

REAKCIE PRCHAVÝCH ORGANICKÝCH ZLÚČENÍN V TROPOSFÉRE

MILADA HUBINOVÁ a GABRIEL ČÍK

*Katedra environmentálneho inžinierstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
gabriel.cik@stuba.sk*

Došlo, prepracované, prijaté.

Kľúčové slová: prchavé organické látky, radikály, troposféra

Obsah

1. Úvod
2. Organické látky znečisťujúce atmosféru
3. Biogénne zdroje VOC
4. Antropogénne zdroje VOC
5. Klasifikácia prchavých organických látok
6. Reakcie VOC prebiehajúce v troposfére
 - 6.1. Vznik hydroxylových radikálov
 - 6.2. Vznik NO_3 a N_2O_5
 - 6.3. Reakcie organických peroxyradikálov
 - 6.4. Vznik organických nitrátov
 - 6.5. Vznik a rozklad organických peroxyhydrátov
 - 6.6. Tvorba alkoxyradikálov
7. Reakcie alkánov v troposfére
 - 7.1. Vznik aerosólov z alkánov
 - 7.2. Haloalkány
8. Reakcie alkénov v troposfére
 - 8.1. Reakcie alkénov s O_3
 - 8.2. Vznik aerosólov z alkénov
9. Reakcie aromatických zlúčenín v troposfére
 - 9.1. Styrény
 - 9.2. Aromatické aldehydy
 - 9.3. Fenolové zlúčeniny
 - 9.4. Vznik aerosólov z aromatických zlúčenín
10. Záver

1. Úvod

Troposféra je časťou zemskej atmosféry, v ktorej žijeme a do ktorej sú emitované všetky látky znečisťujúce ovzdušie: emisie oxidov dusíka ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$), prchavé organické látky (VOC – volatile organic compounds) a sírne zlúčeniny (prevažne SO_2). Spájajú sa v sérii chemick-

kých a fyzikálnych transformácií, ktorých dôsledkom je vznik ozónu v obývaných oblastiach, vznik kyslých zrážok a priamo v atmosfére vznikajú produkty z reakcií VOC, NO_x , SO_2 a organosírných zlúčenín ako sekundárne polutanty.

Podľa svetovej zdravotníckej organizácie WHO prchavá organická látka (VOC) je definovaná ako látka organického pôvodu s teplotou varu pohybujúcou sa medzi cca 50 až 260 °C. Tento teplotný interval bol vybraný so zreteľom na možnosti analýzy vedúcej k zisteniu škodlivosti na ľudský organizmus. Svetová zdravotnícka organizácia okrem látok VOC uvádza aj tzv. poloprchavé látky – SVOC (semivolatile organic compounds) a tiež silno prchavé organické látky VVOC (very volatile organic compounds).

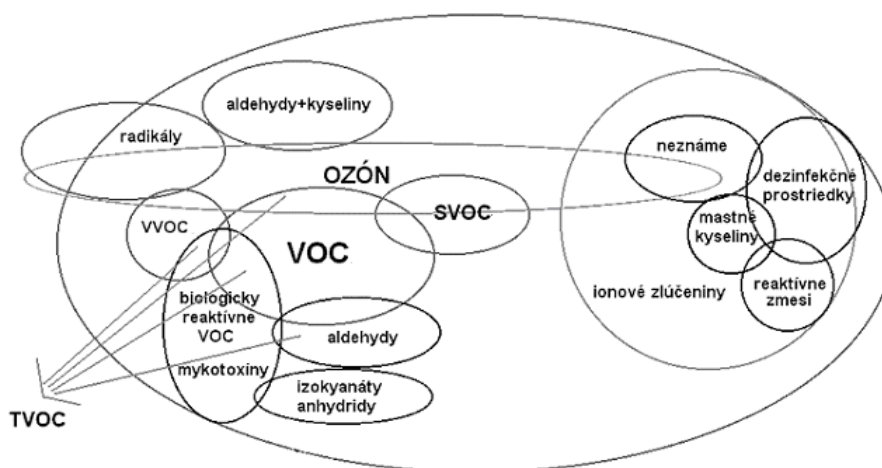
Prchavé organické látky zohrávajú veľmi dôležitú úlohu v chémii zemskej atmosféry. Názov prchavé organické látky zahŕňa alkány, alkény, aromatické uhľovodíky, prchavé organické látky obsahujúce vo svojej molekule atóm kyslíka a tiež prchavé organické látky obsahujúce atóm dusíka alebo síry. Patria sem tiež často aj produkty degradácie týchto látok. Najnovšie výskumy v oblasti problematiky prchavých organických látok sa zaoberajú hlavne tvorbou „fotochemického“ ozónu.

2. Organické látky znečisťujúce atmosféru

Mnoho VOC je do troposféry emitovaných z oboch zdrojov – umelých aj prírodných. Typickým príkladom látky znečisťujúcej atmosféru a emitovanej do atmosféry z oboch možných zdrojov je napr. metán. Celkové svetové zastúpenie emisií metánu do ovzdušia je ~ 155–240 miliónov ton za rok z biogénnych zdrojov a ~ 350–375 miliónov ton z antropogénnych zdrojov (World Meteorological Organization 1995)¹. Schematické znázornenie látok emitovaných do ovzdušia je na obrázku 1.

3. Biogénne zdroje VOC

Rastliny produkujú široké rozpätie uhľovodíkov zahrňujúce izoprény, terpény, hemiterpény a kyslíkaté zlúčeniny. Ich emitované množstvá sú odhadované na $1,2 \cdot 10^{15}$ g C za rok (cit.²). Veľké množstvo nemetánových zlúčenín emitovaných z prírodných zdrojov (NMOC – non methane organic compounds) obsahujú izoprén (2-metyl-1,3-butadién) a skupiny $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ monoterpénov, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ seskviterpénov a oxidované VOC (obsahujúce metanol, 2-metyl-3-butén-2-ol, 6-metyl-5-heptén-2-ón, z-3-hexén-1-ol, z-3-hexenylacetát a linalol, atď.).



Obr. 1. Látky vyskytujúce sa v ovzduší; TVOC – celkové prchavé organické látky

Medzi najvýznamnejšie rastliny vyznačujúce sa vysokou produkciou uhlíkovodíkov patria:

- *Quercus ilex** (u nás nevyskytujúci sa druh duba) – emituje značné množstvá monoterpénov,
- *Pinus alborea** (u nás nevyskytujúci sa druh borovice), produkuje veľké množstvo linalolu a niektoré druhy terpénov,
- *Myrtus communis* (mirta obyčajná) – významný zdroj izoprénov.

Pri analýze látok znečisťujúcich ovzdušie bolo v atmosfére dokázaných 32 rôznych zlúčenín⁴. Najvyššie zastúpenie mali monoterpény a izoprény a ako najvýdatnejšie zdroje emitujúce do ovzdušia práve tieto látky boli *Quercus ilex** a *Myrtus communis*. Pri týchto dvoch drevinách sa dokázalo z možných 32 zlúčenín, ktoré sa do atmosféry z vegetácie dostávajú 24 druhov. Množstvo emisií bolo vyššie než je $35 \text{ mg (g sušiny)}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ pri atmosférických podmienkach ($T = 25^\circ \text{C}$ a $p = 101\,325 \text{ Pa}$).

4. Antropogénne zdroje VOC

Antropogénnymi zdrojmi emisií sa rozumejú automobily, elektrárne, odpady z priemyselných podnikov a skládky nebezpečných odpadov. Najväčším podielom prispievajú zariadenia na spaľovanie fosílnych palív.

Čo sa týka skupenstva, v akom sa do ovzdušia dostávajú organické látky, je to buď plynné a kvapalné skupenstvo, alebo sa jedná o tuhé častice. Forma, v ktorej sa VOC v atmosfére nachádzajú, ovplyvňuje proces ich odbúravania zo znečisteného ovzdušia a dobu životnosti.

V obývaných priemyselných oblastiach sa jedná predovšetkým o emisie z automobilových výfukových plynov, obsahujúce produkty nedokonalého spaľovania, spolu s exhalátmi pochádzajúcimi zo samotných kvapalných palív. Špecifikom pre priemyselné aglomerácie sú tiež

exhaláty z petrochemickej výroby a olejárskych rafinérií. Exhaláty z kvapalných palív sú produkty nedokonalého spaľovania uhlíkovodíkov ako sú etán, etén, acetylén. Množstvo organických látok produkujú aj spaľovne a vykurovacie zariadenia (výdatným zdrojom VOC je spaľovanie plastov). Tiež dochádza k uvoľňovaniu prchavých organických látok zo skládok odpadu. V tomto prípade najčastejšie uvoľňovanou prchavou látkou je acetón, ktorý vzniká ako produkt pri anaeróbnom hnití. Acetón vzniká aj ako produkt fotochemických atmosférických reakcií. Uvoľňovanie nebezpečného benzénu bolo dokázané z kontaminovaných pôd.

Ďalšími dokázanými zdrojmi VOC sú prevádzky na výrobu jedál, alebo priemyselného tovaru, materiály používané na úpravu dizajnu v domácnostiach, a tiež materiály na úpravu exteriérov alebo horúci asfalt.

5. Klasifikácia prchavých organických látok

Prchavé organické látky sú v literatúre rozdelené do rôznych skupín, ktoré bližšie špecifikujú prevažne látky pochádzajúce z antropogénnych zdrojov:

- Reaktívne organické plyny – organické plyny, ktoré môžu potenciálne reagovať so zlúčeninami a reaktívnymi „časticami“ nachádzajúcimi sa v atmosfére, ako sú napríklad OH radikály, pričom výsledkom týchto reakcií je vznik ozónu a sekundárne organické aerosóly. Životnosť týchto plynov v zemskej atmosfére je menšia než 30 dní.
- Celkové organické plyny – sú to organické plyny, ktoré prednostne reagujú hlavne s OH radikálmi. Patrí sem prevažná časť reaktívnych organických plynov spolu s metánom a halogenovanými uhlíkovodíkmi.

- Uhl'ovodíky detekovateľné fotochemicky – do tejto skupiny patria prchavé organické látky neobsahujúce metán, spolu s ostatnými uhl'ovodíkmi, detekovateľnými týmto spôsobom.
- Uhl'ovodíky nezahrňujúce metán – tzv. „ľahké“ uhl'ovodíky s dĺžkou reťazca C2–C12. Všetky tieto uhl'ovodíky sú ľahko detekovateľné pomocou plynovej chromatografie – plameňovo ionizačným detektorom (GC/FID). Zlúčeniny tejto skupiny sú považované za najčastejšie prekursorzy ozónu. Nezahrňujú sa sem karbonylové zlúčeniny, halogenované uhl'ovodíky a oxidy uhlíka.
- Ťažké uhl'ovodíky – uhl'ovodíky o dĺžke reťazca C10 až C20. Tieto sú analyzované po termickej desorpcii z povrchu sorbenta plynovou chromatografiou. Látky v tejto skupine bývajú často označované aj ako poloprchavé organické látky. Dôvodom je výskyt takýchto uhl'ovodíkov (s počtom atómov uhlíka v reťazci väčších než 15) jednak vo forme plynnej a jednak vo forme „tuhých aerosólových častíc“, na ktorých sú naadsorbované.
- Zlúčeniny typu aldehydov a ketónov. Ako najznámejšie možno uviesť formaldehyd, acetón a acetaldehyd. Karbonylové látky tohto typu sú kyslíkaté zlúčeniny s počtom uhlíkov v reťazci od C1–C7. Tieto zlúčeniny sú v atmosfére ľahko dokázateľné a analyzovateľné pomocou HPLC.
- Poloprchavé organické látky – ide o látky ľahko extrahovateľné rôznymi rozpúšťadlami a ľahko analyzovateľné pomocou plynovej chromatografie (GC/MS) alebo metódou HPLC/UV. Patria sem polycyklické aromatické zlúčeniny, metoxyfenoly a laktózy, pesticídy a iné polárne i nepolárne organické zlúčeniny.
- Uhl'ovodíky nezahrňujúce metán spolu s ťažkými uhl'ovodíkmi a halogenovanými uhl'ovodíkmi obvykle s reťazcom < C20.

Mnoho z týchto látok sa radí ku prekursorom tvorby ozónu alebo konečným produktom chemických reakcií, pri ktorých ozón vzniká.

6. Reakcie VOC prebiehajúce v troposfére

Prítomnosť VOC predstavuje pre atmosféru nebezpečenstvo v dôsledku okamžitých reakcií s hydroxylovými radikálmi (OH), s ozónom (O_3) a radikálmi NO_3 . Tieto reakcie vedú ku vzniku sekundárnych chemických látok ako sú formaldehyd, peroxyradikály, karbonylové zlúčeniny, čo v konečnom dôsledku spôsobuje zvýšenie koncentrácie prízemného ozónu a ostatných oxidantov. Reakcie VOC s OH radikálmi vedú tiež ku zvyšovaniu koncentracie hladiny metánu³. V dôsledku atmosférických reakcií vznikajú sekundárne polutanty: napr. deriváty terpénu a organické aerosóly. Prítomnosť týchto látok v troposfére spôsobuje porušenie chemickej rovnováhy v ovzduší.

Reakcie prchavých organických látok v troposfére možno považovať za všeobecné a ich výsledkom je vznik

troposférického ozónu a NO_x . Reakčné cykly VOC spolu s ich odbúraním z atmosféry je takmer rovnaké pre všetky typy látok. Fotolýza a reakcie mnohých VOC napr. s OH radikálmi alebo s NO_3 radikálmi spôsobujú vznik alkylových alebo substituovaných alkyldikátov a reakcia ozónu s alkénmi a ostatnými prchavými látkami obsahujúcimi $>\text{C}=\text{C}<$ väzby spôsobujú zase vznik peroxyradikátov (RO_2). Globálny pohľad na problematiku chémie troposféry bol publikovaný v mnohých prácach^{4–8}.

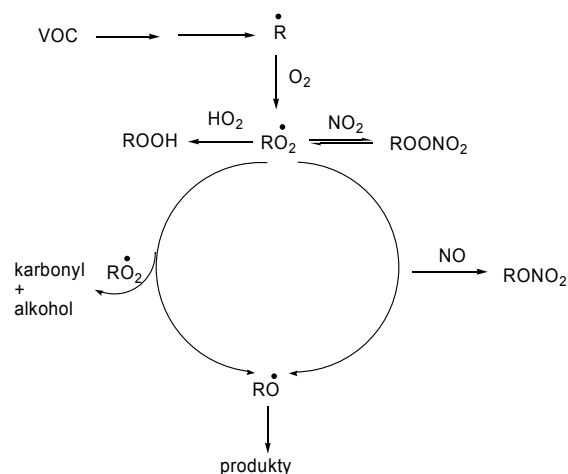
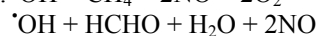
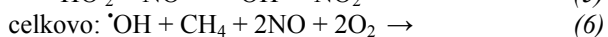
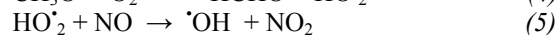
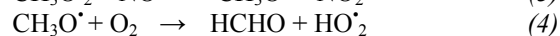
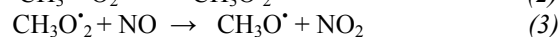
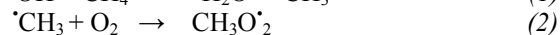


Schéma 1. Základné reakcie prebiehajúce v troposfére

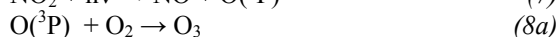
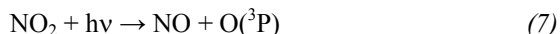
Všeobecný priebeh troposférickej degradácie, aplikovateľný na väčšinu VOC, je uvedený v schéme 1.

Jednoduchá schéma degradácie VOC za prítomnosti NO napríklad pre metán je nasledovná^{6,8}:



Reakcie OH radikálu s metánom a/alebo s CO sú dominantné v procese znižovania koncentrácie OH radikálov v neznečistenej troposfére⁶.

Ozón vzniká v neznečistenej atmosfére fotochemicky, fotolýzou NO_2 v nasledovných reakciách:



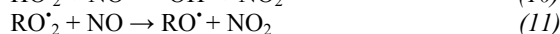
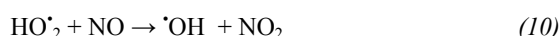
kde $\text{O}(^3\text{P})$ je základný stav kyslíka a $\text{O}(^1\text{D})$ je atomárny kyslík vo vyššom energetickom stave oproti stavu základnému. $\text{O}(^1\text{D})$ vzniká fotodisociáciou ozónu. Jedná sa

o najvýznamnejšiu fotochemickú reakciu v atmosfére. Dlho sa predpokladalo, že ku vzniku $O(^1D)$ dochádza iba v stratosfére. Vysvetlenie tvorby $O(^1D)$ v troposfére umožnilo vysvetliť tvorbu hydroxylového radikálu $\cdot OH$ (reakcia 8b).

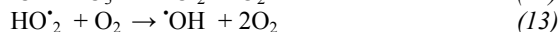
O_3 reaguje rýchlo s NO.



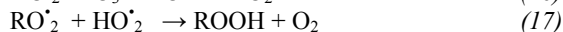
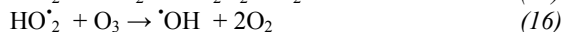
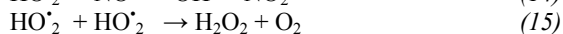
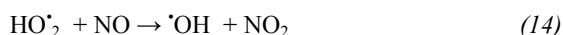
Ak sú v ovzduší prítomné VOC (vrátane metánu a nemetanových uhľovodíkov, alebo biogénnych VOC vo vidieckych aj mestských oblastiach) degradačné reakcie VOC s $\cdot OH$ vedú ku vzniku prechodných $RO_2^{\cdot}$ a $HO_2^{\cdot}$ radikálov. Oba tieto radikály ale reagujú s NO a spôsobujú premenu NO na NO_2 , ktorý následne podlieha fotolýze a vzniká O_3 :



Reakcie O_3 s $\cdot OH$ a $HO_2^{\cdot}$ radikálmi sú procesy, ktoré spôsobujú zánik troposferického ozónu:

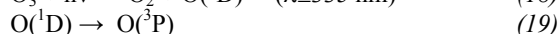
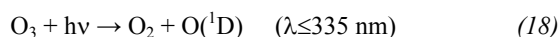


Vznik ozónu fotochemickou cestou vs. fotochemický úbytok tejto látky závisí preto od koncentrácie NO, a táto koncentrácia je zase závislá od reakčných rýchlostí reakcií radikálov $HO_2^{\cdot}$, $RO_2^{\cdot}$ s NO. Nasledujúce reakcie vyjadrujú vyššie opísané procesy^{6,10}:



6.1. Vznik hydroxylových radikálov

V troposfére sa nachádza relatívne malé množstvo O_3 . Pri žiarení o vlnovej dĺžke ≥ 230 nm môže nastať fotolýza ozónu a v troposfére je generovaný excitovaný atóm kyslíka $O(^1D)$ (cit.^{11,12}) a tiež atóm kyslíka $O(^3P)$ (cit.^{6,11}) v základnom stave, alebo dochádza k reakcii s vodnou parou za vzniku $\cdot OH$ radikálu. Mechanizmus je nasledovný:

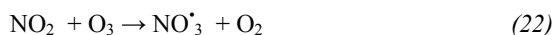


Pri teplote 298 K, atmosferickom tlaku a relatívnej vlhkosti 50 % na jeden vzniknutý atóm $O(^1D)$ vzniká 0,2 $\cdot OH$ radikálu. Fotolýza ozónu v troposfére za prítomnosti vodnej pary je hlavným zdrojom $\cdot OH$ radikálov, predovšetkým v jej nižších vrstvách, kde dochádza

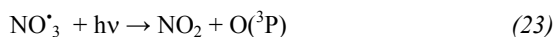
k „premiešaniu“ emisií s vodnou parou vo zvýšených pomeroch. Iné zo spôsobov vzniku $\cdot OH$ radikálov v troposfére zahŕňajú fotolýzu prechodne vznikajúcej kyseliny dusitej (HONO), fotolýzu formaldehydu a ostatných karbonylových zlúčenín za prítomnosti NO a reakcie ozónu s alkénmi. Hydroxylový radikál je kľúčovou zložkou troposféry, ktorá reaguje zvlášť so všetkými organickými látkami, okrem chlorovaných a fluorovaných uhľovodíkov^{4,6,8,14} a ostatných halogenovaných zlúčenín neobsahujúcich vodík. Každodennými pozorovaniami a meraniami koncentrácií $\cdot OH$ radikálov v ovzduší sa dospelo k záveru, že $\cdot OH$ radikály sú tvorené iba za prítomnosti denného svetla ako „katalyzátora“.

6.2. Vznik $NO_3^{\cdot}$ radikálu a N_2O_5

Pomalou oxidáciou NO_2 ozónom sa tvorí $NO_3^{\cdot}$ radikál. K tejto reakcii dochádza v cykle približne každých 12 hodín pri typických atmosferických podmienkach a koncentrácii ozónu 30 ppb:



Počas dňa potom dochádza k rýchlemu fotolytickému rozpadu $NO_3^{\cdot}$ za vzniku pôvodných reaktantov:



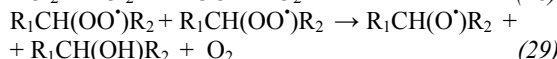
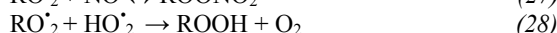
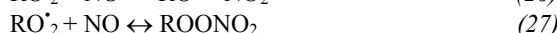
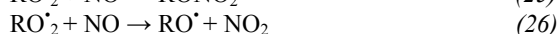
Význam $NO_3^{\cdot}$ počas denných hodín je preto značne limitovaný. Počas nočných hodín prebieha aj reakcia:



Životnosť $NO_3^{\cdot}$ vzhľadom na uvedenú reakciu (23) je približne 5 s pri koncentrácii NO_2 cca 10 ppb. Keďže N_2O_5 je zlúčenina termicky nestabilná (životnosť približne 15 s pri $T = 298$ K), rovnováha reakcie sa ustaujuje, keď sa dosiahne rádovej zhody koncentrácií $NO_3^{\cdot}$ a N_2O_5 .

6.3. Reakcie organických peroxyradikálov

Organické peroxyradikály reagujú s oxidmi dusíka – NO, NO_2 a $HO_2^{\cdot}$ radikálmi a tiež ostatnými organickými peroxyradikálmi (schéma 1). Dôležité reakcie prebiehajú v troposfére hlavne medzi $RO_2^{\cdot}$ radikálmi a NO, NO_2 a $HO_2^{\cdot}$ radikálmi:



Konkurenčné reakcie $\text{RO}_2^\bullet$ v.s. $\text{HO}_2^\bullet$ s NO sa porovnávajú z dôvodu, či tieto napomáhajú vzniku ozónu, alebo či pri nich dochádza k rozkladu ozónu. Kinetika týchto reakcií bola doteraz popísaná, hlavne pri vzniku alkylperoxyradikálov z alkénov^{4,10}. Organické peroxyradikály reagujú tiež s $\text{NO}_3^\bullet$ radikálmi^{8,16-18}. Tieto reakcie prebiehajú spravidla v noci, bez prítomnosti slnečného svetla, pričom vznikajú $\text{RO}^\bullet$, NO_2 , O_2 (cit.¹⁹).

6.4. Vznik organických nitrátů

Organické nitráty (RONO_2) vznikajú v reakciách organických peroxyradikálov s NO a vznik organických nitrátov je úmerný úbytku radikálov a NO :



Vznik organonitrátov je závislý na okolitých podmienkach v troposfére, ako sú napríklad teplota a tlak (zo stúpajúcou teplotou a klesajúcim tlakom výťažok klesá).^{3,4,20} V prípade, že chceme stanoviť ich približnú koncentráciu v ovzduší, je nutné odhadnúť koncentrácie radikálov, ktoré sa zúčastňujú v reakciách. Životnosť alkylperoxyradikálu je 18 s (cit.^{3,4,20}). Prehľad troposferickej chémie dusíkatých zlúčenín je schematicky uvedený v schéme 2.

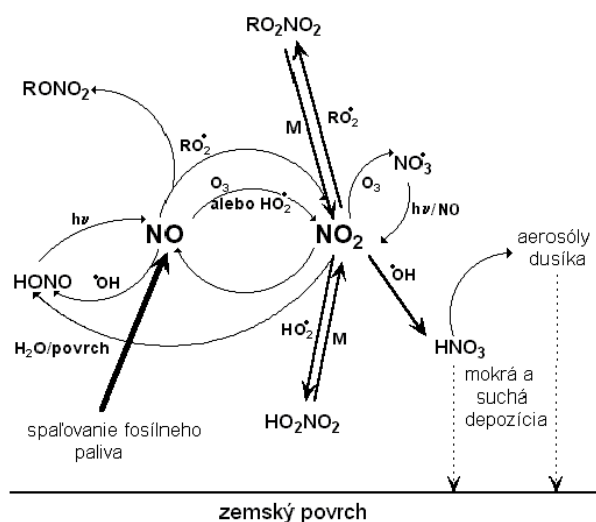
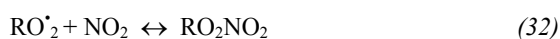


Schéma 2. Denná premena dusíkatých zlúčenín prebiehajúca v troposfére

6.5. Vznik a rozklad organických peroxynitrátov

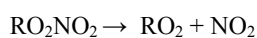
Reakcie NO_2 s organickými peroxyradikálmi $\text{RO}_2^\cdot$ vedú ku vzniku zlúčenín, známych ako organické peroxy-nitráty (RO_2NO_2) (presnejší názov je peroxykarboxylové anhydridy dusíka):



Konverzia NO_2 na organické peroxynitráty je v porovnaní s konverziou, ktorá je spojená s fotolýzou NO_2 , oveľa menšia. V tabuľke I sa nachádzajú rýchlostné konštanty termického rozkladu niektorých organických štruktúr. Jednoduché alkylperoxyderiváty, ako napríklad $\text{CH}_3\text{O}_2\text{NO}_2$ sú nestabilné a rozpadajú sa v časovom rozmedzí 1 s (predpokladajú sa typické troposferické podmienky $T = 298 \text{ K}$, $p = 101\,325 \text{ Pa}$).

Tabul'ka I

Rýchlostné konštanty termického rozkladu (k) a životnosti (τ) pre sériu peroxynitrátov (RO_2NO_2) pri podmienkach 298 K a 101 325 Pa (cit.²¹)



R	k	τ
H	$0,076 \text{ s}^{-1}$	13 s
CH ₃	$1,6 \text{ s}^{-1}$	0,61 s
C ₂ H ₅	$4,0 \text{ s}^{-1}$	0,25 s
CH ₃ CO	$0,020 \text{ min}^{-1}$	50 min
CH ₂ = CH (CH ₃)CO	$0,021 \text{ min}^{-1}$	48 min

6.6. Tvorba alkoxyradikálov

Alkoxyradikály vznikajú ako medzistupňové radikály počas degradácie prchavých organických látok (schéma 1). V troposfére môžu alkoxyradikály reagovať napr. s O_2 a monomolekulárne sa rozpadáť, alebo môžu izomerizovať^{5,15}. Príklad takýchto reakcií je uvedený v schéme 3.

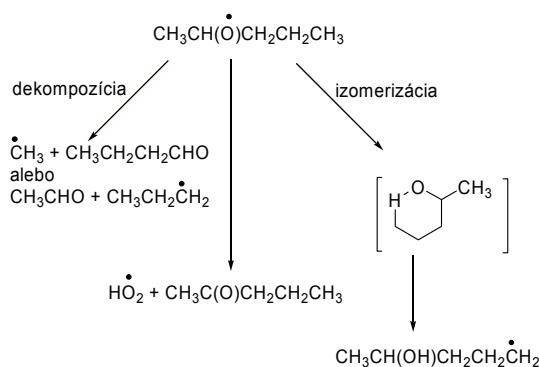
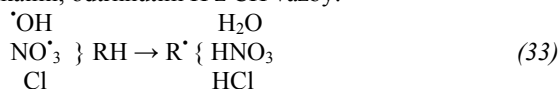


Schéma 3. Premena 2-pentyloxyradikálu generovaného reakciou $\cdot\text{OH}$ s pentánom za prítomnosti NO

7. Reakcie alkánov v troposfére

Alkány v troposfére nepodliehajú fotolýze a nereagujú merateľnými rýchlosťami ani s ozónom. Reagujú iba z $\cdot\text{OH}$ radikálmi, NO_3 radikálmi a $\cdot\text{Cl}$. Najčastejšou cestou, ako je znižovaná koncentrácia alkánov v troposfére, je práve ich „spotrebovávanie“ v reakciách s $\cdot\text{OH}$, NO_3 a $\cdot\text{Cl}$ radikálmi, odtrhnutím H z CH väzby:



Pri obvyklých troposferických podmienkach alkylradikály rýchlo reagujú s O_2 za vzniku alkylperoxyradikálov. Touto cestou vznikajú RO_2 , pričom rýchlostné konštanty týchto reakcií pri 298 K a atmosferickom tlaku dosahujú hodnoty $\geq 10^{-12} \text{ mol.cm}^3.\text{s}^{-1}$ (cit.²).



Alkylperoxyradikály môžu reagovať s NO , NO_2 , HO_2 (reakcie 25–28), RO_2 a NO_3 radikálmi. Tieto reakcie spomedzi reakcií prebiehajúcich v troposfére zaujímajú dominantné postavenie a sú priamo závislé na relatívnej koncentrácii vyššie uvedených radikálov v ovzduší. Produktami reakcií RO_2 radikálov s NO_2 sú alkylperoxynitráty (reakcia 27).

V nižších vrstvách troposféry je vznik peroxynitrátov zanedbateľný. Dôvodom je fakt, že tieto podliehajú rýchlej termickej dekompozícii $\sim 0,1\text{--}1 \text{ s}$ (pri 298 K a atmosferickom tlaku) späť na východzie reaktanty^{7,8}. Reakciami s NO dochádza k vzniku $\text{RO} \cdot$ radikálu a NO_2 . Ďalšími reakciami, ktoré sa významne podieľajú na chémii atmosféry sú reakcie RO_2 radikálov s HO_2 radikálmi, za vzniku hydroperoxidov^{5,7,8}.

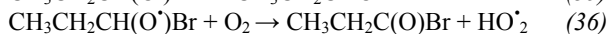
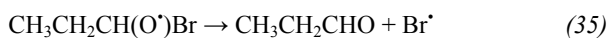
7.1. Vznik aerosólov z alkánov

Najčastejšie študovanými reakciami vedúcimi ku vzniku aerosólov (aerosól v tomto prípade znamená suspenziu kvapalných aj tuhých častíc vo vzdušných vrstvách troposféry) sú fotooxidačné reakcie metylcyklohexánu a oktánu. Výťažky týchto aerosólov dosahovali 9 % z metylcyklohexánu a menej ako 0,0001 % z oktánu. Vyššie výťažky aerosólov z metylcyklohexánu, sú pripísané skutočnosti, že tieto vznikajú cez prechodné hydroxydikarbonyly, ktoré sú generované reakciou $\cdot\text{OH}$ radikálu z cyklobenzénu za prítomnosti NO .

7.2. Haloalkány

Medzi dominantné reakcie halogenovaných alkánov patria reakcie s $\cdot\text{OH}$ radikálmi⁶. Mechanizmom sú analogické s reakciami alkánov (schéma 1), kde R = uhlíkovodíkové radikály obsahujúce atómy Cl, F, Br, I. Okrem toho môžu prebiehať: reakcie s O_2 , dekompozícia štiepením C–C väzby a izomerizácia cez 6-členný tranzitný stav. Takto

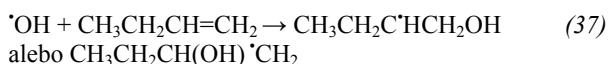
vzniknuté halogenované alkoxyradikály sa môžu rozkladať elimináciou Cl, F, Br, I atómu. Napríklad reakcie pre $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{O} \cdot)\text{Br}$ radikál možno znázorniť nasledovne:



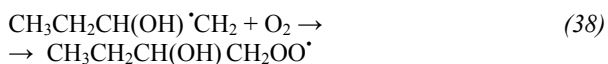
8. Reakcie alkénov v troposfére

Alkény sú do troposféry uvoľňované z antropogénnych zdrojov, ako sú napríklad spaľovne a výfukové plyny z automobilov. Výdatným zdrojom je tiež vegetácia – izoprény, monoterpény a $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ seskviterpény.

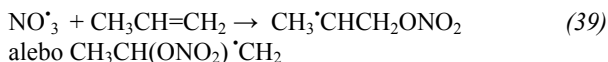
Alkény reagujú s $\cdot\text{OH}$ radikálmi, NO_3 radikálmi a ozónom. Tieto reakcie prebiehajú výlučne (NO_3 radikály a reakcie za prítomnosti ozónu), alebo prevažne (reakcie s $\cdot\text{OH}$ radikálmi) adíciou na $>\text{C}=\text{C}<$ väzbu. Pri reakciách z $\cdot\text{OH}$ radikálmi vznikajú β -hydroxyalkyllové radikály (napr. pre but-1-én):



Vzniknutý β -hydroxyalkyllový radikál vstupuje do reakcie s O_2 a vzniká β -hydroxyalkylperoxydový radikál:



Reakciami alkénov s NO_3 radikálmi vznikajú β -nitrooxyalkylradikály:



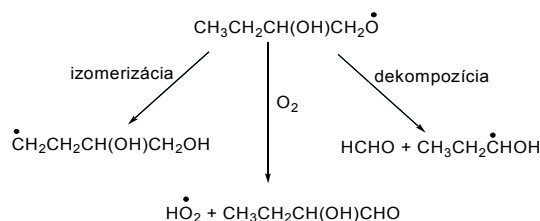
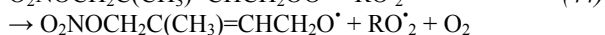
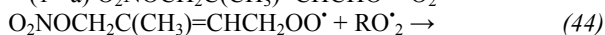
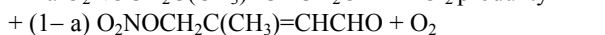
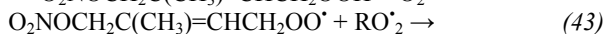
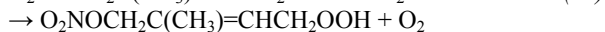
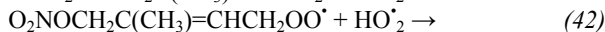
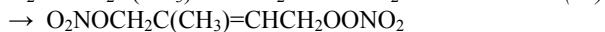
V prípade, že v troposfére sa nachádzajú NO_3 radikály, je koncentrácia NO v porovnaní s nimi nižšia (v dôsledku rýchlych reakcií s NO_3 a/alebo s O_3). Nitrooxyalkylperoxyradikály potom reagujú primárne s NO_2 za vzniku termicky nestabilných peroxynitrátov ako napríklad $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OONO}_2)\text{CH}_2\text{ONO}_2$, NO_3 radikálov, HO_2 radikálov a organických peroxyradikálov.

β -Hydroxyalkoxyradikály reagujú s O_2 pričom sa rozkladajú, alebo prebieha izomerizácia a dekompozícia (schéma 4, cit.²²).

α -Hydroxyalkylradikály ako napr. $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ a $\text{CH}_3\text{CH}_2 \cdot \text{CHOH}$ reagujú rýchlo s O_2 a vzniká karbonyl a HO_2 radikál:



Ak vezmeme ako modelový príklad izoprén, tak dominantne vznikajúcim nitrooxyalkylperoxyradikálom v reakcii s $\cdot\text{OH}$, O_2 a NO_2 je $\text{O}_2\text{NOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{O}_2 \cdot$, cit.²³). Príkladom ďalších reakcií sú reakcie 41–44.

Schéma 4. Reakcie β-hydroxyalkoxyradikálu s O_2 , izomerizácia, dekompozícia

8.1. Reakcie alkánov a alkénov s O_3

Ozón sa aduje na väzbu $>\text{C}=\text{C}<$ za tvorby energeticky bohatých ozonidov. Tieto podliehajú v prevažnej väčšine okamžitému rozkladu. Produktmi rozkladu sú karbonyly a biradikály, pričom $[\]^*$ označuje energeticky bohaté stavy (schéma 5, cit.⁵). Vzniknuté biradikály dekompozíciou ozonidov väčšinou podliehajú rýchlemu rozkladu (schéma 5).

8.2. Vznik aerosólov z alkénov

Mnoho štúdií bolo zameraných na sledovanie množstva rôznych aerosólov vznikajúcich fotooxidačnými reakciami z alkénov. Zaujímavá je identifikácia typov a tiež výťažkov aerosólov^{14,21,24,25,28–30}. Väčšina štúdií je zameraná na fotooxidáciu (v niektorých prípadoch aj reakcie s O_3) alkénov emitovaných do troposféry (okt-1-énu, dec-1-énu, izoprénu, α- a β-pinénu, 3-karonénu, limonénu). Napríklad

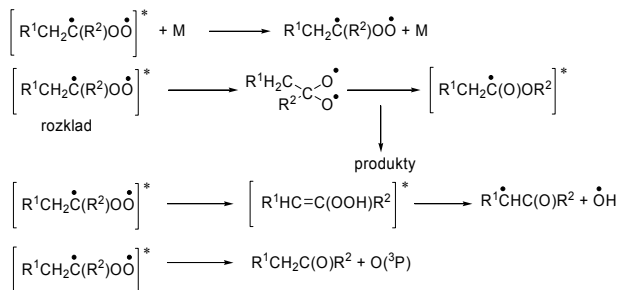


Schéma 5. Spôsoby premien možných biradikálov generovaných dekompozíciou ozonidov

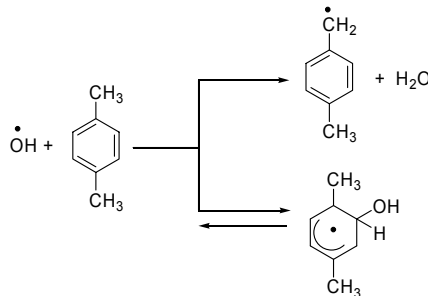
okt-1-én^{25–27} a dec-1-én³⁰ sú považované za najvýdatnejšie zdroje vzniku aerosólov. Výsledky merania výťažkov reakcií vedúcich k tvorbe aerosólov (výťažok je definovaný ako podiel hmotnosti vzniknutého aerosólu a množstva zreagovaného alkénu) boli v rozsahu od nepatrných hodnôt pre izoprén²¹ až po niekoľko percent pre okt-1-én, dec-1-én, ocimén, α-pinén, 30–40 % pre β-pinén a limonén a 100% výťažok pre *trans*-karyofylén. Tiež sa pozorovalo, že biogénne monoterpény a seskviterpény v reakciách s O_3 výdatne napomáhajú vzniku aerosólov²⁹.

9. Reakcie aromatických zlúčenín v troposfére

Benzén a alkylsubstituované benzény ako sú toluén, etylbenzén, xylén a trimetylbenzén reagujú s $\cdot\text{OH}$ radikálmi a NO_3 radikálmi^{31–34}. Reakcie s $\cdot\text{OH}$ radikálmi patria v troposfére medzi dominujúce a vedú k úbytku týchto aromatických zlúčenín³⁴.

Reakciami $\cdot\text{OH}$ radikálu na aromatický kruh vznikajú hydroxycyklohexadienyly alebo alkyl substituované hydroxycyklohexadienylové radikály³³. Napríklad pre *p*-xylén pozri schému 6.

Takto vzniknuté $\cdot\text{OH}$ -aromatické produkty podliehajú vratnej termickej dekompozícii^{33,35}, pričom životnosť aduktov OH -benzénu a OH -toluénu je ~ 0,2–0,3 s pri 298 K a ~ 0,025 s pri 325 K (cit.^{33,35,36}).

Schéma 6. Reakcie $\cdot\text{OH}$ radikálu

Reakciami aduktov OH -benzénu, OH -toluénu a OH -xylénu s NO , NO_2 a O_2 sa zaoberalo mnoho vedeckých kolektívov^{33,37–40}. Reakcie týchto troch „látok“ s O_2 a NO_2 prebiehajú pri izbovej teplote, s rýchlostnými konštantami $(1,8–20) \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (cit.^{36,37,41}). Tieto kinetické dáta poukazujú na skutočnosť, že v nižších vrstvách troposféry dominantnými reakciami OH -aduktov sú práve reakcie s O_2 . Schéma 7 ukazuje reakcie aduktu OH -benzénu s O_2 vedúce k vzniku fenolu. Nasledujúce schémy ukazujú ďalšie možné reakcie zlúčenín (A) až (D) (schéma 8, cit.^{40–42}). Tieto reakcie vedú ku vzniku karbonylových, dikarbonylových a epoxykarbonylových zlúčenín. K významným patria aj reakcie $\cdot\text{OH}$ radikálov

Tabuľka II

Životnosť organických látok vzhľadom na ich reakcie s $\cdot\text{OH}$, $\text{NO}_3^{\cdot}$, O_3 a fotolýzu

Látka	Životnosť			
	OH^a	NO_3^b	O_3^c	Fotolýza ^d
Propán	10 dní	~7 rokov	> 45000 rokov	–
Bután	4,7 dňa	2,8 roku	> 45000 rokov	–
Oktán	1,3 dňa	240 dní	–	–
2,2,4-Trimetylpentán	3,2 dňa	1,4 roku	–	–
Etén	1,4 dňa	225 dní	10 dní	–
Propén	5,3 dňa	4,9 dňa	1,6 dňa	–
E-but-2-én	2,2 dňa	1,4 hod	2,1 hod	–
Izoprén	1,4 dňa	50 min	1,3 dňa	–
a-Pinén	2,6 dňa	5 min	4,6 hod	–
Limonén	50 min	3 min	2,0 hod	–
Benzén	9,4 dňa	> 4 roky	> 4,5 roku	–
Toluén	1,9 dňa	1,9 roka	> 4,5 roku	–
m-Xylén	5,9 dňa	200 dní	> 4,5 roku	–
1,2,4-Trimetylbenzén	4,3 dňa	26 dní	> 4,5 roku	–
Styrén	2,4 dňa	3,7 hod	1,0 dňa	–
Fenol	5,3 dňa	9 min	–	–
o-Krezol	3,3 dňa	2 min	65 dní	–
Formaldehyd	1,2 dňa	80 dní	> 4,5 roku	4 hod
Acetaldehyd	8,8 hod	17 dní	> 4,5 roku	6 dní
Butanal	5,9 hod	–	–	–
Benzaldehyd	11 hod	18 dní	–	–
Acetón	53 dní	> 11 rokov	–	~60 dní
Butan-2-ón	10 dní	–	–	~4 dni
Pentan-2-ón	2,4 dňa	–	–	–
Glyoxal	1,1 dňa	–	–	5 hod
Metylglyoxal	9,3 hod	–	> 4,5 roku	2 hod
Bután-2,3-dión	49 dní	–	–	1 hod
z-Butanedial	2,6 hod	–	–	~10 min
z-Hex-3-én-2,5-dión	2,1 hod	1,5 dňa	–	~30 min
z,e-Hexa-2,4-dienal	1,3 hod	8,8 dňa	–	1,9 hod
Pinónaldehyd	2,9 hod	2,3 dňa	> 2,2 roku	–
Metanol ^e	12 dní	1 rok	–	–

Tabuľka II - pokračovanie

Látka	Životnosť			
	OH^a	NO_3^b	O_3^c	Fotolýza ^d
Etanol	3,5 dňa	26 dní	–	–
Butan-2-ol	1,3 dňa	17 dní	–	–
Dimetyl éter	4,1 dňa	180 dní	–	–
Dietyl éter	11 hod	17 dní	–	–
Metyl- <i>terc</i> -butyl éter	3,9 dňa	72 dní	–	–
Etyl- <i>terc</i> -butyl éter	1,3 dňa	4,2 dňa	–	–
<i>Terc</i> -butyl formát	16 dní	–	–	–
Metakroleín	4,1 hod	11 dní	15 dní	–
Metyl vinyl ketón	6,8 hod	> 385 dní	3,6 dňa	–
Etyl acetát	6,9 dní	10 rokov	–	–
<i>Terc</i> -butyl acetát	21 dní	–	–	–
Linalol	50 min	3 min	55 min	~1 deň
6-Metylhept-5-én-2-ón	50 min	4 min	1hod	~2 deň
3-Metylbut-2-én-3-ol	2,1 hod	3,8 dňa	1,7 dňa	–
Metyl hydroperoxid ^f	2,1 dňa	–	–	~5 dní
Etyl nitrát	66 dní	–	–	~7 dní
2-Butylnitrát	13 dní	–	–	15-30 dní

^a Pre 12 hodinový deň sa predpokladá že koncentrácia $^{\bullet}OH$ radikálov je približne $2,0 \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, ^b pre 12 hodinový noc sa predpokladá že koncentrácia $NO_3^{\bullet}$ radikálov je približne $5 \cdot 10^5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, ^c pre 24 hodín trvajúci deň sa predpokladá že koncentrácia O_3 je približne $7 \cdot 10^8 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, ^d na pravé poludnie, ^e predpoklad „suchých“ a/alebo „mokrých“ podmienok je tiež zohľadnený

s polycyklickými aromatickými zlúčeninami ako sú naftalén, 1 a 2-metyl naftalén a bifenylo. Mechanizmus reakcií $OH^{\bullet}$ - aduktov polyaromatických zlúčenín s O_2 a NO_2 nie je známy. Treba však podotknúť, že sa musí líšiť od monocyklických aromátov, pretože reakciami s NO_2 vznikajú nitro-polyaromatické zlúčeniny³⁶. Analogicky ako reagujú $^{\bullet}OH$ radikály s aromatickými uhl'ovodíkmi, reagujú $NO_3^{\bullet}$ radikály s monocyklickými uhl'ovodíkmi a polyaromatickými zlúčeninami. V prvom kroku dochádza k odtrhnutiu atómu H z C–H väzby alkylového substituenta a v druhom k reverzibilnej adícii na aromatický kruh za vzniku $NO_3^{\bullet}$ - aduktu^{32,33,43}. Takéto adukty podliehajú rýchlemu termickému rozkladu⁴⁴ a teda nemajú podstatný význam v troposferickej chémii.

9.1. Styreny

Styreny a ich metylsubstituované homológy reagujú s $^{\bullet}OH$, $NO_3^{\bullet}$ radikálmi a s $O_3^{\bullet}$ ³³ (tab. II). Hodnoty rýchlostných konštánt týchto reakcií a tiež produkty, ktoré takto vznikajú poukazujú na fakt, že tu prebieha adícia na $>C=C<$ väzbu a styreny sa chovajú ako fenyl substituované etény.

9.2. Aromatické aldehydy

V tomto prípade sú zatiaľ dostupné kinetické dáta iba pre benzaldehyd (tabuľka II) a 2,4-; 2,5-; a 3,4-dimetylbenzaldehyd^{35,45,50}. Benzaldehyd reaguje s $^{\bullet}OH$ radikálmi a $NO_3^{\bullet}$ radikálmi^{32,40} podobne ako alifatické

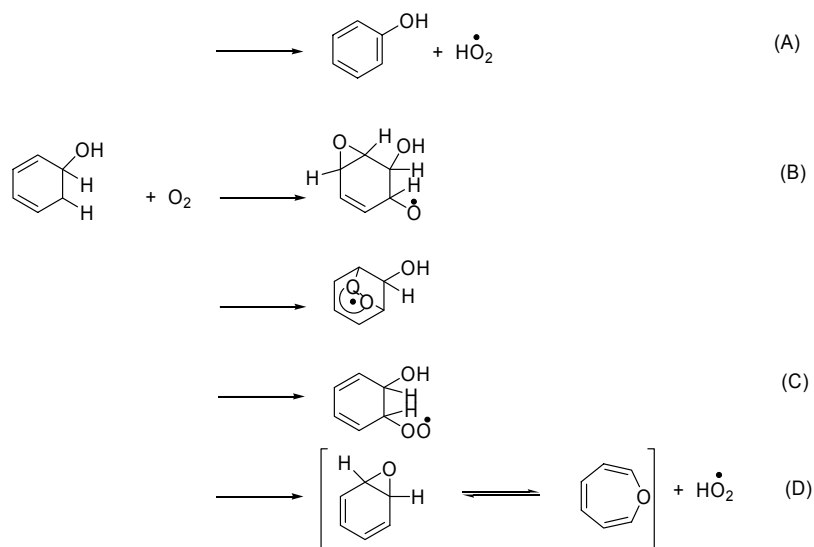
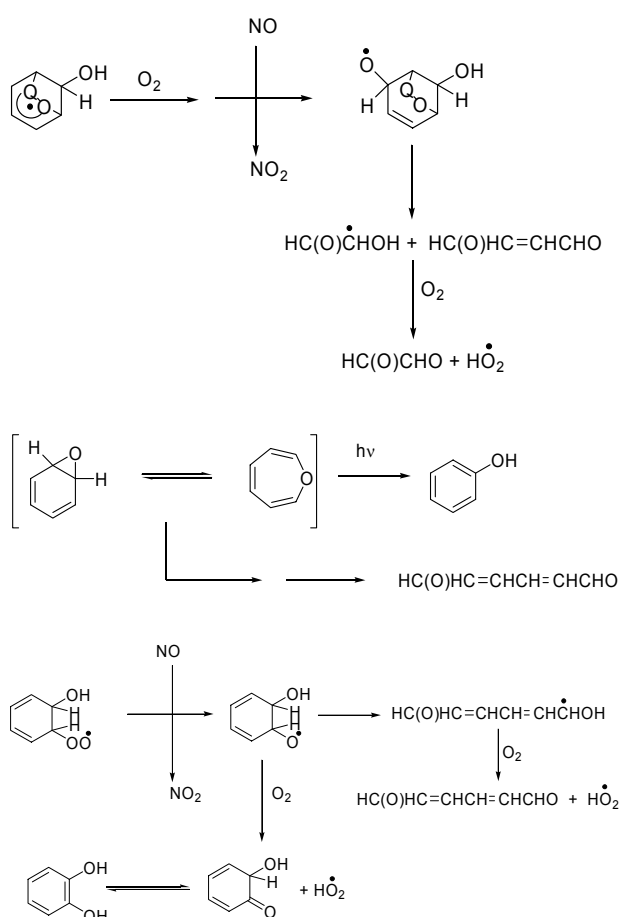
Schéma 7. Reakcie aduktu OH-benzénu s O_2 

Schéma 8. Následné reakcie medziproduktov OH- aduktov fenolového typu

aldehdy, s reakciou výlučne na $-CHO$ skupine. Rýchlostné konštanty reakcie $\cdot OH$ radikálu s 2,4-; 2,5-; a 3,4-dimetylbenzaldehydom sú cca ~ 3 a $\sim 1,5\times$ vyššie oproti benzaldehydu, čo ukazuje, že u substituovaných benzaldehydov je dôležitá aj adícia $\cdot OH$ radikálu na aromatický kruh.

9.3. Fenolové zlúčeniny

Fenoly, krezoly a dimetylphenoly vystupujú v troposfére často ako produkty reakcií $\cdot OH$ radikálu s benzénom, toluénom a xylénom³³. Fenol, krezol, dimetylphenol a trimetylphenol reagujú s $\cdot OH$ a NO_3 radikálmi^{33,47,48}, ako aj s O_3 (tabuľka II, cit.⁴⁸). Medzi dominujúce procesy patria práve reakcie s $\cdot OH$ radikálmi a NO_3 radikálmi. Prevládajúcimi reakciami $\cdot OH$ radikálu, je odtrhnutie H z CH substituenta, alebo OH chromoforu a adícia $\cdot OH$ na aromatické jadro³⁵. Za prítomnosti NO_x fenoxyl-radikál (alebo alkylfenoxylradikál) môže reagovať s NO_2 a vznikne 2-nitrofenol alebo alkylsubstituovaný 2-nitrofenol^{32,33}.

Dominantné pre $\cdot OH$ radikály sú adície na aromatické kruhy za tvorby OH- aduktov fenolového typu, ktoré následne reagujú s O_2 a NO_2 (cit.³⁶). Ďalšie štúdie zase poukazujú na fakt, že adukty fenolového a *m*-krezolového typu nereagujú s NO ale reagujú s NO_2 a O_2 (cit.^{36,41}). Pri laboratórnej teplote dosahuje rýchlostná konštanta hodnotu približne $(3,6-4,0) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pre reakcie aduktov fenolového typu s NO_x a s O_2 má hodnotu $3 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Preto adukty fenolového typu budú v troposfére prednostne reagovať s O_2 . Reakcie NO_3 radikálov s fenolovými zlúčeninami sú rýchle^{32,33} a vedú ku vzniku nitrofenolov a alkylsubstituovaných nitrofenolov.

9.4. Vznik aerosólov z aromatických látok

Mnoho štúdií sa venovalo otázke, akú úlohu zohrávajú pri vzniku aerosólov aromatické uhľovodíky^{49–52}. Zloženie produktov ukazuje, že tieto vznikajú hlavne z medziproduktov, po oxidačnom otvorení aromatického kruhu. Aromatické uhľovodíky sa považujú za dominantné zlúčeniny, ktoré zohrávajú významnú úlohu pri tvorbe sekundárnych organických aerosólov, hlavne v mestských oblastiach⁵¹.

10. Záver

V ostatných rokoch je venované veľké úsilie v chémii troposféry hlavne objasneniu kvalitatívnej i kvantitatívnej stránky prechodne vznikajúcich medziproduktov v systéme $\text{VOC} - \text{NO}_x - \text{O}_x - \text{HO}_x$. Identifikácia prechodných „štruktúr“ značne napomáha odhaľovať mechanizmus tvorby prízemného ozónu. Hoci za posledné roky sa v tomto smere dosiahol značný pokrok, pre komplexné zvládnutie tohto problému zostáva vyriešiť viaceré otázky. K nim predovšetkým patrí:

- Poznanie rýchlostných konštánt a reakčných mechanizmov peroxyradikálov RO_2 s NO , HO_2 radikálmi, ďalšími prítomnými radikálmi a radikálmi NO_3 .
- Poznanie reakčných rýchlostí alkoxyradikálov v procese dekompozície, izomerizácie a v reakciách s O_2 .
- Detailné mechanizmy chémie VOC, ktoré obsahujú $\text{C}=\text{C}$ väzby s O_3 .
- Mechanizmy a produkty reakcií OH -monocyklických a OH -aduktov polyaromatických zlúčenín s O_2 a NO_x .
- Troposferická chémia VOC, ktoré obsahujú vo svojej štruktúre kyslík.

LITERATÚRA

1. Hewitt C. N., Cao X.-L., Boissard Ch., Duckham S. C.: *Atmospheric VOC from natural sources*.
2. New Directions: *Atmos. Environ.* 35, 189 (2001).
3. Winer A. M., Arey J., Atkinson R., Aschman S. M., Long W. D., Morison C. L., Olszyk D. M.: *Atmos. Environ.* 26A, 2647 (1992).
4. Atkinson R., Aschmann S.M.: *Int. J. Chem. Kinet.* 26, 929 (1994).
5. Atkinson R.: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 26, 215 (1997a).
6. Logan J. A.: *J. Geophys. Res.* 90, 10463 (1985).
7. Atkinson R., Baulch D. L., Cox R. A., Hampson R. F. Jr., Kerr J. A., Rossi M. J., Troe J.: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 26, 1329 (1999).
8. Carter W. P. L., Atkinson R.: *J. Atmos. Chem.* 8, 165 (1989a).
9. Ray A., Daele V., Vassalli I., Poulet G., Le Bras G.: *J. Phys. Chem.* 100, 5737 (1996).
10. Canosa-Mas C. E., King M. D., Lopez R., Percival C. J., Wayne R. P., Shalleros D. E., Pyle J. A., Daele V.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92, 2211 (1996).
11. Cantrell C. A., Shetter R. E., Calvert J. G., Eisele F. L., Williams E., Baumann K., Brune W. H., Stevens P. S., Mather J. H.: *J. Geophys. Res.* 102 (D5), 6369 (1997).
12. Leighton P. A.: *Photochemistry of Air Pollution*. New York 1961.
13. Helleis F., Moortgat G. K., Crowley J. N.: *J. Phys. Chem.* 100, 17846 (1996).
14. Atkinson R.: *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph* 1, 1 (1989).
15. Mastral A. M., Callén M.: *Environ. Sci. Technol.* 34, 3051 (2000).
16. Wallington T. J., Hurley M. D., Ball J. C., Jenkin M. E.: *Chem. Phys. Lett.* 211, 41 (1993).
17. Fritz B., Handwerk V., Preidel M., Zellner R.: *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 89, 343.
18. Atkinson R., Arey J.: *Environ. Health Perspect.* 102 (Supp.4), 117 (1994).
19. Semadeni M., Stocker D. W., Kerr J. A.: *Int. J. Chem. Kinet.* 27, 287 (1995).
20. Tse C. W., Flagan R. C., Seinfeld J. H.: *Int. J. Chem. Kinet.* 29, 523 (1997).
21. Pandis S. N., Paulson S. E., Seinfeld J. H., Flagan R. C.: *Atmos. Environ.* 25A, 997 (1991).
22. Atkinson R.: *Int. J. Chem. Kinet.* 29, 99 (1997b).
23. Arey J., Corchnoy S. B., Atkinson R.: *Atmos. Environ.* 25A, 1377 (1991).
24. Palen E. J., Allen D. T., Pandis S. N., Paulson S. E., Seinfeld J. H., Flagan R. C.: *Atmos. Environ.* 26A, 1239 (1992).
25. Palen E. J., Allen D. T., Pandis S. N., Paulson S. E., Seinfeld J. H., Flagan R. C.: *Atmos. Environ.* 27A, 1471 (1992).
26. Wang S.-C., Paulson S. E., Grosjean D., Flagan R. C., Seinfeld J. H.: *Atmos. Environ.* 26A, 403 (1992).
27. Zhang S. H., Shaw M., Seinfeld J. H., Flagan R. C.: *J. Geophys. Res.* 97, 20717 (1992).
28. Odum J. R., Hoffmann T., Bowman F., Collins D., Flagan R. C., Seinfeld J. H.: *Environ. Sci. Technol.* 30, 2580 (1996).
29. Hoffmann T., Odum J. R., Bowman F., Collins D., Klockow D., Flagan R. C., Seinfeld J. H.: *J. Atm. Chem.* 26, 189 (1997).
30. H Forstner J. L., Flagan R. C., Seinfeld J. H.: *Atmos. Environ.* 31, 1953 (1997).
31. Cantrell C. A., Shetter R. E., Calvert J. G., Eisele F. L., Williams E., Baumann K., Brune W. H., Stevens P. S., Mather J. H.: *J. Geophys. Res.* 102 (D5), 6369 (1997).
32. Leighton P. A.: *Photochemistry of Air Pollution*. New York 1961.
33. Atkinson R., Aschmann S. M.: *Int. J. Chem. Kinet.* 26, 929 (1994).

34. Atkinson R.: *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere, Issues in Environ. Sci. Technol.* 4, pp. 65. The Royal Society of Chemistry, Cambridge 1995.
35. Atkinson R.: *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 1*, 1 (1989).
36. Knispel R., Koch R., Siese M., Zetzsch C.: *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 94, 1375 (1990).
37. Zetzsch C., Koch R.: *Annual Report to the CEC on CYTROXA*. 1994.
38. Atkinson R., Aschmann S. M.: *Int. J. Chem. Kinet.* 26, 929 (1994).
39. Bjergbakke E., Sillesen A., Pagsberg P.: *J. Phys. Chem.* 100, 5729 (1996).
40. Aschmann S. M., Reissell A., Atkinson R., Arey J.: *J. Geophys. Res.* 103, 25553 (1998).
41. Koch R., Knispel R., Siese M., Zetzsch C.: *Proceedings of the sixth European Symposium on the Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants, European Commission*, pp. 143 (1994).
42. Bartolotti L. J., Edney E. O.: *Chem. Phys. Lett.* 245, 119 (1995).
43. Logan J. A.: *J. Geophys. Res.* 88 (NC15), 785 (1983).
44. Paulson S. E., Orlando J. J.: *Geophys. Res. Lett.* 23 (25), 3727 (1996).
45. Kluepfel T., Arnold T., Perner D., Harder H., Volz-Thomas A.: *Transport and Transformation of pollutants in the Troposphere, Proceedings of EUROTRAC Symposium '96, Garmisch-Partenkirchen*. Computational Mechanics Publications, Southampton, pp. 207-211.
46. Talukdar R. K., Burkholder J. B., Hunter M., Gilles M. K., Roberts J. M., Ravishankara A. R.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93 (16), 2787 (1997).
47. IPCC, 1995. *Climate Change 1994- Radiative Forcing and Climate Change and an Evaluation of the IPCC IS92 Emission Scenarios*. Cambridge University Press, Cambridge 1995.
48. Lee D. S., Kohler I., Grobler E., Rohrer F., Sausen R., Garlando-Klenner L., Olivier J. J. G., Dentener F. J.: *Atmos. Environ.* 31 (12), 1735 (1997).
49. Wang S.-C., Paulson S. E., Grosjean D., Flagan R. C., Seinfeld J. H.: *Atmos. Environ.* 26A, 403 (1992).
50. Odum J. R., Hoffmann T., Bowman F., Collins D., Flagan R. C., Seinfeld J. H.: *Environ. Sci. Technol.* 30, 2580 (1996).
51. Odum J. R., Jungkamp T. P. W., Griffin R. J., Flagan R. C., Seinfeld J. H.: *Science* 276, 96 (1997).
52. Forstner H. J. L., Flagan R. C., Seinfeld J. H.: *Environ. Sci. Technol.* 31, 1345 (1997).

M. Hubinová and G. Čík (*Department of Environmental Engineering, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak Technical University, Bratislava*): **Reactions of Volatile Organic Compounds in Troposphere**

The gas-phase reactions of O_2 , HO_x and NO_x and of selected volatile organic compounds, such as alkanes, alkenes, and aromatic hydrocarbons, in the troposphere is discussed. In recent years much progress has been made in elucidating reactions of alkoxy radicals, the mechanisms of gas-phase reactions of O_3 with alkenes, and the mechanisms of formation of products of the $^{\bullet}OH$ radical-initiated reactions of aromatic hydrocarbons. There are still areas of uncertainty which impact on the ability to model precisely the formation of tropospheric ozone: rate constants and mechanisms of reaction of organic peroxy radicals $RO_2^{\bullet}$ with NO , $NO_3^{\bullet}$, $HO_2^{\bullet}$ and other $RO_2^{\bullet}$ radicals; organic nitrate formation by reactions of $RO_2^{\bullet}$ with NO ; reaction rates of alkoxy radicals in decomposition, isomerization, and reaction with O_2 ; detailed mechanisms of reactions of O_3 with alkenes; mechanisms and products of reactions of OH -aromatic adducts with O_2 and NO_x .