

GLYKOL ETHERY: PRAVDĚPODOBNĚ PACHOVĚ OBTĚŽUJÍCÍ LÁTKY EMITOVANÉ Z PROVOZU KATAFORETICKÉ LINKY

GLYCOL ETHERS: PRESUMED ODOROUS SUBSTANCES EMITTED DURING THE PROCESS OF CATAPHORESIS

LENKA PEKAŘOVÁ¹, BOHUMIL KOTLÍK¹, FRANTIŠEK SKÁCEL²

¹Státní zdravotní ústav, oddělení hygieny ovzduší a odpadů, Praha

²VŠCHT Praha, Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší, Praha

SOUHRN

Článek je zaměřený na vzorkování a stanovení nižších glykol etherů a jejich acetátů uvolňujících se do ovzduší při provozu kataforetické linky (dále jen KTL). Impulsem pro měření byly stížnosti obyvatel bydlících v blízkosti provozu KTL na nárazové epizody obtěžujícího zápachu pocházejícího pravděpodobně ze zmíněného provozu. Pro měření byly použity dvě metody vzorkování – aktivní a difuzní odběr. Měřením byl potvrzen vliv KTL na okolní prostředí.

Klíčová slova: ovzduší – vzorkování, pachově obtěžující látky, glykol ethery

SUMMARY

This article focuses on sampling and analysis of low-mass glycol ethers and their acetates, which are emitted during the process of cataphoresis. The initiative for measurements were complaints by residents living near to cataphoresis facilities of intermittent episodes of annoying odour, probably originating from the said facilities. Active and passive sampling was used. The negative impact of cataphoresis on the surrounding environment was confirmed.

Key words: ambient air sampling, annoying odour substances, glycol ethers

<https://doi.org/10.21101/hygiena.a1565>

Úvod

Problematika malých lokálně působících průmyslových zdrojů/výrob je jednou z legislativně opomíjených záležitostí. Stanovené emisní limity a kontrola jejich dodržování ji řeší jenom zdánlivě, pouze na úrovni celkové sumy nebo jednotlivých emitovaných látek. Případně další dopady na obyvatelstvo (příkladem může být spad nebo nepravděpodobně se vyskytující epizody obtěžování zápachem) v okolí potenciálně problémových provozů (kataforezy, bioplynové stanice, lakovny ...) nemají řešení. Zvláště pokud průběžné kontroly pověřeného orgánu státní správy České inspekce životního prostředí (dále jen ČIŽP) nezjistí překračování stanovených emisních limitů nebo nedodržení technologických postupů. Navíc je velmi složité provázat tyto dopady nebo přesněji řečeno naměřené hmotnostní koncentrace konkrétních látek s tím jedním určitým zdrojem.

Při hodnocení naměřených koncentrací vybraných látek ve venkovním prostředí platí, že hodnocení vzhledem k prahovým koncentracím detekce čichovým orgánem (čichový práh) jednotlivých čistých látek je velmi orientační, neboť látky ve směsi se po stránce pachové-

ho vjemu chovají značně odlišně od čistých chemických individuál. Pachový dojem z jedné látky může být v přítomnosti další látky (dalších látek) umocněn nebo naopak utlumen a směs různých látek tedy může vyvolávat celkově úplně odlišný pachový vjem, než by se na základě jednotlivých prahových koncentrací zdálo. Navíc pachový vjem není zpravidla výsledkem působení jedné sloučeniny, ale spíše směsi látek.

Míra negativního působení pachu na jednotlivé osoby závisí na četnosti výskytu zápachu, na jeho intenzitě, kvalitě a délce jeho trvání a na hedonickém tónu, tedy na tom, zda je pach vnímán jako příjemný nebo nepříjemný. Působení je dále ovlivněno kulturním prostředím a zvyklostmi a také, a to významně, individuální citlivostí a vztahem ke zdroji zápachu a vnímáním rizika vystavení pachově postižitelným látkám. U osob, které jsou pachem obtěžovány a vnímají jej jako ohrožení, může dojít k senzibilizaci a následnému výskytu zdravotních symptomů, které ale nejsou dané toxickými vlastnostmi pachových látek, nýbrž jsou nespecificky ovlivněny vnímáním pachu.

V konkrétním případě se jednalo o nárazové epizody obtěžujícího zápachu a o sledování jeho možného zdro-

je, za který byl v lokalitě označován provoz kataforézní linky (KTL). Primárním úkolem proto bylo identifikovat látky (analyty), které by mohly být danému zdroji jednoznačně přiřazeny. Bylo tedy nutno provést inventarizaci látek používaných v provozu KTL a určit pro provoz charakteristické látky. Důležité bylo, aby v nejbližším okolí nebyl další zdroj těchto látek. Na základě prostudování seznamu chemických látek používaných při provozu KTL, podkladů pro EIA a integrovaného povolení byly jako vhodné analyty určeny ethylen glykol butyl ether (EGBE) a ethylen glykol hexyl ether (EGHE).

Chemické a fyzikální vlastnosti glykol etherů

Glykoly jsou dvojsytné alkoholy (dioly), u kterých jsou hydroxylové skupiny situovány na sousedních atomech uhlíku. Glykol ethery vznikají záměnou vodíku na jedné nebo obou hydroxylových skupinách za různé organické radikály (1). Americká společnost pro ochranu životního prostředí (US EPA) (2) definuje glykol ethery následujícím vzorcem:

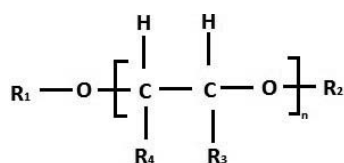


Kde n je 1, 2 nebo 3;

R_1 je alkylová skupina (C7 nebo nižší), fenylová skupina, nebo alkylová skupina substituovaná fenylovou skupinou;

R_2 je H, alkylová skupina (C7 nebo nižší), nebo OR' složené z esteru karboxylové kyseliny, sulfátu, fosfátu, nitrátu nebo sulfonátu.

Do této definice jsou zahrnuty pouze glykol ethery odvozené od ethylen glykolu, diethylen glykolu a triethylen glykolu tedy takzvaná E – řada. Glykoly odvozené od (di-, tri-) propylen glykolu patří do takzvané P – řady. Někteří autoři (1) zahrnují do této skupiny i glykol estery. Souhrnný vzorec pro glykol ethery, glykol estery a glykol diestery je potom následující:



Kde n je 1, 2 nebo 3;

R_1 je H (glykol ether), $COCH_3$ (glykol ester) nebo $R_1 = R_2$ (glykol diester);

R_2 je uhlíkový řetězec s počtem atomů uhlíku 1–6;

R_3 a R_4 je H pro E – řadu, CH_3 v pozici R_3 pro P – řadu typu 1PG2 a CH_3 v pozici R_4 pro P – řadu typu 2PG1.

Zkratky identifikující glykol ethery používané Evropským centrem pro ekotoxikologii a toxikologii chemických látek (3) se skládají ze jména podskupiny (ethylen nebo propylen glykol) následovaného jednou nebo dvěma alkylovými skupinami etherové vazby (např. ethylen glykol butyl ether – dále EGBE). Obdobné zkratky se užívají i pro acetáty glykol etherů (např. PGMEA – propylen glykol methyl ether acetát). Pro nejrozšířenější jednoduché glykol ethery se ujalo i zjednodušené názvosloví – 2-butoxy ethanol (BE) (1).

Jedná se většinou o bezbarvé, mírně těkavé kapaliny (bod varu: 120–260 °C (1, 4), u kterých se kombinují vlastnosti obou funkčních skupin – etherů a alkoho-

lů. Většinou bývají rozpustné ve vodě i v mnoha organických rozpouštědlech (5). Vzhledem k tomu, že se odpařují poměrně rychle a bez reziduí, jsou vyhledávanou složkou pro širokou škálu výrobků pro domácí i průmyslové využití. Glykol ethery jsou užívány od konce 30. let a výrazný nárůst využití byl zaznamenán na konci 60. let minulého století (6).

Použití glykol etherů

Do dnešní doby bylo syntetizováno více než 80 glykol etherů (1), jejichž využití stále stoupá i díky rostoucí oblibě vodou rozpustných barev a nátěrů. Nejvíce je využíván EGBE, který může být součástí čisticích prostředků, nátěrových hmot, lepidel, ředidel, kosmetických výrobků, tiskařských barev, pesticidů a hydraulických kapalin. EGBE se připravuje reakcí ethylen oxidu s n-butanolem nebo reakcí ethylenglykolu s dibutyl sulfátem.

Výskyt v životním prostředí

Rozklad glykol etherů produkovaných ve formě odpadů domácnostmi i průmyslovou výrobou probíhá v životním prostředí hlavně pomocí UV a biodegradací (4). Z ovzduší jsou eliminovány mokrou depozicí (děšť, sníh) a chemickými reakcemi s hydroxylovými radikály (7). Přestože glykol ethery mají relativně krátký poločas rozpadu (EGBE: < 1 den v ovzduší) (7), 1–4 týdny v povrchové vodě a do 2 měsíců v podzemní vodě (5) a nedochází ani k akumulaci v životním prostředí, expozice nízkým koncentracím glykol etherů je vzhledem k jejich rozsáhlému využití poměrně běžná (6). Komplexní informace o koncentracích EGBE ve venkovním ovzduší nejsou k dispozici (7). Vzhledem ke krátkému poločasu rozpadu EGBE se nepředpokládá, že by byl EGBE ovzduším transportován na velké vzdálenosti od zdroje a jeho výskyt se tedy předpokládá lokálně (7).

Toxikologické vlastnosti glykol etherů

Vlastnosti metabolitů glykol etherů vychází z jejich chemické struktury, potenciální působení glykol etherů na zdraví závisí i na expoziční cestě. Metabolity EGME a EGEE mají účinky hlavně na reprodukci, vývoj a kostní dřev, nejvyšší hemolytický efekt má metabolit EGBE (6). Obecně se většina toxikologických studií zabývá pouze nízkými glykol ethery E-řady (EGME, EGEE, EGBE) a jejich acetáty. O více než polovině syntetizovaných glykol etherů nejsou k dispozici žádná relevantní a kompletní toxikologická data (6). Nejčastější cestou expozice je inhalace a dermální prostup par (6). Metabolická cesta glykol etherů záleží na pozici hydroxylové skupiny na alkylovém řetězci. Obecně lze říci, že glykol ethery obsahující primární alkohol jsou metabolizovány alkoholem dehydrogenázou a aldehyd dehydrogenázou na alkoxy kyselinu, která je jako hlavní metabolit eliminována močí. Tímto mechanismem jsou rozkládány glykol ethery E-řady a nižší β -izomery glykol etherů P-řady. Glykol ethery, které obsahují sekundární alkoholovou skupinu, jsou přeměňovány enzymy skupiny P450 za vzniku propylen glykolu a CO_2 .

Data o účincích na člověka jsou zpracována především pro EGBE, k jehož emisím z provozu docházelo i v průběhu provedení měření. Expoziční cesty připadají do úvahy dvě – inhalační a dermální. Pro hodnocení rizik se v EU počítá s absorpcí EGBE 60 % po inhalační expozici (8). Příjem pokožkou je závislý na mnoha faktorech (osobní ochranné pracovní pomůcky, relativní vlhkost, teplota, koncentrace EGBE...), pro hodnocení rizik se v EU používá hodnota absorpce pokožkou 39 %, která odpovídá nejhorším možným pracovním podmínkám (vysoká teplota a relativní vlhkost, pracovní overal) (8). Koncentrace EGBE v krvi dosahuje maxima velmi brzy od začátku expozice u všech cest a dochází k rychlé metabolizaci. Hlavní cestou přeměny je oxidace na butoxy-octovou kyselinu. Se zvyšující se dávkou dochází ke zvyšování podílu konjugátu s glukuronidem. Eliminace močí (80–90 %) je relativně rychlá. Plazmatický poločas EGBE je asi 1 hodina, plazmatický poločas metabolitů je asi 4 hodiny. U pokusných zvířat byly pozorovány hemolytické účinky, hlavně při opakovaných dávkách EGBE, u lidí ale tento účinek ve větší míře pozorován nebyl (8). Na základě toxikologických studií se některé vlády snaží regulovat obsah glykol etherů ve výrobcích. Z této snahy logicky vzniká potřeba robustní metody pro stanovení klasických glykol etherů v různých matricích (5).

Koncentrace v ovzduší a metody stanovení glykol etherů

V rozsáhlejších studiích byly glykol ethery a jejich acetáty měřeny v rámci analýzy širokého spektra těkavých organických látek (dále jen VOC) odběrem na radiální difuzní vzorkovače (výrobce Radiello) i pomocí termální desorpce, a to ve vnitřním i venkovním prostředí. Hodnoty hmotnostních koncentrací EGBE, PGME a jejich acetátů ve Francii se ve venkovním ovzduší pohybovaly v 95 % případů pod mezí detekce, ve vnitřním prostředí byl EGBE zjištěn cca v 80 % měřených domácností s mediánem $1,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ zatímco EGBEA nebyl detekován ani ve 3 % vzorků. Obdobné výsledky byly zjištěny i pro PGME a PGMEA. Vzorky byly odebírány pomocí difuzních vzorkovačů fy Radiello (9). Data naměřená v Helsinkách (odběrové trubice Tenax TA) během studie EXPOLIS byla obdobná – ve venkovním prostředí nebyl EGBE detekován vůbec, ve vnitřním prostředí (domácnosti) byl detekován v cca 25 % vzorků s průměrnou koncentrací (geometrický průměr) $1,62 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (10). Asi nejrozsáhlejší studií byl mezinárodní projekt AIR-MEX, kterého se účastnilo celkem 11 evropských měst včetně Prahy. Měření probíhalo ve vnitřním prostředí školských zařízení, veřejných budov a v domácnostech. Odběr vzorků byl prováděn pomocí difuzních vzorkovačů fy Radiello a bylo postupováno dle ISO 16200-2. Ve venkovním prostředí opět nebyl EGBE vůbec detekován, ve vnitřním prostředí byl detekován s průměrnou hmotnostní koncentrací $4,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pro školní zařízení a veřejné budovy a $0,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ v domácnostech (11).

Pro stanovení EGBE lze vycházet z metody č. 83 vydané americkou OSHA (Occupational Safety & Health Administration) (12) pro stanovení 2-butoxyethanolu (EGBE) a 2-butoxyethyl acetátu (EGBEA). Dle této metody se odběr provádí na sorpční trubici s aktivním

uhlím. Doporučený objem vzduchu prosátého odběrovou trubicí je 48 dm^3 při průtoku vzduchu $0,1 \text{ dm}^3/\text{min}$ (8 h odběr). Mez detekce této metody je $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Metoda je určena hlavně pro vzorkování v pracovním prostředí. Pro pracovní prostředí je určena i metoda vydaná organizací NIOSH (The National Institute for Occupational Safety and Health), pod číslem 1403 – Alkoholy IV (stanovení 2-methoxyethanolu, 2-ethoxyethanolu a 2-butoxyethanolu) (13). Doporučený objem prosátého vzduchu pro tuto metodu je $2\text{--}10 \text{ dm}^3$. Doporučený průtok vzduchu je $0,01\text{--}0,05 \text{ dm}^3/\text{min}$. Předpokládaná mez detekce pro EGBE u této metody je $1,0 \mu\text{g}/\text{vzorek}$. Metoda byla testována pro rozsah koncentrací $1,5\text{--}180 \text{ mg}/\text{m}^3$ EGBE pro odběr 2 dm^3 vzorku. Stabilita vzorku se předpokládá při skladovací teplotě 5°C po dobu 30 dní. Obě metody předpokládají odběr pomocí osobních vzorkovačů. Příprava vzorku je u obou metod shodná. Sorbent je převeden do vialky, kde je k němu přidán $1,0 \text{ ml}$ extrakčního činidla – dichlormetan s methanolem (DCM:MeOH 95:5), vialka je uzavřena a následuje extrakce 30 minut v ultrazvukové lázni. Analýza extraktu probíhá na GC-FID.

Experimentální část

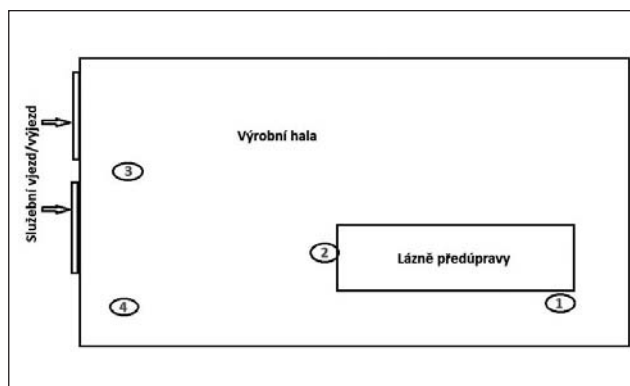
Ve Státním zdravotním ústavu v laboratoři ovzduší byla metoda č. 83 vydaná OSHA validována pro odběr trvající 12 h umožňující stanovení nízkých koncentrací ve venkovním ovzduší, pro difuzní vzorkování a pro stanovení dalších analytů. Odběr vzorku pro stanovení nižších glykol etherů včetně zájmového EGBE se dle metody č. 83 vydané OSHA prováděl na SKC odběrové trubice s aktivním uhlím (pro odběr těkavých organických látek – VOC). Na rozdíl od stanovení klasických VOC (uhlovodíky a vybrané halogenované sloučeniny), kde se jako extrakční činidlo používá sirouhlík, pro stanovení glykol etherů a jejich acetátů byl jako extrakční činidlo použit roztok DCM:MeOH 95:5. Pro analytické stanovení byla zvolena kolona Rxi-1301 Sil MS, $30 \times 0,25 \times 0,25$ od fy Restek. Odezvy obou látek zvolených pro validaci metody (EGBE a EGHE) byly v daném rozsahu (cca $10\text{--}450 \mu\text{g}/\text{ml}$) lineární. Mez stanovitelnosti (LOQ) pro standardy navzorkované na sorpční trubici SKC a připravené jako ostré vzorky byl shodně $0,5 \mu\text{g}$ pro EGBE i EGHE. Výťažnost pro obě látky po dynamické extrakci $1,5 \text{ ml}$ DCM:MeOH 95:5 byla vyzkoušena na třech koncentračních hladinách (cca $45 \mu\text{g}/\text{ml}$, $450 \mu\text{g}/\text{ml}$ a pro neředěný standard EGBE). Ve všech případech byla výťažnost vyhodnocena jako dostatečná (86–95 %). Bylo ověřeno, že naředěné směsné roztoky standardů jsou při uchování v mrazničce stabilní minimálně tři měsíce. Vzorkování samotné bylo rozděleno do dvou etap. V rámci první etapy bylo měřeno přímo ve výrobní hale.

Vzhledem k rozměru výrobní haly a různorodosti pracovních procesů byla v prostředí výrobní haly zvolena čtyři vzorkovací místa. První vzorkovací místo bylo umístěno v rohu výrobní haly u nádrží předúpravy. Vzorky byly odebírány ve výšce cca 4 m nad zemí. Druhé vzorkovací místo bylo zvoleno cca 1 m nad zemí u ústí zakrytované části KTL, diagonálně od prvního místa vzorkování. Třetí vzorkovací místo bylo umístěno v opačném rohu haly u služebních vjezdů/výjezdů

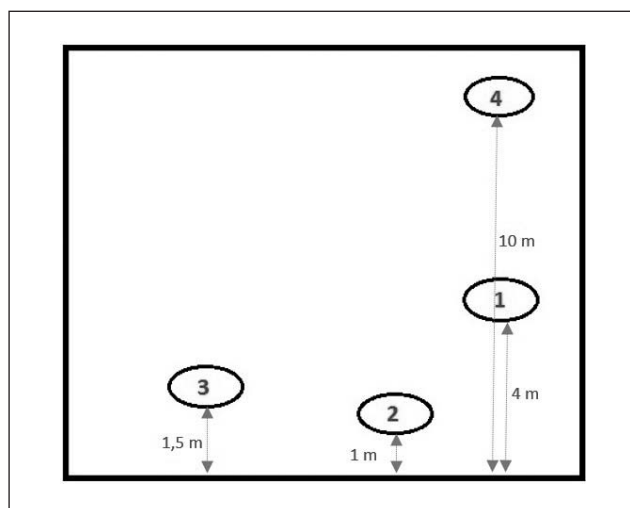
ve výšce cca 1,5 m nad zemí. Vzorkovací místo č. 4 bylo umístěno na nepoužívaném služebním jeřábu ve výšce cca 10 m nad zemí u výstupu ventilačního systému haly a zároveň v přímé linii KTL lázeň – výstup ventilace. Rozmístění vzorkovacích míst v prostoru (obr. 1a a 1b).

Terénní šetření v provozovně potvrdilo předpoklad existence řízených i fugitivních emisí z výrobní haly do okolí provozovny. K fugitivním emisím docházelo otevřenými okny a služebními vjezdy/výjezdy a vchody výrobní haly. K řízeným emisím docházelo mimo regulárních cest i výduchem na střeše výrobní haly, do kterého byl odváděn vzduch z chladicí zóny pece KTL, který byl nejdříve využit k sušení výrobků před jejich vstupem do pece KTL (v podkladech pro hodnocení EIA a rozptylovou studii je přitom uvedeno, že výduch slouží k odvádění horkého vzduchu obsahujícího pouze vodní páru z chladicí zóny KTL). Technologické řešení odvodu odpadního plynu bylo realizováno pouze ze zakrytované pece KTL. Ve výrobní hale instalované nádrže předúpravy byly otevřeny volně do prostoru bez přímého odvodu par. (Nádrže se nacházely v rohu výrobní haly, tedy v obecně špatně provětrávaném prostoru ve výšce cca 2,5 m nad zemí.) Na stanovištích kontroly kvality docházelo k používání aerosolových přípravků, opět bez odvodu par.

V bezprostředním okolí výrobní haly se nachází další průmyslové objekty produkující charakteristické pachy (pivovar, zpracování zemědělských produktů) a dále obytná zóna rodinných domů.



Obr. 1a: Rozmístění vzorkovacích míst ve výrobní hale, pohled shora.



Obr. 1b: Výškový profil rozmístění vzorkovacích míst v hale. Boční pohled z jízbového bodu (od služebních vjezdů/výjezdů).

Odběr vzorků byl realizován dvěma aktivními 12hodinovými odběry na sorpční trubice s aktivním uhlím a pokrýval třísměnný provoz. Pro kontrolu, zda nedošlo k překonání sorpční kapacity, byly zapojeny vždy dvě sorpční trubice v sérii. Na každém odběrovém místě byly odebrány dvě sady vzorků – jedna pro rozbor VOC (uhlovodíky a vybrané halogenované sloučeniny) a druhá na stanovení glykol etherů. Vzorkovací systém byl zapojen dle obr. 2. Odběr vzorků pro stanovení obou skupin látek byl proveden v souladu s normou ČSN EN ISO 16000-5 (14). Pro stanovení uhlovodíků a vybraných halogenovaných sloučenin byla použita metoda, která je aplikací normy ČSN EN 14662-2 (15), stanovení glykol etherů pak vycházelo z metody č. 83 vypracované OSHA. Pro odběr vzorků byla použita čerpadla APEX od fy Casella, vzorky byly odebrány s průtokem cca 1 dm³/min. Během odběru byla sledována teplota a relativní vlhkost pomocí kalibrovaných měřidel Testo 175. Exponované sorpční trubice byly před extrakcí uchovávány v mrazničce. Vzorky pro stanovení glykol etherů byly extrahovány roztokem DCM:MeOH 95:5 o objemu cca 1,5 ml, vzorky pro stanovení VOC byly extrahovány sirouhlíkem o objemu cca 1,2 ml (přesné objemy extrakčních činidel byly určovány diferenčním vážením). Stanovení na GC-MS bylo u každého vzorku provedeno duplicitně. Byly proměřeny i extrakty z vzorků odebraných pro kontrolu překonání sorpční kapacity odběrových trubic.

Na základě výsledků měření v první etapě byly vybrány analyty a jejich koncentrační poměry pro další měření. Vybrány byly EGBE, EGHE, PGBE (které by v okolí neměly mít žádný další zdroj) a zdrojovou příslušnost určovaly i jejich vzájemné poměry (EGBE:EGHE:PGBE cca 3:1:1,7). Cílem druhé etapy bylo zjistit, jestli se analyty ve venkovním ovzduší v blízkosti výrobní haly vyskytují v měřitelných koncentracích i po realizovaných nápravných opatřeních zaměřených na snížení fugitivních emisí (trvale zavřená okna, částečné zakrytí služebních vjezdů/výjezdů a částečné zakrytí dalších částí KTL). Zároveň byla ověřována možnost využití difuzních vzorkovačů fy Radiello.

V rámci druhé etapy (7. až 8. 12. 2015) byla opět proměřena čtyři místa. Za kontrolní místo ve výrobní hale bylo zvoleno vzorkovací místo č. 1 z první etapy měření, tedy místo, na kterém byly zjištěny nejvyšší koncent-



Obr. 2: Vzorkovací systém.

Tab. 1. Přehled nejdůležitějších látek nalezených během první etapy měření na jednotlivých vzorkovacích místech a jejich hmotnostní koncentrace

Látka	Jednotky	Měř. místo č. 1	Měř. místo č. 2	Měř. místo č. 3	Měř. místo č. 4
Ethylen glykol butyl ether – EGBE	µg/m ³	10 219	721	787	765
Ethylen glykol hexyl ether – EGHE	µg/m ³	4 102	262	265	262
Propylen glykol butyl ether – PGBE	µg/m ³	7 814	440	449	460
Propylen glykol methyl ether acetát – PGMEA	µg/m ³	381	533	354	274
Methyl isobutyl keton – MIBK	µg/m ³	451	102	67	90
n-butylacetát	µg/m ³	353	451	227	302

race ($\approx 10 \text{ mg/m}^3$) glykol etherů. Druhé vzorkovací místo (č. 2) bylo umístěno na střeše výrobní haly u výduchu z odvětrávání chladicí zóny a sušení KTL. Toto místo bylo zvoleno z důvodu zde pociťovaného poměrně silného pachového vjemu. Třetí a čtvrté vzorkovací místo bylo definitivně vybráno až v den měření na základě aktuálních povětrnostních podmínek. Vzorkovací místo číslo č. 3 se nacházelo na severní hranici areálu provozovny, od obytné zóny bylo vzdáleno méně než 50 metrů (RD přes ulici). Vzhledem k aktuálním povětrnostním podmínkám se jednalo o návětrnou stranu potenčního zdroje. Čtvrté vzorkovací místo (č. 4) se nacházelo na jihozápadní hranici areálu provozovny, opět směrem k rodinným domům. Vzhledem k povětrnostním podmínkám se nacházelo na závětrné straně potenčního zdroje. Vzorkovací místa dvě až čtyři tvořila v prostoru pravoúhlý trojúhelník (rozmístění venkovních vzorkovacích míst, obr. 3).

Odběr vzorků byl opět prováděn celkem 24 h (2 x 12 h) s průtokem vzduchu sorpční trubicí maximálně $1 \text{ dm}^3/\text{min}$ s paralelním zapojením dvou odběrových trubic pro stanovení obou skupin sledovaných látek (VOC a glykol ethery). Na vzorkovacím místě číslo jedna a dva byly zapojeny vždy dvě sorpční trubice v sérii pro kontrolu, zda nedošlo k překonání sorpční kapacity odběrové trubice. Na všech čtyřech vzorkovacích místech byly kromě odběrových soustav pro aktivní odběr umístěny i vzorkovače firmy Radiello pro odběr VOC. Na měřicích místech č. 1 a 2 bylo vzorkování doplněno i odběrem vzorku pro stanovení formaldehydu, acetaldehydu a acetonu (vzorkovač firmy Radiello). Na měřicích místech č. 3 a 4 tyto tři látky sledovány nebyly. Důvodem byl výskyt dalších zdrojů těchto látek v okolí. Difuzní odběr vzorků pro stanovení aldehydů a ketonů byl realizován v souladu s normou ČSN EN ISO 16000-2 (16), analytická metoda pro stanovení aldehydů a ketonů vy-

cházela z normy ISO 16000-4 (17). Difuzní odběr vzorků pro stanovení uhlovodíků a vybraných halogenovaných sloučenin i glykol etherů byl proveden v souladu s normou ČSN EN ISO 16000-5 (14), analytická metoda vycházela z normy ČSN EN 14662-5 (18).

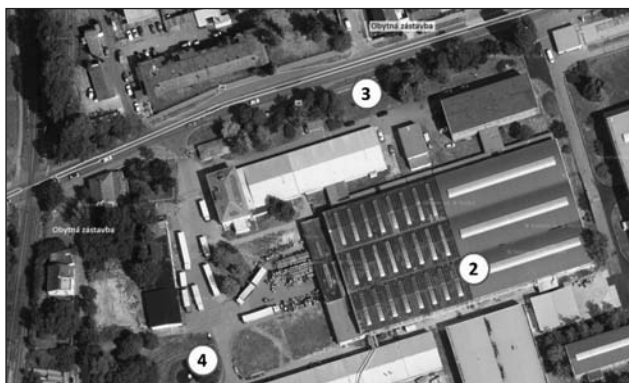
Difuzní vzorkovače se vyznačují velmi jednoduchou obsluhou a mohou být použity i pro měření ve venkovním prostředí. Ke svému provozu nepotřebují elektrickou energii. Nevýhodou je potřeba delší doby expozice při nižších koncentracích analytů. Rychlost vzorkování je závislá na analytu (geometrie a velikost molekuly) a pro obvyklé analyty bývá stanovena výrobcem. Pro EGBE je rychlost vzorkování difuzními vzorkovači Radiello 56 ml/min (stanovené rychlosti vzorkování pro cca 80 analytů se pohybují v rozmezí $8\text{--}125 \text{ ml/min}$). Pro EGHE není rychlost vzorkování výrobcem stanovena. Vzorkování probíhalo paralelně s aktivním vzorkováním na stejném vzorkovacím místě (aktivní vzorkování bylo provedeno 2 x 12 h bezprostředně po sobě).

Cílem měření difuzními vzorkovači bylo ověřit jejich vhodnost pro měření nízkých koncentrací glykol etherů během relativně krátké doby expozice pro jejich využití při případném záhytu epizod obtěžování zápachem ve venkovním prostředí. Vzhledem k nárazovému výskytu epizod obtěžování zápachem se difuzní vzorkovače jeví jako vhodný prostředek pro jejich zachyt, neboť jejich instalace je jednoduchá a mohla by být provedena i pracovníky městského úřadu bezprostředně po ohlášení další epizody.

Výsledky

Výsledky z první etapy měření jsou shrnuty v tabulce 1, která uvádí naměřené hmotnostní koncentrace nejvýznamnějších analytů.

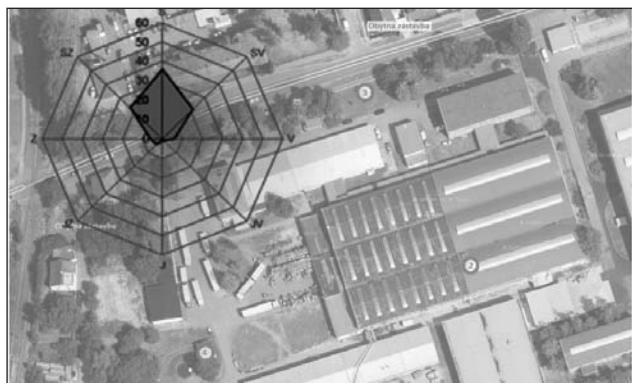
Výsledky druhé etapy (tab. 2) potvrzují, že vybrané těkavé organické látky identifikované během první etapy (27. – 28. 4. 2015) ve výrobní hale provozovny KTL se vyskytují v měřitelných koncentracích i ve venkovním prostředí na hranici areálu. I přes poměrně nepříznivé meteorologické podmínky (relativně nízká průměrná teplota: $4,5^\circ\text{C}$, vysoká relativní vlhkost: $87,2\%$, silný vítr několik dní před plánovaným měřením) byly glykol ethery a jejich acetáty na hranici pozemku provozovny (měřicí místo č. 4) detekovány. Úroveň koncentrací sledovaných glykol etherů a jejich acetátů se ale během měřené období pohybovala v řádu jednotek $\mu\text{g/m}^3$. Měřicí místo č. 4 se nacházelo po celou dobu měření na závětrné straně provozovny, což bylo ověřeno kontinuálním záznamem z mobilní meteostanice (obr. 4).



Obr. 3: Rozmístění venkovních vzorkovacích míst při druhé etapě měření. Vzorkovací místo č. 1 se nacházelo uvnitř výrobní haly. Zdroj: Mapy.cz

Tab. 2. Hmotnostní koncentrace vybraných těkavých organických látek detekovaných ve vzorcích odebraných aktivním odběrem v průběhu druhé etapy

Látka	Jednotky	Měř. místo č. 1	Měř. místo č. 2	Měř. místo č. 3	Měř. místo č. 4
Ethylen glykol butyl ether – EGBE	µg/m ³	7 543,4	391,4	nedetekováno	6,4
Ethylen glykol hexyl ether – EGHE	µg/m ³	3 704,4	180,5	nedetekováno	2,5
Propylen glykol methyl ether – PGME	µg/m ³	762,0	nedetekováno	nedetekováno	nedetekováno
Propylen glykol butyl ether – PGBE	µg/m ³	5 152,4	239,2	nedetekováno	2,0
Diethylen glykol butyl ether – DEGBE	µg/m ³	72,1	13,3	nedetekováno	nedetekováno
Propylen glykol methyl ether acetát – PGMEA	µg/m ³	418,9	304,4	nedetekováno	1,6
Methyl isobutyl keton – MIBK	µg/m ³	1 571,0	79,0	nedetekováno	nedetekováno
n-butylacetát	µg/m ³	761,7	486,6	nedetekováno	3,9



Obr. 4: Větrná růžice. Zdroj: Mapy.cz

Diskuse

Při analýze uhlovodíků a vybraných halogenovaných sloučenin dle normy ČSN EN 14662-2 byly stanovitelné všechny glykol ethery a jejich acetáty, kromě diethyl glykol butyl etheru – DEGBE (koncentrace cca 72 µg/m³), který při analýze VOC detekován nebyl. Naopak překvapivě byl při analýze VOC zjištěn PGME (při přepočtu podle plochy EGBE cca 760 µg/m³). Po extrakci DCM:MeOH 95:5 nebyl PGME pravděpodobně detekován z důvodu nízkého retenčního času. Při kvantitativním stanovení glykol etherů je po extrakci sirouhlíkem problém s nižší a těžko reprodukovatelnou výtěžností. Nejnižší stanovitelná koncentrace je vyšší (> 10 µg/m³ dle výsledků SZÚ) než po extrakci DCM:MeOH 95:5. Lze tedy říci, že pro pouze kvalitativní stanovení glykolů je dostačující extrakce CS₂ a je tedy možné je stanovit při rutinní analýze VOC (dle ČSN EN 14662-2). Dále bylo zjištěno, že pro orientační stanovení vyšších koncentrací glykol etherů a jejich acetátů (s výjimkou DEGBE) jsou použitelné difuzní vzorkovače firmy Radiello určené pro stanovení VOC. Jejich nevýho-

dou je, že pro kvantitativní stanovení nejsou pro většinu glykol etherů výrobcem stanovené rychlosti vzorkování.

Výsledky měření u výduchu (měřicí místo č. 2) se shodují s měřením ČIŽP ze dne 2. 9. 2014, kdy byla naměřena průměrná koncentrace TOC 1,6 mg/m³, což při naměřeném průměrném průtoku 6 430 m³/h odpovídalo hmotnostnímu toku těkavých organických látek cca 10 g/h. Po přepočtu koncentrací jednotlivých zájmových látek nalezených ve vzorku odebraném 7. – 8. 12. 2015 u výduchu (vzorkovací místo č. 2) na TOC je výsledek shodný – 1,6 mg/m³. Na měřicím místě č. 3 (návětrná strana v době měření) nebyly látky typické pro KTL v měřeném termínu detekovány.

Porovnáním prahových koncentrací detekce čichovým orgánem pro čisté látky s naměřenými koncentracemi (tab. 3) je patrné, že na hranici areálu provozovny KTL (měřicí místo č. 4) nebyla v době měření pro žádnou z uvedených látek prahová koncentrace překročena. Totéž platí pro měřicí místo č. 3, kde nebyly v době měření tyto látky detekovány. U výduchu chladicí zóny pece KTL (měřicí místo č. 2) byly sice pro dvě látky (EGBE a n-butylacetát) prahové koncentrace překročeny, ale dopad na okolní prostředí není možno bez znalosti hmotnostního toku daných látek posuzovat.

Součástí II. etapy měření bylo testování difuzních dozimetřů a jejich použitelnosti pro zjištění výskytu konkrétních vybraných analytů charakteristických pro provoz KTL ve venkovním ovzduší. Difuzní vzorkovače pro záchyt těkavých organických látek byly umístěny na všech čtyřech vzorkovacích místech po celou dobu trvání aktivního odběru vzorků. Z výsledků měření je patrné, že pro vyšší koncentrace zájmových látek (měřicí místo č. 1 a 2) jsou výsledky ze vzorků odebraných aktivním a difuzním odběrem v rámci nejistot pro většinu látek srovnatelné. Při analýze vzorku z difuzního vzorkovače byly naměřené koncentrace téměř vždy niž-

Tab. 3. Porovnání koncentrací sledovaných analytů během měření na dvou měřicích místech s prahovými koncentracemi detekce čichovým orgánem

Látka	Jednotky	Měřicí místo č. 2	Měřicí místo č. 4	Prahová koncentrace
Ethylen glykol butyl ether – EGBE	µg/m ³	391,4	6,4	217
Ethylen glykol hexyl ether – EGHE	µg/m ³	180,5	2,5	1 000
Propylen glykol butyl ether – PGBE	µg/m ³	239,2	2,0	nenalezeno
Propylen glykol methyl ether acetát – PGMEA	µg/m ³	304,4	1,6	54 000
n-butylacetát	µg/m ³	79,0	3,9	29
Methyl isobutyl keton – MIBK	µg/m ³	486,6	–	2 788

Tab. 4. Hmotnostní koncentrace vybraných těkavých organických látek detekovaných ve vzorcích odebraných difuzním odběrem v průběhu druhé etapy

Látka	Jednotky	Měř. místo č. 1	Měř. místo č. 2	Měř. místo č. 3	Měř. místo č. 4
Ethylen glykol butyl ether – EGBE	µg/m ³	4 071,1	195,1	nedetekováno	nedetekováno
Ethylen glykol hexyl ether – EGHE	µg/m ³	2 266,8	66,3	nedetekováno	nedetekováno
Propylen glykol methyl ether – PGME	µg/m ³	587,0	nedetekováno	nedetekováno	nedetekováno
Propylen glykol butyl ether – PGBE	µg/m ³	3 964,8	128,4	nedetekováno	nedetekováno
Diethylen glykol butyl ether – DEGBE	µg/m ³	nedetekováno	nedetekováno	nedetekováno	nedetekováno
Propylen glykol methyl ether acetát – PGMEA	µg/m ³	442,2	232,8	nedetekováno	nedetekováno
Methyl isobutyl keton – MIBK	µg/m ³	1 786,7	63,5	nedetekováno	nedetekováno
n-butylacetát	µg/m ³	920,5	433,2	nedetekováno	nedetekováno

ší než při aktivním odběru. Na měřicím místě č. 4 nebyly ve vzorku odebraném difuzním odběrem, na rozdíl od vzorku odebraném aktivním odběrem, zátomové látky detekovány (tab. 4). Pro předpokládaný účel – měření nárazových, krátkodobých epizod obtěžování zá- pachem se tato metoda vzhledem ke zjištěné nižší citli- vosti a za podmínek daného měření neukázala jako op- timální. Naopak pro sledování stavu a případné sro- vnání s předchozím měřením ve výrobní hale se difuzní vzorkovače jeví jako použitelné. Jejich hlavní výhodou je bezobslužný provoz bez spotřeby energie.

Závěr

Bylo ověřeno, že použitá analytická metoda (metoda č. 83 vydané americkou OSHA pro stanovení 2-buto- xyethanolu a 2-butoxyethyl acetátu) je vhodná i pro sta- novení dalších glykol etherů a jejich acetátů (v našem vzorku: PGME, PGMEA, DEGBE). Tedy i pro glykol ethery P-řady a jejich acetáty.

Z výsledků měření je patrné, že výduchem sušení a chladičí zóny pece KTL byly během měření do okol- ního prostředí volně emitovány těkavé organické látky včetně pachově postizitelných (koncentrace TOC 1,6 mg, hmotnostní tok cca 10 g/hodinu). Příspěvek pro- vozovny (rozdíl závětrná/návětrná strana) k TOC byl v době měření 10,5 µg/m³.

Je zřejmé, že téměř vždy lze nalézt zdrojově určující látky. Rovněž identifikovat je v okolí příslušné výroby nebývá problém. Zcela jinou otázkou je ale posouzení, zda daný provoz obtěžuje své okolí specifickým zá- pachem a která látka/teré látky jsou toho pravděpodob- ně příčinou. Zvláště, pokud se jedná o nárazové epizody obtěžování, které nejsou vázané na konkrétní čas (např. začátek/konec směny/pracovního týdne...). Krátkodo- bost a nepravidelnost epizod prakticky vylučuje šanci, že během epizody bude provedeno měření koncentrací látek v ovzduší, které by potvrdilo nebo vyvrátilo, zda je konkrétní provozovna skutečně za epizodu zodpovědná. Řešením by bylo buď dlouhodobé (v řádu týdnů) měření aktuálních koncentrací sledovaných látek, nebo i několi- kadenní pohotovost měřicí skupiny přímo v místě mě- ření a zachycení epizody (která by navíc musela mít dosta- tečně dlouhé trvání, aby bylo možno dodržet relevant- ní dobu vzorkování). Obě tyto cesty jsou hlavně z eko- nomických a technických důvodů těžko realizovatelné.

Problém tedy většinou přetrvává a bez spolupráce/do- hody s danou firmou nebo politické průchodnosti učin-

ného opatření, situace nemá moc možností na změnu.

Jednou z cest byla například výzva národního progra- mu životního prostředí (výzva 1/2016, opakovaná v roce 2017), která řešila Emise ze stacionárních zdrojů. Byla zaměřena na zlepšení kvality ovzduší tam, kde jsou pře- kračovány imisní limity a udržení kvality ovzduší tam, kde je jeho kvalita dobrá. Cílem bylo/je zlepšení součas- ného stavu omezením znečištění ze stacionárních zdro- jů včetně eliminace zápachu, který je častým předmě- tem stížností občanů. Předmětem podpory byla taková opatření, která jdou nad rámec podmínek provozu sta- novených zákonem č. 201/2012 Sb. (ve znění pozdějších předpisů), o ochraně ovzduší a jeho prováděcími právní- mi předpisy – tedy jedná se o případy, kdy provozovna/ výroba splňuje emisní limity, ale přesto buď nejsou pl- něny limity imisní, nebo dochází k obtěžování občanů.

LITERATURA

1. Mangelsdorf I, Kleppe NS, Heinzow B, Sagunski H. Indoor air guide values for glycol ethers and glycol esters - a category approach. *Int J Hyg Environ Health*. 2016 Jul;219(4-5):419-36.
2. EPA. Toxics release inventory. List of toxic chemicals wi- thin glycol ethers category. EPA 745-R-00-004 [Internet]. Washington, DC: EPA; 2000 [cited 2016 Oct 31]. Available from: <https://www3.epa.gov/ttn/atw/glycol2000.pdf>.
3. ECETOC. The toxicology of glycol ethers and its relevan- ce to man (fourth edition). Technical Report No. 95 [In- ternet]. Brussels: ECETOC AISBL; 2005 [cited 2016 Oct 31]. Available from: <http://www.ecetoc.org/wp-content/uploads/2014/08/ECETOC-TR-095-Vol-I.pdf>.
4. Staples CA, Boatman RJ, Cano ML. Ethylene glycol ethers: an environmental risk assessment. *Chemosphere*. 1998 Mar;36(7):1585-613.
5. Tokarczyk R, Jiang Y, Poole G, Turle R. Validation of a gas chromatography - mass spectrometry isotope dilution me- thod for the determination of 2-butoxyethanol and other common glycol ethers in consumer products. *J Chromatogr A*. 2010 Oct 29;1217(44):6964-70.
6. Multigner L, Catala M, Cordier S, Delaforge M, Fenaux P, Garnier R, et al; INSERM (French Institute of Health and Medical Research). The INSERM expert review on glycol ethers: findings and recommendations. *Toxicol Lett*. 2005 Mar 28;156(1):29-37.
7. Toxicological profile for 2-butoxyethanol and 2-butoxyetha- nol acetate [Internet]. Atlanta: ATSDR; 1998 [cited 2016 Oct 31]. Available from: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=347&tid=61>.
8. European Union risk assessment report. 2-butoxyethanol. Volume 68. Part I Environment, Part II Human Health [In-

- ternet]. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities; 2006 [cited 2016 Oct 31]. Available from: <https://echa.europa.eu/documents/10162/e74a38e1-b9e1-4568-92c5-615c4b56f92d>.
9. Kirchner S, Derbez M, Duboudin C, Elias P, Gregoire A, Lucas JP, et al. Indoor air quality in French dwellings. In: Indoor Air 2008; 2008 Aug 17-22; Copenhagen. Kgs. Lyngby: Technical University of Denmark; 2008. p. 2330-8.
 10. Edwards RD, Jurvelin J, Saarela K, Jantunen M. VOC concentrations measured in personal samples and residential indoor, outdoor and workplace microenvironments in EXPOLIS-Helsinki, Finland. Atmos Environ. 2001 Sep;35(27):4531-43.
 11. Geiss O, Giannopoulos G, Tirendi S, Barrero-Moreno J, Larsen BR, Kotzias D. The AIRMEX study - VOC measurements in public buildings and schools/kindergartens in eleven European cities: statistical analysis of the data. Atmos Environ. 2011 Jul;45(22):3676-84.
 12. OSHA. 2-Butoxyethanol (Butyl Cellosolve). 2-Butoxyethyl Acetate (Butyl Cellosolve Acetate) [Internet]. Washington, DC: U.S. Department of Labor; 1990 [cited 2016 Oct 31]. Available from: <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org083/org083.html>.
 13. Alcohols IV. Method 1403. In: NIOSH manual of analytical methods. 4th ed [Internet]. Washington, DC: NIOSH; 2003 [cited 2016 Oct 31]. Available from: <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/1403.pdf>.
 14. ČSN EN ISO 16000-5. Vnitřní ovzduší. Část 5: postup odběru vzorků těkavých organických látek (VOC). Praha: Český normalizační institut; 2007.
 15. ČSN EN 14662-2. Kvalita ovzduší - normovaná metoda stanovení benzenu. Část 2: odběr vzorku prosáváním sorpční trubici s následnou desorpčí rozpouštědlem a analýzou plynovou chromatografií. Praha: Český normalizační institut; 2006.
 16. ČSN EN ISO 16000-2. Vnitřní ovzduší. Část 2: odběr vzorků při stanovení formaldehydu. Praha: Český normalizační institut; 2007.
 17. ISO 16000-4:2011. Indoor air. Part 4: determination of formaldehyde - diffusive sampling method. 2nd ed. Geneva: International Organization for Standardization; 2011.
 18. ČSN EN 14662-5. Kvalita ovzduší - normovaná metoda stanovení benzenu. Část 5: difuzní vzorkování s následnou desorpčí rozpouštědlem a analýzou plynovou chromatografií. Praha: Český normalizační institut; 2006.

Došlo do redakce: 28. 8. 2017

Přijato k tisku: 30. 1. 2018

*Mgr. Lenka Pekařová
Státní zdravotní ústav
Centrum zdraví a životního prostředí
Oddělení hygieny ovzduší a odpadů
Šrobárova 48
100 42 Praha 10
Česká republika
E-mail: lenka.pekarova@szu.cz*