

ZDROJE, VÝSKYT A ANALÝZA KARBOXYLOVÝCH KYSELIN V OVZDUŠÍ

KAMIL KRŮMAL^{a,b}, PAVEL MIKUŠKA^b
a ZBYNĚK VEČEŘA^b

^a Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí,
Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, Purky-
ňova 464/118, 612 00 Brno, ^b Ústav analytické chemie,
Akademie věd České republiky, v.v.i., Veveří 97, 602 00
Brno
krumal@iach.cz

Došlo 7.11.07, přepracováno 11.8.08, přijato 7.10.08.

Klíčová slova: karboxylové kyseliny, monokarboxylové
kyseliny, dikarboxylové kyseliny, ovzduší

Obsah

1. Úvod
2. Zdroje a výskyt karboxylových kyselin
3. Odběr vzorků ovzduší
4. Analýza karboxylových kyselin
 - 4.1. Plynová chromatografie
 - 4.2. Kapalinová chromatografie
 - 4.3. Kapilární elektroforéza
5. Závěr

1. Úvod

Karboxylové kyseliny se nacházejí v ovzduší jak v plynné fázi, tak i vázané na částice atmosférického aerosolu. V plynné fázi lze nalézt především nižší monokarboxylové kyseliny. Kyseliny, které mají nižší tenzi par, např. vyšší monokarboxylové a dikarboxylové kyseliny, byly identifikovány zejména v aerosolech.

Karboxylové kyseliny vykazují v atmosféře nízkou chemickou reaktivitu, a proto je rychlost jejich odstraňování z atmosféry chemickými reakcemi v plynné fázi zanedbatelná, na rozdíl od suché a mokré depozice, které přispívají k poklesu koncentrace kyselin v atmosféře významným způsobem¹.

Karboxylové kyseliny se zúčastňují atmosférických transformací a přispívají ke kyselosti srážek². Vyšší karboxylové kyseliny se adsorbují na aerosol a zvyšují tím jeho hmotnost a objem. Aerosolové částice v atmosféře rozptylují a absorbují sluneční záření a tvoří mraková kondenzační jádra, na kterých kondenzuje vodní pára^{3,4}. Aerosoly mají také vliv na viditelnost a v neposlední řadě mají dopad na lidské zdraví (mohou pronikat až do plicních sklípků).

Od sedmdesátých let 20. století jsou karboxylové

kyseliny v atmosféře pravidelně sledovány a jsou stanovovány ve vodné fázi (mlha, rosa)⁵, plynné fázi⁶ a v aerosolech^{7–9}.

2. Zdroje a výskyt karboxylových kyselin

Karboxylové kyseliny byly často sledovány v dešťové vodě, v mlze, ve sněhu, v plynné fázi a v aerosolu. Měření byla prováděna především ve městech^{10–13}, ale jsou popsány případy, kdy karboxylové kyseliny byly monitorovány ve venkovském prostředí^{15,16}, v lesích¹⁴ a v zemědělských objektech¹⁷. V zemědělských objektech byly nalezeny zvýšené koncentrace kyselin mléčné, mravenčí, octové, propionové, isomáselné, máselné, isovalerové a valerové¹⁷, ve městech zvýšené koncentrace monokarboxylových¹⁸ a dikarboxylových kyselin¹⁰ a v lesích terpenových kyselin¹⁹. Dominantními kyselinami v aerosolových částicích jsou dikarboxylové a vyšší kyseliny²⁰. Tyto karboxylové kyseliny se nacházejí převážně v aerosolové frakci PM_{2,5} (obsahuje částice aerosolu, jejichž aerodynamický průměr je menší nebo roven 2,5 μm; particulate matter)²¹.

Obecně platí, že zdroji karboxylových kyselin jsou biogenní a antropogenní emise, spalování biomasy, spalování pevných paliv, emise z motorových vozidel a fotochemické oxidace těkavých organických látek (VOC)²². Hlavním zdrojem karboxylových kyselin v ovzduší tropických oblastí jsou jejich přímé emise z vegetace²³. Karboxylové kyseliny se také uvolňují z půdy v důsledku biochemické aktivity půdních mikroorganismů^{2,24}. Množství takto emitovaných karboxylových kyselin závisí na faktorech, jako jsou čistota prostředí, pokrytí vegetací, teplota a vlhkost².

Nízkomolekulární kyseliny mravenčí, octová a propionová jsou všudypřítomnou součástí troposféry vyskytující se převážně v plynné formě. Kyseliny mravenčí a octová se vyskytují v rozsahu ppbv (parts per billion by volume, μl m⁻³) a kyselina propionová v rozsahu 0,1 ppbv (cit.^{2,13,16,18,20,25}). Porovnání výskytu obou kyselin v různých prostředích je uvedeno v tabulce I (cit.^{26,27}). C₁–C₁₀ monokarboxylové kyseliny se v atmosféře nacházejí v koncentracích 0,52–5,2 ppb, zatímco v ovzduší znečištěném výfukovými plyny až v koncentracích 140–410 ppb (cit.¹³).

Z vyšších monokarboxylových kyselin (mastné kyseliny) mají největší zastoupení kyseliny olejová, palmitová a stearová. Do ovzduší se dostávají z automobilových výfuků, vaření masa a z cigaretového kouře^{11,12}. Triviální názvy méně známých monokarboxylových kyselin jsou uvedené v tabulce II (cit.²⁸).

Mezi nejrozšířenější dikarboxylové kyseliny v ovzduší patří kyseliny šťavelová, malonová, jantarová, glutarová a adipová^{13,16,18,20,25}. Jsou vysoce rozpustné ve vodě, hygroskopické a nejsou těkavé¹⁶. Kvůli jejich nízké

Tabulka I

Srovnání výskytu karboxylových kyselin v plynné fázi ve venkovském a městském prostředí

Místo	Kyselina mravenčí [ppbv]	Kyselina octová [ppbv]	Zdroje
Amazonie, Brazílie (prales)	0,4–1,4	0,7–1,8	oxidace biogenních emisí
Kongo, Afrika (venkovské prostředí)	0,01–5,7	0,01–4,3	oxidace reaktivních uhlovdíků antropogenního původu
Bavorsko, Německo (venkovské prostředí)	0,6–7	1,2–7,5	–
New York, USA (předměstí)	0,8–2,5	0,6–3,4	přímé emise, fotochemické oxidace
Agra, Indie (předměstí)	1,3	1,7	biogenní emise, fotochemické oxidace
Lille Valby, Dánsko (předměstí)	0,1–2,3	0,2–2,1	oxidace antropogenních a biogenních uhlovdíků (dálkový transport)
Kalifornie, USA (městské prostředí)	1,3–13	1,9–16	tvorba <i>in situ</i> , přímé emise
Brusel, Belgie (městské prostředí)	0,9–8,5	1,3–8,1	oxidace reaktivních uhlovdíků antropogenního původu
Sao Paulo, Brazílie (městské prostředí)	0,6–9,5	0,5–8,1	tvorba <i>in situ</i> , přímé emise
Atlantský oceán	0,03–1,7	0,05–1,9	oxidace alkenů kontinentálního původu
Indický oceán	0,02–1,1	0,1–1,2	oxidace alkenů kontinentálního původu

tenzi par jsou v atmosféře převážně přítomny v aerosolové fázi. Dikarboxylové kyseliny hrají významnou roli v ovlivňování globálního klimatu²⁹ a jsou přítomné také ve fotochemickém smogu³⁰. Kyseliny šťavelová, malonová a jantarová tvoří 70 % celkového obsahu dikarboxylových kyselin v aerosolu². Kyselina šťavelová je přítomna na aerosolových částicích v rozmezí 88–94 % a kyselina malonová v rozmezí 92–99 % z celkového obsahu v atmosféře³¹.

Ke zvýšení koncentrace dikarboxylových kyselin v atmosféře přispívá automobilová doprava jen minimálně²⁰. Nižší dikarboxylové kyseliny mohou také vznikat oxidací karboxylových sloučenin a vyšších mono- a dikarboxylových kyselin^{1,10}. C₆ a C₇ dikarboxylové kyseliny mohou být produkty fotooxidací antropogenních cykloalkenů, vyšší dikarboxylové kyseliny C₁₂ až C₂₆ produkty fotooxidací nenasycených mastných kyselin biogenního původu²⁰. Koncentrace dikarboxylových kyselin se v atmosféře zvyšují hlavně během léta a během dne v závislosti na slunečním záření²⁹. Triviální názvy méně známých dikarboxylových kyselin jsou uvedené v tab. II (cit.²⁸).

V ovzduší byly také nalezeny C₇–C₁₁ oxodikarboxylové kyseliny, které vznikají reakcí dikarboxylových kyselin s OH radikály¹; dále trikarboxylové kyseliny citronová, propan-1,2,3-trikarboxylová a aromatické kyseliny

ftalová, syringová, 3-hydroxybenzoová, 4-hydroxybenzoová, vanilová a isovanilová¹⁹. Kyseliny pinová a pinonová jsou produkty reakce α -pinenu s ozonem^{32,33}. Reakcí ozonu s dalšími monoterpeny (3-karen, limonen, sabinen) vznikají další terpenové kyseliny, z nichž nejvýznamnější jsou 10-hydroxykaronová, 3-karová, 3-karonová, 7-hydroxykaronová, limonenová a sabinová³⁴. Terpenové kyseliny jsou indikátory sekundárního organického aerosolu vzniklého fotooxidací α -pinenu a dalších terpenů³⁵.

V kapkách vody obsažené v mracích byly dominantními kyselinami kyselina octová (0,93 $\mu\text{g ml}^{-1}$), mravenčí (0,61 $\mu\text{g ml}^{-1}$), šťavelová (0,38 $\mu\text{g ml}^{-1}$), jantarová (0,15 $\mu\text{g ml}^{-1}$) a malonová (0,20 $\mu\text{g ml}^{-1}$)³⁶.

Jak bylo uvedeno výše, jednou z možností odstranění karboxylových kyselin z ovzduší je mokrá depozice. Ačkoliv okyselení dešťové vody v oblastech ovlivněných antropogenními činnostmi způsobují hlavně kyselina sírová a dusičná, ve vzdálenějších oblastech, kde jsou silné anorganické kyseliny vzácné, způsobují kyselost dešťové vody karboxylové kyseliny³⁰. V dešťové vodě byly nalezeny C₁–C₃₄ karboxylové kyseliny³⁰. Dominantními kyselinami jsou octová a mravenčí kyselina^{18,37}. Podle tříleté studie v Los Angeles tvoří monokarboxylové kyseliny 0,2–6,2 % z celkového organického uhlíku (TOC) v dešťové vodě¹⁸.

Tabulka II

Triviální názvy méně známých monokarboxylových a dikarboxylových kyselin

Systematický název	Triviální název	Sumární vzorec	Molekulová hmotnost
<i>Monokarboxylové kyseliny</i>			
Hexanová	kapronová	C ₆ H ₁₂ O ₂	116,16
Heptanová	enanthová	C ₇ H ₁₄ O ₂	130,19
Oktanová	kaprylová	C ₈ H ₁₆ O ₂	144,22
Nonanová	pelargonová	C ₉ H ₁₈ O ₂	158,24
Dekanová	kaprinová	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172,27
Undekanová	undecylová	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	186,30
Dodekanová	laurová	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200,32
Tetradekanová	myristová	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228,38
Hexadekanová	palmitová	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256,43
Heptadekanová	margarová	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270,46
Oktadekanová	stearová	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284,48
Ikosanová (eikosanová)	arachidová	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	312,54
Dokosanová	behenová	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	340,60
Pentakosanová	hyenová	C ₂₅ H ₅₀ O ₂	382,69
Hexakosanová	cerotová	C ₂₆ H ₅₂ O ₂	396,72
Triakontanová	melisová	C ₃₀ H ₆₀ O ₂	452,84
<i>Dikarboxylové kyseliny</i>			
Pentandiová	glutarová	C ₅ H ₈ O ₄	132,12
Hexandiová	adipová	C ₆ H ₁₀ O ₄	146,14
Heptandiová	pimelová	C ₇ H ₁₂ O ₄	160,17
Oktandiová	suberová	C ₈ H ₁₄ O ₄	174,20
Nonandiová	azeleinová	C ₉ H ₁₆ O ₄	188,22
Dekandiová	sebaková	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	202,25

3. Odběr vzorků ovzduší

Odběr vzorků vzduchu pro analýzu karboxylových kyselin v plynné fázi se dnes nejčastěji provádí pomocí difuzních denuderů^{38,39} nebo impingerů⁴⁰ s následnou analýzou pomocí separačních technik. Difuzní denuder je trubice, jejíž vnitřní stěny jsou pokryty vhodným sorpčním činidlem. Analyzovaný vzduch prochází trubicí denuderu a na vnitřních stěnách se molekuly analytu sorbují⁴¹. Impinger je nádoba s absorpční kapalinou, do které se na dno přivádí skleněnou trubičkou analyzovaný vzduch. Na konci je skleněná trubička zúžená kvůli náhlé změně kinetické energie procházeného vzduchu⁴². U denuderů s pevnou vrstvou sorbentu byl použit KOH (cit.⁴¹), u denuderů se stékajícím filmem absorpční kapaliny je vnitřní povrch speciálně upraven, aby bylo zajištěno dokonalé smáčení povrchu^{39,44}. Jako absorpční kapalina byla u denuderů použita deionizovaná voda^{38,39,44}, u impingerů 20 mmol l⁻¹ roztok NaOH (cit.⁴⁰).

Aerosoly se zachycují na křemenných^{1,10,15,45} nebo tetrafluorových^{12,46,47} filtrech vysokoobjemovými vzorkovači

(High-Volume-Sampler). Před vzorkováním se křemenné filtry žihají při vysokých teplotách, aby se odstranily všechny organické nečistoty⁴⁵. V laboratoři se kyseliny z filtrů extrahují rozpouštědly: deionizovanou vodou^{10,13,48}, methanolem^{1,45}, dichlormethanem^{49,50} nebo směsí dichlormethan-aceton¹². Pro extrakci se používá Soxhletův extraktor¹² nebo extrakční cely, přes které se pumpuje příslušné rozpouštědlo. Pro zvýšení účinku extrakce jsou tyto cely ponořeny do ultrazvukové vodní lázně¹. Nakonec se extrakt zkoncentruje na vakuové odparce nebo v mírném proudu dusíku⁴⁵. Vzorkováním aerosolů na impaktoru lze určit zastoupení kyselin v jednotlivých velikostních frakcích aerosolových částic²⁹.

Alternativní způsob vzorkování aerosolů umožňují kontinuální vzorkovače^{39,51}, v nichž je analyzovaný vzduch smícháván s proudem přehřáté vodní páry. Po prudkém ochlazení směsi vodní pára kondenzuje na částicích aerosolu a během tohoto procesu i malé aerosolové částice narostou velmi rychle za vzniku kapek dostatečně velkých pro snadnou separaci od vzduchu v cyklonu či jiném separačním zařízení. Oddělená kapalina je analyzo-

vána on-line na obsah karboxylových kyselin.

Důležitým faktorem pro hodnocení analýzy kyselin je stabilita vzorků při jejich skladování. Vzorky by se měly analyzovat ihned po vzorkování a po extrakčních postupech⁴³. V opačném případě, kdy není okamžitá analýza možná, je nutné kapalně vzorky kvůli mikrobiologické aktivitě uchovávat při teplotě 4 °C v roztoku HgCl₂ nebo v chloroformu^{17,27,37}. Pro dlouhodobé skladování je vhodné vzorky a filtry zmrazit⁴³.

4. Analýza karboxylových kyselin

Pro analýzu karboxylových kyselin se používá celá řada analytických technik; plynová chromatografie (GC), iontová chromatografie (IC), iontově-výměnná chromatografie (IEC), vysokoúčinná kapalinová chromatografie (HPLC) či kapilární elektroforéza (CE).

4.1. Plynová chromatografie

Plynová chromatografie (tab. III) je nejrozšířenější technikou pro stanovení monokarboxylových a dikarboxylových kyselin ve vzorcích životního prostředí. Mezi výhody této metody patří vysoká rozlišovací schopnost. Ply-

nová chromatografie se v současnosti nejvíce kombinuje s hmotnostní spektrometrií (MS), tedy s nejlepší analytickou technikou pro identifikaci a kvantifikaci stopových množství organických látek ve vzorcích životního prostředí⁴³. K detekci karboxylových kyselin lze použít i plamenově ionizační detektor (FID). Karboxylové kyseliny mají relativně vysokou teplotu varu a malou tepelnou stabilitu. Proto jsou před analýzou převedeny (derivatizovány) na stabilnější deriváty⁴³. Po extrakci kyselin z filtrů organickými rozpouštědly je vzorek derivatizován za vzniku příslušných esterů; jako derivatizační činidla se nejčastěji používají BF₃/methanol^{15,50}, BF₃/butan-1-ol^{48,54} a diazomethan^{49,55}. Nicméně nutnost derivatizačních postupů a dlouhá doba analýzy na kapilární koloně patří mezi nevýhody GC metod.

4.2. Kapalinová chromatografie

Pro mnoho aplikací v analýze životního prostředí je iontová chromatografie jedinou spolehlivou a efektivní metodou. Pro iontovou chromatografii není nutná rozsáhlá příprava vzorků, je to jednoduchá a efektivní metoda pro separaci karboxylových kyselin⁴³. Iontovou a iontově-výměnnou chromatografií (tab. IV) se stanovují nižší monokarboxylové kyseliny vyskytující se převážně v plynné

Tabulka III

Přehled metod stanovení karboxylových kyselin plynovou chromatografií

Analyt	Derivatizace	Kolona	Detekce	Lit.
Mastné kyseliny (stearová, palmitová)	diazomethan	DB5-MS, 30 m × 0,25 mm × 0,15 μm	MS	11
Monokarboxylové a dikarboxylové kyseliny	BF ₃ /methanol	HP-5, 25 m × 0,2 mm × 0,33 μm	MS	12
C ₁ –C ₁₀ monokarboxylové kyseliny	2,4'-dibromoacetofenon	DB-5, 30 m × 0,25 μm	FID	13
C ₂₆ –C ₂₈ kyseliny	BF ₃ /methanol	HP-MS, 25 m × 0,25 mm × 0,25 μm	MS	15
Dikarboxylové kyseliny	BF ₃ /butan-1-ol	SPB, 30 m × 0,32 mm × 1 μm	FID, MS	20
C ₇ –C ₂₈ monokarboxylové kyseliny	BF ₃ /methanol	HP-5, 30 m × 0,25 mm × 0,25 μm	MS	45
Dikarboxylové kyseliny	BF ₃ /butan-1-ol	DB-5, 30 m × 0,25 μm	MS	48
C ₅ –C ₃₂ monokarboxylové kyseliny	BF ₃ /methanol	DB-5MS, 60 m × 0,25 mm × 0,25 μm	MS	50
C ₁₄ –C ₃₀ monokarboxylové kyseliny	diazomethan	RTx-5MS, 25 m × 0,25 mm × 0,25 μm	MS	55
C ₅ –C ₁₀ dikarboxylové kyseliny	BF ₃ /methanol	DB-5, 60 m × 0,25 mm × 0,25 μm	MS	60
Octová kyselina	–	HP-5, 50 m × 0,2 mm × 0,5 μm	MS	61
Monokarboxylové a dikarboxylové kyseliny	BF ₃ /propan-1-ol	HP, 30 m × 0,25 mm × 0,25 μm	FID, MS	62
C ₁₆ –C ₁₈ mastné kyseliny	BF ₃ /methanol	HP-5MS, 30 m × 0,25 mm × 0,25 μm	MS	63
Dikarboxylové kyseliny	diazomethan	CP Sil 8CB, 30 m × 0,25 mm × 0,25 μm	MS	64
C ₂ –C ₁₀ monokarboxylové kyseliny	2,4'-dibromoacetofenon	DB-5MS, 30 m × 0,25 mm × 0,25 μm	MS	65

Tabulka IV

Přehled metod stanovení karboxylových kyselin kapalinovou chromatografií

Analyt	Kolona	Mobilní fáze	Detekce	Lit.
Oxokyseliny	ReproSil-Pur C ₁₈ -AQ 250 mm × 2 mm I.D. × 5 μm	0,1% kyselina mravenčí, acetonitril	MS	1
C ₂ –C ₆ dikarboxylové kyseliny	AS11, AG11	2,5 mmol l ⁻¹ NaOH	ED	10
Kyselina mravenčí, octová, C ₂ –C ₆ dikarboxylové kyseliny	Dionex AS11	0,4–25 mmol l ⁻¹ NaOH	ED	19
C ₂ –C ₄ dikarboxylové kyseliny	AS11 (250 mm × 4 mm I.D.) + AG11 (50 mm × 4 mm I.D.)	5–100 mmol l ⁻¹ NaOH, 100% methanol	CD	29
C ₁ –C ₃ monokarboxylové kyseliny	AG4A-SC, AS4A-SC, AS11	5 mmol l ⁻¹ Na ₂ B ₄ O ₇	CD	38
C ₇ –C ₂₈ Monokarboxylové, C ₆ –C ₁₀ dikarboxylové kyseliny	Atlantis C18 150 mm × 2,1 mm I.D. × 3 μm	17,5 mmol l ⁻¹ octová kyselina, methanol	MS	45
Pinová, pinonová kyselina	C ₁₈ 250 mm × 4,6 mm I.D. × 4 μm	17,5 mmol l ⁻¹ octová kyselina, methanol	MS	52

ED – elektrochemická; CD – konduktometrická

fázi³⁸ a nižší dikarboxylové kyseliny^{10,16,19}. Iontová chromatografie bývá nejčastěji používána po vzorkování plynné fáze denudery³⁸.

Karboxylové kyseliny, zejména vyšší mono- a dikarboxylové kyseliny⁴⁵, se analyzují také vysokoúčinnou kapalinovou chromatografií s gradientem mobilní fáze (tab. IV). Jako složka A se používá 17,5 mmol l⁻¹ kyselina octová^{45,52} nebo 0,1% kyselina mravenčí¹; jako složka B methanol^{45,52} nebo acetonitril¹. Pro detekci se používá MS nebo i UV detekce detektorem diodového pole (DAD). Karboxylové kyseliny v UV oblasti silně absorbují při vlnových délkách 200–240 nm (cit.⁶⁶). Byla také použita

Tabulka V

Přehled metod stanovení karboxylových kyselin kapilární elektroforézou; analyt – dikarboxylové kyseliny, detekce – UV

Elektrolyt	Lit.
<i>p</i> -AB + DET + NaOH	51
PZDA + MTAH + NaOH	56
<i>p</i> -AB + TTAH	57
PDC + CTAH + NaOH	59

PZDA – pyrazin-2,3-dikarboxylová kyselina; MTAH – myristyltrimethylamonium hydroxid; *p*-AB – 4-aminobenzoát sodný; TTAH – tetradecyltrimethylamonium hydroxid; DET – diethylentriamin; PDC – pyridin-2,6-dikarboxylová kyselina; CTAH – cetyltrimethylamonium hydroxid

analýza dvourozměrnou kapalinovou chromatografií spojenou s hmotnostní spektrometrií s analyzátozem doby letu (LC TOF-MS)⁵³.

4.3. Kapilární elektroforéza

Dikarboxylové kyseliny lze stanovit také kapilární elektroforézou (tab. V) s UV detekcí^{56–59}. Jako nosné elektrolyty se používají pyrazin-2,3-dikarboxylová kyselina⁵⁶, 4-aminobenzoát sodný^{51,57} a pyridin-2,6-dikarboxylová kyselina⁵⁸. K potlačení elektroosmotického toku (EOF) bývá nejčastěji používán myristyltrimethylamonium hydroxid⁵⁶, tetradecylmethylamonium hydroxid⁵⁷ a cetyltrimethylamonium hydroxid⁵⁸. Mezi hlavní výhody kapilární elektroforézy patří vysoká rychlost analýzy, malé množství vzorku potřebné pro analýzu (v řádech nanolitřů), malá spotřeba elektrolytu a tedy nízké náklady na provoz⁴³.

5. Závěr

Karboxylové kyseliny jsou produkty fotooxidací těkavých organických sloučenin nebo jsou výsledkem lidské činnosti.

Největší zastoupení v atmosféře mají monokarboxylové kyseliny, jako jsou mravenčí, octová a propionová. K nejvíce zastoupeným dikarboxylovým kyselinám patří šťavelová, malonová a jantarová. Nižší monokarboxylové kyseliny se vyskytují převážně v plynné fázi. S rostoucí molekulovou hmotností klesá tenze jejich par, což má za následek jejich vyšší adsorpci na aerosolové částice. Dikarboxylové, oxodikarboxylové a trikarboxylové kyseliny

se vyskytují zejména v aerosolech.

Nejrozšířenější metodou pro stanovení karboxylových kyselin je plynová chromatografie. Její výhodou je vysoká rozlišovací schopnost. Mezi nevýhody patří nutnost derivatizačních postupů a stejně jako u vysokoúčinné kapalinové chromatografie dlouhá doba analýzy. Nižší monokarboxylové a nižší dikarboxylové kyseliny lze analyzovat iontovou chromatografií a dikarboxylové kyseliny také kapilární elektroforézou. Kapilární elektroforéza nevyžaduje velké náklady na provoz a mezi její výhody patří velmi malá spotřeba vzorku.

Autoři děkují za podporu v rámci výzkumného záměru Ústavu analytické chemie AV ČR, v.v.i., č. AV0 Z40310501 a v rámci projektu MŽP, SP/1b7/189/07.

LITERATURA

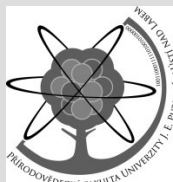
- Römpf A., Winterhalter R., Moortgat G. K.: *Atmos. Environ.* 40, 6846 (2006).
- Chebbi A., Carlier P.: *Atmos. Environ.* 30, 4233 (1996).
- Curtius J.: *C. R. Phys.* 7, 1027 (2006).
- Holmes N. S.: *Atmos. Environ.* 41, 2183 (2007).
- Lunde G., Gether J., Gjos N., Lande M. B. S.: *Atmos. Environ.* 11, 1007 (1977).
- Tuazon E., C. Graham R. A., Winer A. M., Easton R. R., Pitts J. N., Hanst P. L.: *Atmos. Environ.* 12, 865 (1978).
- Shuetzle D., Cronn D., Crittenden A. L., Charlson R. J.: *Environ. Sci. Technol.* 9, 838 (1975).
- Cronn D. R., Charlson R. J., Knights R. L., Crittenden A. L., Appel B. R.: *Atmos. Environ.* 11, 929 (1977).
- Grosjean D., Cattwenberghe K. V., Schmid J. P., Kelly P. E., Pitts J. N.: *Environ. Sci. Technol.* 12, 313 (1978).
- Wang H., Shooter D.: *Chemosphere* 56, 725 (2004).
- Lang Q., Zhang Q., Jaffé R.: *Chemosphere* 47, 427 (2002).
- Yassaa N., Meklati B. Y., Cecinato A.: *Atmos. Environ.* 35, 6003 (2001).
- Kawamura K., Steinberg S., Kaplan I. R.: *Atmos. Environ.* 34, 4175 (2000).
- Villanueva-Fierro I., Popp C. J., Martin R. S.: *Atmos. Environ.* 38, 249 (2004).
- Alves C., Pio C., Duarte A.: *Atmos. Environ.* 35, 5485 (2001).
- Kerminen V. M., Ojanen C., Pakkanen T., Hillamo R., Aurela M., Meriläinen J.: *J. Aerosol Sci.* 31, 349 (2000).
- Mårtensson L., Magnusson M., Shen Y., Jönsson J. Å.: *Agric. Ecosyst. Environ.* 75, 101 (1999).
- Kawamura K., Steinberg S., Ng L., Kaplan I. R.: *Atmos. Environ.* 35, 3917 (2001).
- Falkovich A. H., Graber E. R., Schkolnik G., Rudich Y., Maenhaut W., Artaxo P.: *Atmos. Chem. Phys.* 5, 781 (2005).
- Tran N. K., Steinberg S. M., Johnson B. J.: *Atmos. Environ.* 34, 1845 (2000).
- Yao X., Lau A. P. S., Fang M., Chan C. K., Hu M.: *Atmos. Environ.* 37, 3001 (2003).
- Glasius M., Wessel S., Christensen C. S., Jacobsen J. K., Jørgensen H. E., Klitgaard K. C., Petersen L., Rasmussen J. K., Hansen T. S., Lohse C.: *Atmos. Environ.* 34, 2471 (2000).
- Talbot R. W., Andreae M. O., Berressein H., Jacob D. J., Beecher K. M.: *J. Geophys. Res.* 95, 16 799 (1990).
- Fischer K.: *Anal. Chim. Acta* 465, 157 (2002).
- Viana M., Chi X., Maenhaut W., Querol X., Alastuey A., Mikuška P., Večeřa Z.: *Atmos. Environ.* 40, 2180 (2006).
- Souza S. R., Vasconcellos P. C., Carvalho L. R., F.: *Atmos. Environ.* 33, 2563 (1999).
- Khwaja H. A.: *Atmos. Environ.* 29, 127 (1995).
- Andraos J.: *Compounds with Trivial or Unusual Names*. York University, Toronto 2003.
- Hsieh L. Y., Kuo S. C., Chen C. L., Tsai Y. I.: *Atmos. Environ.* 41, 6648 (2007).
- Jacobson M. C., Hansson H. C., Noone K. J., Charlson R. J.: *Rev. Geophys.* 38, 267 (2000).
- Limbeck A., Kraxner Y., Puxbaum H.: *Aerosol Sci.* 36, 991 (2005).
- Jang M., Kamens R. M.: *Atmos. Environ.* 33, 459 (1999).
- Fick J., Nilsson C., Andersson B.: *Atmos. Environ.* 38, 5895 (2004).
- Glasius M., Lahaniati M., Calogirou A., Di Bella D., Jensen N. R., Hjorth J., Kotzias D., Larsen B. R.: *Environ. Sci. Technol.* 34, 1001 (2000).
- Claeys M., Szmigielski R., Kourtchev I., Van der Veken P., Vermeylen R., Maenhaut W., Jaoui M., Kleindienst T. E., Lewandowski M., Offenberger J. H., Edney E. O.: *Environ. Sci. Technol.* 41, 1628 (2007).
- Löflund M., Kasper-Giebl A., Schuster B., Giebl H., Hitzemberger R., Puxbaum H.: *Atmos. Environ.* 36, 1553 (2002).
- Kawamura K., Steinberg S., Kaplan I. R.: *Atmos. Environ.* 30, 1035 (1996).
- Suzuki Y.: *Anal. Chim. Acta* 353, 227 (1997).
- Löflund M., Kasper-Giebl A., Tschewenka W., Schmid M., Giebl H., Hitzemberger R., Reischl G., Puxbaum H.: *Atmos. Environ.* 35, 2861 (2001).
- Grönberg L., Shen Y., Jönsson J. Å.: *J. Chromatogr., A* 655, 207 (1993).
- Zdráhal Z., Mikuška P., Večeřa Z.: *Chem. Listy* 88, 353 (1994).
- Križan V., Kemka R., Hlucháň E.: *Analýza Ovzdušia*. Alfa, Bratislava 1981.
- Dabek-Zlotorzynska E., McGrath M.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 367, 507 (2000).
- Fisseha R., Dommen J., Sax M., Paulsen D., Kalberer M., Maurer R., Höfler R., Weingartner E., Baltensperger U.: *Anal. Chem.* 76, 6535 (2004).
- Anttila P., Hyötyläinen T., Heikkilä A., Jussila M.,

- Finell J., Kulmala M., Riekkola M. J.: *J. Sep. Sci.* 28, 337 (2005).
46. Edney E. O., Kleindienst T. E., Conner T. S., McIver C. D., Corse E. W., Weathers W. S.: *Atmos. Environ.* 37, 3947 (2003).
47. Yassaa N., Meklati B. Y., Cecinato A., Marino F.: *Atmos. Environ.* 35, 1843 (2001).
48. Kawamura K., Yasui O.: *Atmos. Environ.* 39, 1945 (2005).
49. Park A. S., Bae M., Schauer J. J., Kim Y. J., Cho S. Y., Kim S. J.: *Atmos. Environ.* 40, 4182 (2006).
50. Huang X. F., He L. Y., Hu M., Zhang Y. H.: *Atmos. Environ.* 40, 2449 (2006).
51. Sierau B., Stratmann F., Pelzing M., Neusüß C., Hofmann D., Wilck M.: *Aerosol Sci.* 34, 225 (2003).
52. Glasius M., Duane M., Larsen B. R.: *J. Chromatogr., A* 833, 121 (1999).
53. Pól J., Hohnová B., Jussila M., Hyötyläinen T.: *J. Chromatogr., A* 1130, 64 (2006).
54. Ho K. F., Lee S. C., Cao J. J., Kawamura K., Watanabe T., Cheng Y., Chow J. C.: *Atmos. Environ.* 40, 3030 (2006).
55. Alves C., Oliveira T., Pio C., Pio C., Silvestre A. J. D., Fialho P., Barata F., Legrand M.: *Atmos. Environ.* 41, 1359 (2007).
56. Adler H., Sirén H., Kulmala M., Riekkola M. L.: *J. Chromatogr., A* 990, 133 (2003).
57. Röder A., Bächmann K.: *J. Chromatogr., A* 689, 305 (1995).
58. Soga T., Ross G. A.: *J. Chromatogr., A* 837, 231 (1999).
59. Noblitt S. D., Mazzoleni L. R., Hering S. V., Collett Jr. J. L., Henry C. S.: *J. Chromatogr., A* 1154, 400 (2007).
60. Harrad S., Hassoun S., Callén Romero, M. S., Harrison R. M.: *Atmos. Environ.* 37, 4985 (2003).
61. Manninen A. M., Pasanen P., Holopainen J. K.: *Atmos. Environ.* 36, 1763 (2002).
62. Limbeck A., Puxbaum H.: *Atmos. Environ.* 33, 1847 (1999).
63. Feng J., Chan C. K., Fang M., Hu M., He L., Tang X.: *Chemosphere* 64, 1393 (2006).
64. Kubátová A., Vermeylen R., Claeys M., Cafmeyer J., Maenhaut W., Roberts G., Artaxo P.: *Atmos. Environ.* 34, 5037 (2000).
65. Nolte C. G., Fraser M. P., Cass G. R.: *Environ. Sci. Technol.* 33, 540 (1999).
66. Wang, P., Zhou R.: *Chin. J. Chromatogr.* 24, 239 (2006).

K. Křůmal^{a,b}, P. Mikuška^b, and Z. Večera^b

(^aInstitute of Chemistry and Technology of Environmental Protection, Faculty of Chemistry, University of Technology, Brno, ^bInstitute of Analytical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Brno): **Sources, Occurrence and Analysis of Carboxylic Acids in Atmosphere**

Carboxylic acids are products of photooxidation of volatile organic compounds or of anthropogenic activities. Formic, acetic and propionic acids are the most abundant monocarboxylic acids while oxalic, malonic and succinic acids are the most widespread dicarboxylic acids. Oxodicarboxylic and tricarboxylic acids were also found in atmosphere. The low-molecular-weight monocarboxylic acids occur mostly in gas phase while di- and higher-carboxylic acids are predominately bound to aerosol particles. Carboxylic acids occur in atmosphere in ppb concentrations. Carboxylic acid vapours were sampled using diffusion denuders or impingers whereas solid acids using filters or impactors. After extraction, acids are analyzed by gas chromatography, liquid chromatography or capillary electrophoresis.



**Katedra chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity J. E. Purkyně
v Ústí nad Labem**

hledá:

Doc. nebo OA pro obor Anorganická chemie (plný nebo částečný úvazek)

Požadavky: VŠ vzdělání příslušného oboru, PhD studium v oboru, odborné práce v oboru, schopnost tvůrčí práce

Předpokládaný nástup: rok 2009 (přesněji dle dohody)

Kontakt: Z. Kolská, e-mail: zdenka.kolska@ujep.cz, tel: 475 283 382