  nm, protože kratší vlnové délky jsou absorbovány  $O_2$  a  $O_3$  ve stratosféře), dále reakcí

s hydroxylovým (OH) radikálem (typicky během dne), reakcí s dusičnanovým (NO<sub>3</sub>) radikálem (během večerních a nočních hodin), reakcí s O<sub>3</sub> a v pobřežních a mořských oblastech reakcí s atomy Cl (během dne) [59]. U většiny BVOCs probíhá reakce s oxidanty v atmosféře jedním z následujících mechanismů:

1. Adice O<sub>3</sub> nebo OH/NO<sub>3</sub> radikálů na dvojnou uhlíkovou vazbu
2. Odštěpení atomu H z vazby vodík-uhlík pomocí OH/NO<sub>3</sub> radikálů [3; 60]

Většina sloučenin se bude pravděpodobně řídit spíše mechanismem adice, s výjimkou aldehydů s dvojnou vazbou, které mají tendenci odštěpovat atom vodíku [3; 61]. Ve většině případů reakční mechanismus zahrnuje tvorbu (alespoň částečně) alkylového nebo substituovaného alkylového radikálu (například hydroxyalkyl, nitrooxyalkyl nebo oxoalkyl radikálu) [59]. Vzniklé radikály okamžitě reagují s O<sub>2</sub> za vzniku alkylperoxy radikálu (RO<sub>2</sub>•), který může reagovat s NO, NO<sub>2</sub>, HO<sub>2</sub> nebo jinými alkylperoxy skupinami (RO<sub>2</sub>•). Pokud reakční sekvence pokračuje prostřednictvím NO a HO<sub>2</sub>, mohou vznikat důležité reakční produkty [3; 62]. Cesta NO je důležitá, protože často vede k tvorbě NO<sub>2</sub>, a následně tvorbě ozonu (fotolýza NO<sub>2</sub> za vzniku O, který pak reaguje s O<sub>2</sub> za vzniku O<sub>3</sub>). Cesta HO<sub>2</sub> je neméně důležitá, protože dochází ke vzniku relativně stabilních produktů, které působí jako „lapače radikálů“ [3]. Výše zmíněný cyklus je znázorněn na Obr. 4.

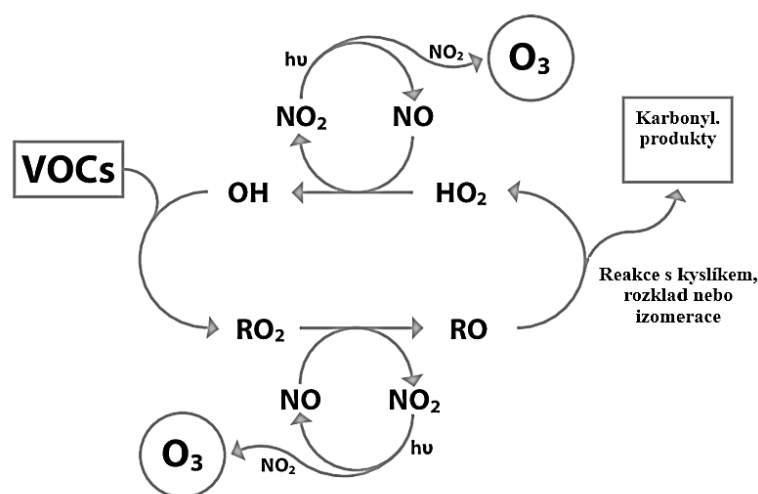


Obr. 4: Obecná reakční cesta BVOCs, upraveno dle [3]

Jsou-li směšovací poměry NO nízké (např. ve venkovském prostředí), cyklus směřuje k reakcím HO<sub>2</sub>/RO<sub>2</sub>, které odstraňují radikály ze systému a zpomalují produkci ozonu. Reakcí alkylperoxyradikálu s HO<sub>2</sub> vzniká peroxid (ROOH), který lze následně odstranit suchou či mokrou depozicí, fotolyzovat (regenerace OH) anebo dochází k reakci se samotným OH

radikálem. Reakcí alkylperoxyradikálu s  $\text{RO}_2$  mohou vznikat různé produkty včetně alkoholů, aldehydů a ketonů [3].

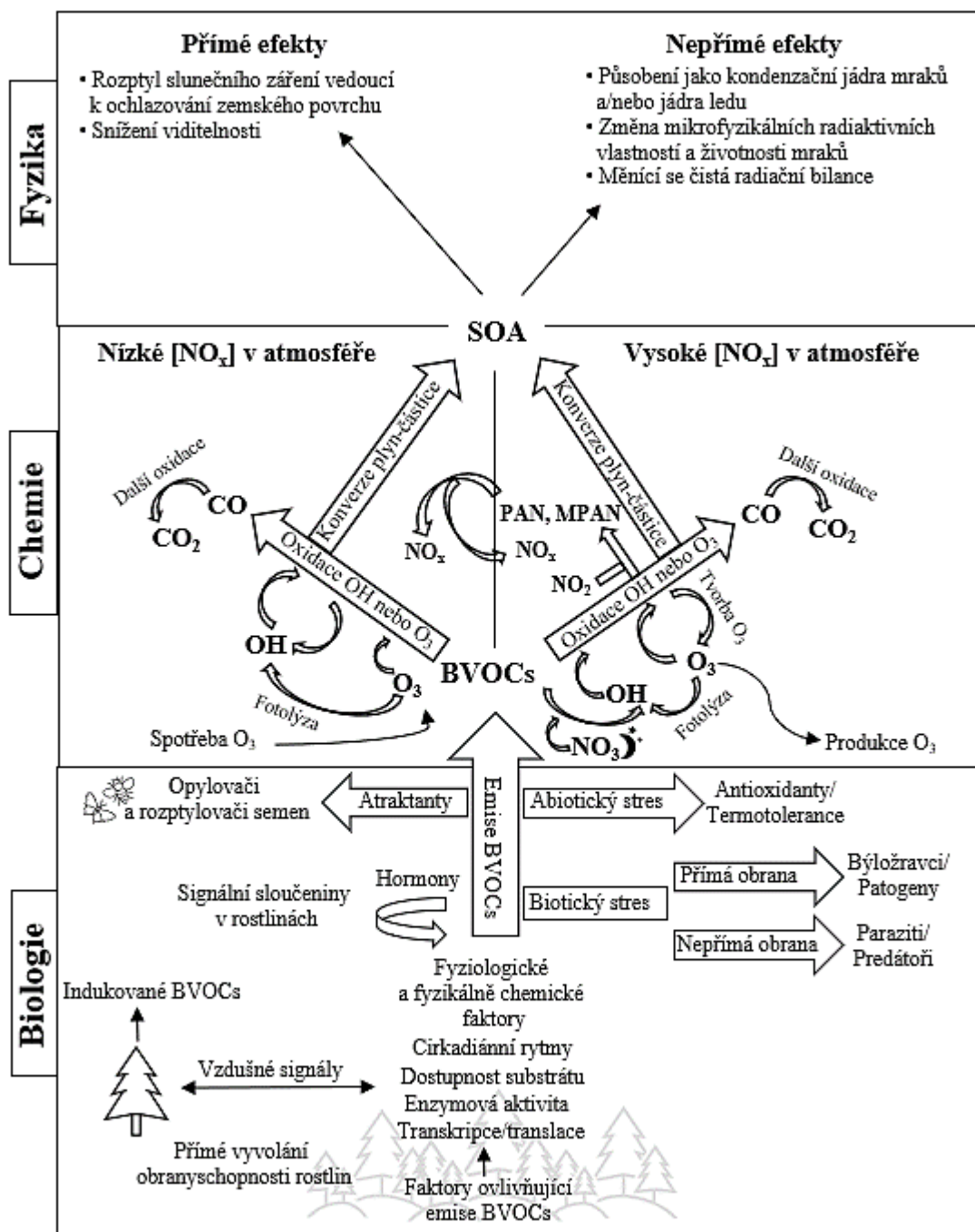
Pokud jsou však směšovací poměry  $\text{NO}$  vysoké (např. ve znečištěných oblastech), pak budou mít peroxyradikály tendenci reagovat s  $\text{NO}$  nebo  $\text{NO}_2$ . Reakcemi s  $\text{NO}_2$  vznikají peroxyhydráty ( $\text{ROONO}_2$ ), které mohou také působit jako rezervoár pro  $\text{NO}_x$ , protože mohou být stabilní za určitých teplotních a tlakových podmínek. Tato stabilita umožňuje jejich transport v ovzduší na dlouhé vzdálenosti, kde se později mohou disociovat. Reakcemi  $\text{RO}_2$  a  $\text{NO}$  mohou vznikat buď alkylhydráty ( $\text{RONO}_2$ ) nebo alkoxyradikály ( $\text{RO}$ ). Alkylhydrát je stabilní sloučenina. Pokud však reakcí vznikne alkoxyradikál ( $\text{RO}$ ), dojde k jeho izomerizaci nebo rozkladu na různé produkty (Obr. 5). Tato cesta může vést k tvorbě  $\text{NO}_2$ , což vyvolá produkci většího množství ozonu [3].



Obr. 5: Schématické znázornění fotochemické tvorby ozonu za přítomnosti  $\text{VOCs}$  a  $\text{NO}_x$ , upraveno dle [63]

Kromě tvorby ozonu mohou  $\text{BVOCs}$  v atmosféře vést ke vzniku sekundárních organických aerosolů (SOA). Aerosoly jsou kapalné nebo pevné částice suspendované v atmosféře, které hrají důležitou roli v chemii a klimatu atmosféry. Mohou rozptylovat a absorbovat přicházející sluneční záření, což ovlivňuje tepelnou bilanci na povrchu Země. Na povrchu SOA může také docházet k heterogenním reakcím.

Biogenní sekundární organické aerosoly vznikají dvěma způsoby. Prvním mechanismem dochází ke kondenzaci produktů oxidace v plynné fázi na již existujících částicích v atmosféře kvůli jejich nízké těkavosti. Schopnost  $\text{BVOCs}$  tvořit SOA tedy závisí nejen na jejich atmosférickém výskytu a chemické reaktivitě, ale i těkavosti jejich produktů [3; 62]. Druhým mechanismem tvorby je nukleace/tvorba nových částic [3; 64]. Studie zabývající se experimenty ve smogových komorách zjistily, že reakce monoterpénů s fotooxidanty může produkovat velké množství aerosolů [3; 65; 66]. Jiné sloučeniny, jako jsou karbonyly a dieny (např. isopren), mohou podléhat přeměně také prostřednictvím heterogenních reakcí v přítomnosti kyselého katalyzátoru, například kyseliny sírové [3; 67; 68; 69].



Obr. 6: Schematický diagram shrnující současné chápání rolí BVOCs. SOA, sekundární organický aerosol;  $\text{NO}_x^*$ , noční; PAN, peroxyacetyl-nitrát; MPAN, peroxyethakryloylnitrát [11]



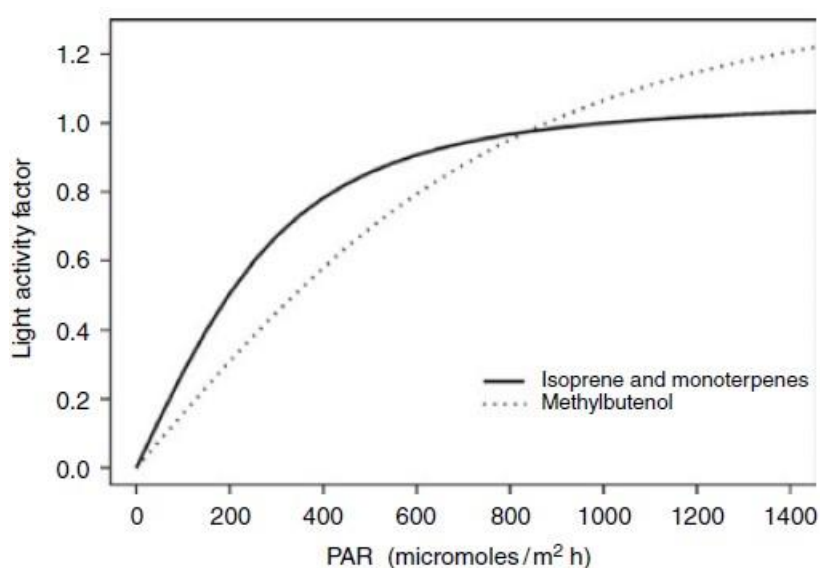
## 2.3 Vliv faktorů prostředí na emise

BVOCs jsou silně závislé na podmínkách prostředí, díky čemuž jsou zvláště citlivé na změny klimatu. Světlo a teplota jsou dva důležité faktory ovlivňující růst a funkci rostlin a také emise BVOCs [3].

### 2.3.1 Sluneční záření

Závislost emisí BVOCs na světle byla poprvé zkoumána u isoprenu (Obr. 7). Prokázalo se, že isoprenové emise jsou silně závislé na fotosynteticky aktivním záření (PAR; 400-700 nm). Emise isoprenu se zvyšují s rostoucí intenzitou světla, dokud nedosáhnou svého maxima – bodu nasycení [3; 66; 70; 71]. Bylo také pozorováno, že osluněné listy mají tendenci mít vyšší emisní kapacitu než listy zastíněné [3; 72; 73].

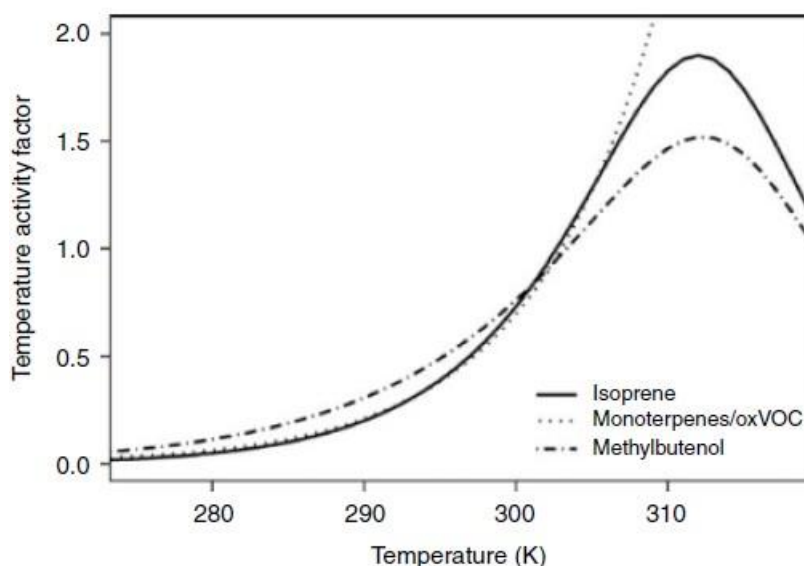
Mnoho studií uvádí, že emise monoterpenů jsou dominantně funkcí teploty a nejsou ovlivněny PAR [3; 71; 74]. Existují ale jisté druhy středomořských dubů emitující monoterpeny jako funkci světla i teploty [3]. Další důležitou sloučeninou ze skupiny BVOCs závislé na teplotě je 2-methyl-3-buten-2-ol (MBO), který poskytuje podobnou křivku odezvy na světlo jako isopren [3; 75].



Obr. 7: Světelná závislost emisí BVOCs [3]

### 2.3.2 Teplota

Teplota je faktor, který ovlivňuje emise všech druhů BVOCs. Teplotní závislosti jsou však odlišné (Obr. 8). Emise monoterpenů s teplotou rostou exponenciálně [3]. Emise isoprenu se s teplotou (až do 35-45 °C) zvyšují [3; 70; 71; 72], a naopak s vyšší teplotou (přibližně nad 35 °C) se snižují. Některé studie naznačují, že důvodem tohoto poklesu může být regulační mechanismus [3; 76]. Emise MBO vykazují podobnou teplotní závislost [3].



Obr. 8: Teplotní závislost emisí BVOCs [3]

### 2.3.3 Vlhkost

Bylo zjištěno, že emise monoterpenů a některých oxVOCs jsou závislé na vlhkostních podmínkách. Emise monoterpenů se obecně zvyšují během dešťů a po deštích [3; 77; 78] nebo když je listí vlhké [3; 79]. Jiné studie našly pozitivní korelace mezi vzdušnou relativní vlhkostí a emisemi monoterpenů [3; 74; 78].

## 2.4 Vliv změn v životním prostředí na emise

Biosféra a atmosféra se v důsledku přírodních procesů a lidských činností mění. V reakci na to, dochází i ke změně emisí BVOCs. Pochopení toho, jak emise reagují na změny v životním prostředí, pomůže předvídat budoucí dopady změn s cílem vytvořit komplexní prediktivní modely zemského systému [11].

### 2.4.1 Globální oteplování

Klimatické modely naznačují, že se průměrná globální teplota bude v průběhu 21. století zvyšovat. Zvyšování teploty přímo ovlivní biochemickou aktivitu rostlin a délku aktivního vegetačního období [11; 80]. Emise BVOCs jsou silně závislé na teplotě, protože vyšší teploty zvyšují rychlost chemických reakcí, rychlost buněčné difuze a tlak par těkavých sloučenin [11; 81; 82].

Bylo provedeno několik experimentů na zjištění dopadu zvýšení teploty na rychlost emisí BVOCs. Odhaduje se, že zvýšení průměrné globální teploty o 2–3 °C by mohlo zvýšit globální emise BVOCs o 25–45 % [11; 83]. V regionálním měřítku, s využitím Velké Británie jako příkladu, se předpovídá, že zvýšení teploty o 1 °C by mohlo zvýšit emise isoprenu o 14 % v létě, zatímco zvýšení teploty o 3 °C by mohlo zvýšit emise až o 50 % [11; 84]. Při velmi vysokých teplotách (nad 40 °C) emise isoprenu dramaticky klesají a je možné, že extrémní nárůst teploty nakonec způsobí pokles emisí isoprenu [11].

Oteplování klimatu může také nepřímo ovlivnit emise BVOCs v globálním a regionálním měřítku změnou složení druhů vegetace a jejich charakteristik [11; 85; 86]. Simulační modely předpovídají odumírání lesů v nižších zeměpisných šířkách, zejména v Amazonii [87], ale naznačují expanzi boreálních lesů směrem k vyšším nadmořským výškám [88; 89]. Rozšíření boreálních lesů může globálně zvýšit emise BVOCs [90], ale úbytek lesů v nižších zeměpisných šířkách může naopak nárůst produkce snížit [11].

#### **2.4.2 Změna využití půdy**

Země zažívá masivní využívání půdy a změny krajinného pokryvu nebyvalým tempem nejen v důsledku změny klimatu, ale také kvůli urbanizaci a zemědělské industrializaci. Tyto tlaky mění distribuci a charakteristiky rostlinných druhů a mohou dramaticky ovlivnit emise BVOCs [11]. Analýzy naznačují globální nárůst plochy plodin o 455 % za posledních 300 let (1700–1990) a více než šestinásobný nárůst plochy pastvin [91]. Trávy a obiloviny obecně nejsou hlavními zdroji isoprenu, ale emitují okysličené BVOCs, zejména během sklizně [11; 23; 92; 93]. Proto se předpokládá, že přeměna lesa na ornou půdu sníží emise BVOCs na velké ploše zemského povrchu. Například v Amazonii se tok emisí isoprenu může po odlesňování snížit až o 90 % [94] a ve východní Asii se roční emise isoprenu a monoterpenů mohou snížit o 30 % až 40 % [95]. Obnova lesa výsadbou druhů s vyššími emisemi isoprenu však bude mít velký vliv na míru emisí BVOCs, zejména na místní a regionální úrovni [11; 96]. Rozsáhlé rozšíření pěstování palmy olejné (*Elaeis guineensis*), ke kterému v současnosti dochází v tropických oblastech, může mít také významný dopad na emise BVOCs v těchto regionech [11].

#### **2.4.3 Sucho**

Předpovídá se, že frekvence a intenzita srážek se v budoucnu změní v reakci na globální oteplování [97]. Sucho již ovlivňuje vegetaci v mnoha oblastech [98]. Shrnutá empirická data naznačují, že mírné sucho může ovlivnit emise isoprenu a monoterpenů, ale silné a dlouhotrvající sucho, které vede k vadnutí nebo úplné inhibici fotosyntézy, významně snižuje emise BVOCs [11; 99]. Různé reakce emisí BVOCs na mírné sucho mohou být výsledkem rozdílů ve fyziologii listů, biochemii BVOCs a provedením experimentů. Jedním z důležitých rozdílů ve fyziologii listů mezi druhy rostlin je přítomnost nebo nepřítomnost terpenových rezervoárů. Rostliny, které mají specifické prostory pro ukládání monoterpenů, jsou schopny udržet své emise monoterpenů, i když u nich dojde ke snížení rychlosti fotosyntézy [11; 100; 101; 102].

#### **2.4.4 Zvýšená koncentrace ozonu v atmosféře**

Je vysoce pravděpodobné, že se koncentrace přízemního ozonu v budoucnu změní. Změní se i emisní rychlosti prekurzorů tvorby ozonu a změny zemského klimatu způsobí změny v atmosférické cirkulaci, přičemž obojí přímo ovlivní koncentrace tohoto plynu. Přízemní ozon je již v mnoha oblastech světa látkou významně znečišťující ovzduší v regionálním měřítku.

Může se tedy stát, že koncentrace přízemního ozonu se v některých regionech, kde jsou zavedeny přísné emisní kontroly, sníží, ale v jiných, méně rozvinutých regionech, se naopak zvýší [11].

Jelikož krátkodobé i dlouhodobé zvýšené koncentrace ozonu mají nepříznivé účinky na růst rostlin, druhové složení a fungování ekosystému [103], je pravděpodobné, že budou ovlivněny i emise BVOCs. Tyto změny mohou být výsledkem přímých účinků ozonu na rostliny, nebo mohou být způsobeny nepřímými vlivy druhové skladby. Experimentální důkazy o přímých účincích ozonu na emise BVOCs však nejsou, stejně jako u jiných abiotických stresů, jednoznačné [11]. Účinky jsou závislé na rostlinném druhu [104; 105], ročním období a druhu BVOCs [106].

### 3 METODY STANOVENÍ TĚKAVÝCH ORGANICKÝCH SLOUČENIN

Vzhledem k tomu, že BVOCs uvolněné z vegetace jsou dále v ovzduší ředěny, jsou nezbytné speciální přístroje a metody pro jejich analýzu v čase a prostoru s dostatečným rozlišením a citlivostí [107]. V důsledku vědeckého a technologického pokroku dochází v posledních letech k intenzivnějšímu studiu těkavých organických sloučenin v ovzduší, jelikož hrají zásadní roli ve výzkumu atmosféry. Nové studie se nezaměřují jen na studium přízemních koncentrací, ale i na vertikální profil. Zlepšení chápání vertikálních profilů může zlepšit prediktivní schopnost stávajících modelů kvality ovzduší, aby bylo možné přesněji předvídat úroveň koncentrací ozonu a aerosolu (SOA) [108].

Pro odběr vzorků z ovzduší rozlišujeme obecně aktivní a pasivní vzorkování [109]. Pasivní vzorkování je založeno převážně na adsorpci studovaných analytů na pevném sorbentu a dále desorpci analytů z povrchu sorbentu (tepelná desorpce nebo extrakce pomocí rozpouštědel) a jejich analýza vhodnou analytickou technikou (např. plynová chromatografie s hmotnostní spektrometrií). Aktivní vzorkování je založeno na prosátí určitého objemu vzduchu obsahujícího BVOCs přes vhodný sorbent, absorpční kapalinu nebo denuder. Díky znalosti objemu prosátého vzduchu lze spočítat přesnou koncentraci BVOCs v ovzduší, např. v  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Existují i metody bez nutnosti přípravy vzorku, například hmotnostní spektrometrie s přenosem protonu (Proton Transfer Reaction – Mass Spectrometry, PTR-MS).

#### 3.1 Aktivní vzorkování

Při aktivním odběru dochází k průchodu plynu lapačem nebo trubicí obsahující vrstvu sorbentu. Na rozdíl od pasivních metod jsou analyty nuceny difundovat přes sorpční vrstvu, dochází tedy k aktivnímu proudění, proto bývá metoda často označována jako „dynamická technika“. Pro dosažení aktivního proudění bývá využíváno kalibrovaných čerpadel [109; 110].

Metoda běžně využívá sorbenty na bázi uhlíku (Carbopack) [111] nebo polymerních materiálů (Porapak, Tenax) [112]. Pro zachycení více analytů lišících se svou těkavostí se využívá kombinace sorbentů o různé sorpční kapacitě. Doba potřebná k odebrání vzorku se pohybuje od několika minut do 24 hodin a závisí na objemu vzduchu protékajícího sorbentem a rychlosti dosažení dostatečné koncentrace studovaných analytů v závislosti na citlivosti použité analytické techniky [109; 113]. Přítomnost vody, zvláště pokud je sorbentem aktivní uhlí, může způsobit ztrátu některých cílových analytů. Využívají se tedy hydrofobní sorbenty, aby se tomuto jevu zabránilo. Kromě samotných sorbentů je před sorpční vrstvou umístěn lapač obsahující vysoušedlo (např. chlorid vápenatý, uhličitán draselný nebo uhličitán hořečnatý). Alternativou k výše zmíněným desikantům jsou membránové nebo permeační sušiče. Kombinace specifického pevného sorbentu (grafitizované saze) a nízkých teplot (kryogenní jednotka) zajišťuje zadržení uhlovodíků sestávající se z 2 až 7 atomů uhlíku [109].

### 3.2 Pasivní vzorkování

Pasivní vzorkovače fungují na principu transportu hmoty popsaného prvním Fickovým zákonem difuze, podle kterého je hmotnost analytu adsorbovaného na sorpční vrstvě funkcí jeho koncentrace v ovzduší a doby expozice. Průchod vzduchu přes vzorkovač probíhá nenuceným prouděním. Transport analytů do vnitřní části vzorkovače může probíhat buď volnou difuzí anebo permeací přes polopropustnou membránu. Analyty jsou zadrženy na sorpční vrstvě pomocí fyzikální nebo chemické adsorpce [109]. Pasivní vzorkovače lze klasifikovat řadou způsobů (např. dle typu sorbentu, vzorkovaného analytu nebo desorpční techniky) [109; 114]. Stejně jako u aktivního odběru se využívají sorbenty na bázi uhlíku i polymerních materiálů. Na základě geometrie se rozlišují dva typy pasivních vzorkovačů:

a) Box – s velkou plochou průřezu, krátkou difuzní délkou a axiálním směrem difuze. Častým sorbentem je aktivní uhlí pro svou velkou specifickou plochu. Desorpce analytu se obvykle provádí extrakcí rozpouštědlem [115].

b) Trubice – s malou plochou průřezu, dlouhou difuzní délkou s možností nastavení rychlosti odběru analytu ze vzduchu. Rychlost vzorkování je však velmi nízká. Využívá sorbenty na bázi polymerních materiálů, popřípadě grafitizované saze. Doporučená metoda pro uvolňování analytů je termální desorpce [115; 116].

Běžně používaný vzorkovač pro sledování kvality ovzduší je pasivní vzorkovač Radiello. Se svým válcovým pouzdem, krátkou difuzní délkou, velkou plochou sorpčního lože, a tedy vysokou rychlostí vzorkování, kombinuje vlastnosti boxových a trubicových vzorkovačů [117]. Evropská unie schválila metodiku [118], ve které se k odběru vzorků vzduchu používá jako referenční vzorkovač [119]. Porovnání pasivního a aktivního vzorkování je uvedeno v Tab. 1.

*Tab. 1: Výhody a nevýhody pasivních a aktivních technik odběru analytů z atmosférického vzduchu [109]*

<b>Výhody pasivního vzorkování</b>	<b>Nevýhody pasivního vzorkování</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>• jednoduchá konstrukce, malé rozměry</li><li>• není potřeba zdroj energie</li><li>• lze určit průměrnou koncentraci analytů za vzorkovací periodu (objem vzduchu není důležitý)</li><li>• užitečné pro dlouhodobé vzorkování</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• nízká citlivost na krátkodobé změny koncentrací</li><li>• záchyt analytů méně účinný než u jiných technik</li><li>• nevhodné pro automatizaci</li><li>• sorpce analytů je závislá na okolním prostředí (teplota, vítr)</li><li>• výsledky mají "historický" charakter (pouze průměrná koncentrace za dlouhé období)</li></ul>
<b>Výhody aktivního vzorkování</b>	<b>Nevýhody aktivního vzorkování</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>• účinný záchyt analytů</li><li>• lze odebírat vzorky o velkých objemech</li><li>• snadná kalibrace</li><li>• použití více sorbentů → záchyt velkého množství různých sloučenin</li><li>• lze určit přesnou koncentraci analytu</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• vysoké náklady na jedno měření</li><li>• spotřeba energie</li><li>• potřeba pravidelného servisu</li><li>• doprava zařízení používajících elektrickou energii (čerpadla, ventilátory) na místo odběru může být komplikovaná</li></ul>

### 3.3 Difuzní denudery

Odběr vzorku analytu z ovzduší pomocí denuderu byl poprvé použit v roce 1971 ke stanovení difuzních koeficientů pro SO<sub>2</sub> [120]. V současnosti se difuzní denudery využívají jak pro stanovení anorganických látek, tak pro stanovení organických látek v ovzduší. Odběr pomocí denuderu kombinuje vlastnosti dynamických a pasivních technik [116]. Difuzní denuder bývá nejčastěji několik desítek centimetrů dlouhá trubice, jejíž vnitřní stěna je pokryta vhodným sorpčním médiem. Analyzovaný vzduch (obohacený o studované látky) prochází trubicí a molekuly studovaných plynných analytů difundují ke stěnám trubice, kde dochází k sorpci analytů do sorpčního média. Difuzní denuder musí splňovat dva základní parametry, tj. (a) laminární proudění analyzovaného vzduchu v trubicí a (b) dokonalý sorpční povrch po celé délce trubice [121]. Denuderů existuje celá řada, lišící se tvarem, skupenstvím sorbentu, typem sorbentu apod. [120; 122].

Válcový denuder je nejjednodušším a nejrozšířenějším typem. Jedná se o trubicí, jejíž vnitřní stěna je potažena retenčním médiem – rozpouštědlem či pevným sorbentem [120]. V případě použití rozpouštědla jsou vzorky se zachycenými analyty jímány do vialek a vzorky jsou následně analyzovány vhodnou analytickou technikou. Vzorkovací metoda umožňuje odebírat vzorky v krátkých časových intervalech (již od dvou minut), a proto se stává atraktivní z hlediska sledování rychlých změn koncentrací BVOCs v ovzduší [123].

### 3.4 PTR-MS

PTR-MS je velmi citlivá technika, která využívá měkkou ionizaci sloučenin pomocí hydroniových iontů (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>). Technika je vhodná pro online monitorování VOCs s vysokou citlivostí a vysokým rozlišením. Plynný vzorek je veden přímo do přístroje bez předchozí úpravy. Ionizované VOCs jsou separovány dle svých poměrů hmotnost ku náboji ( $m/z$ ) buď v kvadrupólovém analyzátoru nebo analyzátoru doby letu („Time-of-Flight“, TOF) a měřeny elektronovým násobičem. Moderní přístroje již poskytují zpracovaná data uvedena v koncentračních jednotkách [124].

Výhodou této metody je citlivost přístroje pro výzkum v reálném čase a u novějších přístrojů i bez potřeby kalibračního plynu. Přístroj má možnost změny různých parametrů, možnost výběru různých prekurzorových iontů, což ještě zvýrazňuje jeho analytické přednosti. Na druhou stranu PTR-MS není vhodný pro kvalitativní analýzu izomerů, protože poskytuje koncentraci sloučenin o stejné molární hmotnosti (např. monoterpeny) jako součet [125].

## CÍL PRÁCE

Diplomová práce se skládá ze dvou částí (teoretická a experimentální část). Cílem teoretické části je vypracování literární rešerše na téma biogenní těkavé organické sloučeniny (BVOCs), tj. jejich zdroje, výskyt a význam v ovzduší a možnosti jejich stanovení analytickými metodami.

Experimentální část obsahuje na sebe navazující cíle:

- Výběr BVOCs charakteristických pro lesní prostředí.
- Sestavení aparatury ke generování par vybraných BVOCs.
- Optimalizace parametrů difuzního denuderu se stékajícím filmem kapaliny pro záchyt BVOCs ze vzorkovaného vzduchu.
- Vyhodnocení dat z laboratorního testování a výpočet účinností záchytu jednotlivých BVOCs v difuzním denuderu.
- Ověření metody pro stanovení vybraných BVOCs v reálných podmínkách.



## EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4 POUŽITÉ PŘÍSTROJE, CHEMIKÁLIE A POMŮCKY

- Difuzní denudery
- Plynový chromatograf s hmotnostním spektrometrem (GC-MS), 7890A, 5975C, Agilent Technologies
- Peristaltická čerpadla
- Vzduchové čerpadla
- Rotametr
- Digitální regulátory průtoku plynu
- Termostaty
- Tlaková láhev s dusíkem
- Snímač teploty a vlhkosti COMET-T3110
- Absorpční kapalina (*n*-heptan, isopropanol)
- Analytické standardy vybraných BVOCs
- Skleněné vialky s teflonovým septem a polypropylenovým víčkem
- Teflonové hadice
- Běžné laboratorní vybavení

### 5 PRACOVNÍ POSTUP

#### 5.1 Vzorkování pomocí difuzního denuderu

Pro vzorkování BVOCs byl využit difuzní denuder se stékajícím filmem kapaliny. Denuder se skládal ze skleněné trubice (délka 38 cm, vnitřní průměr 9 mm) se speciálně upravenou vnitřní stěnou. Do prostoru trubice, která byla ve svislé poloze, byla do vrchní části pomocí peristaltického čerpadla přiváděna absorpční kapalina. Na vnitřní stěně trubice dochází k vytvoření tenkého filmu absorpční kapaliny, která stéká vlivem gravitace do spodní části denuderu. Současně byl pomocí vzduchového čerpadla do spodní části nasáván vzduch obohacený o plynné BVOCs. Průtok vzduchu byl regulován rotametrem. Vzduch procházel trubicí a BVOCs se sorbovaly do tenkého filmu absorpční kapaliny. Rychlost difuze BVOCs ke stěnám denuderu je závislá na difuzním koeficientu dané látky, který je závislý na okolní teplotě. Z tohoto důvodu je denuder během vzorkování temperován na stálou teplotu. Difuzní denuder nemá pro BVOCs stoprocentní účinnost zachytu, proto byly v systému zapojeny dva denudery v sérii. Vycházející vzduch z prvního denuderu byl veden do spodní části druhého denuderu, ve kterém byly zachyceny analyty vycházející z prvního denuderu (Příloha 1). Absorpční kapalina stékala do spodní části denuderů, odkud byla odsávána dalším peristaltickým čerpadlem do předem připravených vialek. Absorpční kapalina obohacená

o zachycené BVOCs byla analyzována pomocí plynové chromatografie spojené s hmotnostní spektrometrií.

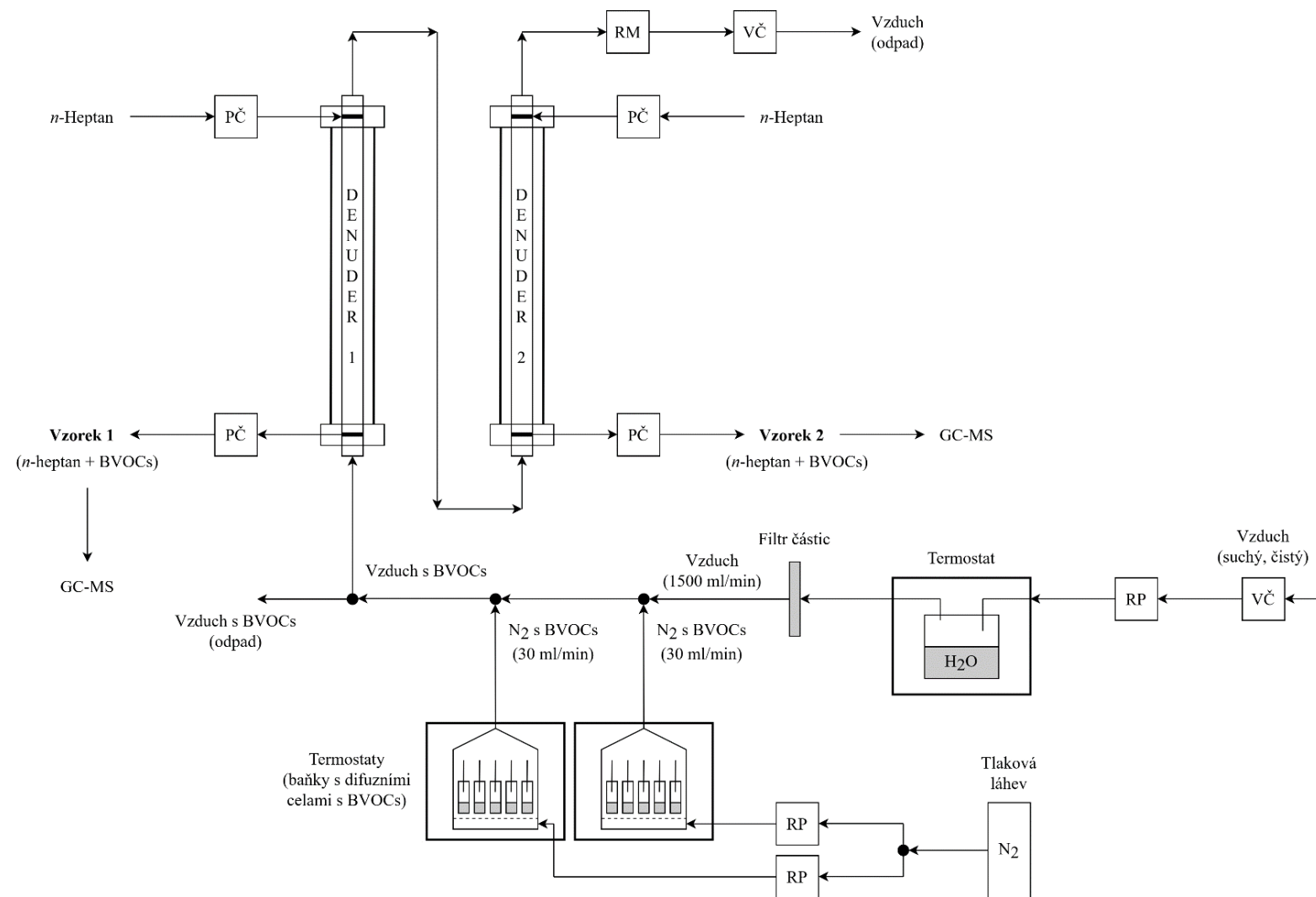
Vzduch nasávaný do denuderů byl obohacený o studované BVOCs. Tyto látky se generovaly ve dvou baňkách s difuzními celami, které byly umístěné ve vodních lázních temperovaných na určitou teplotu. Generování v difuzních celách bylo provedeno dle normy ČSN ISO 6145-8 [126]. Do jednotlivých difuzních cel byly přidány analytické standardy vybraných BVOCs. V celách se vytvořily nasycené páry příslušné látky a ty pak přes kapiláru difundovaly do vnitřního prostoru baňky (průměry kapilár jsou uvedeny v Tab. 2). Do spodní části baňky byl přiváděn inertní plyn (dusík, průtok 30 ml/min), který zajišťoval kontinuální odvádění plyných BVOCs z vrchní části baňky. Tímto způsobem bylo zajištěno stabilní generování BVOCs během všech experimentů. Generované BVOCs byly následně smíchány se vzduchem o průtoku 1 500 ml/min. Příslušná část vzduchu obohaceného o BVOCs byla nasávána do denuderu. Celé schéma vzorkovací aparatury je znázorněno na Obr. 9. Koncentrace BVOCs nasávaných do denuderů byly mnohem vyšší, než jaké jsou přítomny ve venkovním ovzduší s ohledem na některé optimalizované parametry, při kterých se očekávala vysoká účinnost záchytu studovaných látek v prvním denuderu. Pro výpočet účinností záchytu musela být koncentrace BVOCs ve vzorcích z druhého denuderu dostatečně vysoká kvůli minimalizaci chyby ve výpočtu.

Na začátku každého experimentu byly denudery nejprve promyty absorpční kapalinou, aby se z nich odstranily případné nečistoty. Poté se nastavily příslušné podmínky dle plánu experimentu, bylo vyčkáno 20 minut pro ustálení podmínek a následně byly vzorky odebírány do připravených vialek opatřených víčky s teflonovými septy. Septum se skládá ze silikonu (vrchní část) a teflonu (spodní část). Do styku se vzorkem přichází inertní teflonová část. Pro každé nastavení byly odebrány vždy 3 vzorky pro stanovení směrodatných odchylek. V závěrečných experimentech s vlhkostí bylo odebráno 10 vzorků pro každou měřenou vlhkost. Každý experiment byl proveden ve třech opakováních. Během experimentů byly odebírány blanky, tj. vzorky čistého vzduchu bez BVOCs. Tyto blanky sloužily pro ověření nekontaminované aparatury analyty. Všechny hadice, ve kterých proudil vzduch obohacený o BVOCs byly z teflonu.

Sledované BVOCs byly vybrány dle literatury jako charakteristické pro lesní prostředí. Aby byla pokryta celá škála BVOCs v souvislosti s jejich definicí, byli vybráni i další zástupci (Tab. 3), kteří nejsou typičtí pro lesy v mírném pásu.

Tab. 2: Průměry kapilár a teplota během generování jednotlivých BVOCs

Analyty	průměr kapiláry (mm)	teplota difuzních cel (°C)
isopren	0,10	18
2-methyl-3-buten-2-ol (MBO)	1,90	18
tricyklen	1,57	18
$\alpha$ -pinen	1,57	18
kamfen	1,57	18
$\beta$ -pinen	1,57	18
$\alpha$ -felandren	1,57	18
3-karen	1,57	18
limonen	1,57	18
cis- $\beta$ -ocimen + trans- $\beta$ -ocimen	6,05	18
terpinolen	6,05	18
eukalyptol	1,90	23
linalool	6,05	23
borneol	13,1	23
$\alpha$ -terpineol	13,1	23
bornyl acetát	6,05	23
$\beta$ -karyofylen	13,1	23
$\alpha$ -karyofylen	13,1	23



Obr. 9: Schéma aparatury; PČ, peristaltické čerpadlo; RM, rotametr; RP, regulátor průtoku; VČ, vzduchové čerpadlo.

Tab. 3: Vybrané fyzikální a chemické vlastnosti a retenční časy studovaných BVOCs při podmínkách analýz viz kapitola 5.5; hodnoty hustot jsou uvedené při teplotě 25 °C; hodnoty označené \* jsou uvedeny ze zdroje [127], ostatní ze zdroje [128]

Analyt	Sumární vzorec [128]	M (g/mol) [128]	Monoizotopická M (g/mol) [128]	CAS [128]	Hustota (g/cm <sup>3</sup> ) [128]	Bod varu (°C) [128; 127]	Retenční čas (min)
isopren	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	68,117	68,06260026	78-79-5	0,675	33,9	1,958
MBO	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	86,132	86,07316494	115-18-4	0,820	124	2,291
tricyklen	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136,234	136,1252005	508-32-7	0,867	186	7,665
α-pinen	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136,234	136,1252005	80-56-8	0,857	157	8,074
kamfen	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136,234	136,1252005	79-92-5	0,846	161	8,546
β-pinen	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136,234	136,1252005	127-91-3	0,867	166	9,647
α-felandren	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136,234	136,1252005	99-83-2	0,843	186	10,876
3-karen	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136,234	136,1252005	13466-78-9	0,857	173	11,255
limonen	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136,234	136,1252005	138-86-3	0,840	178	12,089
cis-β-ocimen	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136,234	136,1252005	3338-55-4	0,801	177*	12,534
trans-β-ocimen	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136,234	136,1252005	3779-61-1	0,801	174-175*	13,096
terpinolen	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136,234	136,1252005	586-62-9	0,858	186	14,913
eukalyptol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154,249	154,1357652	470-82-6	0,927	176	11,958
linalool	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154,249	154,1357652	78-70-6	0,864	199	15,141
borneol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154,249	154,1357652	507-70-0	1,010	213	16,539
α-terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154,249	154,1357652	98-55-5	0,935	218	16,943
bornyl acetát	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196,286	196,1463299	76-49-3	0,979	228	18,241
β-karyofylen	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204,351	204,1878008	87-44-5	0,908	278	19,619
α-karyofylen	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204,351	204,1878008	6753-98-6	0,891	278	19,869

## 5.2 Analýza pomocí GC-MS

Odebrané vzorky ve vialkách byly následně podrobeny analýze na plynovém chromatografu spojeným s hmotnostní spektrometrií (Příloha 2). Vzorek je pomocí autosampleru nadávkován do proudu plynu, kde jsou analyty převedeny do plynné fáze. Pomocí mobilní fáze (nosný plyn) jsou dále transportovány přes kapilární kolonu se stacionární fází, kde dochází k separaci jednotlivých analytů. Z kolony jsou separované analyty dopraveny do iontového zdroje, kde dochází k ionizaci – rozštěpení molekul na soubor fragmentů. Vzniklé fragmenty a jejich zastoupení v souboru (hmotnostním spektru) jsou pro danou složku charakteristické a umožňují tedy její identifikaci. Vzniklé fragmenty jsou vedeny do kvadrupólového analyzátoru, kde dochází k odfiltrování nenabitých částic a výběru vhodných fragmentů k detekci na základě hodnoty podílu jejich hmotnosti a náboje  $m/z$ . Vybrané fragmenty jsou poté měřeny elektronovým násobičem.

Výsledkem analýz pomocí GC-MS je chromatogram s píky (Příloha 3 a Příloha 4). Retenční čas a hmotnostní spektrum píku identifikuje složky ve vzorku. Výška a plocha píku určují koncentraci daných složek. Všechny chromatogramy byly vyhodnoceny pomocí softwaru *Agilent OpenLab Data Analysis, verze 2.4*.

Podmínky GC-MS analýz pro stanovení isoprenu, MBO a deuterovaného oktanu (interní standard):

- Nástřik: split 10:1, 1  $\mu$ l
- Průtok nosného plynu: 1 ml/min, He (čistota 5,5)
- GC kolona: DB-1MS, délka 30 m, vnitřní průměr 250  $\mu$ m, tloušťka stacionární fáze 0,25  $\mu$ m
- Teplotní program: 50 °C po dobu 3 minut, gradient rychlostí 5 °C/min do 60 °C a poté 40 °C/min do 280 °C
- Ionizace: elektronová; 70 eV, 230 °C

Podmínky GC-MS analýz pro stanovení  $\alpha$ -terpineolu, deuterovaného dodekanu (interní standard), limonenu, linaloolu, 3-karenu, kamfenu, cis- $\beta$ -ocimenu, trans- $\beta$ -ocimenu, terpinolenu, tricyklenu,  $\alpha$ -karyofylenu,  $\alpha$ -felandrenu,  $\alpha$ -pinenu,  $\beta$ -pinenu,  $\beta$ -karyofylenu, borneolu, bornyl acetátu a eukalyptolu:

- Nástřik: splitless, 1  $\mu$ l
- Průtok nosného plynu: 1 ml/min, He (čistota 5,5)
- GC kolona: DB-1MS, délka 30 m, vnitřní průměr 250  $\mu$ m, tloušťka stacionární fáze 0,25  $\mu$ m
- Teplotní program: 60 °C po dobu 4 minut, gradient rychlostí 2 °C/min do 80 °C, poté 20 °C/min do 200 °C a poté 40 °C/min do 280 °C
- Ionizace: elektronová; 70 eV, 230 °C

Tab. 4: Sledované hodnoty  $m/z$  určených ke kvantifikaci jednotlivých analytů v módu SIM

<b><math>m/z</math></b>	<b>Analyty</b>
59	MBO, $\alpha$ -terpineol
66	deuterovaný dodekan
68	isopren, limonen
71	linalool
93	3-karen, kamfen, cis- $\beta$ -ocimen, trans- $\beta$ -ocimen, terpinolen, tricyklen, $\alpha$ -felandren, $\alpha$ -pinen, $\beta$ -pinen, $\alpha$ -karyofylen, $\beta$ -karyofylen
95	borneol, bornyl acetát
98	deuterovaný oktan
154	eukalyptol

Před samotnou analýzou vzorků pomocí GC-MS bylo do vialek přidáno 20  $\mu\text{l}$  známé koncentrace interních standardů (deuterovaný oktan a deuterovaný dodekan) kvůli určení spolehlivosti a opakovatelnosti analýz. Koncentrace BVOCs v jednotlivých vzorcích byla vypočítána podle kalibračních křivek z analýz analytických standardů. Ze spočítané koncentrace ve vzorku, známého průtoku vzduchu denuderem a množství vzorku (vypočten z koncentrací interních standardů v jednotlivých vzorcích) byla spočítána koncentrace BVOCs v nasávaném vzduchu v  $\text{ng}/\text{m}^3$ . Ze získaných koncentrací BVOCs ve vzorcích z prvního a druhého denuderu byla podle specifické rovnice (1) spočtena účinnost záchytu jednotlivých BVOCs v denuderu.

$$y = a * x^3 + b * x^2 + c * x + d \quad (1)$$

Koeficienty  $a, b, c, d$  byly vypočteny z lineární regrese pro účinnosti záchytu fiktivních 1 000 denuderů zapojených za sebou. Hodnoty koeficientů po zaokrouhlení byly následující:  $a = 11,3$ ;  $b = -10,0$ ;  $c = 3,29$ ;  $d = -3,52$ . Vypočtená účinnost  $y$  byla vyjádřena v procentech (vynásobení hodnotou 100). Hodnota  $x$  je poměr vypočítaných koncentrací ze dvou denuderů, z prvního ( $c_1$ ) a z druhého ( $c_2$ ), viz. rovnice (2).

$$x = \frac{c_1}{c_1 + c_2} \quad (2)$$

Dále byly vypočteny limity detekce (LOD, Tab. 5) pro BVOCs, které stanovují nejnižší měřitelnou koncentraci BVOCs ( $\text{ng}/\text{m}^3$  a pptv) v ovzduší touto metodou, tj. kombinace odběru vzorků pomocí difuzního denuderu a jejich analýza pomocí GC-MS. LOD byly vypočteny pro záchyt BVOCs v difuzním denuderu při podmínkách uvedených v kapitole 6.5. Při nižším průtoku absorpční kapaliny do denuderu budou vzorky koncentrovanější a vypočtené LOD nižší.

Tab. 5: Limity detekce ve vzorcích a pro ovzduší; <sup>1</sup> přepočtení LOD na koncentrace v jednotkách pptv pro teplotu 25 °C a normální atmosférický tlak 101 325 Pa

<b>Analyty</b>	<b>LOD ve vzorcích (ng/ml)</b>	<b>LOD pro ovzduší (ng/m<sup>3</sup>)</b>	<b>LOD pro ovzduší (pptv) <sup>1</sup></b>
isopren	19,1	8 284	2 975
MBO	28,1	12 206	3 467
tricyklen	0,141	61,3	11,0
α-pinen	0,163	70,9	12,7
kamfen	0,210	91,3	16,4
β-pinen	0,159	69,2	12,4
α-felandren	0,118	51,2	9,19
3-karen	0,189	82,2	14,8
limonen	0,202	87,9	15,8
cis-β-ocimen	0,937	407	73,2
trans-β-ocimen	0,323	140	25,2
terpinolen	0,261	113	20,4
eukalyptol	0,848	369	58,5
linalool	1,23	533	84,5
borneol	0,385	168	26,6
α-terpineol	0,279	121	19,2
bornyl acetát	0,720	313	39,0
β-karyofylen	0,715	311	37,2
α-karyofylen	0,187	81,2	9,72



## VÝSLEDKY A DISKUZE

### 6 EXPERIMENTY

Hlavním záměrem provedených experimentů byla optimalizace podmínek pro záchyt jednotlivých BVOCs do absorpční kapaliny difuzního denuderu. Stanovené účinnosti záchytu během experimentů v laboratorních podmínkách poslouží pro budoucí přepočty zachycených BVOCs ve venkovním prostředí na jejich reálnou koncentraci (dopočet na 100 %). Stanovené účinnosti záchytu by neměly být výrazně nižší, aby chyba při následném přepočtu byla co nejnižší a byla tedy z analytického hlediska akceptovatelná.

Byla studována závislost účinností záchytu BVOCs v denuderu na:

- teplotě denuderu: 15, 20 a 25 °C
- průtoku nasávaného vzduchu: 250, 500, 750 a 1 000 ml/min
- relativní vlhkosti (RH) nasávaného vzduchu: 25,0; 47,7 a 70,5 % (RH měřena při teplotě 26 °C)
- průtoku absorpční kapaliny (*n*-heptan): 0,27; 0,33; 0,38; 0,40; 0,43; 0,48 a 0,58 ml/min
- různých absorpčních kapalinách: *n*-heptan, isopropanol

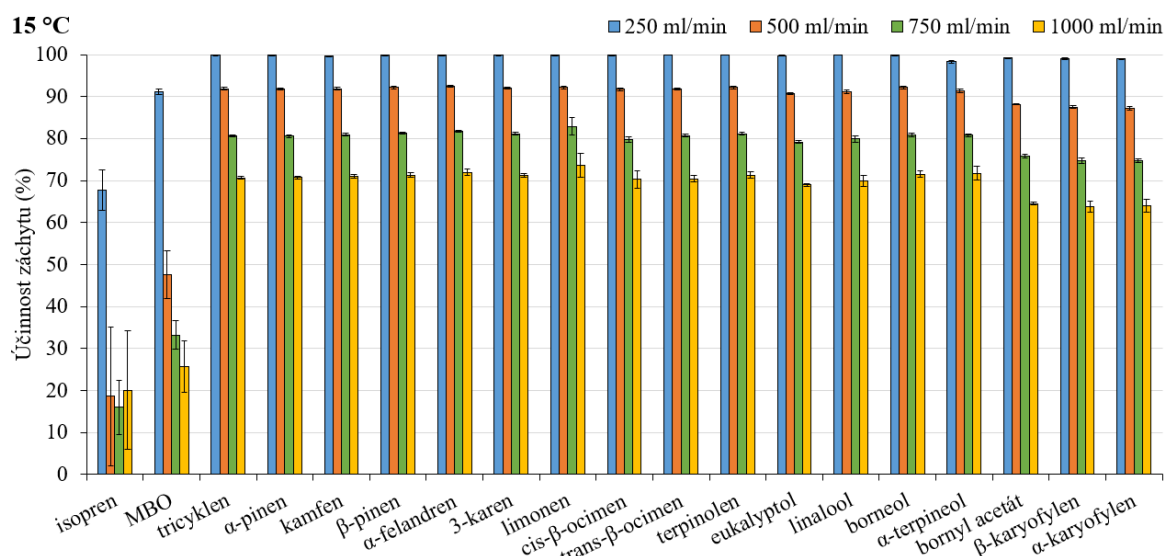
## 6.1 Vliv teploty denuderu a průtoku vzduchu do denuderu

Analyzovaný vzduch (obohacený o studované BVOCs) prochází denudrovou trubicí a molekuly studovaných BVOCs difundují ke stěnám trubice, kde dochází k sorpci BVOCs do sorpčního média [121]. Vliv teploty denuderu na difuzi analytů ke stěnám a následné sorpci BVOCs do tenkého filmu absorpční kapaliny je jeden z hlavních faktorů. Rychlost difuze závisí na difuzním koeficientu dané látky a ten na teplotě. Teplota ve venkovním prostředí je během dne velmi variabilní a při odběru vzorku by se účinnosti záchytu mohly měnit. Proto je důležité vytvořit během vzorkování stabilní teplotní podmínky.

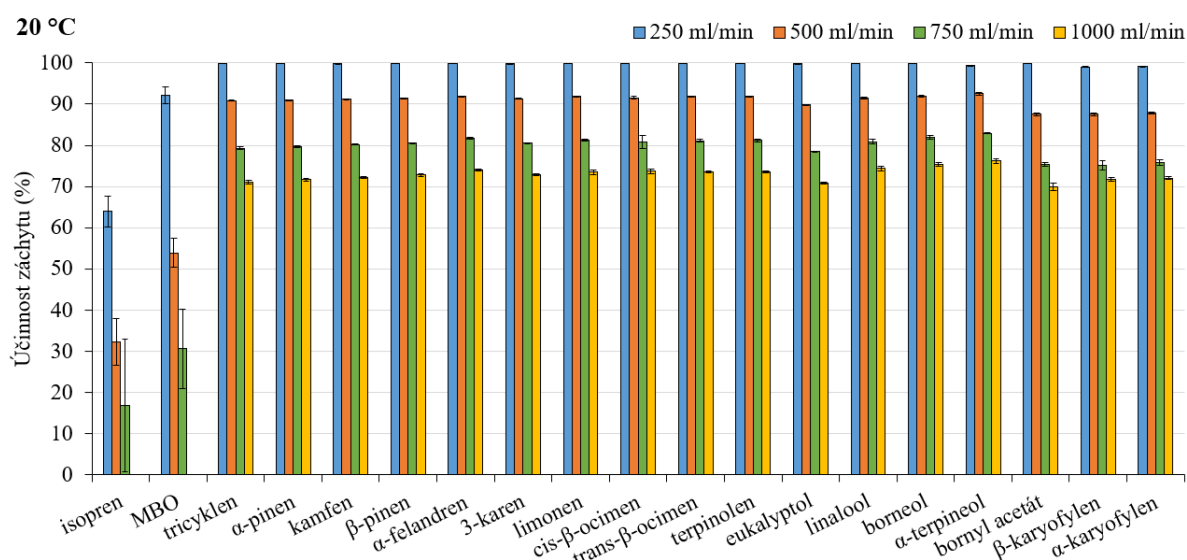
Byly testovány tři různé teploty (15, 20 a 25 °C) a pro každou teplotu čtyři různé průtoky nasávaného vzduchu (250, 500, 750 a 1 000 ml/min). V rámci jednoho experimentu byla vždy nastavena fixní teplota v denuderech a měnily se pouze průtoky. Jako testovaná absorpční kapalina byl zvolen heptan, který byl v minulosti užíván pro záchyt monoterpenů v denuderu [123]. Tato absorpční kapalina byla použita pro většinu experimentů.

Účinnosti záchytu jednotlivých BVOCs (Obr. 10, Obr. 11 a Obr. 12) klesaly se zvyšujícím se průtokem vzduchu pro danou fixní teplotu. Nejvyšší rozdíly byly zjištěny u MBO, kde se účinnosti v závislosti na průtoku nasávaného vzduchu při 15 °C pohybovaly mezi 91,2 % (pro průtok 250 ml/min) a 25,7 % (pro průtok 1 000 ml/min). U vyšších průtoků při teplotě 20 °C (1 000 ml/min) a 25 °C (1 000 a 750 ml/min) již nebylo možné účinnosti záchytu u isoprenu a MBO stanovit. U ostatních studovaných BVOCs byly vypočteny účinnosti záchytu pro všechny sledované teploty a průtoky vzduchu. Z obrázků je evidentní, že zatímco směrodatné odchytky účinností u prvních dvou průtoků (250 a 500 ml/min) byly velmi nízké, tak u vyšších průtoků se naopak mírně zvyšovaly. Směrodatné odchytky účinností pro isopren a MBO byly naopak vysoké téměř u všech provedených experimentů. To znamená, že stanovené účinnosti záchytu jsou pro tyto dvě sloučeniny nepřesné.

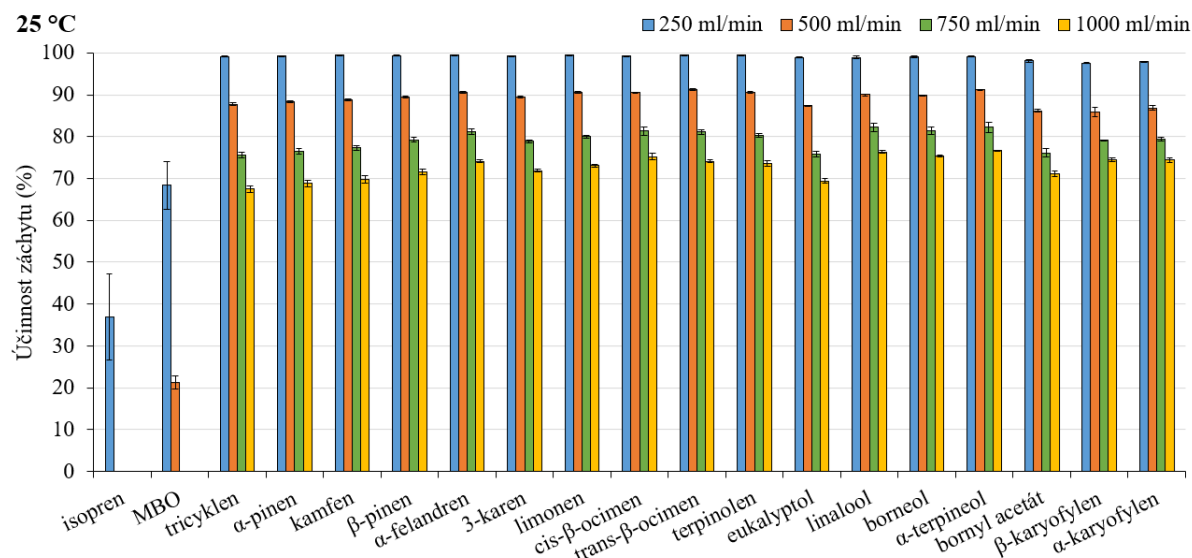
U přepočtených koncentrací jednotlivých BVOCs (dle daných účinností záchytu) ve vzorcích z prvního denuderu odebraných pro různé průtoky vzduchu nebyly pozorovány významné rozdíly.



Obr. 10: Závislost účinností záchytu BVOCs v denuderu na průtoku vzduchu,  $t=15\text{ °C}$ ,  $RH\approx 55\%$



Obr. 11: Závislost účinností záchytu BVOCs v denuderu na průtoku vzduchu,  $t=20\text{ °C}$ ,  $RH\approx 55\%$



Obr. 12: Závislost účinností záchytu BVOCs v denuderu na průtoku vzduchu,  $t=25\text{ °C}$ ,  $RH\approx 55\%$

Teplota denuderu ovlivňuje kromě difuzních koeficientů jednotlivých BVOCs také tenzi/tlak par absorpční kapaliny (heptan). Se zvyšující se teplotou v denuderu tenze par heptanu roste a heptan se rychleji odpařuje. Odpařování heptanu je navíc posíleno proudícím vzduchem, který páry heptanu z denuderu neustále odvádí. Tab. 6 shrnuje ztráty heptanu v denuderu v závislosti na teplotě a průtoku vzduchu. Nejnižší ztráty heptanu byly zjištěny při teplotě 15 °C, naopak značné ztráty, a to i při nižších průtocích, byly při teplotě 25 °C. Při vyšších ztrátách heptanu vlivem vysokých průtoků může narůstat chyba při výpočtu koncentrací BVOCs.

Tab. 6: Závislost ztrát heptanu v denuderu na teplotě a průtoku vzduchu; průtok absorpční kapaliny 0,45 ml/min

	<b>Ztráta heptanu (%)</b>		
	<b>15 °C</b>	<b>20 °C</b>	<b>25 °C</b>
<b>250 ml/min</b>	15,5	17,6	23,6
<b>500 ml/min</b>	25,3	31,4	41,4
<b>750 ml/min</b>	34,5	43,1	58,1
<b>1 000 ml/min</b>	41,2	52,9	70,2

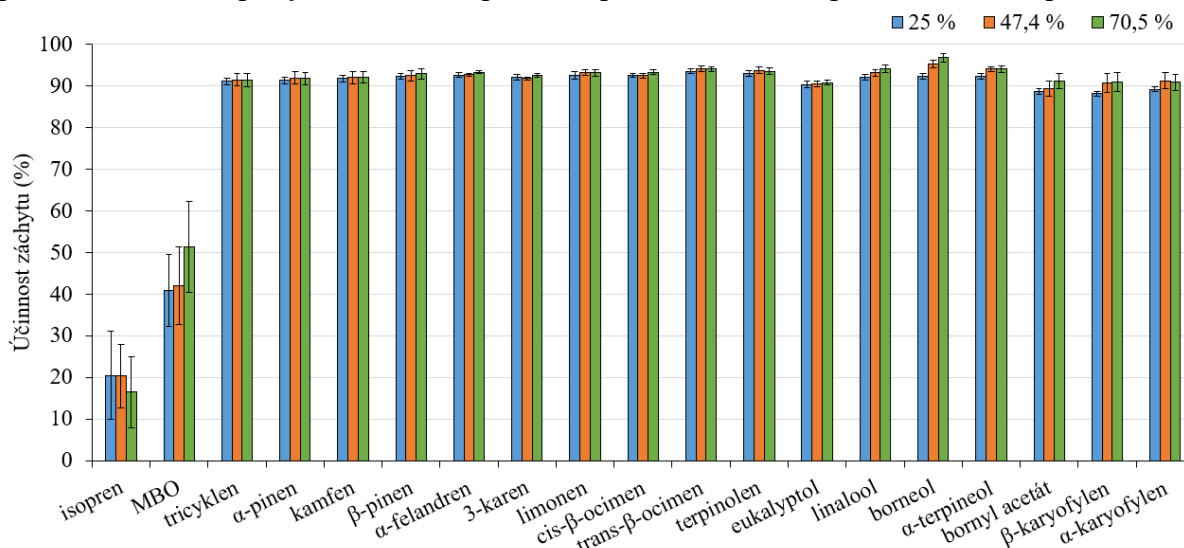
Během odběru vzorků ve venkovním prostředí je důležité brát ohled i na relativní vlhkost vzduchu, která je taktéž závislá na teplotě. Čím je teplota vzduchu vyšší, tím více vlhkosti dokáže pojmout. Například při teplotě vzduchu 30 °C a relativní vlhkosti vzduchu mezi 30 a 50 % (běžné ve venkovním prostředí v letních měsících) se rosný bod vody ( $T_{dp}$ ) pohybuje mezi 10,6 a 18,5 °C. V lesním prostředí může být relativní vlhkost mezi stromy vyšší a rosný bod také vyšší. Pokud se bude takto vlhký vzduch nasávat do denuderu s nastavenou teplotou 15 °C, tak vodní pára začne kondenzovat na vnitřní chladné stěně denuderu. Kondenzace vodní páry může narušit vytvořený tenký film absorpční kapaliny (heptan je s vodou nemísitelný) a účinnosti záchytu se pro BVOCs mohou změnit.

Aby nedocházelo ke kondenzaci vodní páry, byla z tohoto důvodu jako kompromis vybrána teplota 20 °C. Při vyšší teplotě docházelo k příliš vysokým ztrátám heptanu. Jako výsledný průtok nasávaného vzduchu byl zvolen 500 ml/min s akceptovatelnými ztrátami heptanu (31,4 %). Při nižším průtoku vzduchu (250 ml/min) byly sice účinnosti záchytu vyšší, avšak rozdíl nebyl tak výrazný (6,9-12,3 %). Při vyšší účinnosti záchytu a dvojnásobně nižšímu průtoku vzduchu by výsledné koncentrace zachycených BVOCs byly nižší a pro některé látky s nízkou koncentrací v ovzduší pro daný okamžik by mohly být na hraně detekčního limitu nebo pod jeho hodnotou.

## 6.2 Vliv relativní vlhkosti vzduchu

Jak již bylo zmíněno, kromě teploty se ve venkovním prostředí mění během dne i relativní vlhkost vzduchu. Proto je potřeba stanovit závislost vlhkosti na účinnosti záchytu BVOCs. Pokud by byla zjištěna závislost účinnosti záchytu na změnách v relativních vlhkostech vzorkovaného vzduchu, pak by se musela ve venkovním prostředí během odběru vzorků měřit i relativní vlhkost vzduchu a do přepočtů koncentrací (dopočet na 100 %) by musel být zahrnut i koeficient, který by zohlednil tyto změny účinnosti.

V laboratorních podmínkách byl vzduch nasávaný do denuderu dodatečně zvlhčován pomocí baňky naplněné deionizovanou vodou. Baňkou proudil čistý vzduch, který byl později smíchaný s parami BVOCs. Baňka byla ponořena v termostatu a pomocí nastavených různých hodnot pro teplotu docházelo ke změnám tenzí par deionizované vody, a tím pádem i ke změnám relativní vlhkosti v procházejícím vzduchu. Relativní vlhkost vzduchu byla měřena pomocí snímače teploty a vlhkosti až před vstupem do denuderu při laboratorní teplotě 26 °C.

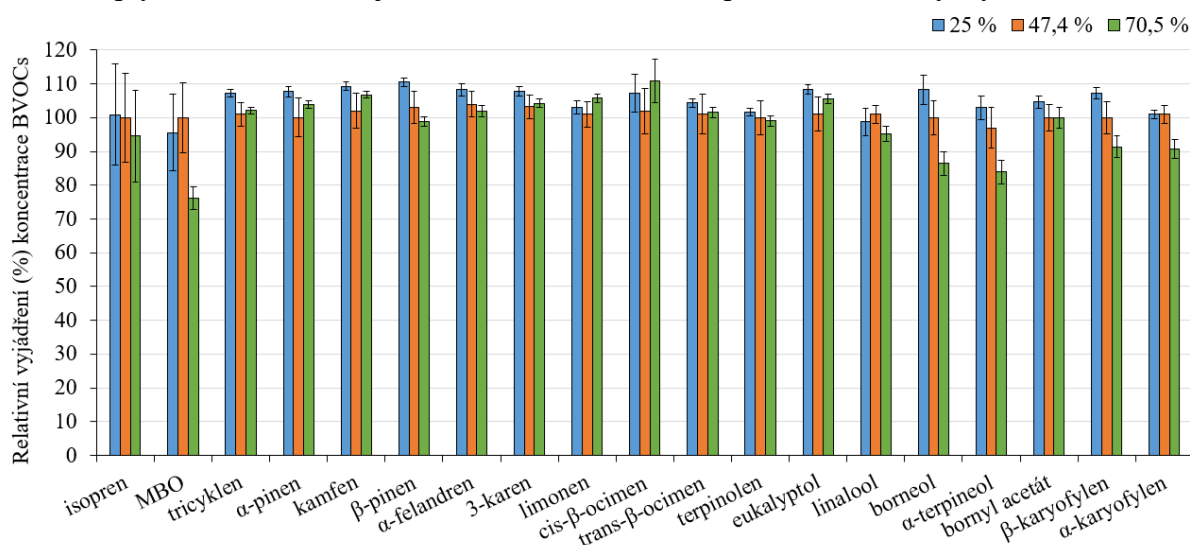


Obr. 13: Závislost účinnosti záchytu BVOCs v denuderu na relativní vlhkosti (RH) nasávaného vzduchu;  $t=20$  °C; průtok nasávaného vzduchu 500 ml/min

Experimenty pro stanovení závislosti účinnosti záchytu BVOCs na relativní vlhkosti vzduchu byly provedeny za kompromisních podmínek stanovených v kapitole 6.1, tj. teplota denuderu 20 °C, průtok heptanu 0,45 ml/min a průtok nasávaného vzduchu 500 ml/min. Nejprve byl proveden předběžný experiment, ve kterém bylo obsaženo celkem 7 různých vlhkostí (0,10; 18,5; 27,5; 42,0; 49,0; 60,0 a 77,4 %) a poté byly vybrány tři různé vlhkosti, které reprezentovaly nízkou (25,0 %), průměrnou (47,4 %) a vysokou (70,5 %) vlhkost, a u kterých bylo provedeno měření s deseti opakováními. Ze závislosti znázorněné na Obr. 13 je patrné, že účinnost záchytu se pro většinu BVOCs v závislosti na vlhkosti vzduchu výrazně neměnily a účinnosti se pohybovaly kolem stejných hodnot jako v předchozích experimentech pro stejné nastavení parametrů. Účinnosti záchytu pro nejtěžavější testované BVOCs (isopren a MBO)

byly výrazně nižší, vykazovaly změny pro různé vlhkosti, a především směrodatné odchylky byly vysoké.

Kromě stanovení účinností záchytu bylo potřeba zjistit, jak moc se různé relativní vlhkosti ve vzorkovaném vzduchu projeví na množství BVOCs zachycených v prvním denuderu. Zachycené koncentrace BVOCs (Obr. 14) jsou na obrázku uvedeny v relativním (%) vyjádření, které je vztaženo na 47,4 % relativní vlhkost. U většiny BVOCs je zachycená koncentrace při 25 % vlhkosti vyšší, avšak rozdíly nejsou výrazné. Naopak u 70,5 % vlhkosti (měřeno při teplotě 26 °C) je u některých BVOCs propad koncentrace vyšší (až o 23,8 %), především se jedná o oxidované BVOCs, tj. MBO, borneol,  $\alpha$ -terpineol. Takto vysoká vlhkost se během teplých letních dní zřejmě nebude ve venkovním prostředí často vyskytovat.



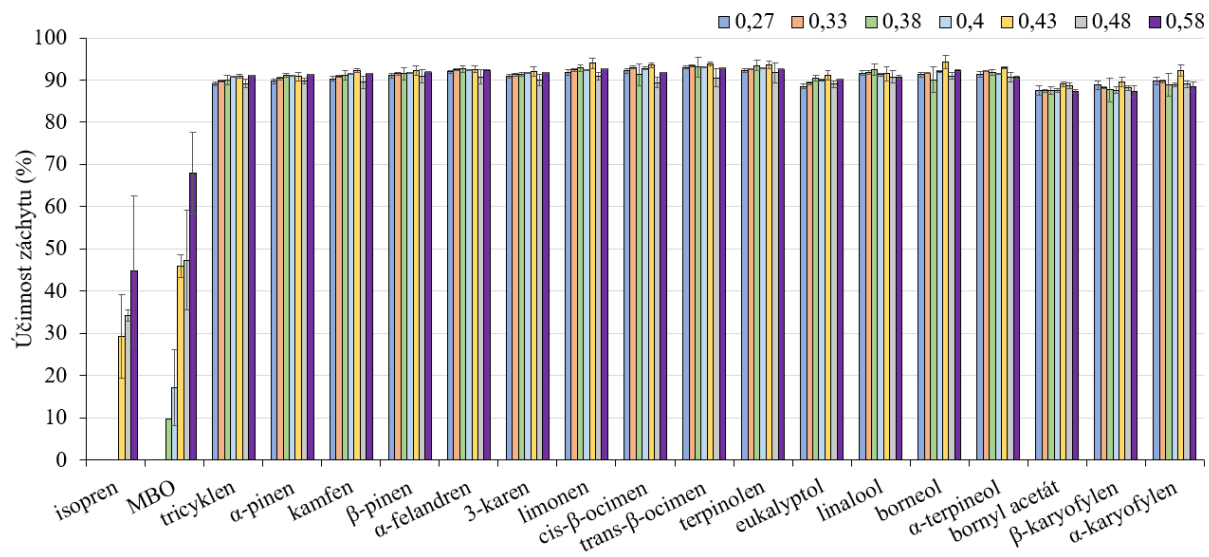
Obr. 14: Závislost koncentrací BVOCs zachycených v prvním denuderu na relativní vlhkosti (RH) nasávaného vzduchu;  $t=20$  °C; průtok nasávaného vzduchu 500 ml/min

### 6.3 Vliv průtoku heptanu do denuderu

Vlivem odvodu vytěkaného heptanu proudem vzorkovaného vzduchu dochází ke ztrátám heptanu (Tab. 6). BVOCs se při vzorkování sorbují do tenkého filmu absorpční kapaliny. Tento film je vytvořen na speciálně upravené vnitřní stěně denuderové trubice vlivem stékání kapaliny z vrchní části denuderu do spodní. Aby byla zajištěna perfektní sorpce a tím pádem nejvyšší účinnost záchytu, je potřeba dokonalé smočení celé délky vnitřní stěny denuderu. Díky tomu se vytvoří velká plocha absorpční kapaliny, do které se BVOCs mohou sorbovat. Z tohoto důvodu je nezbytné stanovit nejnižší možný průtok heptanu, aby byla vnitřní stěna ještě smočená a účinnost záchytu se nezměnila. Pro výpočet koncentrací zachycených BVOCs vyjádřených na 1 m<sup>3</sup> je nutné znát průtok vzorkovaného vzduchu denuderem, délku odběru vzorku a objem vzorku. Čím je objem vzorku, a tedy průtok heptanu do denuderu vyšší, tím je vzorek méně koncentrovaný a tím se zhorší i limit detekce pro celou metodu.

Účinnosti záchytu byly stanoveny pro sedm různých průtoků heptanu (Obr. 15). Ze závislosti je zřejmé, že účinnosti záchytu se u většiny látek výrazně neliší. Výjimkou jsou isopren a MBO, u kterých je možné pozorovat závislost průtoku heptanu na účinnosti záchytu, přičemž se

zvyšujícím se průtokem se účinnost zvyšovala. U nižších průtoků, tj.  $\leq 0,40$  ml/min pro isopren a  $\leq 0,33$  ml/min pro MBO, bylo problematické spočítat účinnosti záchytu. U ostatních studovaných BVOCs byly koncentrace stanovené ve vzorcích z prvního denuderu podobné pro všechny průtoky heptanu.



Obr. 15: Závislost účinností záchytu BVOCs v denuderu na průtoku absorpční kapaliny (ml/min);  $t=20$  °C; průtok nasávaného vzduchu 500 ml/min;  $RH \approx 55$  % (26 °C)

Pro isopren a MBO je potřeba vyšších průtoků (minimálně více než 0,58 ml/min) než pro ostatní studované BVOCs. Při tomto průtoku byly účinnosti záchytu vypočteny na 44,7 % (isopren) a 67,9 % (MBO) a byly vyšší než při předchozích experimentech (Obr. 11), ve kterých byl používán nižší průtok, tj. 0,45 ml/min. Při použití mnohem vyšších průtoků by narůstala spotřeba heptanu a tím by tato metoda byla pro dlouhodobé vzorkování ve venkovním prostředí ekonomicky náročná. V odebraných vzorcích by byly kvůli vyššímu objemu nižší koncentrace BVOCs a tím by se zhoršily limity detekce pro tuto metodu. Kvůli vysokým ztrátám heptanu při nízkých průtocích (Tab. 7) by měl být průtok heptanu do denuderu minimálně 0,40 ml/min a ideálně v rozmezí 0,40 – 0,50 ml/min.

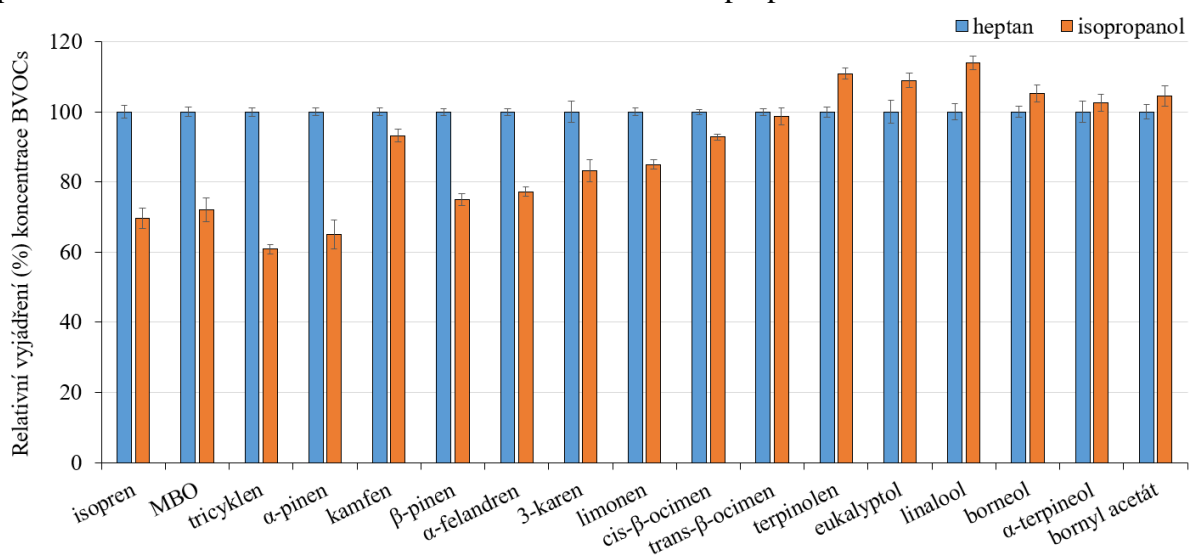
Tab. 7: Závislost ztrát heptanu v denuderu na průtoku absorpční kapaliny;  $t=20$  °C; průtok nasávaného vzduchu 500 ml/min;  $RH \approx 55$  % (26 °C)

Průtok (ml/min)	Ztráta (%)
0,27	53,3
0,33	45,0
0,38	42,0
0,40	36,0
0,43	30,9
0,48	28,1
0,58	24,5

## 6.4 Vliv různých absorpčních kapalin

Při vzorkování BVOCs pomocí difuzního denuderu dochází k absorpci analytů z plynné fáze do kapalné. Mezi vybranými BVOCs se nacházejí lineární a cyklické uhlovodíky, dále také oxidované terpenové deriváty. Je tedy důležité zvolit správnou absorpční kapalinu, aby došlo k účinnému záchytu různých sloučenin. Pro porovnání vlivu absorpční kapaliny byla místo sledování účinnosti záchytu sledována vypočtená koncentrace BVOCs v odebraných vzorcích. Pro experimenty byly vybrány dvě absorpční kapaliny různých polarit (heptan, isopropanol). Kvůli ztrátám absorpční kapaliny vlivem procházejícího vzduchu je nutné zvolit takové kapaliny, které mají vyšší bod varu a nižší tenzi par a zároveň nepřekryjí v GC-MS chromatogramech sledované BVOCs.

Z Obr. 16 je zřejmé, že u většiny látek jsou vypočtené koncentrace BVOCs v heptanu vyšší než v isopropanolu. Výjimkou jsou oxidované látky, především s OH skupinou (linalool, borneol,  $\alpha$ -terpineol), ale také eukalyptol, terpinolen a bornyl acetát, které se pravděpodobně lépe sorbují do polárních rozpouštědel. Rozdíl v koncentracích u těchto látek není však výrazný a lze tedy vyhodnotit, že heptan je pro studované BVOCs jako celek vhodnější absorpční kapalina. Těkavější BVOCs (isopren, MBO) nebyly v tomto experimentu měřeny z důvodu problematické kvantifikace těchto látek ve vzorcích s isopropanolem.



Obr. 16: Závislost koncentrací BVOCs v denuderu na heptanu/isopropanolu;  $t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; průtok nasávaného vzduchu 500 ml/min;  $RH\approx 55\%$



## 6.5 Výsledné podmínky

Na základě dosažených výsledků byly jako nejvhodnější parametry pro odběr studovaných BVOCs z ovzduší pomocí difuzního denuderu vybrány následující:

- Teplota denuderu: 20 °C
- Průtok nasávaného vzduchu: 500 ml/min
- Absorpční kapalina: heptan
- Průtok absorpční kapaliny: 0,45 ml/min

Při těchto podmínkách byly naměřeny účinnosti záchytu všech BVOCs, kromě isoprenu a MBO, nad 89 % (Tab. 8). Tyto účinnosti záchytu jsou akceptovatelné pro pozdější přepočty naměřených koncentrací touto metodou na skutečné koncentrace BVOCs (100 %) v ovzduší. Limity detekce studovaných BVOCs (Tab. 5) jsou pro tuto metodu nižší než jejich koncentrace ve venkovním prostředí v průběhu vegetačního období [123; 129]. Optimalizovaná metoda je tedy vhodná pro stanovení rychlých změn koncentrací BVOCs (s výjimkou velmi těžkých) ve venkovním prostředí.

Tab. 8: Účinnosti záchytu vybraných BVOCs při výsledných podmínkách, směrodatné odchylky z 10 opakování

Účinnost záchytu (%)			
isopren	20,4±7,6	trans-β-ocimen	94,2±0,6
MBO	42,1±9,3	terpinolen	93,8±0,8
tricyklen	91,5±1,5	eukalyptol	90,5±0,6
α-pinen	92,0±1,5	linalool	93,2±0,8
kamfen	92,0±1,4	borneol	95,2±0,9
β-pinen	92,6±1,2	α-terpineol	94,1±0,6
α-felandren	92,7±0,3	bornyl acetát	89,4±1,8
3-karen	91,8±0,4	β-karyofylen	90,8±2,2
limonen	93,3±0,8	α-karyofylen	91,3±2,0
cis-β-ocimen	92,6±0,6		

## 6.6 Porovnání experimentální a teoretické účinnosti záchytu

Pro výpočet teoretické účinnosti záchytu byla využita Gormley-Kennedyho rovnice [121], která popisuje chování stopových množství plynů ve válcovém difuzním denuderu:

$$c/c_0 = 0,819 \exp(-14.6272\Delta) + 0.0976 \exp(-89.22\Delta) + 0,01896 \exp(-212\Delta) \quad (4)$$

$$\Delta = \pi DL/4F \quad (5)$$

kde  $c$  je koncentrace analytu ve vzduchu opouštějící denuder,  $c_0$  je koncentrace analytu ve vzduchu vstupujícího do denuderu,  $D$  je difuzní koeficient analytu,  $L$  je délka denuderu a  $F$  je průtok nasávaného vzduchu. Obecně platí, že účinnost záchytu v denuderové trubici roste s délkou a s rostoucí hodnotou difuzního koeficientu.

Hodnota difuzního koeficientu závisí na vlastnostech analytu (hmotnost molekul dané látky, která podléhá difuzi a velikost molekuly). Difuze je také ovlivněna teplotou a tlakem. Hodnotu difuzního koeficientu je možné vypočítat teoreticky pomocí rovnice (6) dle Fullera [130]:

$$D_{AB} = \frac{10^{-3} T^{1,75} [(M_A + M_B) / M_A M_B]^{1/2}}{P [(\sum v)_A^{1/3} + (\sum v)_B^{1/3}]^2} \quad (6)$$

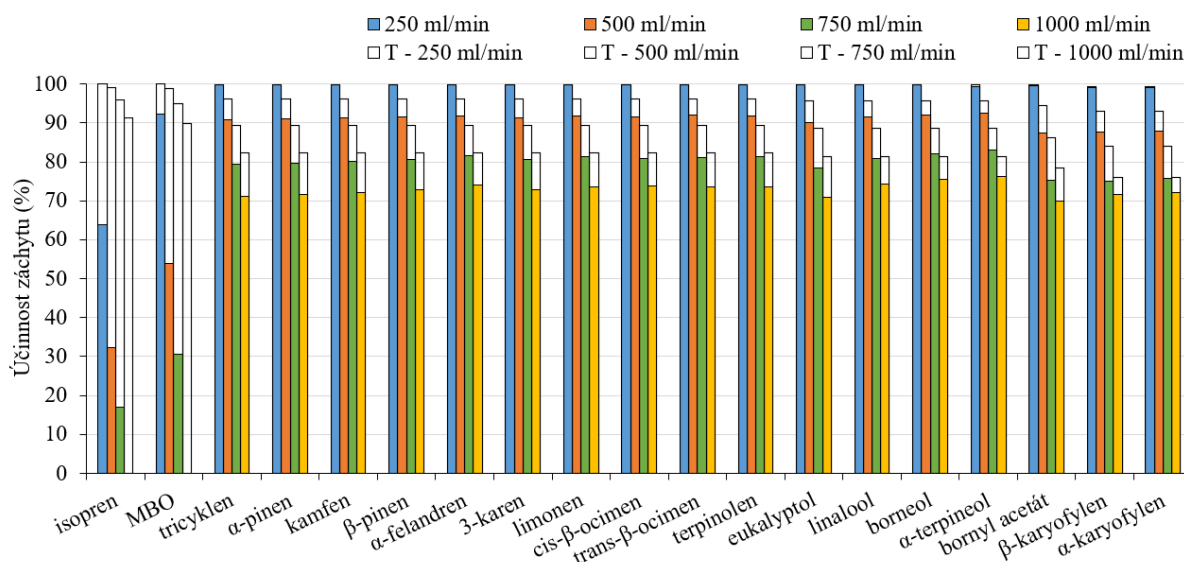
kde  $D$  je difuzní koeficient analytu,  $M$  jsou molární hmotnosti analytu/vzduchu,  $T$  je teplota,  $P$  je tlak a  $v$  jsou difuzní objemy analytu/vzduchu. Hodnoty difuzních koeficientů některých monoterpenů stanovených výpočtem na základě experimentálních dat nebo odhadu uvádí i Yaws [131]. Porovnání hodnot difuzních koeficientů je uvedené v Tab. 9.

Tab. 9: Hodnoty difuzních koeficientů ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) dle Yawse [131] a dle Fullera [130] pro teplotu 20 °C.

Analyt	Difuzní koeficient (Yaws)	Difuzní koeficient (Fuller)
isopren	0,0909	0,0856
MBO	0,0817	0,0798
tricyklen	-	0,0583
$\alpha$ -pinen	0,0616	0,0583
kamfen	0,0616	0,0583
$\beta$ -pinen	0,0622	0,0583
$\alpha$ -felandren	0,0602	0,0583
3-karen	-	0,0583
limonen	0,0598	0,0583
cis- $\beta$ -ocimen	-	0,0583
trans- $\beta$ -ocimen	-	0,0583
terpinolen	0,0600	0,0583
eukalyptol	-	0,0566
linalool	-	0,0566
borneol	-	0,0566
$\alpha$ -terpineol	-	0,0566
bornyl acetát	-	0,0510
$\beta$ -karyofylen	-	0,0469
$\alpha$ -karyofylen	-	0,0469

Z Tab. 9 je zřejmé, že známé hodnoty difuzních koeficientů monoterpenů dle Yawse se od těch vypočtených dle Fullera výrazně neliší. Teoretické účinnosti záchytu byly tedy následně počítány s hodnotami difuzních koeficientů vypočítaných dle Fullera.

Porovnání teoretické a experimentální účinnosti záchytu při 20 °C uvádí Obr. 17, z něhož je na první pohled evidentní, že teoretické výpočty jsou nadhodnocené. Pro vybrané kompromisní podmínky (průtok nasávaného vzduchu 500 ml/min) se hodnoty pro většinu BVOCs liší maximálně o 7 %. Výrazný rozdíl je pouze u isoprenu a MBO.



Obr. 17: Porovnání experimentálních (barevné sloupce) a teoretických (bílé sloupce) účinnosti záchytu,  $t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $RH\approx 55\%$

## ZÁVĚR

Hlavním cílem diplomové práce bylo stanovení účinností záchytu vybraných BVOCs v denuderu a stanovení jejich závislostí na různých parametrech. Mezi studované parametry patřila teplota v denuderu, průtok a relativní vlhkost nasávaného vzduchu, průtok a druh absorpční kapaliny. Hlavní výhodou vzorkování pomocí difuzního denuderu je odběr vzorku již ve dvou minutových intervalech, což umožňuje sledování rychlých změn koncentrací BVOCs v ovzduší. Analýza vzorků proběhla na plynovém chromatografu s hmotnostním spektrometrem.

Prvním sledovaným parametrem byl vliv teploty denuderu a průtoku vzduchu do denuderu na účinnosti záchytu BVOCs. Účinnosti klesaly se zvyšující se teplotou denuderu a zvyšujícím se průtokem vzduchu. Jako optimální a zároveň i kompromisní podmínky, vzhledem k možné kondenzaci vodní páry v denuderu při nižší teplotě denuderu, byly vybrány následující: teplota v denuderu 20 °C a průtok nasávaného vzduchu 500 ml/min.

Následující experimenty zahrnovaly studium vlivu relativní vlhkosti nasávaného vzduchu. Účinnosti záchytu se pro většinu BVOCs (kromě MBO a isoprenu) v závislosti na vlhkosti vzduchu výrazně nelišily. Se stejným výsledkem dopadl i experiment zabývající se vlivem průtoku absorpční kapaliny (heptan). Optimální průtok byl zvolen v rozmezí 0,40 – 0,50 ml/min pro většinu studovaných BVOCs. Naopak pro těkavější sloučeniny (isopren, MBO) je toto rozmezí nedostačující a je pro ně nutné použít mnohem vyšších průtoků (vyšší než 0,58 ml/min).

V posledním experimentu byly testovány dvě různé absorpční kapaliny (heptan, isopropanol). U většiny látek byly vypočtené koncentrace BVOCs v odebraných vzorcích v heptanu vyšší než v isopropanolu, s výjimkou některých, především oxidovaných BVOCs. U těchto sloučenin nebyl rozdíl vysoký, proto byl heptan vyhodnocen jako vhodnější absorpční kapalina pro záchyt BVOCs.

Výsledné podmínky pro záchyt BVOCs využitím difuzního denuderu se stékajícím filmem absorpční kapaliny byly následující:

- teplota denuderu: 20 °C
- průtok nasávaného vzduchu: 500 ml/min
- absorpční kapalina: *n*-heptan
- průtok absorpční kapaliny: minimálně 0,40 ml/min

Účinnosti záchytu všech BVOCs, kromě isoprenu a MBO, byly experimentálně stanoveny nad 89 %. Tyto účinnosti záchytu jsou akceptovatelné pro pozdější přepočty naměřených koncentrací na skutečné koncentrace BVOCs (100 %) v ovzduší. Účinnosti záchytu pro isopren a MBO byly ve všech experimentech poměrně nízké s vysokou směrodatnou odchylkou. Přepočet na skutečné koncentrace by byl zatížen velkou chybou. Je evidentní, že metoda záchytu BVOCs do absorpční kapaliny v denuderu není pro stanovení isoprenu a MBO ve venkovním ovzduší vhodná. Limity detekce jsou pro tyto dvě látky mnohem horší než pro

ostatní BVOCs, především kvůli nutnosti analýzy na GC-MS ve split módu. Experimentálně naměřené účinnosti zachytu byly také porovnány s teoreticky vypočtenými účinnostmi. Teoretické účinnosti byly vždy vyšší než experimentálně naměřené.

Po laboratorních experimentech následovaly experimenty ve venkovním prostředí (podzim 2021), které měly sloužit k ověření této metody ve venkovních podmínkách. Vzhledem ke špatným meteorologickým podmínkám v podobě brzkého konce vegetační sezony a rychlého nástupu chladných teplot byly koncentrace BVOCs v odebraných vzorcích pod detekčními limity této metody. Nicméně limity detekce vypočtené pro tuto metodu jsou nižší než běžné koncentrace studovaných BVOCs v letních měsících, proto je tato optimalizovaná metoda vhodná pro stanovení rychlých změn koncentrací BVOCs ve venkovním prostředí. Ověření metody ve venkovním prostředí proběhne až v létě roku 2022.

Pro další studium se nabízí několikadenní měření koncentrací BVOCs v lesním prostředí v různých fázích vegetačního období a za různých meteorologických podmínek. Odběr vzorků bude také v budoucnosti zautomatizován, čímž se rozšíří možnosti využití této metody. Společně s kontinuálním sledováním změn koncentrací BVOCs, vzdušných oxidantů a meteorologických parametrů (např. sluneční záření, teplota) během letních dní lze studovat atmosférické reakce vedoucí ke vzniku sekundárního organického aerosolu. Optimalizovaná metoda může být také využita pro stanovení emisních faktorů BVOCs pro různé druhy dřevin, které budou vystaveny různým stresovým situacím.

## SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] BRANIŠ, Martin a Iva HRŮNOVÁ. *Atmosféra a klima. Aktuální otázky ochrany ovzduší*. 1. Praha: Karolinum, 2011. ISBN 978-80-246-1598-1.
- [2] REIMANN, Stefan a Alastair LEWIS, Ralf KOPPMANN, ed. *Volatile organic compounds in the atmosphere: Chapter 2. Anthropogenic VOCs*. Blackwell Publishing, 2007, p. 33-81. ISBN 978-1-405-13115-5.
- [3] KOPPMANN, Ralf, ed. a Allison STEINER, Allen GOLDSTEIN. *Volatile organic compounds in the atmosphere: Chapter 3. Biogenic VOCs*. Blackwell Publishing, 2007, p. 82-128. ISBN 978-1-405-13115-5.
- [4] VEČEŘA, Zbyněk. Isoprenoidy v atmosféře. *Chemické Listy*. 2001, (95), 157-162.
- [5] YÁÑEZ-SERRANO, A. M., L. FASBENDER, J. KREUZWIESER, D. DUBBERT, S. HABERSTROH, R. LOBO-DO-VALE, M. C. CALDEIRA a C. WERNER. Volatile diterpene emission by two Mediterranean Cistaceae shrubs. *Scientific Reports*. 2018, **8**(1). ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-018-25056-w
- [6] SANADZE, G. Emission of organic matters by leaves of Robinia psudaeacia. *Academy of Nauk Global Sustainable Systems Research*. 1957, **19**.
- [7] RASMUSSEN, R. a F. WENT. Volatile organic material of plant origin in the atmosphere. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 1965, **53**(1), 215-220. ISSN 0027-8424. Dostupné z: doi:10.1073/pnas.53.1.215
- [8] LUDWICZUK, A., K. SKALICKA-WOŹNIAK a M.I. GEORGIEV. Terpenoids. *Pharmacognosy*. Elsevier, 2017, 233-266. ISBN 9780128021040. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-802104-0.00011-1
- [9] MA, Shexia. Production of Secondary Organic Aerosol from Multiphase Monoterpenes. *Atmospheric Aerosols - Regional Characteristics - Chemistry and Physics*. InTech, 2012. ISBN 978-953-51-0728-6. Dostupné z: doi:10.5772/48135
- [10] IJIMA, Yoko, Rachel DAVIDOVICH-RIKANATI, Eyal FRIDMAN, David GANG, Einat BAR, Efraim LEWINSOHN a Eran PICHERSKY. The Biochemical and Molecular Basis for the Divergent Patterns in the Biosynthesis of Terpenes and Phenylpropenes in the Peltate Glands of Three Cultivars of Basil. *Plant Physiology*. 2004, **136**(3), 3724-3736. ISSN 1532-2548. Dostupné z: doi:10.1104/pp.104.051318
- [11] LAOTHAWORNKITKUL, Jullada, Jane TAYLOR, Nigel PAUL a C. HEWITT. Biogenic volatile organic compounds in the Earth system. *New Phytologist*. 2009, **183**(1), 27-51. ISSN 0028-646X. Dostupné z: doi:10.1111/j.1469-8137.2009.02859.x

- [12] FEUSSNER, Ivo a Claus WASTERACK. THE LIPOXYGENASE PATHWAY. *Annual Review of Plant Biology*. 2002, **53**(1), 275-297. ISSN 1543-5008. Dostupné z: doi:10.1146/annurev.arplant.53.100301.135248
- [13] DUDAREVA, Natalia, Florence NEGRE, Dinesh NAGEGOWDA a Irina ORLOVA. Plant Volatiles: Recent Advances and Future Perspectives. *Critical Reviews in Plant Sciences*. 2006, **25**(5), 417-440. ISSN 0735-2689. Dostupné z: doi:10.1080/07352680600899973
- [14] MATSUI, Kenji. Green leaf volatiles: hydroperoxide lyase pathway of oxylipin metabolism. *Current Opinion in Plant Biology*. 2006, **9**(3), 274-280. ISSN 13695266. Dostupné z: doi:10.1016/j.pbi.2006.03.002
- [15] XIANG, L., J. MILC, N. PECCHIONI a L. CHEN. Genetic aspects of floral fragrance in plants. *Biochemistry (Moscow)*. 2007, **72**(4), 351-358. ISSN 0006-2979. Dostupné z: doi:10.1134/S0006297907040013
- [16] QUALLEY, Anthony a Natalia DUDAREVA. Aromatic Volatiles and Their Involvement in Plant Defense. *Induced Plant Resistance to Herbivory*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2008, 409-432. ISBN 978-1-4020-8181-1. Dostupné z: doi:10.1007/978-1-4020-8182-8\_20
- [17] DIXON, Jonathan a Errol HEWETT. Factors affecting apple aroma/flavour volatile concentration: A Review. *New Zealand Journal of Crop and Horticultural Science*. 2000, **28**(3), 155-173. ISSN 0114-0671. Dostupné z: doi:10.1080/01140671.2000.9514136
- [18] KNUDSEN, Jette, Roger ERIKSSON, Jonathan GERSHENZON a Bertil STÅHL. Diversity and Distribution of Floral Scent. *The Botanical Review*. 2006, **72**(1), 1-120. ISSN 0006-8101. Dostupné z: doi:10.1663/0006-8101(2006)72[1:DADOFS]2.0.CO;2
- [19] SOARES, Flavio, Talita PEREIRA, Márcia MAIO MARQUES a Alcilene MONTEIRO. Volatile and non-volatile chemical composition of the white guava fruit (*Psidium guajava*) at different stages of maturity. *Food Chemistry*. 2007, **100**(1), 15-21. ISSN 03088146. Dostupné z: doi:10.1016/j.foodchem.2005.07.061
- [20] OWEN, Susan, Christophe BOISSARD a C.Nicholas HEWITT. Volatile organic compounds (VOCs) emitted from 40 Mediterranean plant species. *Atmospheric Environment*. 2001, **35**(32), 5393-5409. ISSN 13522310. Dostupné z: doi:10.1016/S1352-2310(01)00302-8
- [21] KEELING, Christopher a Jörg BOHLMANN. Genes, enzymes and chemicals of terpenoid diversity in the constitutive and induced defence of conifers against insects and pathogens\*. *New Phytologist*. 2006, **170**(4), 657-675. ISSN 0028-646X. Dostupné z: doi:10.1111/j.1469-8137.2006.01716.x

- [22] FUKUI, Yoshiko a Paul DOSKEY. Identification of nonmethane organic compound emissions from grassland vegetation. *Atmospheric Environment*. 2000, **34**(18), 2947-2956. ISSN 13522310. Dostupné z: doi:10.1016/S1352-2310(00)00068-6
- [23] KIRSTINE, Wayne, Ian GALBALLY, Yuerong YE a Martin HOOPER. Emissions of volatile organic compounds (primarily oxygenated species) from pasture. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 1998, **103**(9), 10605-10619. ISSN 01480227. Dostupné z: doi:10.1029/97JD03753
- [24] TAKABAYASHI, Junji, Marcel DICKE a Maarten POSTHUMUS. Volatile herbivore-induced terpenoids in plant-mite interactions: Variation caused by biotic and abiotic factors. *Journal of Chemical Ecology*. 1994, **20**(6), 1329-1354. ISSN 0098-0331. Dostupné z: doi:10.1007/BF02059811
- [25] SEO, H., J. SONG, J.-J. CHEONG, Y.-H. LEE, Y.-W. LEE, I. HWANG, J. LEE a Y. CHOI. Jasmonic acid carboxyl methyltransferase: A key enzyme for jasmonate-regulated plant responses. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2001, **98**(8), 4788-4793. ISSN 0027-8424. Dostupné z: doi:10.1073/pnas.081557298
- [26] MITHÖFER, Axel, Gerhard WANNER a Wilhelm BOLAND. Effects of Feeding *Spodoptera littoralis* on Lima Bean Leaves. II. Continuous Mechanical Wounding Resembling Insect Feeding Is Sufficient to Elicit Herbivory-Related Volatile Emission. *Plant Physiology*. 2005, **137**(3), 1160-1168. ISSN 1532-2548. Dostupné z: doi:10.1104/pp.104.054460
- [27] LAOTHAWORNKITKUL, Jullada, Jason MOORE, Jane TAYLOR, Malcolm POSSELL, Tim GIBSON, C. HEWITT a Nigel PAUL. *Discrimination of Plant Volatile Signatures by an Electronic Nose: A Potential Technology for Plant Pest and Disease Monitoring*. 2008, **42**(22), 8433-8439. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/es801738s
- [28] WRIGHT, Geraldine, Amy LUTMERDING, Natalia DUDAREVA a Brian SMITH. Intensity and the ratios of compounds in the scent of snapdragon flowers affect scent discrimination by honeybees (*Apis mellifera*). *Journal of Comparative Physiology A*. 2005, **191**(2), 105-114. ISSN 0340-7594. Dostupné z: doi:10.1007/s00359-004-0576-6
- [29] ANDERSSON, SUSANNA, L. NILSSON, INGA GROTH a GUNNAR BERGSTRÖM. Floral scents in butterfly-pollinated plants: possible convergence in chemical composition. *Botanical Journal of the Linnean Society*. 2002, **140**(2), 129-153. ISSN 1095-8339. Dostupné z: doi:10.1046/j.1095-8339.2002.00068.x
- [30] SCHIESTL, F. a M. AYASSE. Do changes in floral odor cause speciation in sexually deceptive orchids?. *Plant Systematics and Evolution*. **234**(1), 111-119. ISSN 03782697. Dostupné z: doi:10.1007/s00606-002-0187-z



- [31] GOFF, Stephen a Harry KLEE. Plant Volatile Compounds: Sensory Cues for Health and Nutritional Value?. *Science*. 2006, **311**(5762), 815-819. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.1112614
- [32] LUFT, Stefan, Eberhard CURIO a Benjamin TACUD. The use of olfaction in the foraging behaviour of the golden-mantled flying fox, *Pteropus pumilus*, and the greater musky fruit bat, *Ptenochirus jagori* (Megachiroptera: Pteropodidae). *Naturwissenschaften*. 2003, **90**(2), 84-87. ISSN 0028-1042. Dostupné z: doi:10.1007/s00114-002-0393-0
- [33] HODGKISON, Robert, Manfred AYASSE, Elisabeth KALKO, Christopher HÄBERLEIN, Stefan SCHULZ, Wan MUSTAPHA, Akbar ZUBAID a Thomas KUNZ. Chemical Ecology of Fruit Bat Foraging Behavior in Relation to the Fruit Odors of Two Species of Paleotropical Bat-Dispersed Figs (*Ficus hispida* and *Ficus scortechinii*). *Journal of Chemical Ecology*. 2007, **33**(11), 2097-2110. ISSN 0098-0331. Dostupné z: doi:10.1007/s10886-007-9367-1
- [34] CROFT, KPC., F. JUTTNER a A. SLUSARENKO. Volatile Products of the Lipoxygenase Pathway Evolved from *Phaseolus vulgaris* (L.) Leaves Inoculated with *Pseudomonas syringae* pv *phaseolicola*. *Plant Physiology*. 1993, **101**(1), 13-24. ISSN 0032-0889. Dostupné z: doi:10.1104/pp.101.1.13
- [35] SHIOJIRI, Kaori a Richard KARBAN. Plant age, communication, and resistance to herbivores: young sagebrush plants are better emitters and receivers. *Oecologia*. 2006, **149**(2), 214-220. ISSN 0029-8549. Dostupné z: doi:10.1007/s00442-006-0441-0
- [36] DE MORAES, Consuelo, Mark MESCHER a James TUMLINSON. Caterpillar-induced nocturnal plant volatiles repel conspecific females. *Nature*. 2001, **410**(6828), 577-580. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:10.1038/35069058
- [37] VANCANNEYT, G., C. SANZ, T. FARMAKI, M. PANEQUE, F. ORTEGO, P. CASTANERA a J. SANCHEZ-SERRANO. Hydroperoxide lyase depletion in transgenic potato plants leads to an increase in aphid performance. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2001, **98**(14), 8139-8144. ISSN 0027-8424. Dostupné z: doi:10.1073/pnas.141079498
- [38] AHARONI, Asaph, Ashok GIRI, Stephan DEUERLEIN et al. Terpenoid Metabolism in Wild-Type and Transgenic Arabidopsis Plants[W]. *The Plant Cell*. 2003, **15**(12), 2866-2884. ISSN 1532-298X. Dostupné z: doi:10.1105/tpc.016253
- [39] LAOTHAWORNKITKUL, JULLADA, NIGEL PAUL, CLAUDIA VICKERS, MALCOLM POSSELL, JANE TAYLOR, PHILIP MULLINEAUX a C. HEWITT. *Isoprene emissions influence herbivore feeding decisions*. 2008, **31**(10), 1410-1415. ISSN 01407791. Dostupné z: doi:10.1111/j.1365-3040.2008.01849.x

- [40] DVOŘÁKOVÁ, Marcela, Irena VALTEROVÁ a Tomáš VANĚK. Monoterpeny v rostlinách. *Chemické Listy*. 2011, **105**, 839-845.
- [41] RIDDLE, Richard, Charles TAYLOR, M. KOTHMANN a J. HUSTON. Volatile Oil Contents of Ashe and Redberry Juniper and Its Relationship to Preference by Angora and Spanish Goats. *Journal of Range Management*. 1996, **49**(1). ISSN 0022409X. Dostupné z: doi:10.2307/4002722
- [42] RASMANN, Sergio, Tobias KÖLLNER, Jörg DEGENHARDT, Ivan HILTPOLD, Stefan TOEPFER, Ulrich KUHLMANN, Jonathan GERSHENZON a Ted TURLINGS. Recruitment of entomopathogenic nematodes by insect-damaged maize roots. *Nature*. 2005, **434**(7034), 732-737. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:10.1038/nature03451
- [43] HAYWARD, S, R.J MUNCEY, A.E JAMES, C.J HALSALL a C.N HEWITT. Monoterpene emissions from soil in a Sitka spruce forest. *Atmospheric Environment*. 2001, **35**(24), 4081-4087. ISSN 13522310. Dostupné z: doi:10.1016/S1352-2310(01)00213-8
- [44] OWEN, Susan, Stuart CLARK, Matevz POMPE a Kirk SEMPLE. Biogenic volatile organic compounds as potential carbon sources for microbial communities in soil from the rhizosphere of *Populus tremula*. *FEMS Microbiology Letters*. 2007, **268**(1), 34-39. ISSN 03781097. Dostupné z: doi:10.1111/j.1574-6968.2006.00602.x
- [45] KESSLER, André, Rayko HALITSCHKE, Celia DIEZEL a Ian BALDWIN. Priming of plant defense responses in nature by airborne signaling between *Artemisia tridentata* and *Nicotiana attenuata*. *Oecologia*. 2006, **148**(2), 280-292. ISSN 0029-8549. Dostupné z: doi:10.1007/s00442-006-0365-8
- [46] KARBAN, Richard, Kaori SHIOJIRI, Mikaela HUNTZINGER a Andrew MCCALL. DAMAGE-INDUCED RESISTANCE IN SAGEBRUSH: VOLATILES ARE KEY TO INTRA- AND INTERPLANT COMMUNICATION. *Ecology*. 2006, **87**(4), 922-930. ISSN 0012-9658. Dostupné z: doi:10.1890/0012-9658(2006)87[922:DRISVA]2.0.CO;2
- [47] FROST, Christopher, Heidi APPEL, John CARLSON, Consuelo DE MORAES, Mark MESCHER a Jack SCHULTZ. Within-plant signalling via volatiles overcomes vascular constraints on systemic signalling and primes responses against herbivores. *Ecology Letters*. 2007, **10**(6), 490-498. ISSN 1461-023X. Dostupné z: doi:10.1111/j.1461-0248.2007.01043.x
- [48] HEIL, M. a J. SILVA BUENO. Within-plant signaling by volatiles leads to induction and priming of an indirect plant defense in nature. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2007, **104**(13), 5467-5472. ISSN 0027-8424. Dostupné z: doi:10.1073/pnas.0610266104

- [49] ARIMURA, Gen-ichiro, Rika OZAWA, Takeshi SHIMODA, Takaaki NISHIOKA, Wilhelm BOLAND a Junji TAKABAYASHI. Herbivory-induced volatiles elicit defence genes in lima bean leaves. *Nature*. 2000, **406**(6795), 512-515. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:10.1038/35020072
- [50] ENGELBERTH, J., H. ALBORN, E. SCHMELZ a J. TUMLINSON. Airborne signals prime plants against insect herbivore attack. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2004, **101**(6), 1781-1785. ISSN 0027-8424. Dostupné z: doi:10.1073/pnas.0308037100
- [51] TON, Jurriaan, Marco D'ALESSANDRO, Violaine JOURDIE, Gabor JAKAB, Danielle KARLEN, Matthias HELD, Brigitte MAUCH-MANI a Ted TURLINGS. Priming by airborne signals boosts direct and indirect resistance in maize. *The Plant Journal*. 2007, **49**(1), 16-26. ISSN 09607412. Dostupné z: doi:10.1111/j.1365-313X.2006.02935.x
- [52] SINGSAAS, E., M. LERDAU, K. WINTER a T. SHARKEY. Isoprene Increases Thermotolerance of Isoprene-Emitting Species. *Plant Physiology*. 1997, **115**(4), 1413-1420. ISSN 1532-2548. Dostupné z: doi:10.1104/pp.115.4.1413
- [53] LORETO, F., A. FORSTER, M. DURR, O. CSIKY a G. SEUFERT. On the monoterpene emission under heat stress and on the increased thermotolerance of leaves of *Quercus ilex* L. fumigated with selected monoterpenes. *Plant, Cell and Environment*. 1998, **21**(1), 101-107. ISSN 0140-7791. Dostupné z: doi:10.1046/j.1365-3040.1998.00268.x
- [54] SIWKO, Magdalena, Siewert MARRINK, Alex DE VRIES, Arkadiusz KOZUBEK, Anton SCHOOT UITERKAMP a Alan MARK. Does isoprene protect plant membranes from thermal shock? A molecular dynamics study. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes*. 2007, **1768**(2), 198-206. ISSN 00052736. Dostupné z: doi:10.1016/j.bbamem.2006.09.023
- [55] LORETO, F., P. PINELLI, F. MANES a H. KOLLIST. Impact of ozone on monoterpene emissions and evidence for an isoprene-like antioxidant action of monoterpenes emitted by *Quercus ilex* leaves. *Tree Physiology*. 2004, **24**(4), 361-367. ISSN 0829-318X. Dostupné z: doi:10.1093/treephys/24.4.361
- [56] AFFEK, Hagit a Dan YAKIR. Protection by Isoprene against Singlet Oxygen in Leaves. *Plant Physiology*. 2002, **129**(1), 269-277. ISSN 1532-2548. Dostupné z: doi:10.1104/pp.010909
- [57] CHAMEIDES, W., R. LINDSAY, J. RICHARDSON a C. KIANG. The Role of Biogenic Hydrocarbons in Urban Photochemical Smog: Atlanta as a Case Study. *Science*. 1988, **241**(4872), 1473-1475. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.3420404

- [58] TRAINER, M., E. WILLIAMS, D. PARRISH, M. BUHR, E. ALLWINE, H. WESTBERG, F. FEHSENFELD a S. LIU. Models and observations of the impact of natural hydrocarbons on rural ozone. *Nature*. 1987, **329**(6141), 705-707. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:10.1038/329705a0
- [59] ATKINSON, Roger a Janet AREY. Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds. *Chemical Reviews*. 2003, **103**(12), 4605-4638. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr0206420
- [60] FINLAYSON-PITTS, B. a J. PITTS. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*. San Diego: Academic Press, 2000. ISBN 978-0-12-257060-5.
- [61] ATKINSON, Roger a Janet AREY. Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review. *Atmospheric Environment* [online]. 2003, **37**, 197-219 [cit. 2022-02-16]. ISSN 13522310. Dostupné z: doi:10.1016/S1352-2310(03)00391-1
- [62] SEIFELD, John a Spyros PANDIS. *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. 2nd ed. Hoboken, 2006. ISBN 978-0471720188.
- [63] AMANN, Markus, Dick DERWENT a Bertil FORSBERG. *Health risks of ozone from long-range transboundary air pollution*. WHO Regional Office Europe, 2008.
- [64] KANAKIDOU, M., J. SEINFELD, S. PANDIS et al. Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2005, **5**(4), 1053-1123. ISSN 1680-7324. Dostupné z: doi:10.5194/acp-5-1053-2005
- [65] KAMENS, Richard, Harvey JEFFRIES, Michalel GERY, Russel WIENER, Kenneth SEXTON a Gary HOWE. The impact of  $\alpha$ -pinene on urban smog formation: an outdoor smog chamber study. *Atmospheric Environment (1967)*. 1981, **15**(6), 969-981. ISSN 00046981. Dostupné z: doi:10.1016/0004-6981(81)90097-4
- [66] PANDIS, Spyros, Suzanne PAULSON, John SEINFELD a Richard FLAGAN. Aerosol formation in the photooxidation of isoprene and  $\beta$ -pinene. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*. 1991, **25**(5-6), 997-1008. ISSN 09601686. Dostupné z: doi:10.1016/0960-1686(91)90141-S
- [67] JANG, Myoseon a Richard KAMENS. *Atmospheric Secondary Aerosol Formation by Heterogeneous Reactions of Aldehydes in the Presence of a Sulfuric Acid Aerosol Catalyst*. 2001, **35**(24), 4758-4766. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/es010790s
- [68] LIMBECK, Andreas. Secondary organic aerosol formation in the atmosphere via heterogeneous reaction of gaseous isoprene on acidic particles. *Geophysical Research Letters*. 2003, **30**(19). ISSN 0094-8276. Dostupné z: doi:10.1029/2003GL017738

- [69] CLAEYS, Magda, Wu WANG, Alina ION, Ivan KOURTCHEV, András GELENCSEÉR a Willy MAENHAUT. Formation of secondary organic aerosols from isoprene and its gas-phase oxidation products through reaction with hydrogen peroxide. *Atmospheric Environment*. 2004, **38**(25), 4093-4098. ISSN 13522310. Dostupné z: doi:10.1016/j.atmosenv.2004.06.001
- [70] GUENTHER, Alex, Russell MONSON a Ray FALL. Isoprene and monoterpene emission rate variability: Observations with eucalyptus and emission rate algorithm development. *Journal of Geophysical Research*. 1991, **96**(6). ISSN 0148-0227. Dostupné z: doi:10.1029/91JD00960
- [71] GUENTHER, Alex, Patrick ZIMMERMAN, Peter HARLEY, Russell MONSON a Ray FALL. Isoprene and monoterpene emission rate variability: Model evaluations and sensitivity analyses. *Journal of Geophysical Research*. 1993, **98**(7). ISSN 0148-0227. Dostupné z: doi:10.1029/93JD00527
- [72] HARLEY, P., A. GUENTHER a P. ZIMMERMAN. Effects of light, temperature and canopy position on net photosynthesis and isoprene emission from sweetgum (*Liquidambar styraciflua*) leaves. *Tree Physiology*. 1996, **16**(1-2), 25-32. ISSN 0829-318X. Dostupné z: doi:10.1093/treephys/16.1-2.25
- [73] LITVAK, M., F. LORETO, P. HARLEY, T. SHARKEY a R. MONSON. The response of isoprene emission rate and photosynthetic rate to photon flux and nitrogen supply in aspen and white oak trees. *Plant, Cell and Environment*. 1996, **19**(5), 549-559. ISSN 0140-7791. Dostupné z: doi:10.1111/j.1365-3040.1996.tb00388.x
- [74] DEMENT, William, Bennett TYSON a Harold MOONEY. Mechanism of monoterpene volatilization in *Salvia mellifera*. *Phytochemistry*. 1975, **14**(12), 2555-2557. ISSN 00319422. Dostupné z: doi:10.1016/0031-9422(75)85223-X
- [75] HARLEY, Peter, Verity FRIDD-STROUD, James GREENBERG, Alex GUENTHER a Pérola VASCONCELLOS. Emission of 2-methyl-3-buten-2-ol by pines: A potentially large natural source of reactive carbon to the atmosphere. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 1998, **103**(19), 25479-25486. ISSN 01480227. Dostupné z: doi:10.1029/98JD00820
- [76] SINGSAAS, E. a T. SHARKEY. The effects of high temperature on isoprene synthesis in oak leaves. *Plant, Cell and Environment*. 2000, **23**(7), 751-757. ISSN 0140-7791. Dostupné z: doi:10.1046/j.1365-3040.2000.00582.x

- [77] HELMIG, Detlev, Jim GREENBERG, Alex GUENTHER, Pat ZIMMERMAN a Chris GERON. Volatile organic compounds and isoprene oxidation products at a temperate deciduous forest site. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 1998, **103**(17), 22397-22414. ISSN 01480227. Dostupné z: doi:10.1029/98JD00969
- [78] SCHADE, Gunnar, Allen GOLDSTEIN a Mark LAMANNA. Are monoterpene emissions influenced by humidity?. *Geophysical Research Letters*. 1999, **26**(14), 2187-2190. ISSN 00948276. Dostupné z: doi:10.1029/1999GL900444
- [79] LAMB, Brian, Hal WESTBERG, Gene ALLWINE a Tim QUARLES. Biogenic hydrocarbon emissions from deciduous and coniferous trees in the United States. *Journal of Geophysical Research*. 1985, **90**(1). ISSN 0148-0227. Dostupné z: doi:10.1029/JD090iD01p02380
- [80] MYNENI, R., C. KEELING, C. TUCKER, G. ASRAR a R. NEMANI. Increased plant growth in the northern high latitudes from 1981 to 1991. *Nature*. 1997, **386**(6626), 698-702. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:10.1038/386698a0
- [81] SHARKEY, Thomas a Sansun YEH. Isoprene emission from plants. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*. 2001, **52**(1), 407-436. ISSN 1040-2519. Dostupné z: doi:10.1146/annurev.arplant.52.1.407
- [82] LERDAU, Manuel, Stephen DILTS, Hal WESTBERG, Brian LAMB a Eugene ALLWINE. Monoterpene emission from ponderosa pine. *Journal of Geophysical Research*. 1994, **99**(8). ISSN 0148-0227. Dostupné z: doi:10.1029/94JD00406
- [83] PEÑUELAS, Josep a Joan LLUSIÀ. BVOCs: plant defense against climate warming?. *Trends in Plant Science*. 2003, **8**(3), 105-109. ISSN 13601385. Dostupné z: doi:10.1016/S1360-1385(03)00008-6
- [84] STEWART, Hope. A highly spatially and temporally resolved inventory for biogenic isoprene and monoterpene emissions: Model description and application to Great Britain. *Journal of Geophysical Research*. 2003, **108**(20). ISSN 0148-0227. Dostupné z: doi:10.1029/2002JD002694
- [85] STARFIELD, Anthony a F. CHAPIN. Model of Transient Changes in Arctic and Boreal Vegetation in Response to Climate and Land Use Change. *Ecological Applications*. 1996, **6**(3), 842-864. ISSN 10510761. Dostupné z: doi:10.2307/2269489
- [86] WILMKING, Martin, Glenn JUDAY, Valerie BARBER a Harold ZALD. Recent climate warming forces contrasting growth responses of white spruce at treeline in Alaska through temperature thresholds. *Global Change Biology*. 2004, **10**(10), 1724-1736. ISSN 13541013. Dostupné z: doi:10.1111/j.1365-2486.2004.00826.x

- [87] COX, P., R. BETTS, M. COLLINS, P. HARRIS, C. HUNTINGFORD a C. JONES. Amazonian forest dieback under climate-carbon cycle projections for the 21st century. *Theoretical and Applied Climatology*. 2004, **78**(1-3). ISSN 0177-798X. Dostupné z: doi:10.1007/s00704-004-0049-4
- [88] CHAPIN, F., A. MCGUIRE, J. RANDERSON et al. Arctic and boreal ecosystems of western North America as components of the climate system. *Global Change Biology*. 2000, **6**(1), 211-223. ISSN 1354-1013. Dostupné z: doi:10.1046/j.1365-2486.2000.06022.x
- [89] KITTEL, T., W. STEFFEN a F. CHAPIN. Global and regional modelling of Arctic–boreal vegetation distribution and its sensitivity to altered forcing. *Global Change Biology*. 2000, **6**(1), 1-18. ISSN 1354-1013. Dostupné z: doi:10.1046/j.1365-2486.2000.06011.x
- [90] LERDAU, Manuel a Lawrence SLOBODKIN. *Trace gas emissions and species-dependent ecosystem services*. 2002, **17**(7), 309-312. ISSN 01695347. Dostupné z: doi:10.1016/S0169-5347(02)02535-1
- [91] GOLDEWIJK, Kees. Estimating global land use change over the past 300 years: The HYDE Database. *Global Biogeochemical Cycles*. 2001, **15**(2), 417-433. ISSN 08866236. Dostupné z: doi:10.1029/1999GB001232
- [92] KÖNIG, Georg. Relative contribution of oxygenated hydrocarbons to the total biogenic VOC emissions of selected mid-European agricultural and natural plant species. *Atmospheric Environment*. 1995, **29**(8), 861-874. ISSN 13522310. Dostupné z: doi:10.1016/1352-2310(95)00026-U
- [93] DAVISON, B., A. BRUNNER, C. AMMANN, C. SPIRIG, M. JOCHER a A. NEFTEL. Cut-induced VOC emissions from agricultural grasslands. *Plant Biology*. 2008, **10**(1), 76-85. ISSN 14358603. Dostupné z: doi:10.1055/s-2007-965043
- [94] GANZVELD, Laurens a Jos LELIEVELD. Impact of Amazonian deforestation on atmospheric chemistry. *Geophysical Research Letters*. 2004, **31**(6), -. ISSN 00948276. Dostupné z: doi:10.1029/2003GL019205
- [95] STEINER, Allison, Chao LUO, Yan HUANG a W.L CHAMEIDES. Past and present-day biogenic volatile organic compound emissions in East Asia. *Atmospheric Environment*. 2002, **36**(31), 4895-4905. ISSN 13522310. Dostupné z: doi:10.1016/S1352-2310(02)00584-8
- [96] LATHIÈRE, J., D. HAUGLUSTAINE, A. FRIEND, N. DE NOBLET-DUCOUDRÉ, N. VIOVY a G. FOLBERTH. Impact of climate variability and land use changes on global biogenic volatile organic compound emissions. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2006, **6**(8), 2129-2146. ISSN 1680-7324. Dostupné z: doi:10.5194/acp-6-2129-2006

- [97] WESTRA, S., H. FOWLER, J. EVANS et al. Future changes to the intensity and frequency of short-duration extreme rainfall. *Reviews of Geophysics*. 2014, **52**(3), 522-555. ISSN 87551209. Dostupné z: doi:10.1002/2014RG000464
- [98] LE HOUÉROU, Henry. Climate change, drought and desertification. *Journal of Arid Environments*. 1996, **34**(2), 133-185. ISSN 01401963. Dostupné z: doi:10.1006/jare.1996.0099
- [99] ORMEÑO, E., J.P. MÉVY, B. VILA, A. BOUSQUET-MÉLOU, S. GREFF, G. BONIN a C. FERNANDEZ. Water deficit stress induces different monoterpene and sesquiterpene emission changes in Mediterranean species. Relationship between terpene emissions and plant water potential. *Chemosphere*. 2007, **67**(2), 276-284. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2006.10.029
- [100] LLUSIÀ, J a J PEÑUELAS. Changes in terpene content and emission in potted Mediterranean woody plants under severe drought. *Canadian Journal of Botany*. 1998, **76**(8), 1366-1373. ISSN 0008-4026. Dostupné z: doi:10.1139/b98-141
- [101] PEGORARO, E., A. REY, J. GREENBERG, P. HARLEY, J. GRACE, Y. MALHI a A. GUENTHER. Effect of drought on isoprene emission rates from leaves of *Quercus virginiana* Mill. *Atmospheric Environment*. 2004, **38**(36), 6149-6156. ISSN 13522310. Dostupné z: doi:10.1016/j.atmosenv.2004.07.028
- [102] FORTUNATI, Alessio, Csengele BARTA, Federico BRILLI, Mauro CENTRITTO a Ina ZIMMER. Isoprene emission is not temperature-dependent during and after severe drought-stress: a physiological and biochemical analysis. *The Plant Journal*. 2008, **55**(4), 687-697. ISSN 09607412. Dostupné z: doi:10.1111/j.1365-313X.2008.03538.x
- [103] ASHMORE, M. Assessing the future global impacts of ozone on vegetation. *Plant, Cell and Environment*. 2005, **28**(8), 949-964. ISSN 0140-7791. Dostupné z: doi:10.1111/j.1365-3040.2005.01341.x
- [104] PEÑUELAS, J, J LLUSIÀ a B.S GIMENO. Effects of ozone concentrations on biogenic volatile organic compounds emission in the Mediterranean region. *Environmental Pollution*. 1999, **105**(1), 17-23. ISSN 02697491. Dostupné z: doi:10.1016/S0269-7491(98)00214-0
- [105] HEIDEN, A., T. HOFFMANN, J. KAHL et al. Emission of Volatile Organic Compounds from Ozone-Exposed Plants. *Ecological Applications*. 1999, **9**(4). ISSN 10510761. Dostupné z: doi:10.2307/2641386
- [106] LLUSIÀ, J, J PEÑUELAS a B.S GIMENO. Seasonal and species-specific response of VOC emissions by Mediterranean woody plant to elevated ozone concentrations. *Atmospheric Environment*. 2002, **36**(24), 3931-3938. ISSN 13522310. Dostupné z: doi:10.1016/S1352-2310(02)00321-7



- [107] THOLL, Dorothea, Oindrila HOSSAIN, Alexander WEINHOLD, Ursula RÖSE a Qingshan WEI. Trends and applications in plant volatile sampling and analysis. *The Plant Journal*. 2021, **106**(2), 314-325. ISSN 0960-7412. Dostupné z: doi:10.1111/tpj.15176
- [108] DIEU HIEN, Vo, Chitsan LIN, Vu THANH, Nguyen KIM OANH, Bui THANH, Chien-Erh WENG, Chung-Shin YUAN a Eldon RENE. An overview of the development of vertical sampling technologies for ambient volatile organic compounds (VOCs). *Journal of Environmental Management*. 2019, **247**, 401-412. ISSN 03014797. Dostupné z: doi:10.1016/j.jenvman.2019.06.090
- [109] KRÓL, Sylwia, Bożena ZABIEGAŁA a Jacek NAMIEŚNIK. Monitoring VOCs in atmospheric air II. Sample collection and preparation. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2010, **29**(9), 1101-1112. ISSN 01659936. Dostupné z: doi:10.1016/j.trac.2010.05.010
- [110] CHAN, C.Y, L.Y CHAN, X.M WANG, Y.M LIU, S.C LEE, S.C ZOU, G.Y SHENG a J.M FU. Volatile organic compounds in roadside microenvironments of metropolitan Hong Kong. *Atmospheric Environment*. 2002, **36**(12), 2039-2047. ISSN 13522310. Dostupné z: doi:10.1016/S1352-2310(02)00097-3
- [111] MUEZZINOGLU, Aysen, Mustafa ODABASI a Levent ONAT. Volatile organic compounds in the air of Izmir, Turkey. *Atmospheric Environment*. 2001, **35**(4), 753-760. ISSN 13522310. Dostupné z: doi:10.1016/S1352-2310(00)00420-9
- [112] GEE, Ivan a Christopher SOLLARS. Ambient air levels of volatile organic compounds in Latin American and Asian cities. *Chemosphere*. 1998, **36**(11), 2497-2506. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/S0045-6535(97)10217-X
- [113] SKOV, H. An overview of commonly used methods for measuring benzene in ambient air. *Atmospheric Environment*. 2001, **35**, 141-148. ISSN 13522310. Dostupné z: doi:10.1016/S1352-2310(00)00512-4
- [114] KOT, Agata, Bożena ZABIEGAŁA a Jacek NAMIEŚNIK. Passive sampling for long-term monitoring of organic pollutants in water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2000, **19**(7), 446-459. ISSN 01659936. Dostupné z: doi:10.1016/S0165-9936(99)00223-X
- [115] OURY, Benôit, Francine LHUILLIER, Jean-Claude PROTOIS a Yves MORÉLE. Behavior of the GABIE, 3M 3500, PerkinElmer Tenax TA, and RADIELLO 145 Diffusive Samplers Exposed Over a Long Time to a Low Concentration of VOCs. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*. 2007, **3**(10), 547-557. ISSN 1545-9624. Dostupné z: doi:10.1080/15459620600906613

- [116] RAS, Maria, Francesc BORRULL a Rosa MARCÉ. Sampling and preconcentration techniques for determination of volatile organic compounds in air samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2009, **28**(3), 347-361. ISSN 01659936. Dostupné z: doi:10.1016/j.trac.2008.10.009
- [117] PENNENQUIN-CARDINAL, A., H. PLAISANCE, N. LOCOGE, O. RAMALHO, S. KIRCHNER a J. GALLOO. Performances of the Radiello diffusive sampler for BTEX measurements: Influence of environmental conditions and determination of modelled sampling rates. *Atmospheric Environment*. 2005, **39**(14), 2535-2544. ISSN 13522310. Dostupné z: doi:10.1016/j.atmosenv.2004.12.035
- [118] The European Parliament declares climate emergency. In: *News. European Parliament* [online]. 2019 [cit. 2021-05-15]. Dostupné z: <https://www.europarl.europa.eu/news/en/press-room/20191121IPR67110/the-european-parliament-declares-climate-emergency>
- [119] PLAISANCE, Hervé, Thierry LEONARDIS a Michel GERBOLES. Assessment of uncertainty of benzene measurements by Radiello diffusive sampler. *Atmospheric Environment*. 2008, **42**(10), 2555-2568. ISSN 13522310. Dostupné z: doi:10.1016/j.atmosenv.2007.12.009
- [120] KLOSKOWSKI, Adam, Michal PILARCZYK a Jacek NAMIEŚNIK. Denudation — A Convenient Method of Isolation and Enrichment of Analytes. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 2002, **32**(4), 301-335. ISSN 1040-8347. Dostupné z: doi:10.1080/10408340290765588
- [121] ZDRÁHAL, Z., P. MIKUŠKA a Z. VEČEŘA. Application of diffusion denuders to preconcentration of gaseous organic pollutants from air. *Chemické Listy*. 1994, **88**(6), 353-359.
- [122] HYTÖNEN, K., P. YLI-PIRILÄ, J. TISSARI, A. GRÖHN, I. RIIPINEN, K. LEHTINEN a J. JOKINIEMI. Gas-Particle Distribution of PAHs in Wood Combustion Emission Determined with Annular Denuders, Filter, and Polyurethane Foam Adsorbent. *Aerosol Science and Technology*. 2009, **43**(5), 442-454. ISSN 0278-6826. Dostupné z: doi:10.1080/02786820802716743
- [123] KŘŮMAL, Kamil, Pavel MIKUŠKA, Kristýna VEČEŘOVÁ, Otmar URBAN, Emanuele PALLOZZI a Zbyněk VEČEŘA. Wet effluent diffusion denuder: The tool for determination of monoterpenes in forest. *Talanta*. 2016, **153**, 260-267. ISSN 00399140. Dostupné z: doi:10.1016/j.talanta.2016.03.032
- [124] HEWITT, C. Nicholas, S. HAYWARD a A. TANI. The application of proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS) to the monitoring and analysis of volatile organic compounds in the atmosphere. *Journal of Environmental Monitoring*. 2003, 1-7.

- [125] MAJCHRZAK, Tomasz, Wojciech WOJNOWSKI, Martyna LUBINSKA-SZCZYGEŁ, Anna RÓŽAŇSKA, Jacek NAMIEŚNIK a Tomasz DYMERSKI. PTR-MS and GC-MS as complementary techniques for analysis of volatiles: A tutorial review. *Analytica Chimica Acta*. 2018, **1035**, 1-13. ISSN 00032670. Dostupné z: doi:10.1016/j.aca.2018.06.056
- [126] ČSN EN ISO 6145-8. *Analýza plynů - Příprava kalibračních plynných směsí. Dynamické objemové metody - Část 8: Difúzní metoda*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2009.
- [127] In: *PubChem* [online]. [cit. 2022-03-09]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
- [128] YAWS, Carl. Physical Properties – Organic Compounds. *The Yaws Handbook of Physical Properties for Hydrocarbons and Chemicals*. Elsevier, 2015, 1-683. ISBN 9780128008348. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-800834-8.00001-3
- [129] JURÁŇ, Stanislav, Emanuele PALLOZZI, Gabriele GUIDOLOTTI et al. Fluxes of biogenic volatile organic compounds above temperate Norway spruce forest of the Czech Republic. *Agricultural and Forest Meteorology*. 2017, **232**, 500-513. ISSN 01681923. Dostupné z: doi:10.1016/j.agrformet.2016.10.005
- [130] FULLER, Edward, Paul SCHETTLER a J. GIDDINGS. *New method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients*. 1966, **58**(5), 18-27. ISSN 0019-7866. Dostupné z: doi:10.1021/ie50677a007
- [131] YAWS, Carl. Diffusion Coefficient in Air – Organic Compounds. *Transport Properties of Chemicals and Hydrocarbons*. Elsevier, 2014, 521-609. ISBN 9780323286589. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-323-28658-9.00010-X

## SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

<i>BVOCs</i>	Biogenní těkavé organické sloučeniny; <i>biogenic volatile organic compounds</i>
<i>CAS</i>	Registrační číslo CAS, mezinárodně uznávaný jednoznačný číselný kód přidělený chemickým látkám organizací <i>Chemical Abstracts Service</i>
<i>CFCs</i>	Chlor-fluorované uhlovodíky; <i>chlorofluorocarbons</i>
<i>GC</i>	Plynová chromatografie; <i>gas chromatography</i>
<i>HFCs</i>	Hydrofluorované uhlovodíky, <i>hydrofluorocarbons</i>
<i>LOD</i>	Limit detekce, <i>limit of detection</i>
<i>MBO</i>	2-methyl-3-buten-2-ol
<i>MPAN</i>	Peroxymethakryloylnitrát; <i>peroxymethacryloyl nitrate</i>
<i>MS</i>	Hmotnostní spektrometrie; <i>mass spectrometry</i>
<i>NMHCs</i>	Nemethanové uhlovodíky, <i>non-methane hydrocarbons</i>
<i>oxVOCs</i>	Oxidované těkavé organické sloučeniny; <i>oxygenated volatile organic compounds</i>
<i>PAN</i>	Peroxyacetyl-nitrát; <i>peroxyacetylnitrate</i>
<i>PAR</i>	Fotosynteticky aktivní záření; <i>photosynthetic active radiation</i>
<i>PČ</i>	Peristaltické čerpadlo
<i>PM</i>	Pevné částice; <i>particulate matter</i>
<i>PTR-MS</i>	Hmotnostní spektrometrie s přenosem protonu; <i>proton transfer reaction mass spectrometry</i>
<i>RH</i>	Relativní vlhkost, <i>relative humidity</i>
<i>RM</i>	Rotametr
<i>RP</i>	Regulátor průtoku
<i>SIM</i>	Sledování vybraných iontů; <i>selected ion monitoring</i>
<i>SOA</i>	Sekundární organický aerosol, <i>secondary organic aerosol</i>
<i>TOF</i>	Analyzátor doby letu; <i>time of flight</i>
<i>UN ECE</i>	Evropská hospodářská komise OSN, <i>United Nations Economic Commission for Europe</i>
<i>US EPA</i>	Agentura pro ochranu životního prostředí, <i>U.S. Environmental Protection Agency</i>
<i>VČ</i>	Vzduchové čerpadlo
<i>VOCs</i>	Těkavé organické sloučeniny, <i>volatile organic compounds</i>
<i>VR-BVOCs</i>	Velmi reaktivní biogenní těkavé organické sloučeniny; <i>very reactive biogenic volatile organic compounds</i>
<i>WEDD</i>	Difuzní denuder se stékajícím filmem absorpční kapaliny; <i>wet effluent diffusion denuder</i>

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Isopren [8].....	11
Obr. 2: Vybrané monoterpeny [9].....	11
Obr. 3: Vybrané seskviterpeny [10].....	11
Obr. 4: Obecná reakční cesta BVOCs, upraveno dle [3].....	14
Obr. 5: Schématické znázornění fotochemické tvorby ozonu za přítomnosti VOCs a NO <sub>x</sub> , upraveno dle [63].....	15
Obr. 6: Schematický diagram shrnující současné chápání rolí BVOCs. SOA, sekundární organický aerosol; $\text{NO}_2^*$ , noční; PAN, peroxyacetyl-nitrát; MPAN, peroxyethakryloylnitrát [11].....	16
Obr. 7: Světelná závislost emisí BVOCs [3].....	17
Obr. 8: Teplotní závislost emisí BVOCs [3].....	18
Obr. 9: Schéma aparatury; PČ, peristaltické čerpadlo; RM, rotametr; RP, regulátor průtoku; VČ, vzduchové čerpadlo.....	28
Obr. 10: Závislost účinností záchytu BVOCs v denuderu na průtoku vzduchu, $t=15\text{ }^\circ\text{C}$ , $\text{RH}\approx 55\%$ .....	35
Obr. 11: Závislost účinností záchytu BVOCs v denuderu na průtoku vzduchu, $t=20\text{ }^\circ\text{C}$ , $\text{RH}\approx 55\%$ .....	35
Obr. 12: Závislost účinností záchytu BVOCs v denuderu na průtoku vzduchu, $t=25\text{ }^\circ\text{C}$ , $\text{RH}\approx 55\%$ .....	35
Obr. 13: Závislost účinností záchytu BVOCs v denuderu na relativní vlhkosti (RH) nasávaného vzduchu; $t=20\text{ }^\circ\text{C}$ ; průtok nasávaného vzduchu 500 ml/min.....	37
Obr. 14: Závislost koncentrací BVOCs zachycených v prvním denuderu na relativní vlhkosti (RH) nasávaného vzduchu; $t=20\text{ }^\circ\text{C}$ ; průtok nasávaného vzduchu 500 ml/min.....	38
Obr. 15: Závislost účinností záchytu BVOCs v denuderu na průtoku absorpční kapaliny (ml/min); $t=20\text{ }^\circ\text{C}$ ; průtok nasávaného vzduchu 500 ml/min; $\text{RH}\approx 55\%$ ( $26\text{ }^\circ\text{C}$ ).....	39
Obr. 16: Závislost koncentrací BVOCs v denuderu na heptanu/isopropanolu; $t=20\text{ }^\circ\text{C}$ ; průtok nasávaného vzduchu 500 ml/min; $\text{RH}\approx 55\%$ .....	40
Obr. 17: Porovnání experimentálních (barevné sloupce) a teoretických (bílé sloupce) účinností záchytu, $t=20\text{ }^\circ\text{C}$ , $\text{RH}\approx 55\%$ .....	43

## SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Výhody a nevýhody pasivních a aktivních technik odběru analytů z atmosférického vzduchu [109].....	22
Tab. 2: Průměry kapilár a teplota během generování jednotlivých BVOCs.....	27
Tab. 3: Vybrané fyzikální a chemické vlastnosti a retenční časy studovaných BVOCs při podmínkách analýz viz kapitola 5.5; hodnoty hustot jsou uvedené při teplotě 25 °C; hodnoty označené * jsou uvedeny ze zdroje [127], ostatní ze zdroje [128].....	29
Tab. 4: Sledované hodnoty m/z určených ke kvantifikaci jednotlivých analytů v módu SIM	31
Tab. 5: Limity detekce ve vzorcích a pro ovzduší; <sup>1</sup> přepočít LOD na koncentrace v jednotkách pptv pro teplotu 25 °C a normální atmosférický tlak 101 325 Pa.....	32
Tab. 6: Závislost ztrát heptanu v denuderu na teplotě a průtoku vzduchu; průtok absorpční kapaliny 0,45 ml/min.....	36
Tab. 7: Závislost ztrát heptanu v denuderu na průtoku absorpční kapaliny; t=20 °C; průtok nasávaného vzduchu 500 ml/min; RH≈55 % (26 °C).....	39
Tab. 8: Účinnosti záchytu vybraných BVOCs při výsledných podmínkách, směrodatné odchylky z 10 opakování.....	41
Tab. 9: Hodnoty difuzních koeficientů (cm <sup>2</sup> /s) dle Yawse [131] a dle Fullera [130] pro teplotu 20 °C.....	42

## **SEZNAM PŘÍLOH**

Příloha 1: Difuzní denudery

Příloha 2: Plynový chromatograf spojený s hmotnostním spektrometrem (GC-MS)

Příloha 3: Chromatogram, split; RT, retenční čas

Příloha 4: Chromatogram, splitless; RT, retenční čas

# PŘÍLOHY

*Příloha 1: Difuzní denudery*

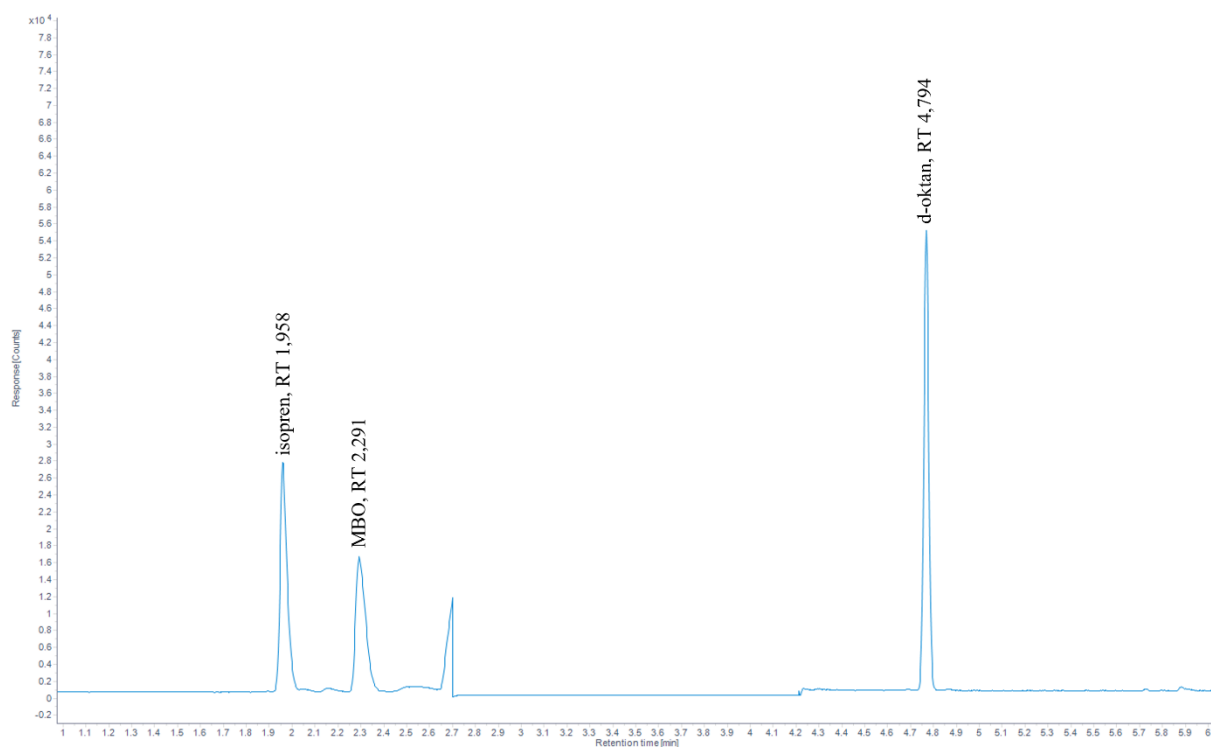




*Příloha 2: Plynový chromatograf spojený s hmotnostním spektrometrem (GC-MS)*



*Příloha 3: Chromatogram, split; RT, retenční čas*



Příloha 4: Chromatogram, splitless; RT, retenční čas

