

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy

Ústav pro životní prostředí

Ochrana životního prostředí



Biogenní těkavé organické látky a jejich vliv na vznik přízemního ozonu

Biogenic volatile organic compounds and production
of surface ozone

Tereza Zezulová

Vedoucí bakalářské práce: prof. RNDr. Jan Bednář, CSc.

květen 2013

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem tuto práci zpracovala samostatně, pod vedením školitele prof. RNDr. Jana Bednáře, CSc., s použitím citované literatury.

Předložená tištěná verze bakalářské práce je totožná s elektronickou verzí vloženou do SIS.

Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Svoluji k zapůjčení této práce pro studijní účely a souhlasím s tím, aby byla řádně vedena v evidenci knihoven a vypůjčovatelů.

V Praze dne 20. května 2013

.....
Tereza Zezulová

Poděkování:

Tímto bych chtěla poděkovat mému školiteli prof. RNDr. Janu Bednářovi, CSc. za odborné vedení, ochotu a trpělivost při tvorbě této práce. Dále děkuji také RNDr. Kateřině Zemánkové, Ph.D. za cenné rady. V neposlední řadě moje díky patří též Českému hydrometeorologickému ústavu za poskytnutí dat.

Abstrakt

V polovině minulého století, v době, kdy započala průmyslová revoluce, se postupně začala zvyšovat koncentrace polutantů v ovzduší, zejména SO_2 , CO a NO_x . Za posledních 20 let upoutaly pozornost vedle anorganických polutantů také polutanty biogenní, jako například monoterpeny, hemiterpeny aj., souhrnně nazývané jako biogenní těkavé organické látky (BVOC). Tyto sloučeniny jsou do ovzduší uvolňovány přírodními procesy. Mezi nejpozorovanější patří isopren a terpeny emitované z vegetace.

Koncentrace těchto biogenních VOC se pohybuje řádově okolo několika ppt až po několik ppb. Úloha biogenních VOC v rostlinách a stromech je stále předmětem mnoha spekulací. Jednou z úloh isoprenu by mohla být kontrola doby kvetení a tím získání výhody pro opylování, další je zřejmě odolnost rostlin vůči O_3 a tepelnému stresu. U monoterpenů se často setkáváme s funkcí vábení opylovačů, jelikož řada těchto látek se nachází v květinových vůních nebo při rostlinné signalizaci.

Při reakci BVOC s $\text{OH}\cdot$ radikálem a $\text{NO}_3\cdot$ radikálem dochází ke zvýšené koncentraci troposférického ozonu, který je škodlivinou a jeho zvýšená koncentrace způsobuje opary nad rozsáhlou vegetací. Dále z biogenních VOC mohou vznikat sekundární organické aerosoly (SOA), rozptylující nebo pohlcující přichozí sluneční záření. Tím ovlivňují energetickou rovnováhu na Zemi.

Tato práce má poukázat právě na možnost znečištění ovzduší samotnou přírodou, v jehož důsledku vzniká troposférický ozon. Na grafech, které byly zpracovány pomocí simulovaných hodnot z modelů Carbon Bond 05, Carbon Bond 6 a SAPRC-99, lze vyzorovat podíl BVOC celkových emisí.

Klíčová slova: troposférický ozon, těkavé organické látky, biogenní těkavé organické látky, troposférická chemie, emise

Summary

In the middle of the past century, during the industrial revolution, the concentration of air pollutants such as SO_2 , CO and NO_x has rapidly increased. The attention was also given to organic pollutants, for example: monoterpenes and isoprene, in the last twenty years. These compounds are released into the air by natural processes. The most common are isoprene and terpenes that are emitted by plants and trees.

Concentrations of these biogenic volatile organic compounds (BVOC) are in a range from several ppt to a few ppb. The role of BVOC in plants and trees is still unclear. One of the possible roles of isoprene is controlling the time of blossom, which could be useful for regulation of pollination. Another role could be in plant toleration of ozone and heat stress. Monoterpenes occur in flower scents and in plant signalization and could function as temptation for insect during pollination.

The interaction of BVOC with radicals of $\text{OH}\cdot$ and $\text{NO}_3\cdot$ causes increase of tropospheric ozone, a secondary pollutant. Higher concentrations of tropospheric ozone are responsible for fogs above widespread vegetation. Other pollutants made of BVOC are secondary organic aerosols (SOA), that can disperse or absorb the solar radiation. This affects energetic balance on the Earth .

This work points to the possibility of natural air pollution, a result of tropospheric ozone formation. The fraction of total emissions that is made from BVOC are shown in the graphs, which were processed using simulated values from the model Carbon Bond 05, Carbon Bond 6 and SAPRC-99 .

Key words: tropospheric ozone, volatile organic compounds, biogenic volatile organic compounds, tropospheric chemistry, emission

Seznam zkratk

λ	vlnová délka
AQM	model kvality ovzduší
ATP	adenosintrifosfát
BEIS	biogenní emisní inventarizační systém
BVOC	biogenní těkavé organické látky
CAMx	komplexní model kvality ovzduší
CB4	chemický mechanismus Carbon Bond 4
CB05	chemický mechanismus Carbon Bond 05
CB6	chemický mechanismus Carbon Bond 6
DMAPP	dimethylallylpyrofosfát
DMS	dimetylsulfid
DU	Dobsonova jednotka
EC	kovariance vírů
ETBE	tertbutyleter
GEIA	Global Emission Inventory Activity (Globální soupis emisní aktivity)
HCS	uhlovodíky
h ν	energie fotonu
CHIMERE	chemický transportní model
IPP	isoprenpyrofosfát
LPJ	vegetační model
MBO	metylbutenol
MEGAN	model emisí aerosolů a plynů uvolňovaných z přírody
NO _x	oxidy dusíku (NO a NO ₂)
NM VOC	nemetanová těkavá organická látka
ORVOC	další reaktivní těkavé organické látky
OVOC	další těkavé organické látky
oxVOC	oxidované těkavé organické látky
PAR	fotosynteticky aktivní sluneční záření
PAN	peroxyacylnitrát
PM _{2,5}	částice nepřesahující velikost 2,5 μm

PM ₁₀	částice nepřesahující velikost 10 μm
POCP	fotochemický potenciál produkce ozonu
RACM	regionální atmosférický chemický model
REA	akumulace relaxovaných vírů
ROG	reaktivní organický plyn
SOA	sekundární organický aerosol
VOC	těkavé organické látky

Obsah

1. Úvod	9
2. Chemie troposférického ozonu	10
2.1 Ozon	10
2.2 Vznik ozonu	11
2.3 Hydroxylový radikál	12
2.4 Sloučeniny ovlivňující vznik ozonu	13
2.4.1 Oxidace metanu	13
2.4.2 Reakce oxidů dusíku	14
2.4.3 Úloha VOC/NO _x	15
2.4.4 Mechanismy tvorby a hromadění ozonu	16
2.4.5 Rozklad ozonu na zemském povrchu	17
3. Těkavé organické látky v atmosféře	19
3.1 Alkany	20
3.2 Alkeny	21
3.3 Aromatické uhlovodíky	21
3.4 Karbonylové sloučeniny	21
3.5 Alkoholy a étery	22
3.6 Zdroje VOCs	22
3.6.1 Biogenní zdroje VOCs	22
3.6.2 Antropogenní zdroje	22
3.7 Reaktivita uhlovodíků	23
4. Přírodní zdroje těkavých organických látek	24
4.1 Tvorba a uvolňování BVOC	25
4.1.1. Isopren	25
4.1.2. Monoterpeny	25

4.1.3. Další VOC	26
4.2 Funkce BVOC	27
4.3 Vliv faktorů prostředí na emisi BVOC	27
4.3.1 Vliv teploty	28
4.3.2 Vliv světla a složení okolního vzduchu	28
4.4 Dopad BVOC na chemii troposféry.....	30
4.4.1 Tvorba ozonu.....	30
4.4.2 Tvorba sekundárních organických aerosolů.....	30
4.5 Měření BVOC.....	31
4.6 Modelování uvolňování BVOC.....	32
4.6.1 Metody modelování	32
4.6.2 Globální a regionální modely BVOC	33
4.6.3 Globální a regionální seznamy emisí BVOC.....	33
5. Vliv BVOC emisí na tvorbu troposférického ozonu	35
5.1 CAMx transportní model	35
5.2 Modely CB5,CB6,SAPR.....	35
5.3 Použití modelů v praxi	36
6. Závěr	41
Seznam použité literatury	43

1. Úvod

Těkavé organické látky (VOC) hrají velmi podstatnou roli v troposférické chemii. Původ VOC je jak antropogenní, tak se do ovzduší dostávají rovněž z přírodních zdrojů označovaných jako biogenní těkavé organické látky (BVOC). Biogenní VOCs jsou emitovány z různých přírodních ekosystémů, kde ovšem emise z lesů převládají. Skupina těchto látek představuje velké množství sloučenin, z nichž největší koncentrace v ovzduší dosahuje isopren a monoterpeny. Primárními zdroji jsou stromy *Quercus ilex* (dub cesmínovitý), *Pinus alborea* (borovice halepská) a *Myrthus communis* (myrta obecná). Tyto stromy se nachází spíše v rovníkových částech Země, kde koncentrace biogenních VOC je výrazně vyšší, než v severských zemích.

Role těchto organických sloučenin není většinou přesně známá. Isopren, uvolňovaný bezprostředně po jeho vytvoření, zřejmě urychluje dobu kvetení a činí rostliny odolnými vůči O₃ a tepelnému stresu. Některé úlohy monoterpenů, jako linaloolu, jsou popsány. Nacházejí se v květinových vůních a vábí opylovače. Zajímavostí je úloha monoterpenů v rostlinné signalizaci. V případě napadení virem začne rostlina uvolňovat monoterpeny jako varovné signály pro ostatní rostliny (Hewitt, 1999).

Okolní faktory, jako teplota, intenzita slunečního záření a složení vzduchu jsou důležité při emitaci BVOC. Teplota je významná pro monoterpeny uložené v zásobních orgánech. Vliv světla je naopak podstatný pro biogenní VOC uvolňované ihned po vytvoření. Složení okolního vzduchu též působí na emise BVOC. Zvyšující se hladina CO₂ může vést k zabraňování uvolňování isoprenu.

Oxidací biogenních uhlovodíků vzniká množství látek majících vliv na produkci ozonu (např. PANs) a dále mohou také vznikat sekundární organické látky, které mají vliv na energetickou vyrovnanost (dala bych tam možná bilanci) Země (Seinfeld a Pandis, 2006).

V dnešní době se používají modely simulující dle svého algoritmu přírodní procesy Carbon Bond 05, Carbon Bond 6 a SAPR. Právě na základě jejich modelových hodnot jsem vytvořila grafy s koncentracemi antropogenních a biogenních VOC. To nás následně může upozornit na důležitost sledování BVOC, jejichž reakce s hydroxylovým a nitrátovým radikálem způsobují zvýšenou koncentraci ozonu.

2. Chemie troposférického ozonu

Troposféra je nejnižší část atmosféry, která sahá od zemského povrchu až k tropopauze, která je ve výšce 9 - 18 km v závislosti na zeměpisné šířce a ročním období. Pro troposféru je charakteristický pokles teploty s výškou, který činí v průměru 0,65 °C na 100 m a intenzivní vertikální promíchávání vzduchu (Seinfeld a Pandis, 2006). Do této části atmosféry se uvolňuje značné množství látek, které pocházejí jak z přírodních, tak i antropogenních procesů. Mezi nejdůležitější reakce v troposféře patří fotochemická oxidace a fotolýza. Nejvýznamnějším produktem troposférické chemie je ozon, vznikající reakcí atomů a molekul kyslíku. Zdrojem atomárního kyslíku v troposféře je molekula NO_2 , naproti tomu ve stratosféře jím je dvojatomová molekula kyslíku (Fiala a Závodský, 2003).

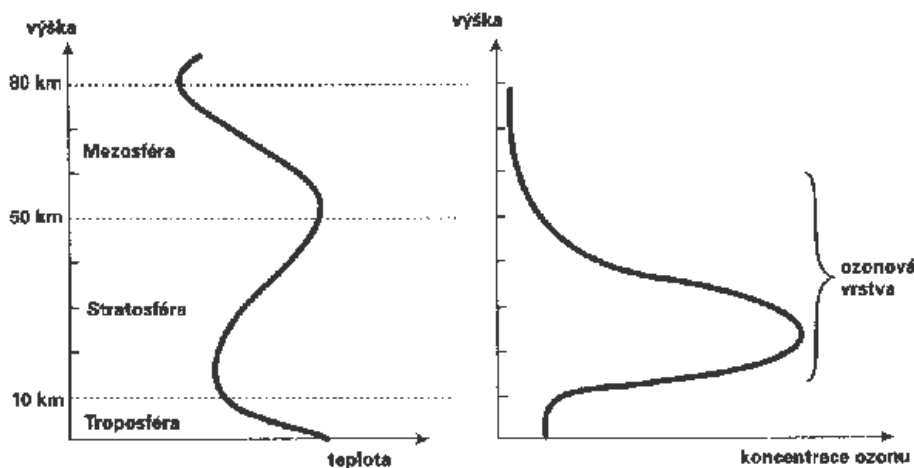
2.1 Ozon

Ozon je molekula tvořená ze tří atomů kyslíku, O_3 . Byl objeven vědcem Christianem Friedrichem Schönbeinem v roce 1840, a to jako vedlejší produkt při elektrolýze vody. Díky jeho vůni ho nazval řeckým slovem *ozien* - „vůně“. Molekulární vzorec navrhl Jaques-Luis Soret koncem roku 1860 (Rubin, 2001).

První spektroskopické studie na konci 19. století ukázaly, že koncentrace ozonu je vyšší ve výškách mezi 25 a 35 km nad zemí. Díky jeho schopnosti pohlcovat ve stratosféře krátkovlnné záření je tato „vrstva“ nezbytná pro ochranu před dopadem škodlivého UV záření. Kromě stratosférické vrstvy se O_3 nachází také v troposféře, kde je ovšem považovaný za škodlivinu.

Ve vyšších koncentracích zde nepříznivě působí na lidský dýchací systém a také na vegetaci. Na obrázku č. 1 můžeme vidět, že více než 90 % O_3 se nachází v 10-50 km nad povrchem ve stratosféře a necelých 10 % v troposféře (Fiala a Závodský, 2003; Seinfeld a Pandis, 2006).

Koncentrace troposférického ozonu se pohybuje řádově v desítkách ppb (parts per billion) a stratosférického 10 ppm (parts per million).



Obr. 1: Koncentrace ozonu v atmosféře a závislost teploty na nadmořské výšce (převzato z http://www.vesmir.cz/files/obr/nazev/1996_012_04.gif/type/html)

Ozon není do ovzduší uvolňován přímo, ale je sekundární znečišťující látkou při fotochemických reakcích jeho prekurzorů – oxidů dusíku a VOC. V takto znečištěných oblastech se za silného slunečního záření a vysoké teploty hladina troposférického ozonu zvyšuje. Tento jev, fotochemický smog, byl pozorován v Los Angeles roku 1940 v letním období. Ozon je silné oxidační činidlo a hraje velmi podstatnou roli v troposférické chemii (Seinfeld a Pandis, 2006).

Tloušťka ozonu se za standardní teploty (273,15 K) a tlaku (1 atm) udává v Dobsonových jednotkách (DU). 1 DU je takové množství ozonu, které by za těchto standardních podmínek vytvořilo ve vertikálním sloupci vrstvu 0,01 mm (Fiala a Závodský, 2003; Seinfeld a Pandis, 2006).

2.2 Vznik ozonu

Troposférický i stratosférický ozon vzniká připojením jednoho atomu kyslíku k molekule O_2 za přítomnosti molekuly M , která stabilizuje ozon a absorbuje nadbytečnou energii. Stabilizátorem je především O_2 nebo N_2 . Rozdíl mezi mechanismy vzniku ozonu je v původu atomárního kyslíku. Zatímco u stratosférického ozonu pochází atom kyslíku z fotodisociace O_2 při krátkovlnném záření, tak v troposféře je zdrojem kyslíku fotolýza oxidu dusičitého NO_2 (2.1) (Seinfeld a Pandis, 2006).



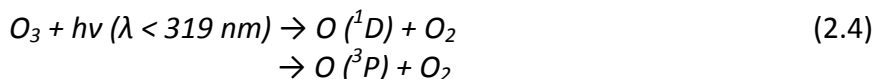
Ozon pak může zpětně reagovat s NO za regenerace oxidu dusičitého (NO_2).



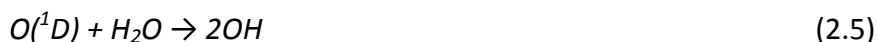
Reakce 2.1 až 2.3 jsou závislé na koncentraci NO_x a intenzitě slunečního záření. Tyto reakce určují hladinu troposférického ozonu. Na severní polokouli činí objemový poměr O_3 v zimě okolo 30 ppb a v létě 60 ppb v mezní vrstvě. Pokud je navíc přítomno dostatečné množství NO_x , dochází k oxidaci VOCs a CO, a to vede ke vzniku troposférického O_3 . Ten, jak již bylo zmíněno, vzniká fotochemicky, nebo se dostává vertikálním mísením ze stratosféry do troposféry a z ní do mezní vrstvy (Fiala a Závodský, 2003; Seinfeld a Pandis, 2006).

2.3 Hydroxylový radikál

Klíčem k pochopení troposférické chemie je hydroxylový radikál $OH\cdot$, který zahajuje odbourávání téměř všech organických látek pomocí oxidace. $OH\cdot$ radikály vznikají následkem fotolýzy ozonu při krátkých vlnových délkách ($\lambda = < 319 \text{ nm}$) (Seinfeld a Pandis, 2006).



Atomy $O(^1D)$ mohou dále reagovat s vodou nebo metanem a vznikají $OH\cdot$ radikály.



Další možností je, že atomy $O(^1D)$ jsou deaktivovány na atomy $O(^3P)$ znázorněné v reakci 2.4. Koncentrace hydroxylových radikálů mají denní chod, a jeho maximum bývá mezi 10. a 12. hodinou, kdy dosahuje hodnot kolem 0,2 ppt (to je přibližně $8 \times 10^6 \text{ molekul.cm}^{-3}$). Denní koncentrace radikálů je kolem $8 \times 10^5 \text{ molekul.cm}^{-3}$ (Fiala a Závodský, 2003).

Schopnost vytvořit $OH\cdot$ radikály má i kyselina dusitá, $HONO$, a to při fotodisociaci.



Tato sloučenina se nachází především v městských oblastech a svého maxima dosahuje v noci. Během dne dochází k rychlé fotodisociaci $HONO$, trvající řádově několik minut. Hydroxylový radikál je také vedlejší produkt oxidační reakce NO a peroxyradikálů $HO_2\cdot$, která je podrobněji popsána v kapitole 2.4.2.

2.4 Sloučeniny ovlivňující vznik ozonu

2.4.1 Oxidace metanu

Metan CH₄ je nejhojněji se vyskytující uhlovodík v atmosféře s dobou zdržení okolo 10 let. Koncentrace CH₄ se značně mění v průběhu času - za posledních 1000 let zvýšila ze 700 ppb na dnešní hodnotu kolem 1800 ppb (Seinfeld a Pandis, 2006).

V neindustriálních oblastech se metan do ovzduší dostává převážně anaerobními procesy v mokřadech a bažinách. Jiným významným zdrojem CH₄ jsou fermentační pochody u přežvýkavců a býložravců v jejich zažívacím traktu.

Hlavním procesem odstranění metanu z troposféry je jeho interakce s hydroxylovým radikálem.



Vzniklý metyl reaguje pouze s molekulou kyslíku za produkce metylperoxy radikálu CH₃O₂·.



Tento metylperoxy radikál je dále vystaven působení radikálů NO· a HO₂·, což vede ke vzniku metoxyradikálů CH₃O·.

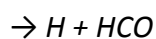


Reakcí 2.11 se tvoří metylhydroperoxid, který dále může fotolyzovat, případně reagovat s radikálem OH· (2.12 – 2.14).

Významnou reakcí metoxyradikálu je reakce s O₂, při které vzniká formaldehyd a HO₂· radikál (2.15) (Fiala a Závodský, 2003).



Formaldehyd dále fotolyzuje nebo reaguje s radikálem OH·.



V troposféře dále reaguje jak formyl (HCO), tak i atom vodíku. Tato interakce dává vzniknout radikálu HO₂·



Životnost HCHO při fotolýze je ca 4 hodiny a při reakci s OH· radikálem 1,5 dne, což nám tedy udává průměrnou dobu života asi 3 hodiny.

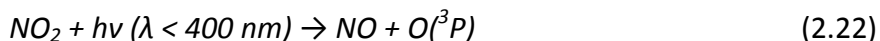
Formaldehyd je významnou součástí znečištěné troposféry a je jedním z očních iritantů ve fotochemickém smogu.

Poslední reakcí popisovaného cyklu je oxidace CO interakcí s OH·, což je jediná reakce CO v troposféře. Životnost CO je asi 2 měsíce (Fiala a Závodský, 2003).



2.4.2 Reakce oxidů dusíku

Atomární kyslík je v troposféře vytvářen fotodisociací oxidu dusičitého. Oxidy dusíku, které jsou v atmosféře přítomny pouze v několika ppb, hrají důležitou roli v chemii troposféry.



Při uvedených vlnových délkách dochází k fotolýze NO₂ (2.22) a následuje rychlá reakce NO s O₃, při které se vytváří opět NO₂ (2.24).

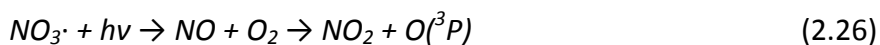


Tento sled reakcí vede k ustálenému stavu mezi NO, NO₂ a O₃. K nahromadění ozonu dochází v případě, že NO je přeměněn rozdílnými interakcemi na NO₂, a to bez ztráty ozonu. Tuto situaci charakterizuje reakce NO s HO₂· radikálem, anebo s CH₃O₂· radikálem. Uvedené sloučeniny jsou meziproduktem oxidace oxidu uhelnatého a metanu. Zmíněné radikály interagují s NO v přirozené troposféře, je-li obsah NO_x vyšší než zhruba 10 až 20 ppt.

Další důležitou reakcí, kterou podstupují oxidy dusíku, je reakce NO₂ s O₃, vedoucí k tvorbě NO₃· radikálu.



Jelikož se radikál $\text{NO}_3\cdot$ velmi rychle fotolyzuje (cca 5 sekund), je jeho koncentrace přes den nízká a po západu slunce se může zvyšovat až k hodnotám od 2 do 430 ppt nad kontinentálními oblastmi, které jsou pod vlivem emisí NO_x .



Odstranění NO_x probíhá mokrou a suchou depozicí HNO_3 , která se ve dne tvoří interakcí NO_2 s $\text{OH}\cdot$ radikálem, a v noci to je reakce N_2O_5 s vodou.

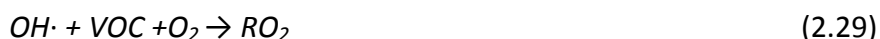


Oxid dusičný je v atmosféře důležitou zásobárnou NO_x a vzniká reakcí NO_2 a NO_3 . Reakce 2.27 je hlavním procesem odstraňování NO_x z troposféry. Doba života NO_x činí v průměru 1 až 2 dny.

Hydroxylový radikál může kromě NO_2 reagovat také s NO . Produktem je kyselina dusitá HNO_2 , jejíž následná fotolýza je zdrojem dalších $\text{OH}\cdot$ radikálů (Fiala a Závodský, 2003).

2.4.3 Úloha VOC/ NO_x

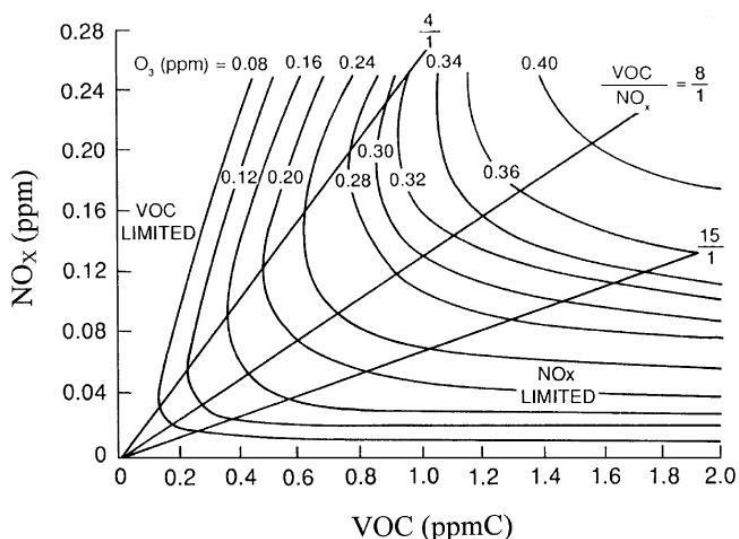
Klíčovou složkou při vzniku ozonu je radikál $\text{OH}\cdot$. Jeho reakce s VOC zahajuje sekvenci oxidativních reakcí. VOC zároveň soutěží o hydroxylový radikál s NO_x .



Jestliže je poměr VOC ku NO_x velký, $\text{OH}\cdot$ radikál bude přednostně reagovat s VOC a naopak. V místech, kde převládá koncentrace NO_x , je převážná část radikálů reakcí 2.28 přesunuta k vytváření HNO_3 . To zpomaluje tempo tvorby ozonu. Tento proces je spatřován ve městech.

V létě jsou NO_x ve velmi krátkém čase oxidovány na kyselinu dusičnou. Některé VOC se oxidují rychleji než jiné, a proto je situace složitější.

Počáteční koncentrace VOC a NO_x , které jsou závislé na vzniku ozonu, prezentuje izopleť maximálních koncentrací ozonu (Obr. 2). Izopleť spojuje místa se stejnou koncentrací. Podobně spojují vrstevnice místa se stejnou nadmořskou výškou (Fiala a Závodský, 2003).

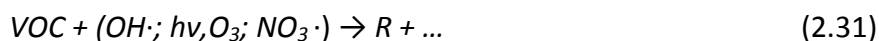


Obr. 2: Izoplet ozonu (převzato z Jenkin a Clemislaw, 2000)

2.4.4 Mechanismy tvorby a hromadění ozonu

Jedná se o procesy ve znečištěném ovzduší. Sled jevů troposférické oxidace je možné shrnout do několika kroků.

- Organické radikály se tvoří odtržením atomu vodíku pomocí $\text{OH}\cdot$ radikálu, fotolýzou karbonylů, anebo adicí O_3 , $\text{OH}\cdot$, $\text{NO}_3\cdot$ na dvojnou vazbu. Rychlostní konstanty jsou proměnlivé v závislosti na charakteru sloučeniny. Mezi nejreaktivnější látky se řadí alkeny a aromatické sloučeniny (mimo benzen).



R zde vyjadřuje obecný radikál.

- Adice molekuly kyslíku s radikálem R, vytvořeným v interakci 2.31. Výsledným produktem je peroxyradikál $\text{RO}_2\cdot$.



- Redukce $\text{RO}_2\cdot$ pomocí NO, nebo interakcí s radikálem $\text{HO}_2\cdot$, případně $\text{RO}_2\cdot$.



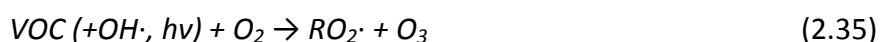
- Radikál z předchozího kroku reaguje s O_2 a tvoří karbonylové sloučeniny s $\text{HO}_2\cdot$ radikálem. $\text{RO}\cdot$ také může izomerovat, anebo se rozložit a tak vytvořit radikál R,

který dále interaguje s molekulárním kyslíkem a tvoří peroxyradikál.



Karbonylové sloučeniny jsou deriváty uhlovodíků obsahující karbonylovou skupinu, která je složena z uhlíkového atomu vázaného dvojnou vazbou na kyslíkový atom. Mezi tyto sloučeniny se řadí aldehydy a ketony (obsahují samotnou karbonylovou skupinu), anebo například karboxylové kyseliny a anhydridy (obsahují vedle karbonylové skupiny další skupinu) (Fiala a Závodský, 2003).

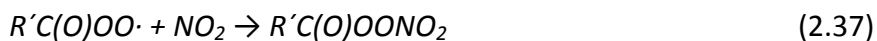
Výsledkem všech těchto mechanismů je vždy jeden nebo více $HO_2\cdot$ a $RO_2\cdot$ radikálů. Ty následně mohou zoxidovat NO na NO_2 , ten se dále fotolyzuje za vzniku O a výsledkem je produkce ozonu, dle reakce (2.35).



Propadem v soustavě VOC - NO_x je reakce



Touto reakcí jsou odstraňovány $OH\cdot$ radikály a NO_x . Oxidy dusíku mohou být odstraněny také vznikem sloučenin, které jsou dočasným rezervoárem NO_x , jako jsou PANs (peroxyacyl nitrát) (2.37) a organické nitrosloučeniny (2.38).

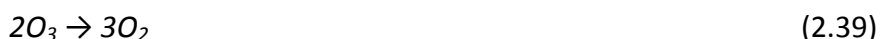


Při pokojové teplotě se PANs postupně rozkládají za vzniku NO_2 a acylperoxy radikálu. Nakonec se tedy z NO_x vytvoří HNO_3 a organické nitráty (Fiala a Závodský, 2003).

2.4.5 Rozklad ozonu na zemském povrchu

Suchá depozice a následná destrukce je hlavní příčinou poklesu koncentrace ozonu ve venkovském prostředí. Zde se uplatňují především dva způsoby zániku:

- Termodynamický rozklad katalyzovaný povrchem



- Interakce s povrchem rostlin

Rychlost suché depozice je závislá na dvou procesech, které na sobě nezávisí:

- Tempo přenosu ozonu z atmosféry až k povrchu. Tento činitel závisí na atmosférické turbulenci.
- Rychlost interakce ozonu s povrchem. Tento ukazatel je závislý na druhu vegetace a na charakteru povrchu.

Průměrné hodnoty depoziční rychlosti jsou od 0,3 do 0,5 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ (Fiala a Závodský, 2003).

3. Těkavé organické látky v atmosféře

Skupina těkavých organických látek (VOC) zahrnuje několik set polutantů ovzduší, nacházejících se v nižších vrstvách atmosféry, převážně ve městech a v průmyslových centrech. Místo VOC se používají další označení, např. uhlovodíky (HCs), nemetanické těkavé organické sloučeniny (NMVOCs), anebo reaktivní organické plyny (ROGs). Metan, nejhojnější organická sloučenina, se neřadí do této skupiny hned z několika důvodů:

- Přírodní původ
- Rozličné chemické vlastnosti
- Nižší reaktivita oproti jiným VOC
- Sledování jako skleníkový plyn

Definice US EPA charakterizuje VOC jako látky, jejichž tenze mají tlak par při 20 °C větší než 0,13 kPa. Jednoduše řečeno jsou za VOC označovány všechny sloučeniny, jejichž tlak par je za normálních podmínek dostatečně vysoký k odpaření do atmosféry.

Lidské činnosti, kterými se do ovzduší dostávají uhlovodíky, jsou např. spalování fosilních paliv, užívání rozpouštědel a skládkování. Zdrojem biogenních těkavých organických látek (BVOC) je především vegetace, a některé jsou emitovány z mokřadů, půdy a oceánů (Geunther, 2002).

Hlavními skupinami VOC jsou alkany, alkeny, aromatické uhlovodíky, karbonylové sloučeniny, alkoholy a étery. Doba životnosti je závislá na koncentraci radikálů $\text{OH}\cdot$, $\text{NO}_3\cdot$ a O_3 , dále pak i na rychlostních konstantách reakcí (Seinfeld a Pandis, 2006).

Tab. 1: Vypočtené doby života VOCs v důsledku reakce s danými radikály a ozonem a při fotolýze v troposféře. (převzato z Fiala a Závodský, 2003)

VOCs	Doba života v důsledku reakce s			hv
	•OH	•NO ₃	•O ₃	
n-Butan	5,7 dne	2,8 roku	> 4500 let	
2-Methylbutan	3,7 dne	290 dní	> 4500 let	
n-Oktan	1,7 dne	250 dní	> 4500 let	
Ethan	1,7 dne	250 dní	10 dní	
Propen	6,6 hod.	4,9 dne	1,6 dne	
Izoprén	1,7 hod.	0,8 hod.	1,3 dne	
Kimonen	1 hod.	3 min.	2 hod.	
Benzen	12 dní	> 4 roky	> 4,5 roku	
Toluen	2,4 dne	1,9 roku	> 4,5 roku	
m-Xylen	7,4 hod.	200 dní	> 4,5 roku	
Formaldehyd	1,5 dne	80 dní	> 4,5 roku	6 hod.
Acetaldehyd	11 hod.	17 dní	> 4,5 roku	6 dní
Aceton	66 dní	-	> 4,5 roku	60 dnů
2-Butanon	13 dní	-	> 4,5 roku	
Methanol	15 dní	> 77 dní	-	
Ethanol	4,4 dne	> 50 dní	-	
Methyl-1-butyl Eter	4,9 dne	-	-	
Ethyl-1-butyl Ether	1,6 dne	-	-	
Methylglyoxal	10 hod.	-	> 4,5 roku	2 hod.

3.1 Alkany

Alkany jsou jednou z nejvíce zastoupenou skupinou VOC nacházející se v ovzduší, jelikož jsou obsaženy v motorové naftě a benzínu. Dle tabulky 1 je patrné, že se doba života alkanů (C₃ až C₁₀) při reakci s OH• radikálem pohybuje v rozmezí od 1 do 15 dnů. Reakce OH• radikálu začíná odtržením atomu H z vazeb C-H stejně jako u noční reakce NO₃• radikálu s alkany.



Vzniká alkyl adující O₂ a tím se produkuje alkylperoxy radikál RO₂•.



Tyto radikály mohou dále reagovat s NO, NO₂· a HO₂· radikály, anebo s dalšími organickými peroxyradikály (R'O₂·).



Alkoxy radikály, které vznikly z vyšších alkanů, mohou reagovat s kyslíkem O₂, a tím vzniká HO₂· radikál a karbonyl. Jestliže dojde k odštěpení atomu H z koncové CH₃ skupiny, vzniká aldehyd RCHO. Pokud ale dojde k odštěpení H z CH₂ skupiny, produktem bude keton R'COR" (Fiala a Závodský, 2003).

3.2 Alkeny

Emitované alkeny reprezentuje především eten, propen a buteny, a z přírodních alkenů to jsou isopren (2-methyl-1,3-butadien) a monoterpeny C₁₀H₁₆. V tabulce 1 je vidět, že tyto sloučeniny reagují s NO₃ a OH· radikálem a O₃. Reakcí s radikálem OH· vzniká β-hydroxyalkyl-peroxyradikál a produktem reakce s NO₃ je β-nitratoalkyl-peroxyradikál. Při reakci s ozonem, která je rychlostí srovnatelná s OH·, vzniká iso-ozonid. Ten se posléze rozkládá na aldehyd a biradikál, tedy radikál s dvěma volnými elektrony (Fiala a Závodský, 2003).

3.3 Aromatické uhlovodíky

Tyto sloučeniny jsou bohatě zastoupeny v emisích motorových vozidel, a proto jsou chemicky významné především pro spodní troposféru. Nejběžnějšími uhlovodíky z této skupiny jsou benzen, toluen, xylen a styren. (4) Jediným významným procesem je reakce s OH· radikálem, při níž dochází k odbourávání benzenu a alkylbenzenů (Fiala a Závodský, 2003; Seinfeld a Pandis, 2006).

3.4 Karbonylové sloučeniny

Karbonylové sloučeniny vznikají, jak již bylo zmíněno, interakcí alkanů, alkenů a aromatických uhlovodíků s OH· radikálem. Zároveň se do ovzduší dostávají z technologických a spalovacích zdrojů (Fiala a Závodský, 2003). Význam formaldehydu byl již zmíněn v kapitole 2.4.1. Experimentální data ukazují, že role fotolýzy u karbonylů má, s výjimkou acetonu a formaldehydu, menší význam. Naopak reakce s OH· radikálem je majoritní a dochází k ní

u vyšších aldehydů a ketonů. Hlavní reakční produkty atmosférických interakcí ketonů jsou aldehydy a PAN prekurzory (Seinfeld a Pandis, 2006). Ty podléhají tepelnému rozkladu za regenerace NO₂ a reakce závisí na teplotě. Díky jejich primárnímu výskytu ve vyšších vrstvách troposféry je rozklad kvůli nižším teplotám relativně pomalý. PANs jsou eliminovány také fotolýzou a reakcí s OH· radikálem. Tyto procesy ovlivňují jejich dobu setrvání v atmosféře, která se pohybuje okolo 3 měsíců. I za takový čas se mohou stát významnou zásobárnou NO_x.

Reakce emitovaných VOC za přítomnosti vyšší koncentrace NO vede ke vzniku O₃ (Fiala a Závodský, 2003).

3.5 Alkoholy a étery

Některé druhy se používají do benzínů a některých alternativních paliv. Jedná se především o metanol, etanol a tertbutyleter (ETBE). Z tabulky 1 (str. 20) je patrné, že podléhají pouze reakci s OH· radikálem, ovšem významnější je odstraňování z atmosféry pomocí suché a mokré depozice. (Fiala a Závodský, 2003)

3.6 Zdroje VOCs

3.6.1 Biogenní zdroje VOCs

Vegetace je hlavním emitorem BVOC. Do ovzduší uvolňuje uhlovodíky zahrnující isopreny, terpeny, hemiterpeny a kyslíkaté sloučeniny. Za hlavní emitory z řad rostlin je považován *Quercus ilex* (dub cesmínový), *Pinus alborea* (borovice halepská) a *Myrtus communis* (myrta obecná). Analýzami bylo stanoveno 32 látek se značným zastoupením monoterpenů a isoprenů, z nichž se 24 uvolňuje do ovzduší z výše zmíněných rostlin.

Obecně se mezi hlavní zdroje řadí emise z vegetace, lesní požáry, emise z živočichů a anaerobní procesy v močálech (Seinfeld a Pandis, 2006).

3.6.2 Antropogenní zdroje

Do těchto zdrojů řadíme:

- Používání rozpouštědel
- Výfukové plyny
- Petrochemický průmysl
- Spalování biogenních paliv

- Chemický průmysl
- Skládky odpadů
- Zemědělství
- Zemní plyn a jeho distribuce
- ...

Spalování biogenních paliv je ovšem diskutabilní. Může být považováno za přirozený proces, který je ovšem výrazně zvýšen lidskou činností. (Fiala a Závodský, 2003)

3.7 Reaktivita uhlovodíků

Doba života u většiny VOC se pohybuje v rozmezí 1 hodiny až 10 let, v případě reakce s OH-radikálem a s O₃. Pro omezování epizod fotochemického smogu bylo zavedeno členění uhlovodíků podle jejich fotochemického potenciálu produkce ozonu – POCP (Photochemical Ozone Creation Potential).

Tab. 2: Klasifikace VOC podle jejich fotochemického potenciálu tvorby ozonu (převzato z Fiala a Závodský, 2003)

Uhlovodíky		POCP
1. Nejvýznamnější:	ethen, propen, xyleny, izoprenoidy	> 100
2. Středně významné dle reaktivity:	alkany > C6, ostatní alkeny, aldehydy s výjimkou formaldehydu a benzaldehydu	55– 99
3. Méně významné dle reaktivity:	alkany C3–C5, formaldehyd, ethanol, většina ketonů a esterů	25–49
4. Málo významné:	methan, ethan, acetylen, benzen, benzaldehyd, aceton, methanol	< 25

V první skupině se nachází reaktivní uhlovodíky, které mají krátkou dobu setrvání. Ty ovlivňují především místní produkci ozonu. V poslední skupině jsou uhlovodíky s dlouhou dobou setrvání - např. metan 10 roků, etan 83 dní, aceton 48 dní. Tyto organické látky spolu s oxidem uhelnatým ovlivňují produkci ozonu ve velkých prostorových měřítkách (Fiala a Závodský, 2003).

4. Přírodní zdroje těkavých organických látek

Ve výměně plynů mezi atmosférou a biosférou, kdy je tento vztah klíčovým pro živé organismy, hrají nejdůležitější roli oxid uhličitý, kyslík a dusík. CO_2 je produkován dýchajícími organismy a je spotřebováván fotosyntetickými organismy. Naproti tomu O_2 je produktem fotosyntézy a je spotřebováván při aerobní respiraci. N_2 vzniká při činnosti denitrifikačních bakterií a je využíván bakteriemi fixujícími dusík. Koloběh těchto plynů určuje současné složení atmosféry.

Kromě těchto zmíněných plynů většina živých systémů vytváří nebo pohlcuje těkavé organické látky, a existuje řádově sto VOC uvolňovaných z biogenních zdrojů. První a nejznámější biogenní těkavou organickou látkou (BVOC) je isopren, hrající důležitou roli pro složení atmosféry. Výzkum BVOC byl iniciován po myšlence, že opary v letních měsících nad zalesněnými oblastmi by mohly být způsobeny fotochemickými reakcemi VOC, které se uvolňují z vegetace (Went, 1960). Hlavním emitorem BVOC je vegetace, avšak jisté množství je také uvolňováno z oceánu a z půdy. Co se oceánů a moří týče, ty emitují dimethylsulfid (DMS), který vzniká při pochodech spojených s fytoplanktonem. Vznikl tedy seznam přibližně 1000 sloučenin uvolňujících se do atmosféry. (Hewitt, 1999) Mezi BVOC zahrnujeme isoprenoidy, alkyly, alkeny, uhlovodíky, alkoholy, alkoholy, estery a ethery. Převládá ovšem isopren a monoterpeny, oba řadí se do isoprenoidů (Kesselmeier a Staudt, 1999).

Velmi často se BVOC rozděluje na isopren, monoterpeny, obecnou skupinu ostatních reaktivních VOC (ORVOC) a ostatní VOC (OVOC). Později k nim přibyly další dvě skupiny – oksyložené VOC (oxVOC) jako etanol, metanol, aceton a skupina velmi reaktivních VOC (VR – VOC), které mají velmi krátkou dobu života (Guenther a kol., 1995).

Atmosférická koncentrace BVOC se pohybuje od několika málo ppt až po několik ppb (Kesselmeier a Staudt, 1999). Mnoho druhů BVOC je rychle oxidováno ozonem, OH· radikálem a nebo $\text{NO}_3\cdot$ radikálem. Tyto reakce vedou ke zvýšené koncentraci O_3 v nízkých vrstvách bohatých na oxidy dusíku, a také vedou k tvorbě peroxidů a kyselin. Ty se mohou desublimovat z plynu na pevné skupenství, což vede k nárůstu sekundárních organických aerosolů (SOA) (Griffin a kol., 1999).

4.1 Tvorba a uvolňování BVOC

4.1.1. Isopren

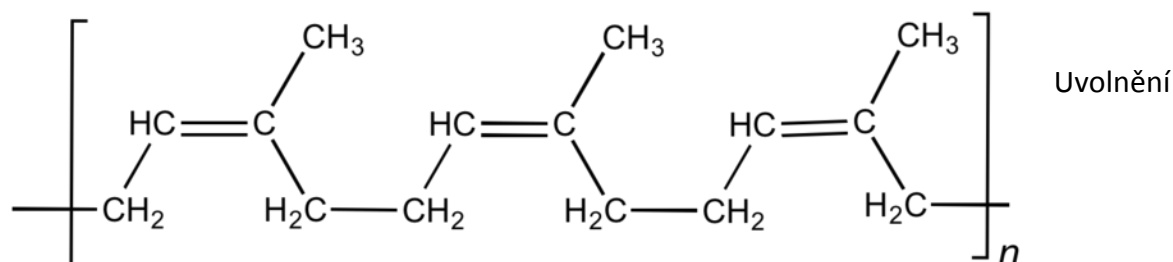
Isopren je jedním z nejvíce studovaných biogenních uhlovodíků. Je to velmi reaktivní sloučenina a uvolňuje se především z dřevnatých rostlin, kapradin a dalších bylin (Hewitt, 1999).

Isopren je produkován syntézou *de novo*, což znamená, že je uvolňován bezprostředně po vytvoření a je spjat s fotosyntézou. Jeho dráha totiž začíná fotosyntetickou fixací uhlíku, který dále podstupuje řadu biochemických reakcí a vede k tvorbě isopentylpyrofosfátu (IPP), který izomerizuje na dimetyllallylpyrofosfát (DMAPP), a ten je přeměněn na isopren (Silver a Fall, 1991).

Na isopren nacházející se v terpenech lze nahlížet jako na násobky isoprenových podjednotek (<http://canov.jergym.cz/mechanic/pravidla/isopren/isopren.html>).

Obr. 3: Struktura polyisoprenu

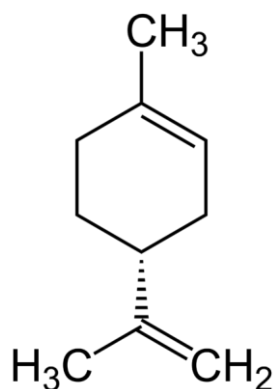
(převzato z <http://www.chemistrylearning.com/rubber/>)



isoprenu je závislé na úrovni vývoji listu. Isopren po vytvoření není uložen v rostlině, nýbrž je okamžitě uvolňován průduchy listů (Kesselmeier a Stuardt, 1999).

4.1.2. Monoterpeny

Sloučeniny ze skupiny monoterpenů jsou uvolňovány převážně z jehličnanů jako je borovice, smrk, a dále z druhů rodu *Mentha* (máta) a *Rutaceae* (routovité) (Fuentes a kol., 2000). Jsou hlavní složkou terpentýnových a esenciálních olejů, které jsou produkovány v sekretorických orgánech rostlin. Uvolňování do okolí je závislé na teplotě, a některé druhy jsou závislé i na světle, což značí vztah tvorby monoterpenů a fotosyntetických pochodů. Biosyntéza monoterpenů je podobná té isoprenové (Kesselmeier a Stuardt, 1999).



Obr. 4: Vzorec limonenu

(<http://chemicky-denik.blog.cz/1005/vazne>)

Monoterpeny se tvoří dvěma způsoby, které vyústí v jejich uvolnění. Tepelně závislé monoterpeny jsou vytvářeny v leukoplastech nebo cytosolu a poté jsou skladovány v sekretorických orgánech rostlin. Tyto „sklady“ jsou buď uvnitř listu (resinové dukty v jehlicích borovic), anebo vně listu (trichomy na povrchu) (Atkinson, 2000). Druhý způsob se vztahuje na monoterpeny závislé jak na teplotě, tak i na světle. Tyto monoterpeny jsou produkovány v chloroplastech a jsou okamžitě uvolňovány do okolí (Loreto a kol., 1996). Produkce monoterpenů je nejvyšší u mladých listů a důvodem jejich tvorby je ochranná funkce před býložravci a hmyzem. (Hewitt, 1999)

Uvolňování probíhá tedy buď ze zásobních struktur, které mají ochrannou funkci před mechanickým porušením, anebo přímo přes průduchy, jako je tomu u isopropenu. Monoterpeny se mohou uvolňovat ještě dlouhou dobu po poškození rostliny (Tigney a kol., 1991).

4.1.3. Další VOC

Uvolňování metanolu z rostlin probíhá především v průběhu růstu listů a klesá s jeho stárnutím, nebo také může nastat při poranění nebo rozkladu rostliny (Steiner a Goldstein, 2007).

U topolů bylo pozorováno, že při zaplavení jejich kořenového systému dochází ke zvýšené produkci emisí acetaldehydu a etanolu. Předpokládá se totiž, že zaplavené kořeny zapříčiňují aktivaci alkoholového kvašení, které vede k výraznému zvýšení koncentrace etanolu v xylému. Ten je dále transportován do listů, kde je oxidován na acetaldehyd, a následně dochází k uvolnění do okolního prostředí (Karl a kol., 2002)

Metylbutenol (MBO) je vytvářen podobnou biosyntetickou dráhou jako isopren s DMAPP jako prekurzorem, avšak je vytvářen v jiné vegetaci (např. chmel otáčivý).

Jinou významnou sloučeninou uvolňovanou ve velkém množství z rostlin je aceton. Emise je závislá na světle a na vývoji listu (Steiner a Goldstein, 2007).

Další VOC uvolňované z biologických zdrojů jsou: alkany, alkeny (např. etan, propan), organické kyseliny (kyselina octová), další uhlíkaté sloučeniny (formaldehyd) a další (Kesselmeier a Staudt, 1999).

4.2 Funkce BVOC

Účel uvolňování isoprenu je stále předmětem spekulací. Experimenty naznačují, že produkce isoprenu souvisí s obdobím kvetení, kdy jej jeho přítomnost výrazně urychluje. Isopren tedy zřejmě kontroluje dobu kvetení, a tím dané rostliny oproti jiným zvýhodňuje v boji o opylovače. Další možnou úlohou isoprenu je odolnost rostlin vůči ozonu a dalším reaktivním sloučeninám, jelikož emise isoprenu způsobily, že rostliny byly více odolné vůči vyšším koncentracím O₃, než neemitující rostliny (Loreto a Velikova, 2001).

Nejvíce diskutovanou funkcí isoprenu je ochrana rostlin proti tepelnému stresu. Mnoho experimentů ukázalo několik úloh isoprenu, avšak proč některé rostliny investují značné množství energie na jeho tvorbu, není stále objasněno. Na druhou stranu některé ekofyziologické funkce některých monoterpenů byly podrobně popsány. Monoterpeny jako linalool se nacházejí v květinových vůních a mají za úkol vábit opylovače.

Rostliny každopádně ve většině případů uvolňují směs VOC, jelikož směs má vyšší účinnost než pouze jedna sloučenina. Například vojteška produkuje směs pěti VOC a přitom tyto složky působí samostatně jako repelent (Hewitt, 1999).

Zajímavostí je role monoterpenů v rostlinné signalizaci, kdy např. rostlina tabáku po napadení virem tabákové mozaiky uvolňuje metylsalicylát sloužící jako varování pro ostatní rostliny (Singsaas a Sharkey, 2000).

Přesná funkce světlem ovlivňovaných monoterpenů není zcela známá, předpokládá se však, že se jedná o ochrannou funkci proti teplotě. (Loreto a kol., 1996)

4.3 Vliv faktorů prostředí na emisi BVOC

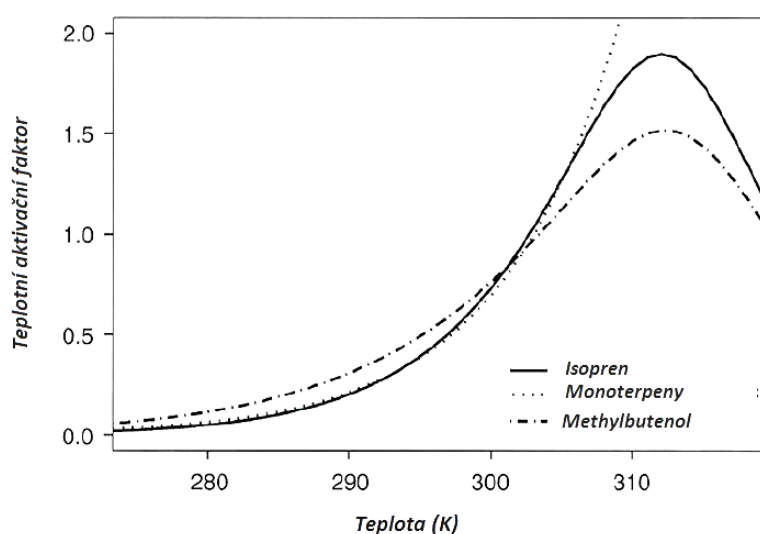
Uvolňování je výsledkem interakcí mezi organismem a okolím, liší se rostlinu od rostliny v závislosti na jejím stáří, možném poškození, geografické poloze a v neposlední řadě i na podmínkách okolí. Velikost emise je spojena hlavně s teplotou, slunečním zářením a chemickým složením okolního vzduchu.

4.3.1 Vliv teploty

Tento faktor je důležitý pro monoterpeny skladované v zásobních orgánech, jelikož zvyšující se teplota způsobuje zvýšení tlaku par. Pro isopren a monoterpeny, které nejsou uvolňovány ze zásob, je vliv teploty vztažen k dopadu na jejich metabolismus (Monson a kol., 1994).

V případě isoprenu se emise zvyšovala exponenciálně za teploty 35 °C až do 45 °C a poté se snižovala s dále se zvyšující se teplotou (Monson a kol., 1992). Pokles v uvolňování isoprenu je výsledkem teplotní regulace a jedná o proces reverzibilní (Singsaas a Sharkey, 2000).

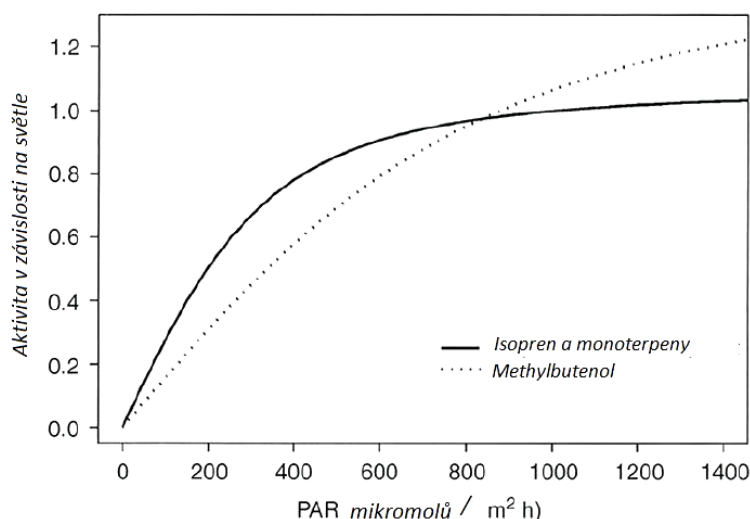
Monoterpeny závislé na teplotě stejně jako na světle reagovaly na teplotu podobně jako isopren. Závislost je vyznačena na Obr. 3.



Obr. 3: Závislost na teplotě BVOCs za konstantních světelných podmínek. (převzato a upraveno od Steiner a Goldstein, 2007)

4.3.2 Vliv světla a složení okolního vzduchu

Některé monoterpeny a OVOC vykazují závislost uvolňování na světle, přesněji tedy na fotosynteticky aktivním záření (PAR). PAR je záření o vlnových délkách od 400 do 700 nm, a které aktivuje fotosyntézu. Závislost je znázorněna na Obr. 4.



Obr. 4: Závislost BVOC na fotosynteticky aktivním záření (PAR) při konstantní teplotě. (převzato a upraveno od Steiner a Goldstein, 2007)

Emise stoupá působením PAR až do bodu saturace a během noci klesá k nule. Složení okolního vzduchu hraje velkou roli, především možná zvýšená koncentrace CO₂, která nepřímo ovlivňuje emisi BVOC. Se zvyšující se hladinou CO₂ narůstá primární produkce BVOC (Norby a kol., 2002).

Rostliny byly vystaveny přímému účinku nízkých a vysokých hladin CO₂ a dospělo se k závěru, že krátkodobé vystavení zvýšené koncentraci CO₂ může přispívat k zabraňování uvolňování isoprenu a snižující se koncentrace CO₂ má opačný výsledek (Arneth a kol., 2007). Je ovšem zajímavé, že některé rostliny jako dub, anebo osika se chovají naopak.

BVOC navíc hrají důležitou roli při vzniku troposférického ozonu, a navíc ozon sám může působit na fyziologii rostlin a díky tomu má dopad na emisi isoprenoidů. Vliv vysokých koncentrací ozonu má prokazatelně přímé účinky na celé rostliny. Ve studii od Fares a kol., 2006 bylo poukázáno, že nově se vyvíjející listy jsou odolnější vůči ozonu a uvolňování monoterpenů probíhá i na listech, na které ozon přímo nepůsobil. To tedy znamená, že dochází k šíření signálu uvnitř rostliny (Fares a kol., 2006).

Vedle studií zabývajících se isopreny a monoterpeny se některé zaměřily na jiné těkavé organické látky jako MBO (2-methyl-3-buten-2-ol) emitovaný z borovic. Dle výsledků se MBO chová podobně jako isopren a jeho emise se zvyšují s teplotou až k 35 °C a nad 42 °C rychle klesají (Harley a kol., 1998).

4.4 Dopad BVOC na chemii troposféry

Uhlovodíkové sloučeniny a jejich reakce mají zásadní vliv na chemické složení troposféry. BVOC uvolňované do troposféry jsou štěpeny fotolýzou, nebo podstupují reakce s OH-radikálem, $\text{NO}_3\cdot$ radikálem nebo ozonem. V pobřežních oblastech je také častá reakce s chlórem.

Tyto látky mají výrazný denní profil a délka života BVOC tedy závisí na denní době, ročním období, oblačnosti, výšce a chemickém složení vzdušné masy obsahující BVOC. Biogenní VOC jsou zároveň reaktivnější než VOC vyprodukované lidmi.

Produkty oxidace isoprenu mohou způsobit vznik peroxyacetylnitrátu (PAN), druhé znečišťující látky v ovzduší, která slouží jako zásobárna NO_x a může být transportována na velké vzdálenosti. Tím působí daleko od primárních zdrojů NO_x (Atkinson a Arey, 2003).

4.4.1 Tvorba ozonu

Role BVOC ve znečištěných městských oblastech byla studována převážně během letních měsíců (Chameides a kol., 1988). Bylo dokázáno, že uvolňované biogenní VOC mohou významně ovlivnit hladinu ozonu na tomto území.

V Evropě bylo provedeno několik studií zaměřených na středomořskou oblast, která je díky teplému klimatu a složení vegetace jednou z lokalit nejvíce produkující isopren. Dopad emise na koncentraci ozonu byl studován pomocí RACM (Regional Atmospheric Chemical Mechanism) jak se zahrnutím BVOC, tak i bez nich. Bylo zjištěno, že vliv biogenních VOC na tvorbu ozonu je menší než 10 %.

Naproti tomu další studie ze Středomoří zkoumala účinky BVOC na exhalace produkované lidmi v městech (Cortinovis a kol., 2005). Výsledky ukázaly, že emise z lesa může posílit tvorbu ozonu o 30 %, jestliže se les nachází v okruhu do 90 km od sídla.

Rozsáhlá studie používající chemický transportní model CHIMERE sledovala dopad uvolňování BVOC na koncentraci ozonu v Evropě. Studie probíhala v letech 1997, 2000, 2001, 2003 vždy od dubna do září a prokázala zvyšující se průměrné letní maxima ozonu o 5 %. Nejvyšší dopad byl pozorován v Portugalsku a v oblasti Středomoří, zatímco nejmenší vliv BVOC byl v severní části Evropy (Curci a kol., 2009).

4.4.2 Tvorba sekundárních organických aerosolů

Atmosférický aerosol je kapalina nebo pevná látka rozptýlená ve vzduchu. Aerosoly mohou rozptylovat nebo pohlcovat příchozí sluneční záření a tím ovlivnit energetickou rovnováhu

na Zemi. Dále také mohou sloužit jako kondenzační jádra pro tvorbu dešťových kapek v mracích.

Přírodní sekundární organické aerosoly (SOA) vznikají dvěma způsoby. Prvním je kondenzace plyných oxidačních látek na částicích v ovzduší. Druhým mechanismem je nukleace, tedy tvorba nových částic, která je podmíněna nízkou vlhkostí vzduchu, vysokou sluneční aktivitou a malou koncentrací částic akumulčního modu (Steiner a Goldstein, 2007).

Tvorba SOA z BVOC závisí na jejich četnosti v ovzduší, jejich reaktivitě a těkavosti produktů (Seinfeld a Pandis, 2006). Proto se např. isopren nepodílí na tvorbě SOA, a to z důvodu malé velikosti částic a vysoké těkavosti jeho produktů. Naproti tomu byla fotooxidace monoterpenů určena za významný zdroj SOA v zalesněných oblastech a v městských oblastech s hustší přírodní vegetací (Pandis a kol., 1991).

Současné studie interpretují, že odhad SOA z přírodních prekurzorů je roven 18,5 Tg/rok (Griffin a kol., 1999).

4.5 Měření BVOC

Seznamy BVOC jsou nezbytné pro určení jejich dopadu na chemismus troposféry a jsou také podstatné pro modelování BVOC. V závislosti na rozsahu měření existují techniky od „boxových“, kdy lze pozorovat jednotlivé listy, větve nebo celé rostliny, po mikrometeorologické techniky zkoumající emise celého ekosystému. Měření směsných poměrů BVOC je realizováno sběrem vzorků. Ty jsou dále analyzovány v laboratoři plynovým chromatogramem s příslušným detektorem (např. plamenový ionizační detektor). Většina vzorků je získávána sběrem vzduchu do kanystrů. Některé, především okysličené VOC, bývají skladovány na pevných adsorpčních kazetách založených na uhlíku (Greenberga kol., 1994). Měření toku zahrnuje „boxová“ měření, techniku akumulace relaxovaných vírů (REA) a techniku kovariance vírů (EC). „Boxová“ měření BVOC jsou základní technikou pro určení emisních faktorů jednotlivých rostlin. Celé nebo části rostlin jsou uzavřeny v nádobě z teflonu popřípadě tedlaru. Okolní vzduch je pak pumpován skrz tento box a vstupní a výstupní VOC jsou monitorovány.

Technika akumulace relaxovaných vírů (Relaxed eddy accumulation), zkráceně REA, je mikrometeorologická technika pro určení emisních toků v úrovni koruny stromu nebo země. Je využívána k určení toku mezi biosférou a atmosférou. Přesnější metoda než REA je technika kovariance vírů (Eddy covariance). Je také aplikovaná na měření vstupu/výstupu CO₂, vody a tepla z nebo do lesů (Steiner a Goldstein, 2007).

4.6 Modelování uvolňování BVOC

Modely uvolňování uhlovodíků jsou důležitým nástrojem pro analýzu složení atmosféry. Uvolňování BVOC je srovnatelné s látkami uvolňovanými na základě lidské činnosti (Guenther a kol., 1995).

Modelování biogenních VOC se obvykle zjišťuje experimentálně z pozorování jednoho druhu stromu nebo jedné části ekosystému. Výsledky jsou následně aplikovány na regionální nebo globální oblast. Tento přístup je většinou možný pouze pro odhady. V současnosti je již možné využívat satelitní metody měření (Palmer a kol., 2003).

Nyní jsou využívány převážně dvě metody určování BVOC. První je založena na empiricky pozorovatelných závislostech emisních množství a druhá, tzv. procesní model, využívá biochemických procesů v rostlinách vedoucích k produkci a uvolnění VOC.

4.6.1 Metody modelování

Guenther a kol.

Nejpoužívanější model pro určení uvolňování biogenních uhlovodíků, Guenther a kol., je založen na druhově nebo ekosystémově specifické míře emitujících VOC za standardizovaných podmínek. Hodnocení emise těchto polutantů vyžaduje specifikaci vegetace a celkové hustoty biomasy. Dále je také třeba znát hodnoty emise dané vegetace. Ty mohou kolísat v různých časových horizontech, a proto jsou často velmi nespolehlivé. Nezanedbatelným faktorem je také prostředí. Původní model navrhoval dva přístupy zjišťování BVOC. První z nich předpokládal závislost na světle a teplotě, která dobře vysvětluje emisi isoprenu a monoterpenů, a druhý uvažoval pouze závislost na teplotě. Popisuje uvolňování těkavých monoterpenů a ostatních VOC ze zásobních orgánů rostlin (Guenther, 1997).

Niinemets a kol.

Tento model byl vyvinut na základě elektronových požadavků při isoprenové syntéze u druhů *Liquidambar* (ambroň) a *Quercus* (dub). V modelu je produkce primárně řízena ze zdroje z DMAPP. Blíže je tato tvorba izoprenu popsána v kapitole 4.1.1.

Martin a kol.

Mechanický model byl sestaven na základě znalostí biochemických cest isoprenové syntézy. Model bere v potaz tři procesy, které mohou potenciálně limitovat syntézu:

- Dodat uhlík, aby se syntetizoval pyruvát
- Dodat adenosintrifosfát (ATP) na fosforylaci na DMAPP
- Rychlost syntézy isoprenu z DMAPP závisí na teplotě a isoprenové syntáze

Všechny tyto metody měření byly použity na studium modelování isoprenových emisí za rok pro evropské lesy. Všechny modely byly schopné reprodukovat krátkodobé výkyvy emisí, ovšem ani jednomu se nepodařilo zachytit dlouhodobé emise. Proto je v této oblasti ještě spousta nezodpovězených otázek (Arneth a kol., 2007).

4.6.2 Globální a regionální modely BVOC

Existují rozdílné modelovací systémy, které se dají použít jak v regionálním, tak i v globálním měřítku. Model BEIS (Biogenic Emission Inventory System) je systém používaný pro emise biogenních VOC a dále také pro uvolňování oxidu dusného a oxidu uhelnatého z půdy při mikrobiálních pochodech. Je založen na modelovacím přístupu Guenthera a kol. Byl používán v raných studiích emisí BVOC lesů v Severní Americe a na studiích o jejich dopadu na atmosférické znečištění (Vukovich a Pierce, 2002).

V současné době byl vyvinut modelovací systém MEGAN (Model of Emission of Gases and Aerosol from Nature) pro určování terestrických BVOC a aerosolů. Jádro modelu je také založeno na metodách Guenthera a kol. MEGAN je navržen jak pro regionální, tak i globální měřítko.

Přístup Niinemetse a kol. byl využit v modelovém rámci LPJ-GUESS, který kombinuje globální vegetační model LJP a obecný ekosystémový GUESS (Arneth a kol., 2007).

4.6.3 Globální a regionální seznamy emisí BVOC

V době, kdy se zjistila důležitost BVOC v chemismu atmosféry, vzrostl zájem o kvantifikaci dopadů jejich uvolňování. Byly vytvořeny roční seznamy BVOC rozdělené na isopren, monoterpeny, těkavé OR-VOC a OVOC. Celkový roční globální tok VOC byl určen na 1150 Tg C, obsahující 44 % isoprenu, 11 % monoterpenů, 22,5 % OR-VOC a 22,5 % OVOC. Výsledky jako hlavní zdroj emisí BVOC uvedly tropické oblasti. Významné emise isoprenu byly lokalizovány v oblastech s listnatými lesy a v tropických oblastech na jihovýchodě USA. Monoterpeny jsou primárně spojeny s jehličnatými lesy, a jejich emise jsou tedy převážně v severních oblastech Severní Ameriky a Evropy (Guenther a kol., 1995).

Vedle globálních měření se studie také zabývaly emisemi na kontinentální a regionální úrovni. V Severní Americe byla stanovena roční emise nemetanových BVOC na 84 Tg C, sestávající z isoprenu (35 %), terpenů (25 %) a dalších VOC (40 %), a hlavním zdrojem biogenních uhlovodíků byla podle studie vegetace. (126) Pro Evropu byla roční emise vyčíslena na zhruba 12 Tg C, z toho 37,5 % sestávalo z ostatních VOC, 33,3 % představují monoterpeny a 29,2 % isopren (Karl a kol., 2009).

Různé emisní databáze jsou přístupné pro další využití – jedním z nich je GEIA (Global Emission Inventory Activity). Zaměřuje se na vývoj a distribuci emisních seznamů z přírodních a lidských zdrojů.

5. Vliv BVOC emisí na tvorbu troposférického ozonu

5.1 CAMx transportní model

Komplexní model kvality ovzduší s rozšířením (The Comprehensive Air quality Model with Extensions = CAMx) je eulerovský fotochemický model chemických reakcí, který simuluje tvorbu různých chemicky aktivních znečišťujících látek včetně ozonu, částic PM_{2.5} a PM₁₀ a dalších toxických látek. CAMx model byl vyvinut dle ENVIRON corp. a je volně přístupný.

Model simuluje emise, chemické reakce, rozklad a odstraňování příměsí v troposféře. CAMx počítá prostorovou a časovou proměnlivost koncentrace polutantů vzhledem k horizontálnímu a vertikálnímu transportu společně s difúzí. Procesy odstraňování polutantů zahrnují také suchou depozici na zemském povrchu a mokrou depozici prostřednictvím srážek.

Co se týče chemických reakcí zahrnutých v modelu, uživatel si může vybrat předem určený chemický mechanismus (Carbon Bond, SAPR), anebo si může určit vlastní mechanismus. CAMx model obsahuje detailní algoritmy pro procesy částic, jako jsou anorganická aerosolová termodynamika a vznik sekundárních organických aerosolů (SOA).

CAMx zahrnuje také aplikaci na rozdělení PM zdrojů a ozonu. Součástí je nástroj na zpracování, který je navrhován k poskytnutí analýzy fyzikálních a chemických procesů modelu kvality ovzduší.

5.2 Modely CB5, CB6, SAPR

Modely kvality ovzduší (Air Quality Models = AQMs) se používají k popisu přenosu, vzniku, rozkladu a depozice ozonu a dalších polutantů s cílem vypracovat strategie ke snížení jejich koncentrací. Mezi jednotlivými modely byly zjištěny rozdíly u modelování reaktivních sloučenin ve vzduchu (HO₂·, NO₃·), což vede k rozdílům terminujících sloučenin (HNO₃, H₂O₂).

CB05 (Carbon Bond 05) je aktualizovaná verze CB4 (Carbon Bond 4), kde byly zmodernizovány reakční rychlosti, byly zde zahrnuty další anorganické reakce a 10 organických sloučenin bylo doplněno k lepší reprezentaci stabilních organických druhů a radikálů v atmosféře (Luecken, Phillips, Sarware a Jang, 2007). Byl vyvinut v roce 2005, odtud tedy pochází koncovka 05. CB05 je základem pro počítačové modelování ozonu, PM částic, kyselé depozice a SOA. Jádro modelu tvoří 51 sloučenin a 156 reakcí. Novou a důležitou součástí

modelu je část TERP reprezentující terpeny a přidaná reakce OH· radikálu s metanem, které lépe popisují chemii atmosféry ve vzdálenějších místech (http://www.camx.com/publ/pdfs/cb05_final_report_120805.aspx).

CB6 (Carbon Bond 6) byl vytvořen pro Texaskou komisi pro kvalitu životního prostředí (TCEQ), kvůli vyšším nárokům na snižování ozonu v troposféře po delší časové období. Tento problém byl vyřešen dvěma způsoby - přidáním několika organických sloučenin s delším poločasem rozpadu (propan, aceton) a zkoumáním osudu nitrátů a jejich degradace, při níž vznikají NO_x.

Hlavními aktualizacemi CB6 oproti CB05 je:

- doplnění poznatků od NASA
- přidání reakcí pro alkany, alkeny a aromáty
- začlenění dalších VOC (propan, benzen, aceton)
- přidání acetylenu a benzenu, jelikož jsou prekurzory SOA

Konečný počet reakcí v modelu Carbon Bond 6 je 218 a množství sloučenin se zvýšilo na 77 (http://www.cmascenter.org/conference/2010/abstracts/emery_updates_carbon_2010.pdf).

SAPRC-99 (Statewide Air Pollution Research Center) byl vytvořen mezi modely CB4 a CB05. Používá jiné schéma oproti předchozím modelům a má podrobnější chemii organických sloučenin. Model byl upraven, aby obsahoval vznik aerosolů a reakci organických kyselin. Rozdílem je lepší popis NO_x cyklů, zastoupení sekundárních produktů a jejich reakcí, rozdělení aldehydů, představení alkanů a aktualizované výnosy z fotolýzy. SAPR předpokládá z těchto tří modelů nejvyšší koncentraci ozonu.

5.3 Použití modelů v praxi

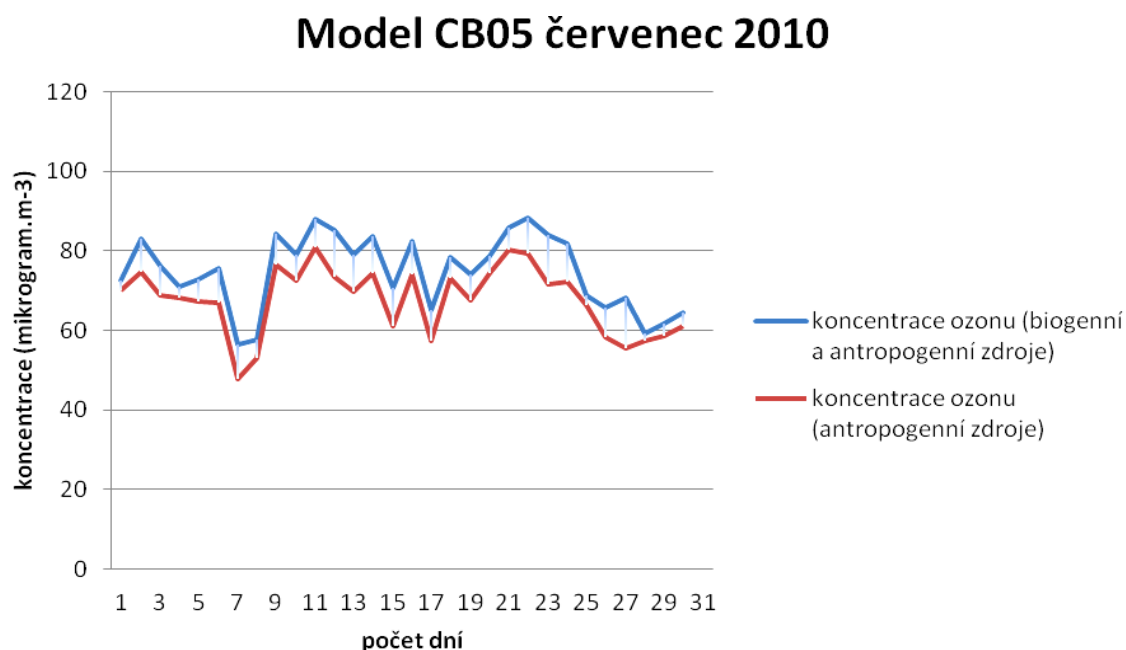
Modelové hodnoty byly zpracovány na základě tří mechanismů podle třech dílčích modelů (kapitola 5.2) v ČR během období červenec – srpen 2010. Každý model byl spuštěn dvakrát - jeden běh s použitím emisních VOC z antropogenních zdrojů a druhý běh pro úhrn emisí z antropogenních i biogenních zdrojů.

Zde uvedené grafy pochází z modelování pro stanici Kuchařovice, nacházející se ve Znojemské pahorkatině v nadmořské výšce 334 m. n. m., která byla zřízena roku 1952.

Na grafech lze srovnat koncentrace ozonu z antropogenních emisí a zároveň vidět nárůst koncentrace při modelování i biogenních zdrojů.

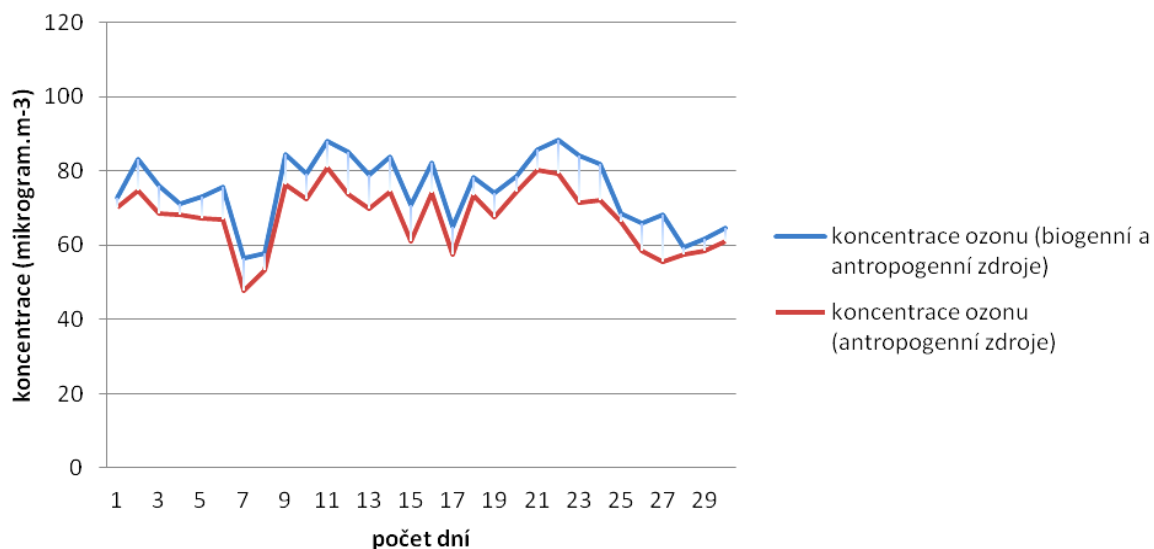
Kompletní hodnoty ze stanic po celé ČR byly zpracovány v letech 2011 a 2012 na katedře Meteorologie a ochrany prostředí Matematicko-fyzikální fakulty Univerzity Karlovy (KMOP MFF UK) a byly uvedeny pod názvem projektu LH1045: *Odhad emisí VOC z biogenních zdrojů pro účely chemického modelování přízemního ozonu a sekundárních organických aerosolů ve střední Evropě - aplikace modelu MEGAN*. (<http://kmop.mff.cuni.cz/cz/megan-camx>)

Podstatným cílem je poskytnout přehled, jak se výsledky liší u daných chemických modelů.



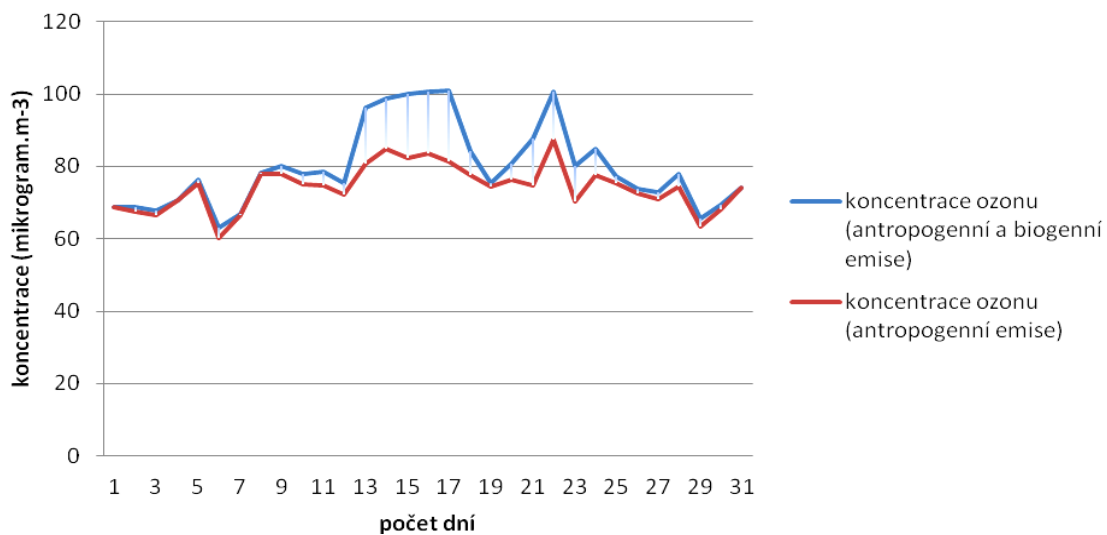
Obr. 5: Graf znázorňující koncentrace ozonu ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) na základě modelování samotných antropogenních emisí a úhrnu antropogenních emisí a biogenních emisí modelem CB05 v červenci roku 2010 ve stanici Kuchařovice

Model CB05 srpen 2010



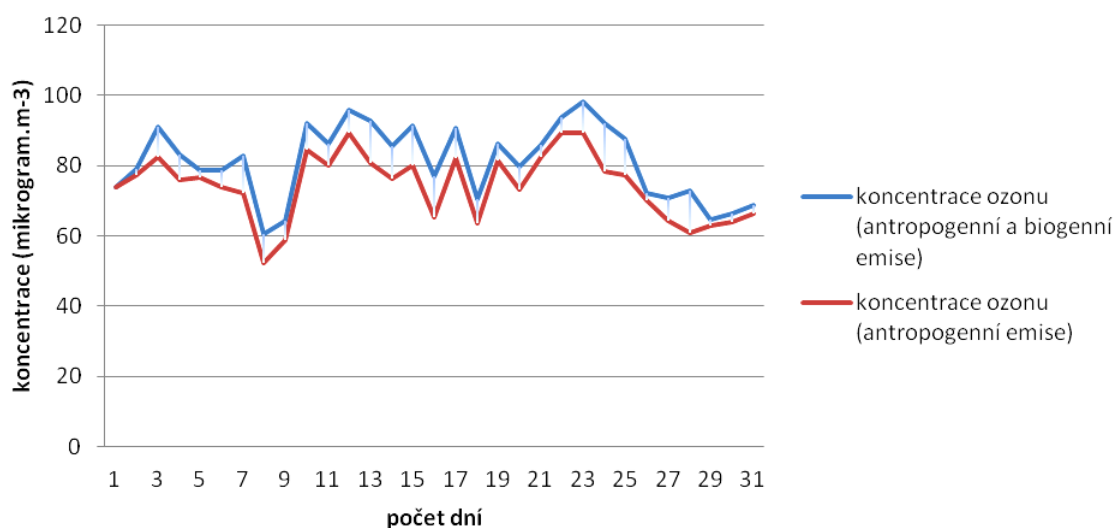
Obr. 6: Graf znázorňující koncentrace ozonu (mikrogramů.m⁻³) na základě modelování samotných antropogenních emisí a úhrnu antropogenních a biogenních emisí modelem CB05 v srpnu roku 2010 ve stanici Kuchařovice

Model CB6 červenec 2010



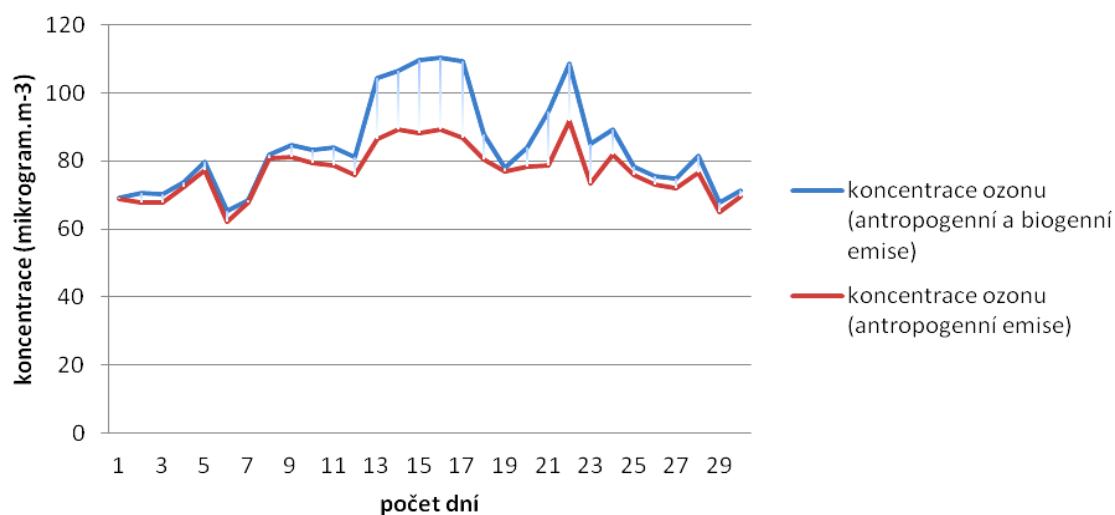
Obr. 7: Graf znázorňující poměr koncentrací ozonu (mikrogramů.m⁻³) na základě modelování samotných antropogenních emisí a úhrnu antropogenních a biogenních emisí modelem CB6 v červenci roku 2010 ve stanici Kuchařovice

Model CB6 srpen 2010



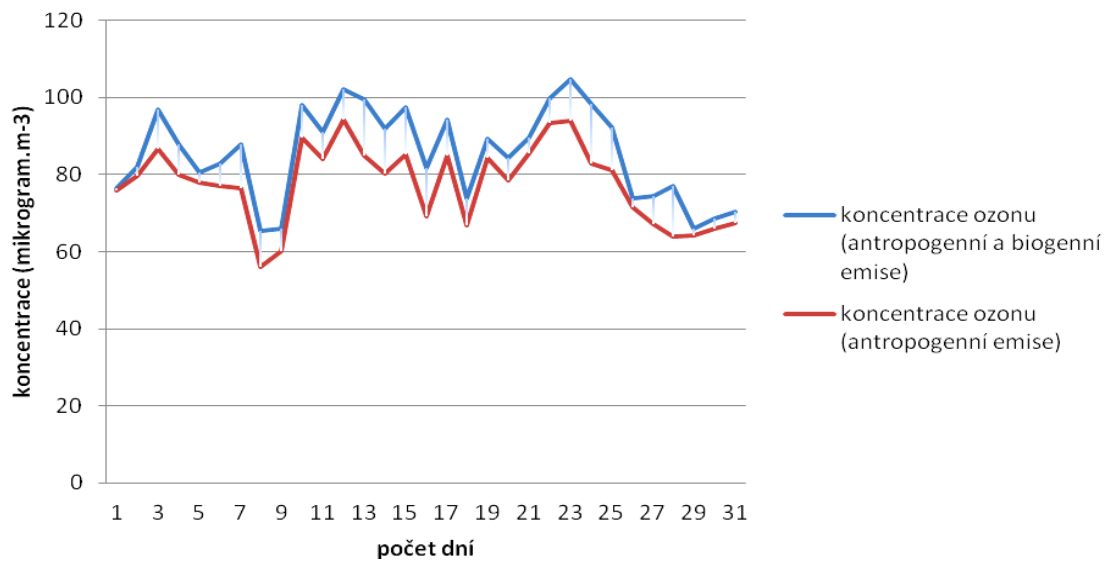
Obr. 8: Graf znázorňující poměr koncentrací ozonu ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) na základě modelování samotných antropogenních emisí a úhrnu antropogenních emisí a biogenních emisí modelem CB6 v srpnu roku 2010 ve stanici Kuchařovice

Model SAPR červenec 2010



Obr. 9: Graf znázorňující koncentrace ozonu ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) na základě modelování samotných antropogenních emisí a úhrnu antropogenních a biogenních emisí modelem SAPR v červenci roku 2010 ve stanici Kuchařovice

Model SAPR srpen 2010



Obr. 5: Graf znázorňující koncentrace ozonu (mikrogramů.m⁻³) na základě modelování samotných antropogenních emisí a úhrnu antropogenních a biogenních emisí modelem SAPR v srpnu roku 2010 ve stanici Kuchařovice

6. Závěr

Předložená bakalářská práce je zaměřena na zkoumání vztahu vzniku troposférického ozonu a emisí z biogenních zdrojů, především z vegetace. Obecně byly popsány děje probíhající v troposféře spolu s látkami, které tyto procesy ovlivňují. Velká pozornost byla věnována těkavým organickým látkám uvolňovaným z rostlinstva. Převládajícími sloučeninami jsou isopren a monoterpeny, jejichž funkcí je rostlinná signalizace, ochrana rostlin proti tepelnému stresu aj. Jejich uvolňování je podmíněno převážně teplotou, u isoprenu i intenzitou slunečního záření. Biogenní VOC mají významný dopad na troposférickou chemii, zejména na zvyšování koncentrace ozonu v nižších vrstvách.

Porovnávala jsem výsledky reakcí zahrnutých v modelu CAMx ze staniční sítě v Kuchařovicích na Znojemsku. Studovaným prvkem byl přízemní ozon v období červenec - srpen 2010. Model CAMx testoval tři různé modely - CB05, CB6 a SAPRC-99. První běh chemického mechanismu byl spuštěn pro vliv antropogenních VOC a druhý pro úhrn antropogenních i z biogenních VOC. Výstupními modelovými hodnotami byly denní průměry, které jsem zanesla do grafu k porovnání vlivů VOC z různých zdrojů.

Dle grafů, které jsem zpracovala, je patrné, že model SAPR předpovídá nejvyšší koncentrace ozonu jak z antropogenních, tak i biogenních emisí. Rozdíly ve výsledných grafech jsou způsobeny různými chemickými modely. Každý z těchto chemických mechanismů zahrnuje jiný počet měřených reakcí, anorganických a organických sloučenin, fotolytických reakcí aj.

Model Carbon Bond 05 zahrnuje nejmenší počet reakcí (156) i sloučenin celkově (54 plynů, 13 radikálů a 22 typů pevných částic) a díky tomuto lze považovat výsledné grafy za nejméně přesné. Aktualizovaná verze Carbon Bond 6 obsahuje navíc látky s delší dobou setrvání (aceton, propan) a další VOC. Celkový počet reakcí se zvýšil na 218 a počet sloučenin na 114 (69 plynů, 22 typů pevných částic a 23 radikálů). Tyto čísla jsou téměř identická s hodnotami SAPRu. Na základě toho lze předpokládat podobná výstupní data, které nám potvrzuje graf. Vyšší koncentrace ozonu u SAPRu jsou pravděpodobně způsobené zahrnutím více organických sloučenin a zahrnutím vzniku aerosolů oproti CB05 a CB6.

Rozdíl mezi modrými a červenými křivkami na grafech značí, o jakou část se zvyšují biogenní emise ozonu a je patrné, že se nejedná o zanedbatelný podíl. Vyšší emise z biogenních VOC lze očekávat v lokalitách s hustější vegetací a v městských částech, ve kterých se nachází větší

lokality vegetace. Uvolňování BVOC také ovlivňuje teplota a intenzita slunečního záření. Díky těmto faktorům se lze domnívat, že vyšší hodnoty emisí jsou v letních měsících.

Je jistě nezbytné neustále zdokonalovat chemické mechanismy, zahrnovat do nich více reakcí a sloučenin. Tím se může opět změnit pohled na emise BVOC, které si jistě zaslouží větší pozornost. Pokroky vytváření neustále nových a zdokonalených modelů jsou velké, ale cesta k vytvoření dokonalého chemického mechanismu je stále dlouhá.

Seznam použité literatury

ARNETH, A., Ü. NIINEMETS, J. BÄCK, P. HARI, T. KARL, S. NOE, I. C. PRENTICE, D. SERÇA, T. HICKLER, A. WOLF a B. SMITH. Process-based estimates of terrestrial ecosystem isoprene emissions: incorporating the effects of a direct CO₂-isoprene interaction. *Process-based estimates of terrestrial ecosystem isoprene emissions: incorporating the effects of a direct CO₂-isoprene interaction*. 2007, Atmospheric Chemistry & Physics 7, č. 1, s. 31-53.

ATKINSON, R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. *Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x*. 2000, Atmospheric Environment 34, s. 2063-2101.

ATKINSON, Roger a Janet AREY. Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review. *Atmospheric Environment*. 2003, roč. 37, s. 197-219. DOI: 10.1016/S1352-2310(03)00391-1.

CAMS: *Community modeling and analysis system* [online]. [cit. 2013-05-18]. Dostupné z: http://www.cmascenter.org/conference/2010/abstracts/emery_updates_carbon_2010.pdf

CAMx. ENVIRON. [online]. [cit. 2013-05-18]. Dostupné z: http://www.camx.com/publ/pdfs/cb05_final_report_120805.aspx

CURCI, G., M. BEEKMANN, R. VAUTARD, G. SMIA TEK, R. STEINBRECHER, J. THELOKE a R. FRIEDRICH. Modelling study of the impact of isoprene and terpene biogenic emissions on European ozone levels. *Atmospheric Environment*. 2009, roč. 43, č. 7, s. 1444-1455. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2008.02.070.

FARES, S., C. BARTA, F. BRILLI, M. CENTRITTO, L. EDERLI, F. FERRANTI, S. PASQUALINI, L. REALE, D. TRICOLI a F. LORETO. Impact of high ozone on isoprene emission, photosynthesis and histology of developing *Populus alba* leaves directly or indirectly exposed to the pollutant. *Physiologia Plantarum*. 2006, roč. 128, č. 3, s. 456-465. DOI: 10.1111/j.1399-3054.2006.00750.x.

FIALA, J. a D. ZÁVODSKÝ. Chemické aspekty znečištěného ovzduší: troposférický ozon. *Ochrana ovzduší: Dvuměsíčník České asociace pro prevenci znečišťování ovzduší (CA-IUAPPA)*. Praha: Občanské sdružení Ochrana kvality ovzduší, 2003, č. 3, s. 24.

FUENTES, J.D., R. ATKINSON, M. LERDAU, D. BALDOCCHI, J.W. BOTTENHEIM, P. CICCIOLI, B. LAMB, C. GERON, L. GU, A. GUENTHER, T.D. SHARKEY a W. STOCKWELL. Biogenic Hydrocarbons in the Atmospheric Boundary Layer. *Biogenic Hydrocarbons in the Atmospheric Boundary Layer*. 2000, roč. 81, č. 7.

GRIFFIN, R. J., D. R. COCKER, J. H. SEINFELD a Donald DABDUB. Estimate of global atmospheric organic aerosol from oxidation of biogenic hydrocarbons. *Geophysical Research Letters*. 1999, roč. 26, č. 17, s. 2721-2724. DOI: 10.1029/1999GL900476.

GRIFFIN, R. J., D. R. COCKER, R. C. FLAGAN, J. H. SEINFELD, CH. GERON, T. GRAEDEL, P. HARLEY, L. KLINGER, M. LERDAU, W. A. MCKAY, T. PIERCE, B. SCHOLLES, R. STEINBRECHER, R. TALLAMRAJU, J. TAYLOR a P. ZIMMERMAN. Organic aerosol formation from the oxidation of biogenic hydrocarbons. *Journal of Geophysical Research*. 1999, poř. 104, DOI: 10.1029/1998JD100049.

GUENTHER, A. Seasonal and spatial variations in natural volatile organic compound emissions. 1997, *Ecological applications* 7, č. 1, s. 34-45.

GUENTHER, A. The contribution of reactive carbon emissions from vegetation to the carbon balance of terrestrial ecosystems. *The contribution of reactive carbon emissions from vegetation to the carbon balance of terrestrial ecosystems*. 2002, *Chemosphere* 49.

GUENTHER, A., C. N. HEWITT, D. ERICKSON, R. FALL, CH. GERON, T. GRAEDEL, P. HARLEY, L. KLINGER, M. LERDAU, W. A. MCKAY, T. PIERCE, B. SCHOLLES, R. STEINBRECHER, R. TALLAMRAJU, J. TAYLOR a P. ZIMMERMAN. A global model of natural volatile organic compound emissions. *Journal of Geophysical Research*. 1995, č. 100, s. 8873-. DOI: 10.1029/94JD02950.

HARLEY, P., V. FRIDD-STROUD, J. GREENBERG, A. GUENTHER a P. 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*. 1998, roč. 103, s. 25479-25486. DOI: 10.1029/98JD00820.

HEWITT, C.N., *Reactive Hydrocarbons in the Atmosphere* [online]. Academic Press, 1999 [cit. 2013-05-18].

JENKIN, M. E. a K. C. CLEMISHAW. Ozone and other secondary photochemical pollutants: chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer. *Ozone and other secondary photochemical pollutants*. 1999, *Atmospheric Environment* 34, s. 2499-2527

KARL, T., A. GUENTHER, R. KOBLE, A. LEIP a G. SEUFERT. A new European plant-specific emission inventory of biogenic volatile organic compounds for use in atmospheric transport models. 2009, roč. 9, *Biogeosciences* 6, s. 1059-1087.

KARL, T., A. J. CURTIS, T. N. ROSENTHAL, R. K. MONSON a R. FALL. Transient releases of acetaldehyde from tree leaves: products of a pyruvate overflow mechanism?. *Transient releases of acetaldehyde from tree leaves*. 2002, *Plant, Cell and Environment* 25, s. 1121-1131.

Katedra meteorologie a ochrany prostředí. [online]. [cit. 2013-05-18]. Dostupné z: <http://kmop.mff.cuni.cz/cz/megan-camx>

KESSELMEIER, J. a M. STAUDT. Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An Overview on Emission, Physiology and Ecology. *Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC)*. 1999, *Journal of Atmospheric Chemistry* 33, s. 23-88.

KOPPMANN, Ralf. *Volatile organic compounds in the atmosphere* [online]. 1st ed. Ames, Iowa: Blackwell Pub., 2007, s. 82-129 [cit. 2013-05-18]. ISBN 1405131152.

LORETO, F. a V. VELIKOVA. Isoprene Produced by Leaves Protects the Photosynthetic Apparatus against Ozone Damage, Quenches Ozone Products, and Reduces Lipid Peroxidation of Cellular Membranes. *PLANT PHYSIOLOGY*. 2001, roč. 127, č 4, s. 1781-1787. DOI: 10.1104/ pp. 010497.

LORETO, F., P. CICCIOLO, D. TRICOLI, C. FABOZZI, M. FRATTONI a E. BRANCALEONI. Evidence of the Photosynthetic Origin of Monoterpenes Emitted by *Quercus ilex* L. Leaves by ¹³C Labeling'. *Evidence of the Photosynthetic Origin of Monoterpenes Emitted by Quercus ilex L. Leaves by ¹³C Labeling'*. 1996, *Plant Physiology* 110, s. 1317-1322

LUECKEN, D.J., S. PHILLIPS, G. SARWAR a C. JANG. Effects of using the CB05 vs. SAPRC99 vs. CB4 chemical mechanism on model predictions: Ozone and gas-phase photochemical precursor concentrations. *Atmospheric Environment*. 2008, roč. 42, č. 23, s. 5805-5820.

DOI: 10.1016/j.atmosenv.2007.08.056.

LUECKEN, D.J., S. PHILLIPS, G. SARWAR a C. JANG. Effects of using the CB05 vs. SAPRC99 vs. CB4 chemical mechanism on model predictions: Ozone and gas-phase photochemical precursor concentrations. *Atmospheric Environment*. 2008, roč. 42, č. 23, s. 5805-5820.

DOI: 10.1016/j.atmosenv.2007.08.056.

MONSON, R. K., P. C. HARLEY, M. E. LITVAK, M. WILDERMUTH, A. B. GUENTHER, P. R. ZIMMERMAN a R. FALL. Environmental and developmental controls over the seasonal pattern of isoprene emission from aspen leaves. *Oecologia*. 1994, roč. 99, č. 3-4, s. 260-270.

DOI: 10.1007/BF00627738.

MONSON, R.K., CH. H. JAEGER, W. W. ADAMS III., E. M. DRIGGERS, G. M. SILVER a R. FALL. Relationships among Isoprene Emission Rate, Photosynthesis, and Isoprene Synthase Activity as Influenced by Temperature. *Relationships among Isoprene Emission Rate, Photosynthesis, and Isoprene Synthase Activity as Influenced by Temperature*. 1992, *Plant Physiology* 98, č. 3, s. 1175-1180.

Norby, Richard J., "Net primary productivity of a CO₂-enriched deciduous forest and the implications for carbon storage." *Ecological Applications* 12.5 (2002): 1261-1266.

ORTINOVIS, J., C. SARAT, F. SOLMON, D. SERÇA a R. ROSSET. A simple modeling approach to study the regional impact of a Mediterranean forest isoprene emission on anthropogenic plumes. 2005, *Atmospheric Chemistry & Physics* 5, č. 7, s. 1915-1929.

PALMER, Paul I. Mapping isoprene emissions over North America using formaldehyde column observations from space. *Journal of Geophysical Research*. 2003, roč. 108, DOI: 10.1029/2002JD002153.

RUBIN, M. B. The history of ozone: The Schonbein period 1839-1868. *The history of ozone*. 2001, roč. 28, č. 1.

SEINFELD, J. H. a S. N. PANDIS. *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. 2.vydání, Hoboken, N.J.: J. Wiley, c2006, 1203 s. ISBN 978-047-1720-188.

SHARKEY, T. D, E. A HOLLAND a H. A MOONEY. *Trace gas emissions by plants* [online]. San Diego: Academic Press, c1991, s. 93-119 [cit. 2013-05-18]. ISBN 012639010x.

SILVER, G.M. a R. FALL. Enzymatic Synthesis of Isoprene from Dimethylallyl Diphosphate in Aspen Leaf Extracts. *Enzymatic Synthesis of Isoprene from Dimethylallyl Diphosphate in Aspen Leaf Extracts*. 1991, Plant Physiology 97.

SINGSAAS, E. L. a T. D. SHARKEY. The effects of high temperature on isoprene synthesis in oak leaves. *Plant, Cell and Environment*. 2000, roč. 23, č. 7, s. 751-757. DOI: 10.1046/j.1365-3040.2000.00582.x.

VUKOVICH, J. M. a T. PIERCE. The Implementation of BEIS3 within the SMOKE modeling framework. In *11th International Emission Inventory Conference - "Emission Inventories - Partnering for the Future"*. Atlanta 2002.

WENT, F. W. Blue Hazes in the Atmosphere. *Nature*. 1960-8-20, roč. 187, č. 4738, s. 641-643. DOI: 10.1038/187641a0.