



*Centre of
Excellence*



Chemie životního prostředí III

Atmosféra

(10)

Těkavé organické látky (VOCs)

Ivan Holoubek

RECETOX, Masaryk University, Brno, CR

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

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 kapalné nebo pevné - 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 - C₃ - C₅, 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 - methan, 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 HC 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

Základní chemické a fyzikální vlastností jednotlivých skupin

Alkány:

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



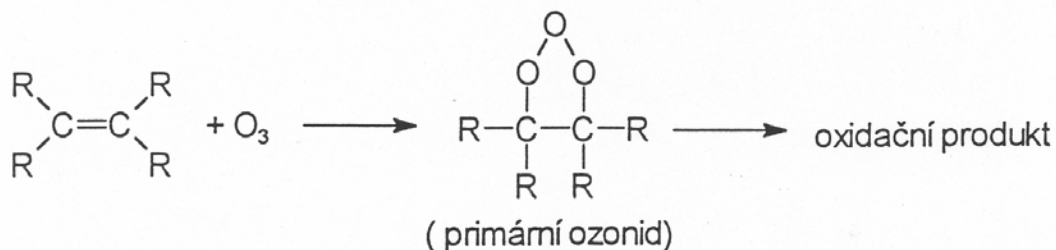
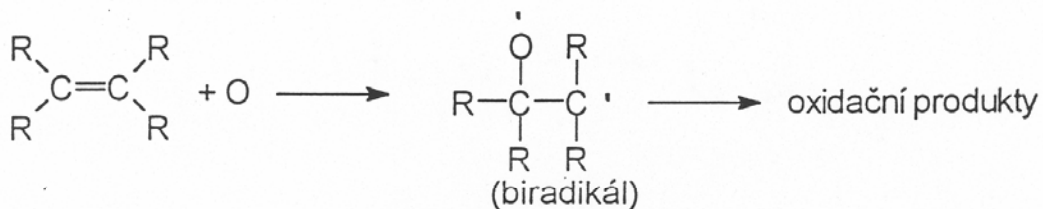
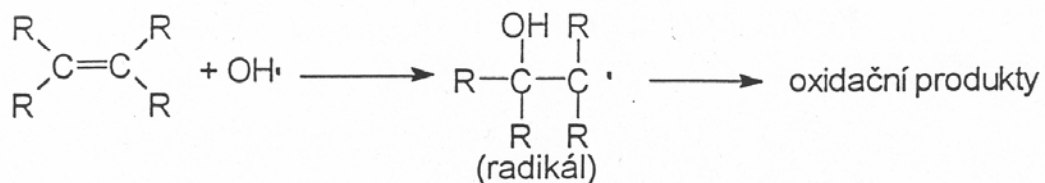
- ↪ osud v atmosféře:



Základní chemické a fyzikální vlastností jednotlivých skupin

Alkeny:

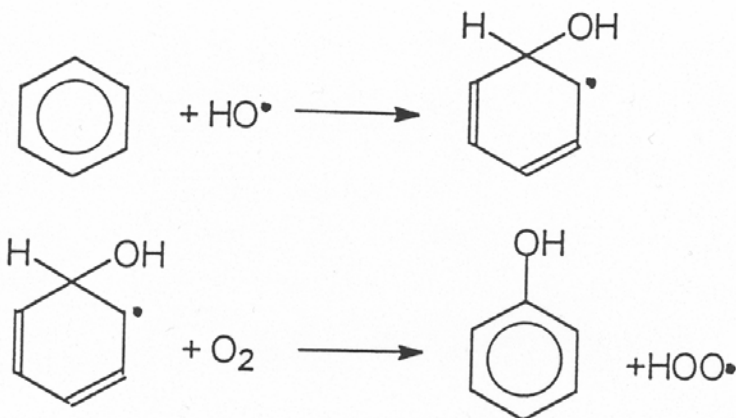
- přítomnost dvojné vazby způsobuje vyšší reaktivitu, s $\text{OH}\cdot$, O , O_3 reagují za vzniku radikálového aduktu, biradikálu a primárního ozonidu:



Základní chemické a fyzikální vlastností jednotlivých skupin

Aromáty:

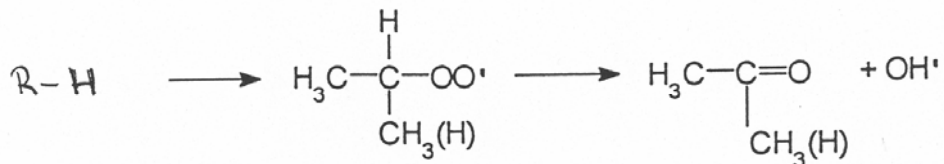
- stabilnější, méně reaktivní látky v důsledku konjugace elektronů dvojných vazeb,
- mohou reagovat s O_2 a $OH\cdot$ (adice $OH\cdot$ na aromát je nejčastější - produktem je fenol),
- v případě alkylbenzenů (např. toluen) $OH\cdot$ radikál atakuje alkylovou skupinu, následuje reakce, které jsou obdobou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



Aldehydy:

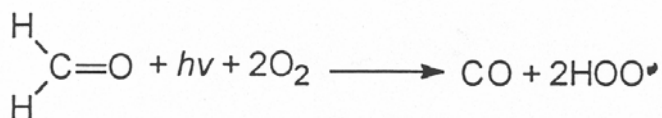
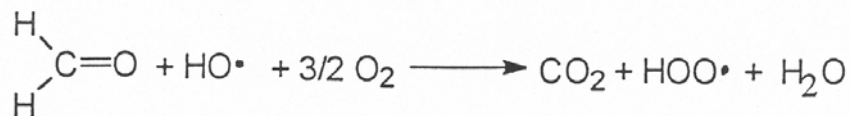
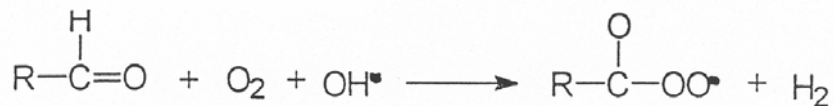
- mohou reagovat s OH \cdot , od dříve uvedených látek se odlišují tím, že jsou schopny přímo se rozkládat fotolýzou,

- vznikají oxidací alifatických uhlovodíků:



- snadno pohlcují záření v oblasti blízkého UV (formaldehyd < 335 nm) to vede k jejich fotodisociaci

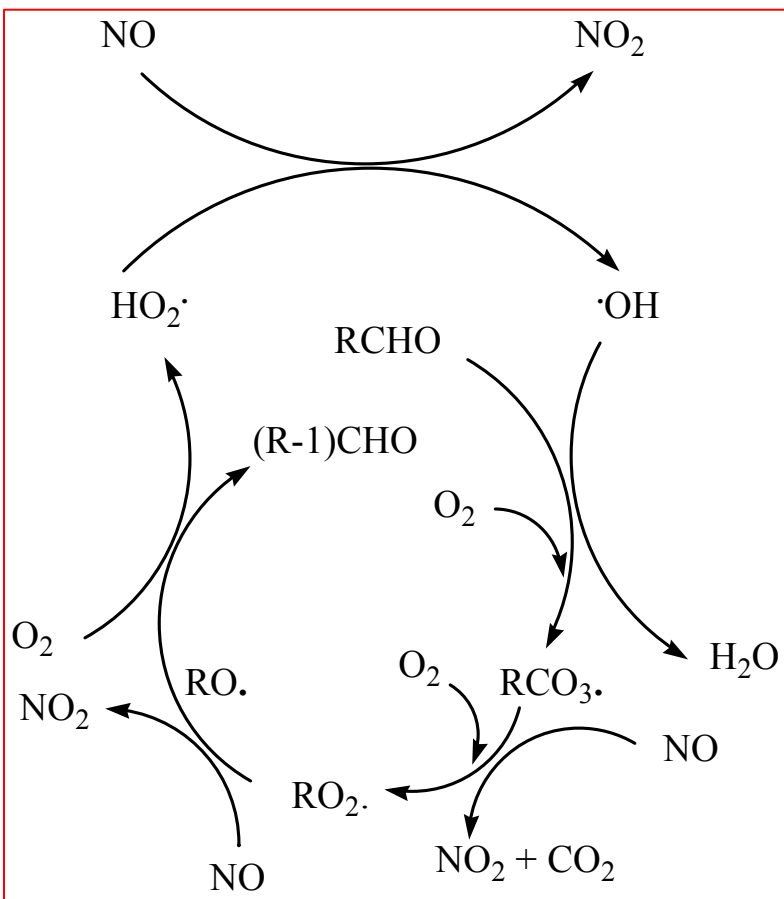
- nejčastější reakce v atmosféře:



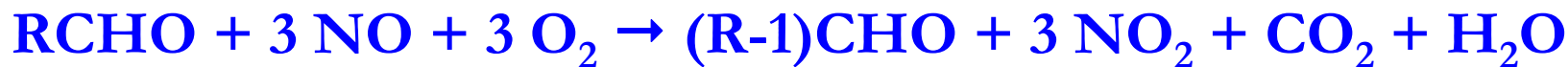
Základní chemické a fyzikální vlastností jednotlivých skupin

Základní chemické a fyzikální vlastností jednotlivých skupin

Cyklické oxidativní odbourávání karbonylových sloučenin



Sumární reakce:



Základní chemické a fyzikální vlastností 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 vlastností 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 O_3 , 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 mg.m⁻³ je ca 30 - 300 mg, u kuřáků se zvětšuje ještě o 600 mg.

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

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 mg.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 mg.m⁻³
- ↪ chromosomální aberace v lymfocytech a buňkách kostní dřeně (pod 80 mg.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 mg benzenu na m^3 vzduchu.

Ve vnějším ovzduší je koncentrace zejména ve městech 3 - 160 $mg.m^{-3}$.

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 - $375 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$

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

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

Při $390 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 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 mg ze vzduchu a 2 mg 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 - $0,06 \text{ mg.m}^{-3}$.

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

Expozice nad $1,2 - 2,4 \text{ mg.m}^{-3}$ - 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		[mg.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		[mg.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.syst.		
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