

ISOPRENOIDY V ATMOSFÉŘE

ZBYNĚK VEČEŘA

Ústav analytické chemie, Akademie věd České republiky, Veveří 97, 611 42 Brno, e-mail vecera@iach.cz

Došlo dne 27.IV.2000

Klíčová slova: isoprenoidy, vznik, chemické reakce isoprenoidů v atmosféře, stanovení

Obsah

1. Úvod
2. Atmosférické emise isoprenoidů
3. Reaktivita isoprenoidů a vliv jejich reakčních produktů na lesní porosty
4. Historické mezníky při stanovení isoprenoidů v ovzduší
5. Závěr

1. Úvod

Terpeny jsou přírodní uhlovodíky, vznikající jako metabolity některých rostlin, převážně stromů, a zejména jehličnanů^{1,2}. Ty, které významně ovlivňují chemické procesy v atmosféře (obr. 1), se vyznačují nepříliš vysokými body varu (155–185 °C) a nízkou polaritou molekuly, která je příčinou jejich relativně vysoké těkavosti³. Tyto sloučeniny patří k rozsáhlé skupině rostlinných látek (isoprenoidů), do níž zahrnujeme i zdánlivě tak rozdílná chemická individua, jako jsou kaučuk, karoten a kyselina giberelová. Zvláštní postavení mezi isoprenoidy má isopren.

Systematika terpenové chemie dělí terpeny na monoterpeny, seskviterpeny, diterpeny, triterpeny, tetraterpeny, sesterterpeny a polyterpeny. Tyto názvy vznikly historickým vývojem a označení vychází ze sloučenin, které obsahují dvě isoprenové jednotky. Monoterpeny obsahují dvě isoprenové jednotky, diterpeny čtyři isoprenové jednotky, triterpeny šest isoprenových jednotek. Seskviterpeny mají tři isoprenové jednotky a sesterterpeny pět isoprenových jednotek. Sloučeniny s vyšším počtem uhlíků než patnáct mají vysoké body varu a minimální těkavost. V přírodě lze také nalézt skupinu polyterpenů představovanou kaučukem a gutaperčou, což jsou polymery se zanedbatelnou tenzí par.

Biochemie tvorby isoprenoidů byla, a stále je rozsáhle zkoumána a jsou známy některé detaily jejich biosyntézy^{1,2}. Při těchto reakcích lze dospět až k iridoinovým alkaloidům, včetně kyseliny abscisové. Isopren se tvoří v chloroplastu působením isoprensintasy^{4–6} na 3,3-dimethylallyl-difosfát v přítomnosti hořčičných iontů.

Stále nevíme, proč některé rostliny terpeny produkují. Předpokládá se, že jde o určitou formu chemické obrany

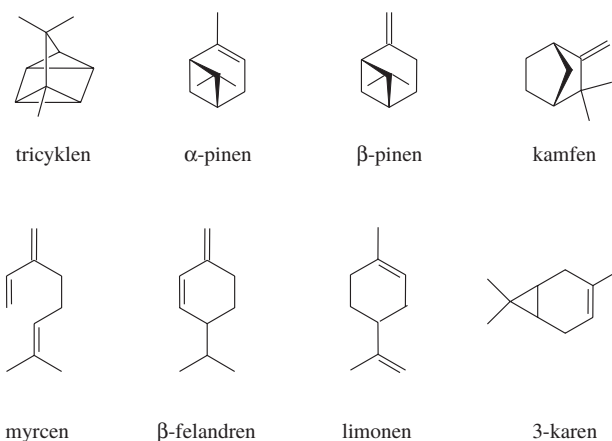
rostlin před hmyzem a cizopasníky⁷. Tyto sloučeniny působí i jako chuťová bariéra pro býložravce^{8–10}. Produkci isoprenu rostlinami nelze v současné době uspokojivě vysvětlit. Podle současných poznatků jde o metabolickou poruchu, nemající přímou souvislost s biosyntézou ostatních isoprenoidů.

Některé terpeny mají praktické využití. V kosmetice a v lékařství tvoří složky zvláštní skupiny léčiv s antibakteriálními účinky (pineny, limonen, felandren, kamfen, karen). Na terpeny bohaté rostlinné silice se průmyslově získávají z rostlinného materiálu, například z borové kůry nebo z terpentýnu destilací s vodní parou¹¹. V etherických olejích pocházejících z jehličnanů převládají monoterpeny¹¹. Jsou to zejména α -pinen a β -pinen, v menší míře limonen, β -felandren, 3-karen a kamfen, vzácněji jsou v nich obsaženy tricyklen, terpinolen, α -terpinen a γ -terpinen, případně bicyklický uhlovodík ze skupiny seskviterpenů, známý pod názvem kadinen. V těchto kapalných silicích je možno nalézt i kyslíkaté deriváty monoterpenů, jako jsou 1,8-cineol (eukalyptol), kafr, linalool, citronelol a bornyl-acetát. Vzácně se v přírodě vyskytují sabinen (v jalovci), thujen (v thuji), nebo santen (v sibiřské jedli)¹².

2. Atmosférické emise isoprenoidů

Těkavé isoprenoidy patří ke skupině biogenních sloučenin, které je možné obecně zařadit mezi těkavé (VOC) nebo polotěkavé (SVOC) organické sloučeniny. V globálním měřítku je produkce tohoto druhu isoprenoidů významná¹³ a zásadním způsobem ovlivňuje chemii atmosféry. Emise z rostlin principiálně kontrolují oxidační kapacitu kontinentální oblasti troposféry. Tyto biogenní uhlovodíky jsou prekurzory troposférického neantropogenního ozonu¹⁴, ovlivňují koncentrace OH radikálů a oxidu uhelnatého v atmosféře^{14–16}. Isoprenoidy byly také identifikovány¹⁷ jako významné výchozí reaktanty při okyselování životního prostředí.

Zejména lesní porosty emitují do atmosféry velká množství těchto reaktivních uhlovodíků. Terpeny a isopren se ze živých i z odumřelých stromů uvolňují do atmosféry v tako-



Obr. 1. Strukturní vzorce nejdůležitějších těkavých terpenů

vém množství, že i přes narůstající průmyslové znečištění představují hlavní zdroj uhlíku v atmosféře. Biogenní emise řádově převyšují emise antropogenně emitovaných organických sloučenin¹⁸.

Jako první se pokusili odhadnout produkci biogenních sloučenin Rasmussen s Wentem¹⁹ v roce 1965. Podle jejich odhadu se do atmosféry uvolňuje ročně 432 Tg uhlíku/rok, který pochází z biogenně produkovaných organických sloučenin. V následujícím období byly činěny pokusy zpřesnit a strukturovat tyto emise^{13,20–23}. Podle posledních poznatků emise těchto sloučenin odpovídají ekvivalentu 1150 Tg uhlíku za rok²⁴ a jsou strukturovány následovně: 503 Tg uhlíku/rok (isopren), 127 Tg uhlíku/rok (monoterpeny), 260 Tg uhlíku/rok (reaktivní organické těkavé látky), zbývající část emisí, 260 Tg uhlíku/rok, tvoří ostatní organické sloučeniny.

Kromě toho, že přítomnost terpenů a isoprenu v atmosféře ovlivňuje obsah fotochemických oxidantů, kyslíčnicku uhelnatého a vodíku, je tato skupina uhlovodíků spojována s atmosférickým úkazem, nazvaným modrý opar (Blue Haze), jehož existenci dokládají četné historické názvy, např. v USA „Blue Ridges” nebo „Blue Mountains” v Austrálii. Jedná se o modře zbarvený opar aerosolového charakteru vznikající někdy v létě za jasných bezvětřných dnů nad lesy, případně nad lukami, v místech vzdálených od míst průmyslového znečištění. Tento jev poprvé diskutoval Went²⁵, který se domníval, že částice modrého aerosolu jsou bituminosního a asfaltického charakteru a vznikají oxidačními reakcemi par terpenů v inverzní vrstvě vzduchu. V současnosti předpokládáme, že modrý opar je přímo pozorovatelným důsledkem fotochemických reakcí probíhajících v atmosféře^{26–27}, podle následujícího schématu: seskviterpeny reagují s OH radikály, NO₃ radikály a ozonem²⁶ v reakcích, jejichž produkty jsou oxygenované formy seskviterpenů. Tyto sloučeniny jsou méně těkavé a shlukují se do mikroskopických částic organického aerosolu (biogenní aerosol).

Struktura biogenních emisí isoprenoidů je geneticky podmíněna^{28,29}. Bylo však zjištěno, že ani v rámci jednoho ekotypu nelze extrapolovat složení biogenních sloučenin v jednom druhu rostlin do geneticky příbuzného druhu rostlin. Jako příklad lze uvést dub červina (*Quercus ilex*), který, na rozdíl od ostatních druhů dubu, v jejichž emisních charakteristikách převažuje isopren, emituje do okolí významná množství monoterpenů³⁰. Při prvním přiblížení však platí, že opadavé druhy stromů uvolňují zejména isopren, jehličnany uvolňují převážně terpeny³¹. V lokálním měřítku mají vliv na obsah a zastoupení isoprenoidů v lesním vzduchu tyto faktory: botanické složení biotopu, množství isoprenoidů akumulovaných ve vegetaci a jejich těkavost, vegetační období, denní doba, meteorologické podmínky, pedologické poměry, teplota „listů“ a intenzita osvětlení^{32,33}. V závislosti na těchto parametrech se koncentrace terpenů v ovzduší mění v rozmezí tisícín až několika jednotek ppb(v/v). Maximální, jednotkové ppb(v/v) obsahy terpenů (α -pinenu) byly naměřeny v lesním vzduchu v letních měsících těsně před východem slunce, případně po západu slunce a mohou být až desetkrát vyšší než koncentrace denní²⁹. V lesním ovzduší lze nalézt i relativně vysoké koncentrace β -pinenu, limonenu, ale i dalších terpenů, jako jsou kamfen, 3-karen, myrcen, tricyklen, 1,8-cineol. Základním faktorem, který ovlivňuje okamžité emise terpenů z rostlin, je teplota. Emise terpenů jsou na teplotě exponenciálně závislé. Množství emisí a rychlost jejich uvolňování

souvisí s biologickými parametry porostu, stupněm jeho poškození, se strukturou integritou olejnatých buněk a živých žláz listů³¹ a lze je v některých případech jednoznačně korelovat s fotosyntetickou asimilací a transpirací oxidu uhlíkatého rostlinami³¹. Emise isoprenu jsou ovlivňovány aktuální intenzitou světla a jeho spektrálním složením³⁴, proto koncentrace isoprenu v lesním vzduchu vykazují výrazné denní fluktuaace, jsou maximální během dne a zanedbatelné v nočních hodinách³⁵. Je překvapivé, že obdobně jako isopren se chovají i monoterpeny s thujanovým skeletem³⁵, sabinén a thujén.

3. Reaktivita isoprenoidů a vliv jejich reakčních produktů na lesní porosty

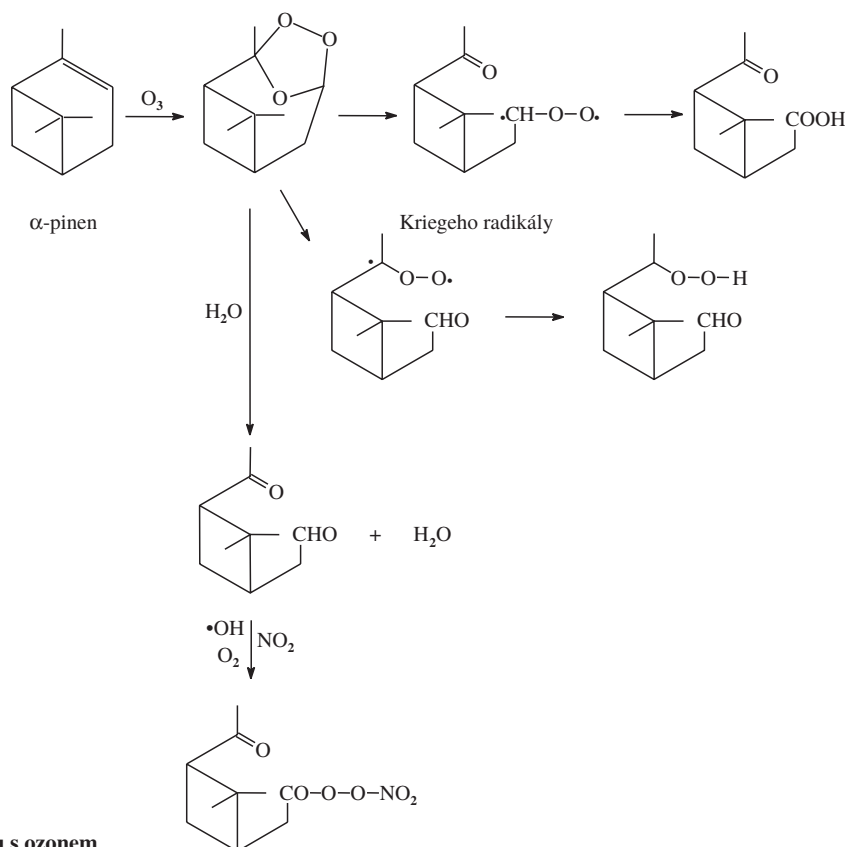
Reaktivita isoprenu a terpenů je založena zejména na elektrofilních a radikálových adičních reakcích dvojné vazby C=C. Některé terpeny jsou natolik citlivé k adičním reakcím, že například α -terpinen, obsahující dvě konjugované dvojné vazby v šestičlenném kruhu, reaguje již při běžných teplotách se vzdušným kyslíkem za vzniku cyklického peroxidu, s triviálním názvem askaridol. Reakce ozonu s isoprenem nebo terpeny vedou ke vzniku hydroxylových radikálů¹⁷ a nestabilních ozonidů^{15,17,35–38}. Ozon se aduje na dvojnou vazbu za vzniku primárního ozonidu, který následně přechází na sekundární ozonid, ve kterém je kyslíkový a peroxidický můstek lokalizován v místě, kde před reakcí byla dvojná vazba mezi uhlíkovými atomy¹². V přítomnosti molekuly vody se sekundární ozonid štěpí, a v závislosti na poloze dvojné vazby vznikají karbonylové nebo aldehydické sloučeniny a peroxid vodíku^{12,35}. Reakční schéma α -pinenu s ozonem je uvedeno na obrázku 2.

V nočních hodinách reagují těkavé isoprenoidy podle doposud ne zcela objasněného chemického mechanismu, s NO₃ radikály. Z experimentů, které prováděl Corchnoy s Atkinsonem³⁷ vyplývá, že reaktivita α - a β -pinenů, 3-carenu, sabinenu, limonenu, myrcenu, ocimenu, γ -terpinenu a α -felandrenu s OH radikály, ozonem a radikály NO₃ je srovnatelná¹⁶. Výjimku mezi sledovanými terpeny tvoří α -terpinen, u kterého reakce s ozonem dominuje při jeho odstraňování z troposféry.

V souvislosti s isoprenoidy emitovanými lesními porosty byla prokázána tvorba značného množství peroxidu vodíku a organických peroxidů^{35,38–40}. Tyto peroxosloučeniny mají výrazné fytotoxické účinky^{40–42} a způsobují patologické změny ve struktuře listů a jehličí³⁹. Peroxid vodíku vyvolává závažné deformace⁴⁰ mezofylových buněk listů, které se projevují zvětšením plochy mezibuněčného prostoru a následným zvýšením emisí biogenních sloučenin. Podle Peterse⁴³ působení peroxidu vodíku a organických peroxidů může způsobovat vážné škody na lesní vegetaci. Expozice smrkového jehličí kyselé mlže obsahující peroxid vodíku generuje katabolické efekty v primárním jehličí, které se projevují poruchou vodní rovnováhy rostliny^{40,41} a mohou mít v případě nedostatku vláhy fatální následky na lesní porosty⁴⁴.

Kromě toho, že přítomnost peroxidu vodíku v ovzduší je a priori nebezpečná pro rostliny, molekuly peroxidu vodíku reagují⁴⁵ s ionty dvojmocného železa v tzv. Fentonově reakci



Obr. 2. Reakční schéma α -pinenu s ozonem

produkcující s vysokým výtěžkem mimořádně reaktivní hydroxylový radikál. Reakce probíhá již při běžných teplotách a nevyžaduje působení ultrafialového záření. Ionty dvojmocného železa⁴⁵ jsou fotoredukci regenerovány z komplexů trojmocného železa s peroxidem vodíku, a tak může Fentonova reakce představovat nový zdroj generující hydroxylové radikály do biosféry. Pravděpodobnost průběhu Fentonovy reakce lze v přírodě pozitivně korelovat zejména s obsahem isoprenoidů v ovzduší a lze očekávat, že reakce bude probíhat zejména v místech s intenzivním automobilovým provozem, při kterém se uvolňuje do troposféry železo v důsledku otěru točivých součástí motorů.

4. Historické mezníky při stanovení isoprenoidů v ovzduší

Přestože spolehlivé stanovení isoprenu a terpenů v ovzduší má v současném období mimořádný význam a vysokou prioritu, není problematika jejich stanovení beze zbytku dořešena. Chyba stanovení při analýze emisí isoprenu současnými analytickými postupy je významná^{46,47}. Publikované údaje o obsahu ostatních isoprenoidů v ovzduší jsou diskutabilní²⁴, jsou s největší pravděpodobností podhodnoceny.

Podle dostupné literatury, první historicky doložitelné pokusy, systematicky prováděné za účelem stanovení biogenních sloučenin v ovzduší byly učiněny Rasmussen s Wentem v roce 1964 (cit.¹⁹). Autoři sledovali obsahy terpenů v lesním vzduchu. Jejich měření přinášejí první kvantitativní údaje

o aktuální koncentraci některých rostlinných těkavých látek ve vzduchu i zajímavá zjištění, že produkce biogenních látek je spojena s vývojovým stadiem dřevin, zásahy člověka do ekosystému a meteorologickými podmínkami. Analýza se prováděla přímým nástřikem 5 ml okolního vzduchu do plynového chromatografu (GC) Perkin Elmer 800, umístěném v mobilní laboratoři, který obsahoval náplňovou kolonu se stacionární fází Carbowax 20M. Detekce jednotlivých sloučenin byla prováděna plamenově ionizačním detektorem (FID). Tato metodika umožňovala sledovat těkavé rostlinné látky ve volné přírodě na úrovni 10 ppb(v/v). Rasmussen s Wentem prokázali, že v ovzduší je, kromě sloučenin s terpenovým skeletem (α -pinen, β -pinen, 3-karen, limonen, myrcen), také isopren. Tento experiment probíhal současně i v Holandsku¹⁹. Vzduch však nebyl analyzován na místě odběru, ale po transportu v polypropylenových sáčkách do laboratoře, odběrem injekční stříkačkou a dávkováním do plynového chromatografu. Přímý nástřik analyzovaného vzduchu do plynového chromatografu byl použit v následujícím období několikrát. V roce 1972 Rasmussen²¹ analyzoval biogenní sloučeniny po nástřiku 1–5 ml plynného vzorku do plynového chromatografu s plamenově ionizačním detektorem.

Ke snížení detekčního limitu při analýze isoprenoidů v ovzduší jehličnatých lesů vypracovali Whitby s Coffeyem⁴⁸ techniku, která umožňovala dávkovat do plynového chromatografu stovky mililitrů vzduchu. Analytický postup je založen na kryofokusaci analytů z nadávkovaného plynného vzorku v nerezové trubici při teplotě kapalného dusíku. Po kryofokusaci následoval ohřev trubice a separace v náplňové nerezové

koloně se stacionární fází OV-101. Tento postup, ve spojení s plamenově ionizační detekcí, umožnil monitorovat sub-ppb (v/v) množství isoprenoidů v plynném vzorku.

Přestože je metodika přímého nástřiku analyzovaného vzduchu do plynového chromatografu jednoduchá, snaha o zvýšení počtu identifikovaných isoprenoidů v jednom vzorku vedla k téměř výhradnímu používání kapilárních plynově chromatografických kolon, jejichž použití přímý nástřik plynného vzorku významně omezuje. V této souvislosti se při vzorkování ovzduší začala aplikovat technika adsorpce na tuhých sorbentech. Sloučeniny jsou ze sorbentů extrahovány rozpouštědly, případně jsou desorbovány teplem ve speciálních desorpčních aparaturách a analyzovány plynovou chromatografií. Poprvé se sorbenty experimentoval Hedin^{49,50}, který stanovoval těkavé biogenní látky v prostředí bavlníkových plantáží. Analyzovaný vzduch prosával přes Chromosorb 102, adsorbované sloučeniny byly extrahovány *n*-pentanem a extrakt byl analyzován na plynovém chromatografu s hmotovou detekcí (MS). Jako první separoval biogenní sloučeniny na kapilární koloně (stacionární fáze OV-17), která umožnila identifikovat v ovzduší⁵⁰ celkem 73 sloučenin, včetně α -pinenu, limonenu, myrcenu a β -caryophylenu.

Extrakce adsorbovaných sloučenin kapalinou je časově náročná a byla používána při analýze biogenních sloučenin v ovzduší výjimečně, například při vývoji pasivních monitorů monoterpenů v pracovním prostředí při zpracování dřeva⁵¹.

V roce 1977 Holzer⁵² jako první aplikoval při analýze organických sloučenin emitovaných biogenními a antropogenními zdroji adsorpčně-tepelně-desorpční techniku. Při vzorkování ovzduší, které bylo do laboratoře transportováno v 35 litrovém kontejneru, použil Tenax GC, Carbo-pack BHT nebo Amborsorb XE-340. Analyty byly ze sorbentů tepelně desorbovány v upraveném injektoru plynového chromatografu a ve spojení s GC-MS analyzovány. Výhradně pro monitorování obsahu terpenů a isoprenu v ovzduší sloužila adsorpčně-tepelně-desorpční technika v roce 1979 Holdrénovi⁵³, který porovnával dva způsoby vzorkování biogenně emitovaných sloučenin z ovzduší: kryogenický a adsorpční (Tenax GC). Oba poskytovaly srovnatelné výsledky. Vzorkování do kryotrapu i přes adsorpční trubičku se neprovádělo přímo v místě měření, ale z 6-litrového nerezového kanistru, ve kterém byl monitorovaný vzduch shromažďován a transportován do laboratoře k analýze. Látky byly separovány ve skleněné SE-30 kapilární koloně a v ocelové náplňové koloně s Durapakem-Low K. Při detekci a identifikaci byl použit MS detektor. Minimální detegovatelné množství bylo stanoveno na méně než 10 ppt(v/v). Při těchto experimentech byla poprvé testována hypotéza o vlivu ozonu přítomného v analyzovaném vzduchu na výsledky stanovení obsahu biogenních látek olefinického charakteru. Vzájemná souvislost mezi obsahem ozonu v atmosféře a spolehlivostí výsledků nebyla potvrzena, byla však nalezena korelace pro reakci těchto sloučenin s oxidy dusíku.

Přestože se od konce sedmdesátých let při stanovení biogenních sloučenin v ovzduší používaly výhradně kapilární kolony, Yokouchi²⁹ prokázal, že vhodnou metodikou (tandem GC-MS, „single ion mode“ detekce), lze spolehlivě sledovat sub-ppb(v/v) koncentrace monoterpenů v ovzduší i v případě, že je použita náplňová kolona. Vzorkování probíhalo na kolonky s Tenaxem GC, ze kterého byly analyty tepelně desorbovány do skleněné náplňové kolony se směsnou stacionární fází silikon DC 200 s Bentonem 34. V roce 1982 Arnts⁵⁴ se

spolupracovníky analyzovali biogenní sloučeniny po odběru vzduchu do 20 litrového Tedlarového vaku pokrytého černou polyethylenovou fólií, jehož obsah byl k zabránění reakcí s ozonem dopován oxidem dusnatým. Po transportu do laboratoře bylo 500 ml vzduchu z Tedlarového vaku kryogenicky zakoncentrováno v nerezové kapiláře a podrobena plynově chromatografické analýze s plamenově ionizační detekcí. Pro separaci použili WCOT kolonu se stacionární fází SE 30. Tento postup umožnil analyzovat obsah biogenních uhlovdíků v ovzduší na úrovni desítek ppt(v/v). Výsledky nepotvrdily negativní vliv oxidu dusnatého ani vliv časového prodlení mezi vzorkováním a analýzou na spolehlivost stanovení.

Při leteckém i pozemním odběru vzorků vzduchu, které byly prováděny v letech 1977–1980 v rámci sledování vlivu spalování deštného pralesa na životní prostředí v Brazílii, vyhodnocovali Greenberg s Zimmermanem⁵⁵ také emise isoprenu a některých monoterpenů. Při této kampani používali k odběru vzduchu 4 litrový nerezový kanistr, ze kterého byly vzorky vzduchu po transportu k analýze kryofokusovány v nerezové smyčce naplněné skleněnými kuličkami a ponořené v chladicí lázni (kapalný kyslík nebo argon). Kondenzát byl po zahřátí injektován do plynového chromatografu a po separaci v kapilární koloně SE-30 byly jednotlivé píky detegovány plamenově ionizačním nebo MS detektorem. Bylo prokázáno, že vzorkování vzduchu do nerezových kanistrů, s výjimkou uhlovdíků obsahujících ve své molekule kyslík, je stejně spolehlivé jako vzorkování na Tenax, do teflonového nebo Tedlarového vaku⁵⁴.

Při sledování emisí isoprenu a terpenů ze stromů charakterizujících ekosystém severní polokoule popsal Isidorov⁵⁶ adsorpčně-tepelně-desorpční techniku bez kryofokusace. Při vzorkování testoval sorbenty Carbochrom a Tenax GC, separaci analytů prováděl v kapilární kovové koloně s dinonylftalátem a k identifikaci jednotlivých sloučenin chromatografického záznamu použil MS detektor. Isidorov zjistil, že tepelná desorpce z Carbochromu způsobuje přeměny, rozklad, izomeraci případně dehydrataci terpenů. Takto způsobené ztráty mohou být až 60 % (α - a β -pinen). Spolehlivější výsledky stanovení získal Isidorov při vzorkování na Tenax GC.

Od poloviny osmdesátých let se pro vzorkování biogenních sloučenin z ovzduší používal téměř výhradně Tenax (polymer 2,6-difenyl-*p*-fenylenoxidu). Tento sorbent se v některých případech chová nestandardně^{57,58}. V přítomnosti oxidujících látek nebo látek kyselého povahy produkuje analytické artefakty⁵⁹, reaguje s ozonem^{57,58}, jeho vlastnosti se zhoršují se zvyšujícím se počtem tepelně-desorpčních cyklů³⁰, mění se po ozáření slunečním světlem⁴³. Tyto nevýhody lze částečně eliminovat používáním tepelně kondicionovaného Tenaxu³⁰ (Tenax TA) případně jeho chemickou úpravou⁵⁹.

Pro vzorkování biogenních sloučenin z ovzduší není vhodné používat Carbo-pack B (cit.⁵⁷) ani ostatní sorbenty obsahující uhlík, např. Carbotrap (cit.⁶⁰) nebo Carboxen 569, který v souvislosti se vzorkováním biogenních sloučenin v ovzduší studoval Coeur se spolupracovníky⁵⁸. Přesto se uhlíkaté sorbenty při vzorkování isoprenu v ovzduší používaly, např. v rámci projektu³⁰ BEMA (trojsložkové lože Carbotrap C/Carbotrap B/Carbosiv S III) při analýze ovzduší na obsah biogenních sloučenin⁹ (Carbotrap 300). Sorbenty s obsahem uhlíku byly také použity v projektu⁶¹ BEMA, ve kterém účastníci projektu měřili denní a sezonní změny emisí monoterpenů z dubu červina (*Quercus ilex*); při květovém studiu emisí

isoprenoidů z anatomicky i morfologicky srovnatelných pěti druhů dubů (Carbosiv III a Carbotrap, Carbotrap C s Carbotrapem)⁶² i při Larsenově porovnávacím projektu⁶³.

Projekt⁶⁴ ATILA, v jehož průběhu v roce 1984 monitorovány isopren a terpeny v atmosféře lesních porostů ve Francii, vedl k rozšíření adsorpčně-tepelně-desorpční techniky bez kryofokuse^{52,56}. Při těchto experimentech byl použit plynový chromatograf s FID detektorem, přičemž vzorkování atmosféry probíhalo na Tenax GC a Tenax TA (cit.⁶⁵). Po adsorpci byla trubička se sorbentem připojena perforací septa dávkovače plynového chromatografu k chromatografu a adsorbované produkty byly tepelně desorbovány při 300 °C. Separace probíhala v nerezové náplňové koloně se stacionární fází Carbowax 20M.

Téměř do konce osmdesátých let vzorkování a analýza biogenních sloučenin v ovzduší probíhaly odděleně. V roce 1988 Riba⁶⁶ se spolupracovníky popsali automatizované zařízení, umožňující on-line spojení vzorkování a stanovení isoprenoidů v atmosféře. Princip jeho činnosti byl následující: biogenní sloučeniny jsou zachycovány na sorbentu (Tenax TA) naplněném v niklové trubičce, ze kterého byly po tepelné desorpci transportovány pomocí nosného plynu do kapilární kolony plynového chromatografu s plamenově ionizačním detektorem. Po tepelné desorpci analytů byl sorbent ochlazen a připraven k dalšímu vzorkování. Analýza je časově méně náročná a v porovnání s metodami používající kryofokusaci je přístroj při stejné spolehlivosti výsledků autonomnější.

Se zvyšujícím se počtem analýz na obsah biogenních sloučenin v ovzduší bylo zřejmé, že existuje korelace mezi množstvím ozonu ve vzorku analyzovaného vzduchu a analytickými artefakty. Proto v roce 1988 Jüttner⁶⁷ testoval indigokarmín, který byl v roztoku kyseliny chlorovodíkové nanesen na křemenné kuličky naplněné v ochlazené (0 °C) skleněné kapiláře a měl sloužit k odstranění ozonu. Při analýze reálných vzorků nebyl tento způsob odstraňování ozonu použit, protože v důsledku kondenzace vodní páry docházelo k zahlcování reduktoru vodou. Později Jüttner⁶⁸ použil jako reduktor ozonu komerčně vyráběný ozonový katalyzátor. Jüttner doporučuje používat tento způsob odstraňování ozonu při stanovení biogenních sloučenin v ovzduší i přesto, že katalyzátor některé terpeny (kafr, 3-karen, tricyklen, kamfen a 1,8-cineol) částečně zadržuje nebo je rozkládá. V pozdější době se k odstranění ozonu používaly: bezvodý siřičitan sodný⁶⁹, thiosíran sodný⁵⁹, jodid draselný nanesený na vnitřních stěnách anulárního denuderu⁷⁰ nebo na skleněné větvi⁷¹, případně krystalický jodid draselný⁷². K odstranění ozonu sloužila i kovová niklová trubice⁷³, uhlíčitán draselný⁷⁴ a oxid manganičitý nanesený na speciálně konstruované měděné síťce minimalizující ztráty biogenních sloučenin⁷⁵.

V roce 1994 dochází při analýze biogenních sloučenin v ovzduší k renezanzi kryogenního způsobu vzorkování⁴³. Kryotechnika však vyžaduje ochlazovat vzorkovaný vzduch na teploty hluboko pod bod mrazu (cca –190 °C) a je prováděna kondenzací ozonu a oxidu dusičitého společně s analyzovanými látkami, což zvyšuje pravděpodobnost jejich reakcí s biogenními sloučeninami⁷¹. Peters⁴³ prokázal, že spolehlivost výsledků stanovení terpenů závisí na druhu terpenu a ovlivňují ji ozon, oxid dusičitý a relativní vlhkost vzorkovaného vzduchu.

Petersem⁴³ byly v podstatě vyčerpány instrumentální možnosti, které skýtá pro stanovení biogenních sloučenin v ovzduší plynová chromatografie. V souvislosti se stanovením iso-

prenoidů však zbývá dořešit problémy, které jsou spojeny se vzorkováním isoprenoidů z ovzduší, zejména jednoznačně definovat vliv fotooxidantů na spolehlivost stanovení isoprenoidů^{30,33,63,76}.

5. Závěr

Smyslem tohoto článku bylo seznámit čitatele se základními fakty, týkajícími se produkce a analýzy isoprenoidů v ovzduší, a s potenciálem těchto těkavých uhlovodíků ovlivňovat hladinu fotooxidantů v troposféře.

Práce byla realizována v rámci grantu 203/98/0943 GA ČR.

LITERATURA

- Kindl H., Wöber B.: *Biochemie rostlin*. Academia, Praha 1981.
- Wünsch K. H.: *Studienbucherei. Einführung in die Chemie der Naturstoffe*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1980.
- Timmermans J. (ed.): *Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds*. Elsevier, New York 1950.
- Silver G. M., Fall R.: *Plant Physiol.* 97, 1588 (1991).
- Kuzma J., Fall R.: *Plant Physiol.* 101, 435 (1993).
- Delwiche C. F., Sharkey T. D.: *Plant Cell Environ* 16, 587 (1993).
- Hocman G.: *Vesmír* 76, 35 (1997).
- Monson R. K., Lerda M. T., Sharkey T. D., Schimel D. S., Fall R.: *Atmos. Environ.* 29, 2989 (1995).
- Lerda M., Litvak M., Palmer P., Monson R.: *Tree Physiol.* 17, 563 (1997).
- Guenther A. B., Monson R. K., Fall R.: *J. Geophys. Res.* 96, 10799 (1991).
- Gildemeister E., Hoffmann F. R.: *Die aeterische öle IV*. Akademie – Verlag, Berlin 1956.
- Červinka O., Dědek V., Ferles M.: *Chemie organických sloučenin*, 2. díl, str. 476. SNTL, Alfa, Praha 1985.
- Hough A. M.: *J. Geophys. Res.* 96, 7325 (1991).
- Trainer M., Williams E. J., Parrish D. D., Buhr M. P., Allwine E. J., Westberg H. H., Fehsenfeld F. C., Liu S.: *Nature* 329, 705 (1987).
- Atkinson R., Hasegawa D., Aschmann S. M.: *Int. J. Chem. Kinet.* 22, 871 (1990).
- Atkinson R., Aschmann S. M., Pitts J. N. Jr.: *Int. J. Chem. Kinet.* 18, 287, (1986).
- Chew A. A., Atkinson R.: *J. Geophys. Res.* 101, 28649 (1996).
- Logan J., Prather M., Wofsky S., McElroy M.: *J. Geophys. Res.* 86, 7210 (1981).
- Rasmussen R. A., Went F.W.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 53, 215 (1965).
- Fehsenfeld F. C., Calvert J., Fall R., Golden P., Guenther A. B., Hewitt C. N., Lamb B., Liu S., Trainer M., Westberg H., Zimmermann P.: *Global Biogeochem. Cycles* 6, 389 (1992).
- Rasmussen R. A.: *J. Air Pollut. Control Assoc.* 22, 537 (1972).
- Zimmerman P. H., Chatfield R. B., Fishman J., Grutzen P. J., Hanst P. L.: *Geophys. Res. Lett.* 5, 679 (1978).
- Rasmussen R. A., Khalil M. A. K.: *J. Geophys. Res.* 93, 1417 (1988).

24. Guenther A., Hewitt N. C., Erickson D., Fall R., Geron C., Graedel T., Harley P., Klinger L., Lerdau M., McKay W. A., Pierce T., Scholes B., Steinbrecher R., Tallamraju R., Taylor J., Zimmerman P.: *J. Geophys. Res.* **100**, 8873 (1995).
25. Went F. W.: *Nature* **187**, 641 (1960).
26. Atkinson R.: *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 2*, 1 (1994).
27. Yu J., Cocker III D. R., Griffin R. J., Flagan R. C., Seinfeld J. H.: *J. Atmos. Chem.* **34**, 207 (1999).
28. Hanover J. W.: *J. Michigan State Univ.*, No. 5221, 625 (1972).
29. Yokouchi Y., Fujii T., Ambe Y., Fuwa K.: *J. Chromatogr.* **209**, 293 (1981).
30. Kesselmeier J., Schäfer L., Ciccioli P., Brancaleoni E., Cecinato A., Frattoni M., Foster P., Jacob V., Denis J., Fugit J. L., Dutaur L., Torres L.: *Atmos. Environ.* **30**, 1841 (1996).
31. Fuentes J. D., Wang D., Neumann H. H., Gillespie T. J., Den Hartog G., Dann T. F.: *J. Atmos. Chem.* **25**, 67 (1996).
32. Tingey D. T., Turner D. P., Weber J. A.: v knize: *Trace Gas Emissions from Plants* (Sharkey Th. D., Holland E. A., Mooney H. A., ed.), str. 93. Academic Press, San Diego 1991.
33. Steinbrecher R., Eichstädter G., Schürmann W., Torres L., Clement B., Simon V., Kotzias D., Daiber R., Van Eijk J.: *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **54**, 283 (1994).
34. Sanadze G. A., v knize: *Trace Gas Emissions from Plants* (Sharkey T. D., Holland E. A., Mooney H. A., ed.), str. 135. Academic Press, San Diego 1991.
35. Hoffmann T., Jacob P., Linscheid M., Klockow D.: *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **52**, 29 (1993).
36. Shu Y., Atkinson R.: *Int. J. Chem. Kinet.* **26**, 1193 (1994).
37. Corchnoy S. B., Atkinson R.: *Environ. Sci. Technol.* **24**, 1497 (1990).
38. Becker K. H., Brockmann K. J., Bechara J.: *Nature* **346**, 256 (1990).
39. Gäb S., Turner W. V., Kurth H. H., v knize: *Atmospheric Oxidation Processes* (Becker K. H. ed.), str. 41. Commission of the European Communities, Air Pollution Research Report 33, 1990.
40. Masuch G., Kicinski H. G., Dulme W., Kettrup A.: *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **37**, 161 (1989).
41. Macuch A., Kettrup R. K., Mallant A. M., Slanina J.: *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **27**, 183 (1986).
42. Möller D.: *Atmos. Environ.* **23**, 1625 (1989).
43. Peters R. J. B., Johannes A. D., Duivenbode V., Duyzer J. H., Verhagen H. L. M.: *Atmos. Environ.* **28**, 2413 (1994).
44. Christmann A., Frenzel B., Schiller P.: *J. Plant Physiol.* **147**, 419 (1995).
45. Prousek J.: *Chem. Listy* **89**, 11 (1995).
46. Altshuller A. P.: *Atmos. Environ.* **17**, 2131 (1983).
47. Simpson D.: *J. Geophys. Res.* **100**, 22891 (1995).
48. Whitby R. A., Coffey P. E.: *J. Geophys. Res.* **82**, 5928 (1977).
49. Hedin P. A., Thompson A. C., Gueldner R. C.: *Phytochemistry* **14**, 2088 (1975).
50. Hedin P. A.: *Environ. Entomol.* **5**, 1234 (1976).
51. Eriksson K., Levin J.-O., Rhén M., Lindal, R.: *Analyst* **119**, 85 (1994).
52. Holzer G., Shenfield H., Zlatkis A., Bertsch W., Juarez P., Mayfield H., Liebich H. M.: *J. Chromatogr.* **142**, 755 (1977).
53. Holdren M. W., Westberg H. H., Zimmermann P. R.: *J. Geophys. Res.* **84**, 5083 (1979).
54. Arnsts R. R., Petersen W. B., Seila R. L., Gray B. W. Jr.: *Atmos. Environ.* **16**, 2127 (1982).
55. Greenberg J. P., Zimmerman P. R.: *J. Geophys. Res.* **89**, 4767 (1984).
56. Isidorov V. A., Zenkevich I. G., Ioffe B. V.: *Atmos. Environ.* **19**, 1 (1985).
57. Ciccioli P., Brancaleoni E., Cecinato A., Di Palo C., Brachetti A., Liberti A.: *J. Chromatogr.* **351**, 433 (1986).
58. Coeur C., Jacob V., Denis I., Foster P.: *J. Chromatogr. A*, **786**, 185 (1997).
59. Strömvall A. M., Petersson G.: *J. Chromatogr.* **589**, 385 (1992).
60. Rothweiler H., Wagner P. A., Schlatter C.: *Atmos. Environ.* **25**, 231 (1991).
61. Bertin N., Staudt M., Hansen U., Seufert G., Ciccioli P., Foster P., Fugit J. L., Torres L.: *Atmos. Environ.* **31**, 135 (1997).
62. Steinbrecher R., Hauff K., Rabong R., Steinbrecher J.: *Atmos. Environ.* **31**, 79 (1997).
63. Larsen B., Bomboi-Mingarro T., Brancaleoni E., Calogirou A., Cecinato A., Coeur C., Chatzianestis I., Duane M., Frattoni M., Fugit J.-L., Hansen U., Jacobs V., Minnikos N., Hoffmann T., Owen S., Perez-Pastor R., Reichmann A., Seufert G., Staudt M., Steinbrecher R.: *Atmos. Environ.* **31**, 35 (1997).
64. Riba M. L., Tathy J. P., Mathieu J., Torres L.: *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **20**, 255 (1985).
65. Riba M. L., Randrianalimanana E., Mathieu J., Torres L., Namiesnik J.: *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **19**, 133 (1985).
66. Riba M. L., Tsiropoulos N., Clement B., Golfier A., Torres L.: *J. Chromatogr.* **456**, 165 (1988).
67. Jüttner F.: *Chemosphere* **17**, 309 (1988).
68. Jüttner F.: *J. Chromatogr.* **442**, 157 (1988).
69. Montzka S. A., Trainer M., Goldan P. D., Kuster W. C., Fehsenfeld F. C.: *J. Geophys. Res.* **98**, 1101 (1993).
70. Williams E. L. II., Grosjean D.: *Environ. Sci. Technol.* **24**, 811 (1990).
71. Helming D., Greenberg J.: *J. Chromatogr.* **677**, 123 (1994).
72. Helming D., Greenberg J.: *J. High Resolut. Chromatogr.* **18**, 15 (1995).
73. Riemer D. D., Milne P. J., Farmer C. T., Zika R. G.: *Chemosphere* **28**, 837 (1994).
74. Martin R. S., Westberg H., Allwine E., Ashman L., Farmer J.C., Lamb B.: *J. Atmos. Chem.* **13**, 1 (1991).
75. Hoffmann T.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* **351**, 41 (1994).
76. Fuentes J. D., Wang D., Den Hartog G., Neumann H. H., Dann T. F., Puckett K. J.: *Atmos. Environ.* **29**, 3003 (1995).

Z. Večeřa (*Institute of Analytical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Brno*): **Isoprenoids in the Atmosphere**

The article acquaints with the basic facts on the production and analysis of isoprenoids in the atmosphere, and with the potential of the volatile hydrocarbons to influence photo-oxidant levels in the troposphere.