

Chemie životního prostředí II – Znečištění složek prostředí

Atmosféra

(10)

Těkavé organické látky (VOCs)

Ivan Holoubek

RECETOX, Masaryk University, Brno, CR

holoubek@recetox.muni.cz; <http://recetox.muni.cz>



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Těkavé organické látky - VOC

- ↪ Patří mezi ně především organické sloučeniny s vysokým tlakem nasycených par a nízkou teplotou varu: aldehydy, ketony, uhlovodíky a jejich deriváty (např. formaldehyd, aceton, toluen, tetrachloroetylen...)
- ↪ V převážné míře antropogenního původu, některé vznikají i přirozenou cestou.
- ↪ Zčásti kancerogenní, většina má dráždivé účinky a způsobují chronická onemocnění.
- ↪ Ve vzduchu poměrně rychle degradují na oxidační produkty.

Těkavé organické látky (VOCs= Volatile Organic Compounds)

Definice UN ECE:

VOCs jsou všechny organické sloučeniny antropogenního původu, jiné než methan, které jsou schopné vytvářet fotochemické oxidanty reakcí s NOX v přítomnosti slunečního záření

Nemethanické VOCs - NM VOCs

Nemethanové pojetí VOCs

Methan - 70 % HCs přírodního původu, cA = ca 1 ppm
- dle fyzikálních vlastností VOC

Těkavé organické látky (VOCs)

Důvody pro nezahrnutí:

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

Definice US EPA:

VOCs - látky, jejichž tenze nasycených par při 20 °C je rovna nebo větší než 0,13 kPa

Těkavé organické látky (VOCs)

Definice US EPA:

VOCs - látky, jejichž tenze nasycených par při 20 °C je rovna nebo větší než 0,13 kPa

Skupina organických látek	Maximální počet atomů uhlíků
Alkany	10 - 11
Alkeny	10 - 11
Aromáty	10
Alkoholy	5 - 6
Aldehydy	7 - 8
Ketony	8
Monokarboxylové kyseliny	4 - 5
Estery	8 - 9
Ethery	9
Aminy	9
Heterocyklické N- sloučeniny	10 - 11

Těkavé organické látky (VOCs)

VOCs – UK:

organické sloučeniny, které jsou v atmosféře ve formě plynu, ale které za podmínek nižší teploty a nižšího tlaku než je normální stav, jsou kapalně nebo pevně - takové organické látky, jejichž tenze nasycených par při teplotě 20 °C je menší než 760 torr (101,3 kPa) a větší než 1 torr (0,13 kPa)

Dělení VOCs

- ↪ **uhlovodíky - alkany, alkeny, aromáty,**
- ↪ **deriváty uhlovodíků - Cl, O, N, S, P - alkoholy, ethery, aldehydy, ketony, kyseliny, estery, aminy, heterocykly**

Dělení dle fotochemické oxidační reaktivity

1. Nejvýznamnější dle reaktivity

- alkeny
- aromáty - styren, propylbenzen, ethyltoluen s výjimkou benzenu
- aldehydy - všechny s výjimkou benzaldehydu
- biogenní uhlovodíky – isopren

2. Středně významné dle reaktivity

- alkany - C_3 - C_5 , 2,3-dimethylpentan
- ketony - aceton, terc. butyl-methylketon
- alkoholy - ethanol
- estery - s výjimkou methylacetátu

Dělení dle fotochemické oxidační reaktivity

3. Méně významné dle reaktivity

- alkany - metan, ethan
- alkiny - acetylen
- aromáty - benzen
- aldehydy - benzaldehyd
- ketony - aceton
- alkoholy - methanol
- estery - methylacetát
- chlorované uhlovodíky - dichlormethan, trichlorethylen, tetrachlorethylen

Zdroje VOCs

Biogenní zdroje:

- ↪ emise z vegetace
- ↪ emise z volně žijících živočichů
- ↪ přírodní lesní požáry
- ↪ anaerobní procesy v močálech a bažinách

Zdroje VOCs

Antropogenní zdroje:

- ↙ použití rozpouštědel
- ↙ výfukové plyny z dopravních prostředků
- ↙ evaporace benzínových par
- ↙ skladování a distribuce benzínu
- ↙ petrochemický průmysl
- ↙ zemní plyn a jeho distribuce
- ↙ spalování biogenních paliv
- ↙ spalování fosilních paliv
- ↙ chemický průmysl
- ↙ rafinace minerálních olejů
- ↙ skládky odpadů
- ↙ potravinářský průmysl
- ↙ zemědělství
- ↙ materiály z vnitřního zařízení budov (koberce, podlahové krytiny, lepidla, nátěrové hmoty, konstrukční materiály...)

Hlavní cesty snižování emisí VOCs

- ↪ **spalovací procesy** - optimalizace spalovacího procesu
- ↪ **mobilní zdroje:**
 - využití katalyzátorů
 - opatření v cyklu výroba benzínu - skladování - distribuce – tankování
- ↪ **použití rozpouštědel** - snižování použití ev. snižování jejich podílu na výrobky
- ↪ **o snížení emisí rozhoduje až z 90 % úroveň techniky,** zvláštním problémem jsou malé provozy (použití barev, laků, lepidel) - nutná změna koncepce výroby nebo její modifikace na produkty

VOCs – fyzikálně-chemické vlastnosti

- ↪ dle tenze par - 0,13 kPa a vyšší
- ↪ nízkomolekulární
- ↪ bod varu - $< 150\text{ }^{\circ}\text{C}$

VOCs – fyzikálně-chemické vlastnosti

Reaktivita:

- ↪ několik různých skupin s různými funkčními skupinami a vazbami - reagují v atmosféře odlišným způsobem
- ↪ společné charakteristiky - v atmosféře snadno reagují s NO_x (snadněji s NO než s NO_2 - přispívají k přeměně NO na NO_2)
- ↪ hodnocení reaktivity - dle reakce s OH - základ stupnice reaktivita nejméně reaktivního plynného HCů methanu - 1,0 (methan je však v atmosféře zastoupen ve značném množství - proto se i přes nízkou reaktivitu významně podílí na celkové reakci s OH)
- ↪ méně reaktivní sloučeniny setrvávají v atmosféře delší dobu, pronikají do větších vzdáleností od místa vstupu do atmosféry

Relativní reaktivita uhlovodíků s CO a OH radikálem

Třída reaktivity	Rozsah reaktivity	Přibližný poločas života v atmosféře	Sloučeniny podle rostoucí reaktivity
I	< 10	> 10 dnů	methan
II	10 - 100	24 h - 10 d	CO, ethan
III	100 - 1 000	2,4 h - 24 h	benzen, propan, n-butan, isopentan, methylethylketon, 2-methylpentan, toluen, n-propylbenzen, isopropylbenzen, ethen, n-hexan, 3-methylpentan, ethylbenzen
IV	1 000 - 10 000	15 min - 2,4 h	p-xylen, p-ethyltoluen, o-ethyltoluen, o-xylen, methylisobutylketon, m-ethyltoluen, m-xylen, 1,2,3-trimethylbenzen, cis-2-buten, b-pinen, 1,3-butadien
V	> 10 000	< 15 min.	2-methyl-2-buten, 2,4-dimethylbuten, d-limonen

Osud VOCs v atmosféře

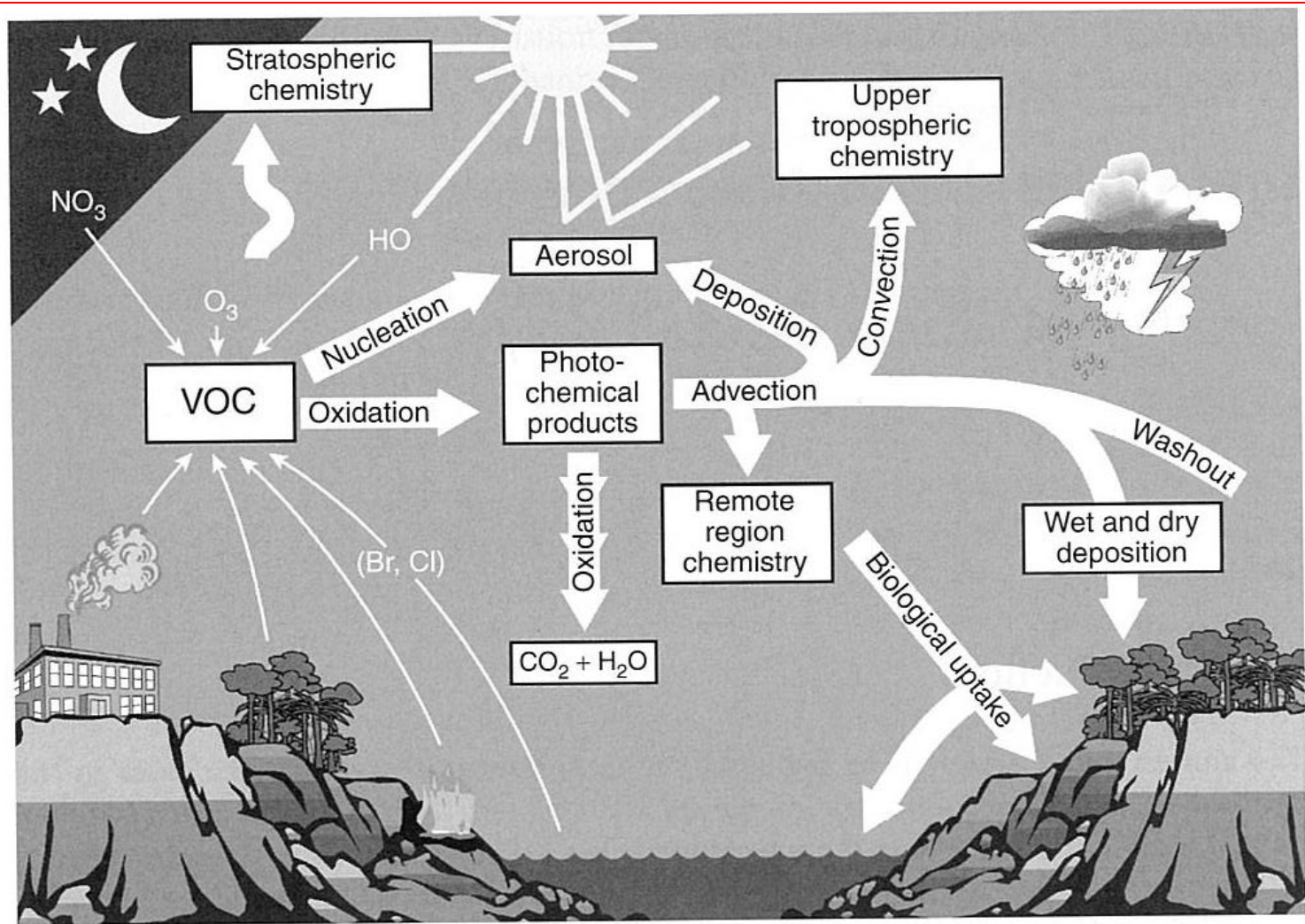


Figure 1.1 Sketch of the various processes which determine the fate of VOC in the atmosphere. The individual processes are discussed in the text and the individual classes of VOC in the following chapters of this book.

Degradační mechanismy VOCs v atmosféře

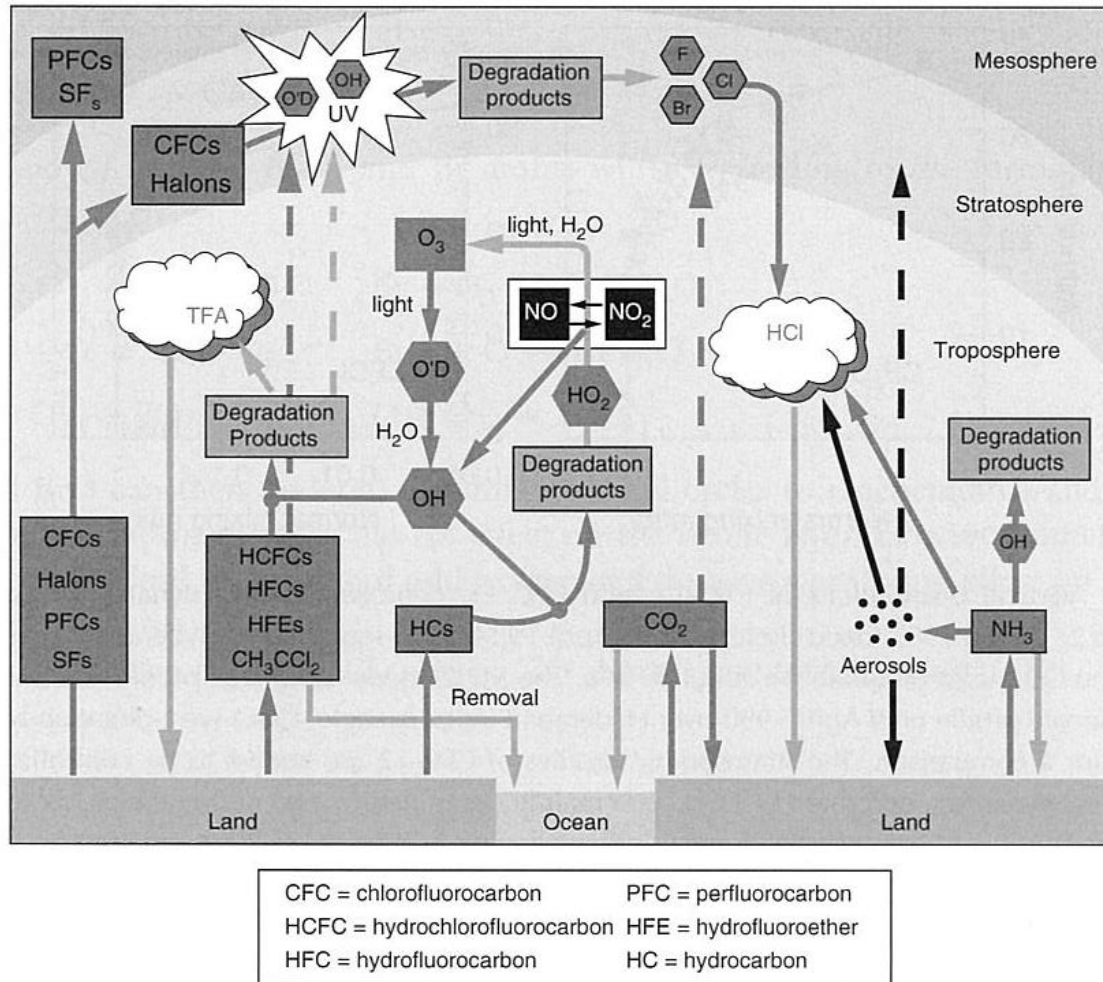


Figure 5.2 Schematic of the degradation pathways of CFCs, HCFCs, HFCs, PFCs, HFEs, HCs and other replacements species in the various atmospheric reservoirs. HFE = Hydrofluoroether. Reproduced with permission from IPCC/TEAP, *IPCC/TEAP Special report on safeguarding the ozone layer and the global climate system: Issues related to hydrofluorocarbons and perfluorocarbons*. Prepared by Working Groups I

Základní chemické a fyzikální vlastnosti jednotlivých skupin

Alkány:

- ↪ vysoký tlak nasycených par, v atmosféře běžně přítomny
- ↪ reakce v atmosféře:



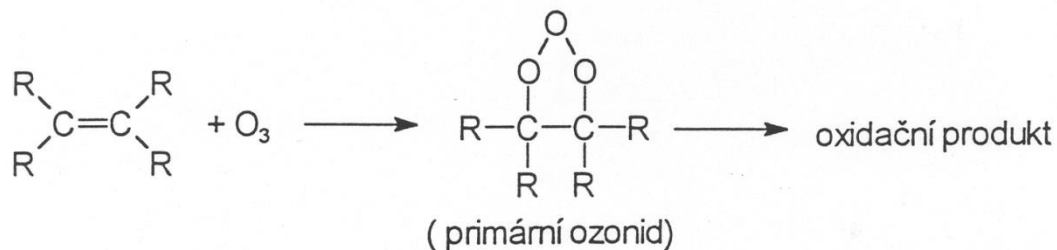
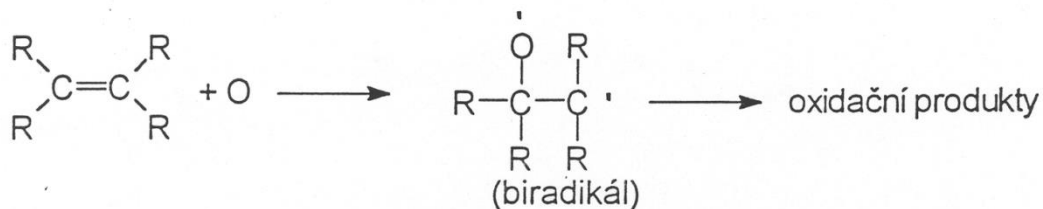
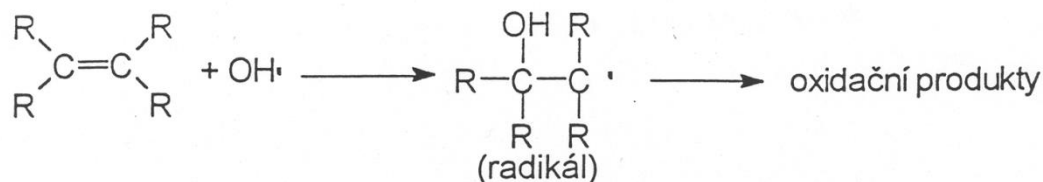
- ↪ osud v atmosféře:



Základní chemické a fyzikální vlastnosti jednotlivých skupin

Alkeny:

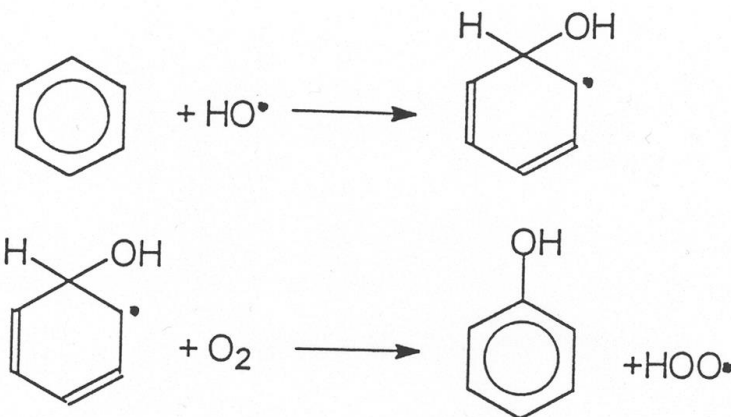
- přítomnost dvojné vazby způsobuje vyšší reaktivitu, s $\text{OH}\cdot$, O , O_3 reagují za vzniku radikálového aduktu, biradikálu a primárního ozonidu:



Základní chemické a fyzikální vlastnosti jednotlivých skupin

Aromáty:

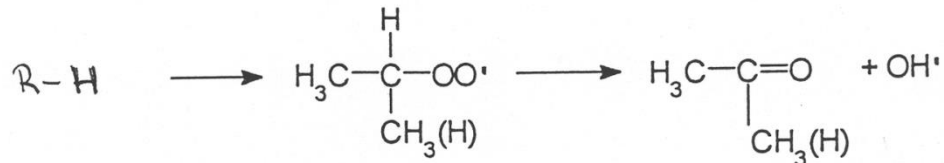
- stabilnější, méně reaktivní látky v důsledku konjugace elektronů dvojných vazeb,
- mohou reagovat s O_2 a $OH\cdot$ (adice $OH\cdot$ na aromát je nejčastější - produktem je fenol),
- v případě alkylbenzenů (např. toluen) $OH\cdot$ radikál atakuje alkylovou skupinu, následuje reakce, které jsou obdobou reakcí alkanů.



Aldehydy:

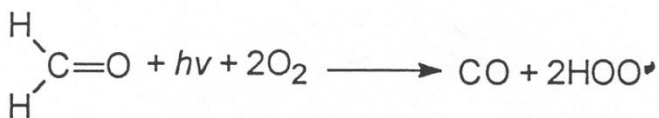
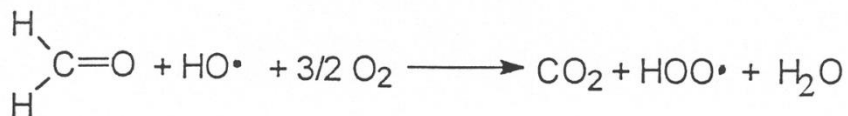
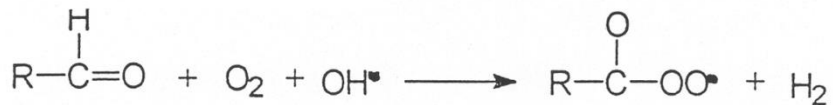
- mohou reagovat s $\text{OH}\cdot$, od dříve uvedených látek se odlišují tím, že jsou schopny přímo se rozkládat fotolýzou,

- vznikají oxidací alifatických uhlovodíků:



- snadno pohlcují záření v oblasti blízkého UV (formaldehyd $< 335 \text{ nm}$) to vede k jejich fotodisociaci

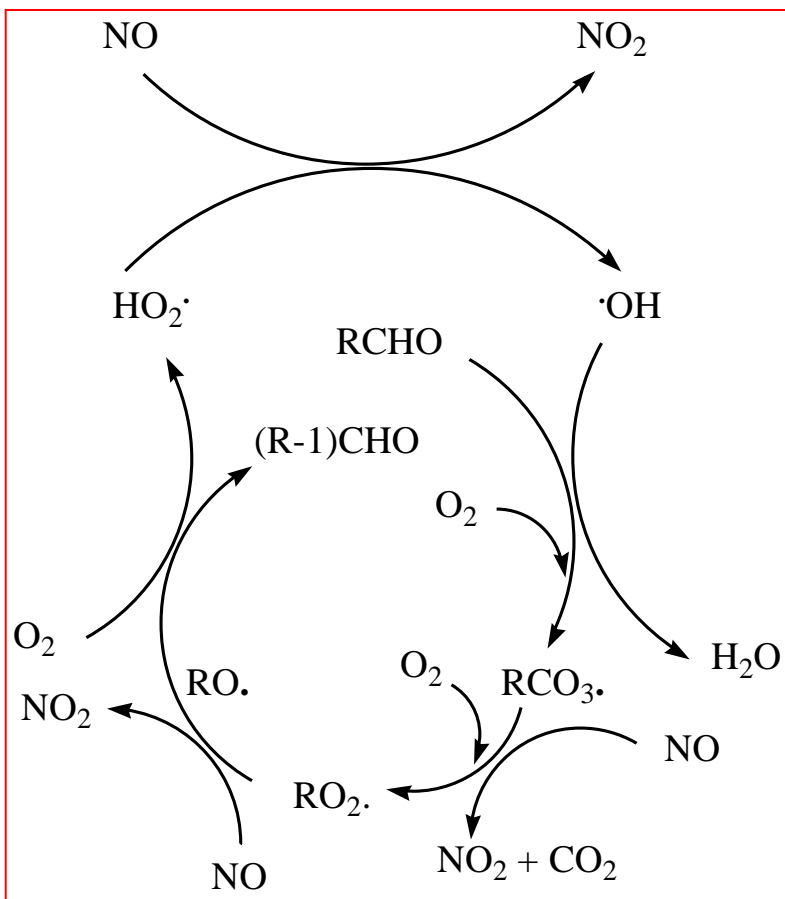
- nejčastější reakce v atmosféře:



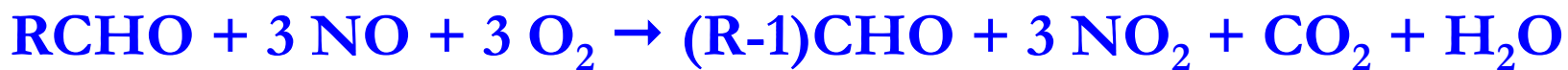
Základní chemické a fyzikální vlastností jednotlivých skupin

Základní chemické a fyzikální vlastnosti jednotlivých skupin

Cyklické oxidativní odbourávání karbonylových sloučenin



Sumární reakce:



Základní chemické a fyzikální vlastnosti jednotlivých skupin

Alkoholy:

↪ snadno odstranitelné z atmosféry - rozpustné ve vodě

Monokarboxylové kyseliny:

↪ rozpustné ve vodě, snadno se vymývají z atmosféry,

↪ vstup je zanedbatelný, hlavní je vznik fotooxidací z karbonylových sloučenin

Základní chemické a fyzikální vlastnosti jednotlivých skupin

Halogenované uhlovodíky:

↪ chlorfluoruhlovodíky (freony, CFCs):

- ✓ těkavé
- ✓ chemicky stabilní
- ✓ netoxické
- ✓ v atmosféře přežívají desítky let
- ✓ transport do stratosféry

↪ hydrohaloalkany:

- ✓ obsahují alespoň jeden atom vodíku
- ✓ vazba C-H je napadnutelná $\bullet\text{OH}$, proto jsou tyto látky destruovány dříve než proniknou do stratosféry

Toxické a karcinogenní účinky VOCs

- ↪ přímý vliv na lidské zdraví
- ↪ nepřímý vliv prostřednictvím fotochemického smogu vytvářejícího ozon

Přímé účinky:

- ↪ organické látky působí na lidské smysly, vnímáme je jako zápach,
- ↪ některé VOCs vykazují narkotické účinky,
- ↪ určité VOCs jsou toxické nebo karcinogenní:
 - benzen, 1,3-butadien (potenciální leukemické karcinogeny)
 - formaldehyd

Negativní účinky VOCs v atmosféře

Poškozování stratosférického ozonu

Podíl na tvorbě fotochemického smogu a přízemního, tj. troposférického ozonu:

škodlivé účinky smogu, "horká města,,:

- ↪ **vlivy na lidské zdraví a komfort** - vznik přízemního ozonu, PANs, aldehydů - dráždivé účinky na sliznice očí a dýchacích cest, alergie
- ↪ **poškození materiálů** - poškození zejména gumy a jí podobných materiálů - "praskání" gumy - test přítomnosti ozonu v atmosféře - ozon se aduje na dvojně vazby polymeru a štěpí je
- ↪ **efekty na atmosféru** - vznik aerosolů, snížení viditelnosti
- ↪ **toxické působení na vegetaci** - zpomalení růstu rostlin a vývinu kořenového systému (PANs - vysoká fytotoxicita)

Negativní účinky VOCs v atmosféře

Příspěvek ke globálnímu skleníkovému efektu:

- ↪ **přímý - radiační plyny - methan, CFCs..**
- ↪ **nepřímý - sekundární skleníkové plyny - při jejich reakci vzniká v troposféře ozon a podporují nebo brání rozvoji OH radikálů a tím porušují distribuci methanu**

Toxické a karcinogenní účinky

"Syndrom nemocných budov" - VOCs a další polutanty ve vnitřním prostředí (indoor), kde trávíme až 80 % času.

Mezinárodní úmluvy o VOCs

Úmluva o dálkovém znečišťování přecházejícím hranice států (Long-range Transboundary Air Pollution Convention), Ženeva, EHK OSN, 1979

- **Protokol o snižování emisí VOCs (1991):**

- ↙ snížení emisí VOCs do roku 1999 o 30 % oproti roku 1988
- ↙ do dvou let od podepsání se musí uplatnit mezinárodní emisní limity pro nové zdroje podle principu BAT (Best Available Technology)
- ↙ zavést bezrozpouštědlové výroby
- ↙ obsah rozpouštědel musí být zřetelně vyjádřen
- ↙ musí být splněny emisní limity pro mobilní zdroje
- ↙ do pěti let se musí v oblastech, kde je překračována přípustná koncentrace O₃, zavést techniky k redukci těkavosti benzínu a technologie podle principu BAT pro všechny zdroje
- ↙ dosud nevstoupil v platnost, protože nebyl ratifikován dostatečným počtem zemí

Mezinárodní úmluvy o VOCs

Úmluva o ochraně ozónové vrstvy, tzv. Vídeňská úmluva v rámci programu UNEP OSN, 1987, ČR od roku 1991

Protokol o látkách poškozujících ozónovou vrstvu (Montrealský protokol)

Vlastnosti a toxické účinky prioritních VOCs

BENZEN, TOLUEN, XYLENY

Denní příjem **benzenu** ze vzduchu při koncentraci 3 - 30 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ je ca 30 - 300 μg , u kuřáků se zvětšuje ještě o 600 μg .

Potravinami a pitnou vodou je přijímáno ještě dalších 100 - 200 μg .

Přibližně 50 % vdechnutého množství se resorbuje a vzhledem k lipofilnosti se distribuuje v tkánivech bohatých na tuk.

Z toho se 30 % opět vydechne, 70 % je metabolizováno a vyloučí se močí.

Vznikají přitom vysoce reaktivní produkty, které jsou zodpovědné za toxicitu benzenu.

Vlastnosti a toxické účinky prioritních VOCs

Při akutní otravě (nad 3 200 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) se uplatňují neurotoxické účinky, při chronickém zatížení podobném expozici s prostředí dominuje **hematotoxicita**.

Projevy při profesionální expozici:

- ↪ hematologické změny při koncentracích 80 - 650 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
- ↪ chromosomální aberace v lymfocytech a buňkách kostní dřeně (pod 80 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
- ↪ zvýšený výskyt leukémie

Vlastnosti a toxické účinky prioritních VOCs

Hlavní riziko environmentální expozice benzenem je dáno jeho karcinogenitou.

Celoživotní riziko, tedy pravděpodobnost, že člověk onemocní leukémií, je $4E-06$ při denní inhalaci $1 \mu\text{g}$ benzenu na m^3 vzduchu.

Ve vnějším ovzduší je koncentrace zejména ve městech $3 - 160 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.

Vlastnosti a toxické účinky prioritních VOCs

Toluen a xyleny se používají jako rozpouštědla a vyšší koncentrace se mohou vyskytovat v uzavřených prostorech.

Metabolizují jinak než benzen, jsou méně hemotoxické, z hlediska koncentrací ve volném ovzduší nemají zvláštní toxikologický význam.

Při chronickém zatížení vyššími koncentracemi v pracovním prostředí jsou známy účinky na CNS - únava, zmatenost, halucinace.

Vlastnosti a toxické účinky prioritních VOCs

Prahové účinky toluenu na CNS a dráždění očí - $375 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Čichový práh - $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Prahové účinky pro xyleny pro dráždění očí, nosu, horních cest dýchacích - $880 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Při $390 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ už dochází k poruchám rovnováhy, změně reakčního času a EEG.

Vlastnosti a toxické účinky prioritních VOCs

ALIFATICKÉ CHLOROVANÉ UHLOVODÍKY

Toxikologický význam vyplývá z profesionální expozice při jejich použití jako rozpouštědla.

Poškození pokožky, CNS, jater a ledvin, méně často periferního nervového systému.

Nejsou k dispozici důkazy o vlivech na zdraví koncentrací přítomných ve volném ovzduší.

Vlastnosti a toxické účinky prioritních VOCs

DICHLORMETHAN (DCM)

Hepatotoxické účinky, narkotické účinky, přeměňuje se v organismu na CO.

Expozice během 24 hod. koncentrací 3 mg.m^{-3} zvyšuje karboxyhemoglobin v krvi o 0,1 %.

Toxicita pro játra:

Dichlorethan < tetrachlorethen < trichlorethen < dichlormethan

Vlastnosti a toxické účinky prioritních VOCs

DICHLORETHEN

Toxický pro játra a ledviny

TRICHLORETHEN (TRICHLORETHYLEN, TCE)

Průměrný denní příjem je u člověka 16 μg ze vzduchu a 2 μg z pitné vody.

V organismu se 60 % trichlorethenu mění na trichlorethanol a trichloroctovou kyselinu.

Silně toxický pro játra, jsou popsány i účinky na ledviny.

Chronické účinky se projevují únavou a dezorientací.

Vlastnosti a toxické účinky prioritních VOCs

TETRACHLORETHEN (TETRACHLORETHYLEN, PERCHLORETHYLEN, PCE)

Používá se vzhledem k nižší těkavosti místo TCE.

Expozice zejména inhalací, metabolizace v játrech.

Má slabý narkotický účinek, nízkou škodlivost pro játra a ledviny.

Dlouhodobé účinky nejsou probádané.

Vlastnosti a toxické účinky prioritních VOCs

FORMALDEHYD

Vyšší koncentrace jsou známy především v uzavřených obytných prostorech (fenolformaldehydové pryskyřice).

Byly pozorovány otravy při vdechování par na pracovištích (výroba pryskyřic, dezinfekce prostor).

Páry mají silně dráždivý účinek na sliznice - dráždí oči, nos, hrtan, způsobují nevolnost, při vyšších koncentracích poruchy dýchání.

Vlastnosti a toxické účinky prioritních VOCs

Čichový práh - $0,06 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Dráždění sliznice - akutní účinek - $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Expozice nad $1,2 - 2,4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ - alergické reakce.

Karcinogenita byla prokázána pouze u zvířat.

Vlastnosti a toxické účinky prioritních VOCs

Sloučenina	Karcinogenita			Jiné účinky	Směrné hodnoty WHO	
	IARC	DFG	Jednotka rizika		[mg.m ⁻³]	čas
Formaldehyd	2A	B		R=oči, HCD	100	30 min.
Acetaldehyd	2B	B				
Akrolein	3	NC				
Akrylamid	2B	A2		T=neurotox.		
Benzen	1	A1	4E-06 Leukémie	T=hematox.		
Xyleny	3	NC		R=porucha vestibul. ap. R=oči, HCD		

Vlastnosti a toxické účinky prioritních VOCs

Sloučenina	Karcinogenita			Jiné účinky	Směrné hodnoty WHO	
	IARC	DFG	Jednotka rizika		[$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]	čas
Styren	2B	NC		T=disf. CNS R=DCD	70 zápach 800	24 hod.
Toluen	3	NC		T=disf. CNS R=drážd. očí	1 000 zápach 8 000	30 min. 24 hod.
Methanol	NC	NC		T=CNS,zrak R=dráž.slizn.		
Ethanol	NC	NC		T=CNS		
Aceton	NC	NC		T=neurotox., gastritis R=oči, HCD		

Vlastnosti a toxické účinky prioritních VOCs

Sloučenina	Karcinogenita			Jiné účinky	Směrné hodnoty WHO	
	IARC	DFG	Jednotka rizika		[$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]	čas
Vinylchlorid	1	A1	1E-06 Játra	T=CNS,játra,		
Dichlormethan	2B	B		T=tvorba COHb		
Chloroform	2B	B		T=CNS, játra, ledviny, kard.system.		
Tetrachlormethan	NC	B		T=CNS,,játra R=oči, HCD		
1,1,1-Trichlorethan	3	NC		T=CNS,enz. změny játra		
Trichlorethen	3	B		T=CNS, játra, ledviny	1 000	24 hod.
Tetrachlorethen	2B	B		T=CNS, játra	8 000 zápach 5 000	30 min. 24 hod.

Vlastnosti a toxické účinky prioritních VOCs

Klasifikace podle IARC

Skupina	Účinek látky
1	Karcinogenní pro člověka
2A	Pravděpodobně karcinogenní pro člověka
2B	Potenciálně karcinogenní pro člověka
3	Neklasifikovaný jako karcinogen pro člověka
4	Pravděpodobně nekarcinogenní pro člověka

Vlastnosti a toxické účinky prioritních VOCs

Klasifikace podle IARC

Klasifikace podle DFG

A	Jednoznačně prokázaný karcinogen v pracovním prostředí
A1	Podle zkušeností způsobuje zhoubné nádory
A2	Dosud při experimentech se zvířaty za podmínek srovnatelných s pracovní expozicí jednoznačně prokázané karcinogenní účinky
B	Podezřelý karcinogenní potenciál
Jiné účinky	
R	Převážně dráždivé
T	Preventivně systémově-toxické