

JIHOČESKÁ UNIVERZITA V ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH

Fakulta zdravotně sociální

Katedra radiobiologie a toxikologie



TOXIKOLOGIE ZPLODIN HOŘENÍ

Diplomová práce

Autor práce: Bc. Henryk SIKORA

Vedoucí práce: prof. RNDr. Jiří PATOČKA, DrSc.

Datum odevzdání: 3. 9. 2007

České Budějovice

2007

ABSTRACT

Toxicity of Fire Smoke

Fire presents a significant risk of the formation of toxic combustion gases. These substances further endanger fire squad units and nearby residents. Toxic gases are responsible for almost 50% of all fire casualties and cause one third of fatal casualties. The amount and composition of gases depend to a great extent on the conditions of thermal degradation especially temperature and the amount of oxygen in the surrounding atmosphere. Prevention or minimisation of consequences of formation of toxic gases involves a rapid and a quality analysis. For this purpose, the methods that proved to be the best suited are gas chromatography and mass spectrometry combined with micro-extraction to solid phase. This work involves analysis of combustion products of selected materials and study of their toxic characteristics. These are especially wood, oil products, various types of rubber and plastic materials. Using analysis of these combustion gases more than 300 hundred substances have been identified. These are especially carbon oxides, nitrogen oxides, sulphur oxides, volatile organic substances, polycyclic aromatic hydrocarbons, etc. Monitoring of combustion gases was performed even in the vicinity of large fires. The findings were complemented by information from expert studies and events of past years. In case of identified substances which present the greatest health risk, the most significant toxic characteristics were described with emphasis on acute exposition, symptoms of intoxication and possible consequences. Following all these facts protection measures are suggested in relation to the formation of toxic combustion gases.

Prohlášení

Prohlašuji, že svoji diplomovou práci jsem vypracoval samostatně pouze s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu citované literatury.

Prohlašuji, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění souhlasím se zveřejněním své diplomové práce, a to v nezkrácené podobě elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích internetových stránkách.

Datum: 3. 9. 2007

.....

Podpis studenta

Poděkování

Děkuji vedoucímu diplomové práce panu prof. RNDr. Jiřímu Patočkovi, DrSc. za odborné vedení, vstřícnou, praktickou pomoc, cenné připomínky a rady při zpracování diplomové práce.

Děkuji vedoucím laboratoří HZS v Třemošné u Plzně a Frenštátě pod Radhoštěm za podporu při praktických laboratorních činnostech.

Děkuji všem velitelům zásahů a příslušníkům HZS za spolupráci při požárech.

Henryk Sikora

Seznam použitých symbolů a zkratek

ABS	akrylo-butadien-styren
BR	butadienový kaučuk (Butadiene Rubber)
CNS	centrální nervová soustava
ECD	detektor s elektronovým záchytem (Elektron Capture Detektor)
EPA	agentura ochrany životního prostředí (Environmental Protection Agency)
EVA	ethylen-vinyl-acetát
GC	plynová chromatografie (Gas Chromatography)
GC/MS	plynová chromatografie/hmotnostní spektrometrie (Gas Chromatography/ Mass Spectrometry)
IARC	mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny (International Agency for Research on Cancer)
LC ₅₀	střední letální koncentrace
LD ₅₀	střední letální dávka
MF	melaminformaldehydová pryskyřice
NR	přírodní kaučuk (Natural Rubber)
PA	polyamid
PAH	polycyklické aromatické uhlovodíky (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon)
PAN	polyakrylonitril
PC	polykarbonát
PCDD	polychlorované dibenzo-p-dioxiny
PCDF	polychlorované dibenzofurany
PE	polyethylen
PET	polyethylentereftalát
PF	fenolformaldehydová pryskyřice
PFIB	perfluoroisobuten
PID	fotoionizační detektor (Photoionization Detector)
PMMA	polymethylmethakrylát
PP	polypropylen

PPM	jednotka vyjadřující počet částic látky na 1 milion částic ostatních (Parts Per Milion)
PS	polystyren
PTFE	polytetrafluoroethylen
PUR	polyuretan
PVC	polyvinylchlorid
SBR	styren-butadienový kaučuk (Styrene-Butadiene Rubber)
SPME	mikroextrakce tuhou fází (Solid Phase Microextraction)
UF	močovinoformaldehydová pryskyřice
VOC	těkavé organické látky (Volatile Organic Compounds)

OBSAH

ÚVOD	9
1. SOUČASNÝ STAV DANÉ PROBLEMATIKY	10
1.1 Podmínky vzniku zplodin hoření	11
1.1.1 Závislost na teplotě	12
1.1.2 Závislost na množství kyslíku	15
1.2 Zplodiny hoření vybraných materiálů	17
1.3 Toxikologie zplodin hoření	23
1.3.1 Snížený obsah kyslíku v ovzduší	23
1.3.2 Index toxicity	24
1.3.3 Expoziční testy	25
1.3.4 Toxické účinky zplodin hoření	27
1.3.4.1 Dráždivé	27
1.3.4.2 Narkotické	27
1.3.4.3 Blokování přenosu kyslíku	27
1.3.4.4 Mutagenní, karcinogenní	28
1.3.4.5 Senzibilizující a alergenní	29
1.3.5 Toxicita vybraných látek ve zplodinách hoření	29
1.3.5.1 Anorganické látky	29
1.3.5.2 Organické látky	36
2. CÍLE PRÁCE A HYPOTÉZY	49
3. METODIKA	49
3.1 Laboratorní analýza zplodin	49
3.1.1 Plynová chromatografie	50
3.1.2 Hmotnostní spektrometrie	50
3.1.3 Infračervená spektrometrie	50
3.2 Analýza zplodin v místě požárů	51
3.3 Sestavení tabulky pro vyhodnocování toxicity zplodin hoření	51
4. VÝSLEDKY	52

4.1	Laboratorní výsledky	52
4.1.1	Analýza a porovnání složení zplodin vybraných materiálů	52
4.1.1.1	Polypropylen	52
4.1.1.2	Polyoxymethylen	53
4.1.1.3	Polykarbonát	54
4.1.1.4	Ropné látky	55
4.1.2	Sledování složení zplodin v závislosti na teplotě a koncentraci kyslíku	56
4.1.2.1	Polyethylen	56
4.1.2.2	Polystyren	58
4.1.2.3	Polymethylmethakrylát	59
4.1.3	Analýza zplodin materiálů obsahující halogeny, dusík a síru	59
4.1.3.1	Polvinylchlorid	60
4.1.3.2	Polytetrafluoroethylen	61
4.1.3.3	Polyamid	62
4.1.3.4	Polyakrylonitril	63
4.1.3.5	Akrylonitril-butadien-styren	63
4.1.3.6	Kaučuky	65
4.2	Výsledky analýz reálných situací	67
4.2.1	Požár skládky v obci Libčeves, 5.-6. 2. 2006	67
4.2.2	Požár skládky Doly Tušimice, 9. 3. 2006	70
4.2.3	Požár železáren Hrádek u Rokycan, 21. 2. 2006	72
4.2.4	Požár skládky „Vysoká“, 25. 6. 2007	75
4.3	Souhrn výsledků	78
5.	DISKUSE	80
5.1	Rozbor situace – požár pneumatik, Uherský Brod, 28. 6. 2007	82
6.	ZÁVĚR	86
7.	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	88
8.	KLÍČOVÁ SLOVA	93
9.	PŘÍLOHY	

ÚVOD

Problematika zplodin hoření patří dodnes mezi nejrozšířenější a dosud stále nepropadanou oblasti toxikologie. Velké riziko představují zejména požáry, které nelze předvídat a můžou tak způsobit tragické následky. Ve vzniklých zplodinách je celá řada látek působících toxicky na člověka a životní prostředí. Chemický průmysl vyrábí neustále nové materiály, které jsou při hoření potenciálním zdrojem nebezpečných zplodin.

Ze statistik požárů vyplývá, že více než polovina úmrtí při požárech je způsobená právě toxickými plyny. Nebezpečné situace představují požáry v uzavřených prostorech a velké otevřené požáry, které můžou ohrozit jak civilní obyvatelstvo tak i záchranné jednotky. Je proto potřeba ve velmi krátkém čase zhodnotit situaci, stanovit jestli vznikají škodlivé látky, které a v jaké koncentraci. Řešení těchto událostí v rámci IZS provádí v první řadě jednotky HZS. Problematika zplodin hoření není doposud zcela objasněna a potýká se tak s řadou problémů.

Vznik zplodin je ještě do značné míry ovlivněn okolními podmínkami, především teplotou termodegradace a koncentrací kyslíku v okolní atmosféře. Pokud již dojde ke vzniku toxických zplodin, mají rozhodující vliv na případná opatření meteorologické podmínky, jako např. směr větru, vertikální stálost atmosféry a teplota okolí. Důležité jsou rovněž fyzikálně-chemické vlastnosti jednotlivých látek a především toxické účinky na lidi, zvířata a životní prostředí. Ne vždy je však možné vyhnout se těmto událostem a proto je nutné zabezpečit ochranu osob. Pokud již dojde intoxikaci, je potřeba provést odbornou lékařskou péči, kterou značně usnadní informace o exponovaných látkách a velikosti expozice. Následky intoxikace se mohou projevit až s odstupem času v podobě nejrůznějších onemocnění a poškození zdraví. Mnohé látky vzniklé v důsledku hoření jsou navíc poměrně stálé a dokážou kontaminovat životní prostředí po řadu let.

1 SOUČASNÝ STAV DANÉ PROBLEMATIKY

Každý materiál prochází při hoření chemickými změnami. Dochází k přeměně jedné látky v látku jinou a to buď jejím rozpadem, nebo dalšími reakcemi. Zplodiny hoření můžeme rozdělit podle skupenství na pevné, kapalné a plynné. Pevné zplodiny zůstávají jednak ve formě popele v ohnisku, jednak jako pevné částičky jsou součástí kouře. Kapalné zplodiny se uvolňují jako páry, nebo ve formě aerosolu v dýmu a kouři spolu s plynnými zplodinami. Dále se zplodiny dají rozdělit podle dokonalosti oxidace na zplodiny dokonalého a nedokonalého hoření [4].

zplodiny	plynné	dým, kouř	dokonalé hoření	oxid uhličitý, dusík, oxid siřičitý, halogenvodíky, nitrózní plyny
			nedokonalé hoření	oxid uhelnatý, kyanovodík, uhlovodíky
	kapalné	páry, mlhy	dokonalé hoření	vodní pára
			nedokonalé hoření	uhlovodíky, alkoholy, aldehydy, ketony, karboxylové kyseliny
	pevné	popel	dokonalé hoření	oxidy, uhličitany, fosforečnany, sírany aj. soli kovů
			nedokonalé hoření	částečně degradovaný materiál
		kouř	dokonalé hoření	oxidy, fosforečnany, částičky popele
			nedokonalé hoření	saze, nespálené částice hořící látky

Tab. 1 Schématické rozdělení zplodin hoření

Kouř a dým jsou vlastně aerosoly pevných a kapalných částiček rozptýlených v kouřových plynech. Dým se liší od kouře obsahem pyrolyzních plynů a par. Vzniká

především při bezplamenném hoření. Barva a zápach kouře mohou být identifikačním znakem pro určení druhu hořící látky, typický zápach mají hedvábí, vlna, chlupy, kůže, guma, živočišné tuky, oleje, ropa a ropné produkty. Šedočernou barvu kouře má při hoření dřevo, žlutobílou seno, sláma, papír, hnědou tkaniny, černou ropa a plasty, bílou fosfor. Kouře se využívá k detekci požáru ionizačními hlásiči, na druhé straně však znesnadňuje evakuaci osob a vlastní hasební zásah [4].

Ve zplodinách můžou být přítomné různé látky patřící k uhlovodíkům jak nasyceným, tak nenasyceným, alkoholům, aldehydům, ketonům, karboxylovým kyselinám, jejichž počet jde do desítek při hoření pouze jedné látky (např. u polyethylenu jich bylo identifikováno 55) [4, 41].

1.1 Podmínky ovlivňující množství a složení zplodin hoření

Druh a množství produktů ve zplodinách hoření závisí na řadě faktorů zejména na chemickém složení spalované látky, na typu hoření, podmínkách přístupu vzduchu a teplotě. V případě plamenného hoření plastů, jakožto organických sloučenin uhlíku, jsou ve zplodinách vždy přítomny oxid uhličitý a uhelnatý, vodní pára a kyslík. Obvykle jsou přítomny i uhlovodíky a kyslíkaté organické látky. V případě polymerů obsahujících dusík nacházíme ve zplodinách kyanovodík, nitrily a případně jiné dusíkaté látky. Chlorovodík a fluorovodík se uvolňují z halogenovaných polymerů [12].

Přístup vzduchu do zóny hoření má podstatný vliv na tvorbu produktů. Je-li při hoření k dispozici dostatek kyslíku, jsou pak hlavními produkty oxid uhličitý, oxid uhelnatý a vodní pára, přičemž poměr koncentrací oxidu uhličitého a uhelnatého je vysoký, neboť vývin oxidu uhelnatého je potlačen. Jinak je tomu při hoření za nedostatku kyslíku, kdy poměr CO_2/CO se snižuje a zvyšuje se podíl organických „nеспálených“ látek [12].

Pokud se jedná o toxické působení látek vznikajících při hoření, jsou za ohrožení života osob odpovědné především látky s narkotickými a dráždivými účinky. Tyto látky svým počtem představují menší část širokého spektra více než 400 sloučenin, které byly identifikovány ve zplodinách hoření sedmi druhů plastů – polyethylenu, polystyrenu,

terpolymeru ABS, polyvinylchloridu, polyesteru, polyamidu a lehčených polyuretanu [12].

V toxikologii hoření se za látky s narkotickými účinky považují ty, které mohou způsobit ztrátu vědomí a selhání centrálního nervového systému vedoucí až k úmrtí. Hlavní narkotické plyny ve zplodinách hoření jsou oxid uhelnatý a kyanovodík. Tyto plyny zabraňují přijímání kyslíku buňkami tkání, zejména v mozku. Podobný efekt má nedostatek kyslíku (hypoxie). Také oxid uhličitý působí narkoticky v koncentraci přibližně nad 5 %. Látky s narkotickým účinkem mohou způsobit náhlou změnu z normálního stavu, ve kterém osoby dobře rozlišují nebezpečí, do stavu, kdy možnost úniku z ohroženého prostoru již vnímat nelze [12].

Ve zplodinách hoření se může vyskytovat mnoho látek s dráždivými účinky, které jsou buď smyslové, nebo tzv. pulmonální. Smyslové dráždění působí na oči a horní cesty dýchací s účinky od mírné nepohody do těžkých bolestí a dezorientace. Pulmonální dráždění působí na plíce a může způsobit smrt v důsledku edému. Přídavný efekt dráždivých látek k toxickému nebezpečí zplodin hoření není ještě zcela objasněn, ale je pravděpodobné, že tyto látky svým účinkem sťažují únik z ohroženého prostoru. Hlavní dráždivé látky vyskytující se ve zplodinách hoření jsou kyslíkaté organické sloučeniny (zejména akrolein a formaldehyd), halogenovodíky a oxidy dusíku [12].

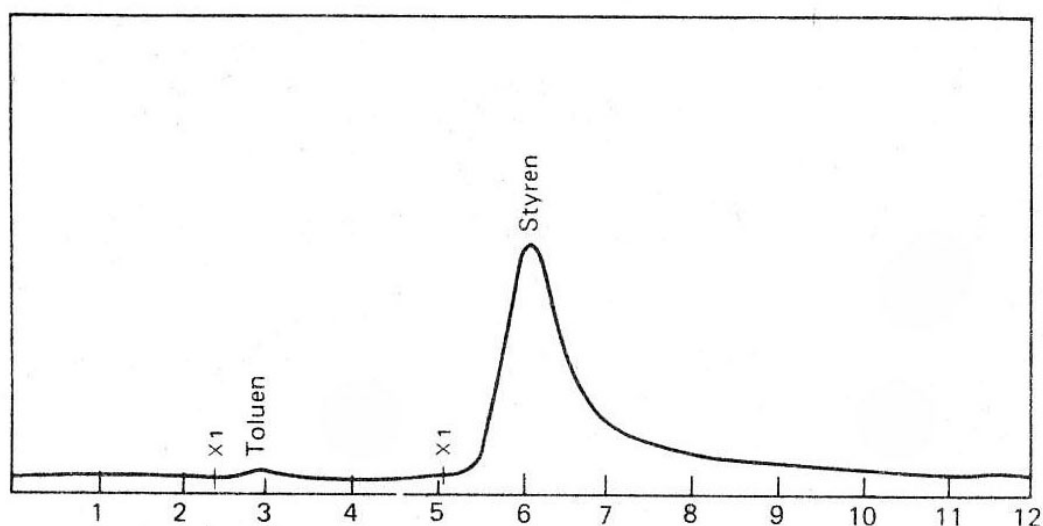
1.1.1 Závislost na teplotě

Složení zplodin hoření je značně závislé na teplotě hoření. Při teplotách do 300–400°C se objevuje poměrně málo produktů jak v počtu, tak v množství. Střední rozsah teplot od 400°C do 700°C se naopak obvykle vyznačuje velmi bohatou směsí produktů o vysoké koncentraci. Při teplotách nad 700°C opět klesá počet a množství produktů ve zplodinách, relativně se však zvyšuje obsah látek, které za těchto podmínek nepodléhají tepelnému rozkladu. Se zvyšováním teploty dochází ke změně Boudouardovy rovnováhy CO_2/CO a tím k nárůstu koncentrace CO [12].

Lze obecně říci, že při nižší teplotě nedochází k tak výrazným štěpným a oxidačním reakcím. Například při hoření polymerních látek, můžeme očekávat ve

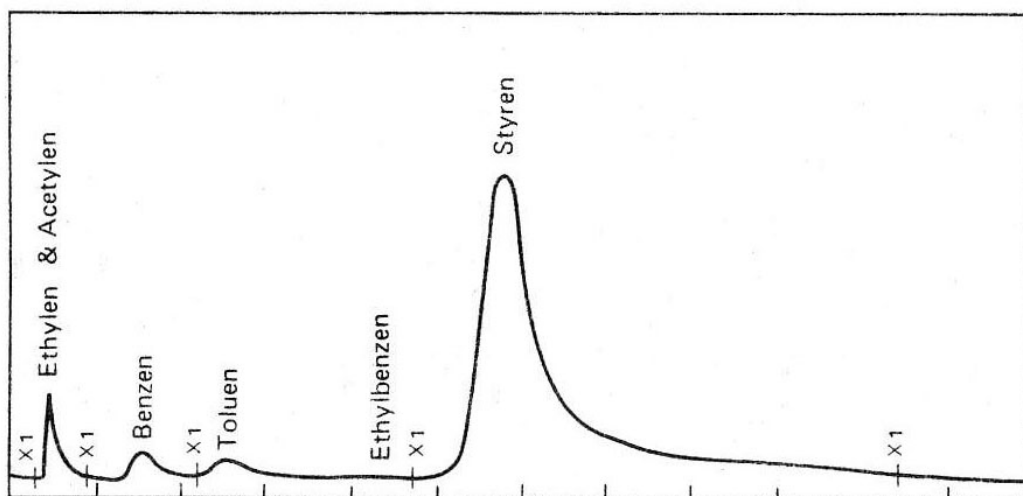
zplodinách velké zastoupení monomerní látky. Nižší teploty můžeme očekávat zejména při menších požárech, dále v uzavřených místnostech, kde vlivem vyčerpání kyslíku dojde udušení požáru, rovněž i po uhašení, kdy ještě dochází k doutnání bez přítomnosti plamene [7].

Situaci můžeme demonstrovat při hoření polystyrenu, kdy k pyrolýze byly použity tři teploty 425, 825 a, 1025 °C. Při teplotě kolem 425°C dochází k štěpení řetězce polystyrenu na styren. Styren je proto při této teplotě charakteristickou látkou obsaženou ve zplodinách hoření [6].



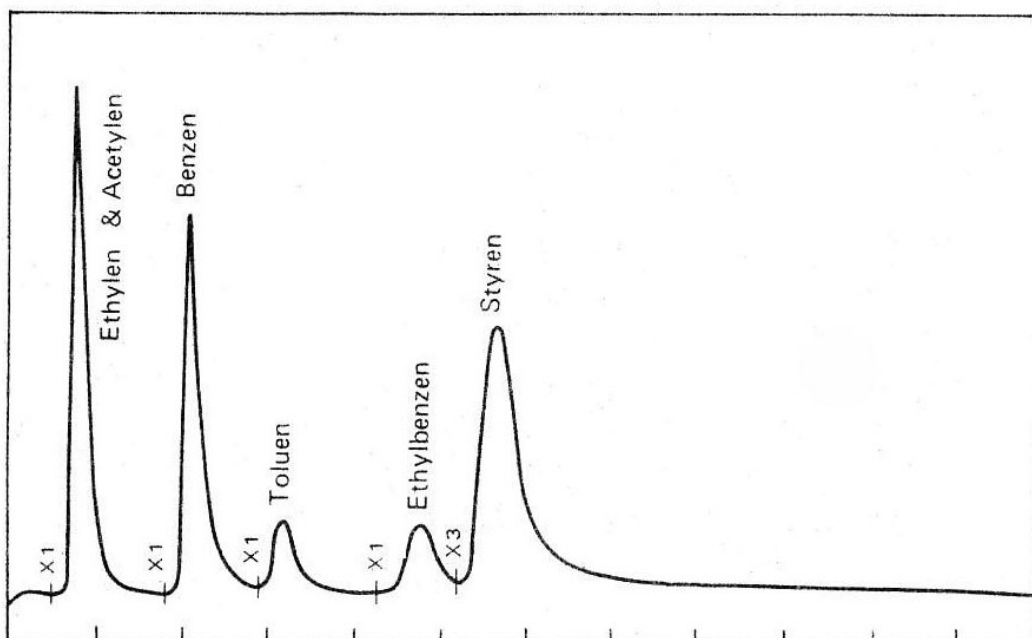
Obr. 1 Chromatogram pyrolýzních produktů polystyrenu při teplotě 425°C

Postupným zvyšováním teploty na 825°C můžeme pozorovat nárůst dalších zplodin hoření, především ethylenu, benzenu a toluenu [6].



Obr. 2 Chromatogram pyrolýzních produktů polystyrenu při teplotě 825°C

Pokud bude teplota ještě vyšší, začne se styren štěpit na benzen a ethylen nebo acetylen. Zde již bude významnou látkou benzen a to jak z důvodu vysoké koncentrace, tak i vyšších toxických účinků, především karcinogenních. Vznikající zde ethylen a acetylen nejsou tak toxicky významné a poměrně rychle se rozptýlí v atmosféře.



Obr. 3 Chromatogram pyrolýzních produktů polystyrenu při teplotě 1025°C

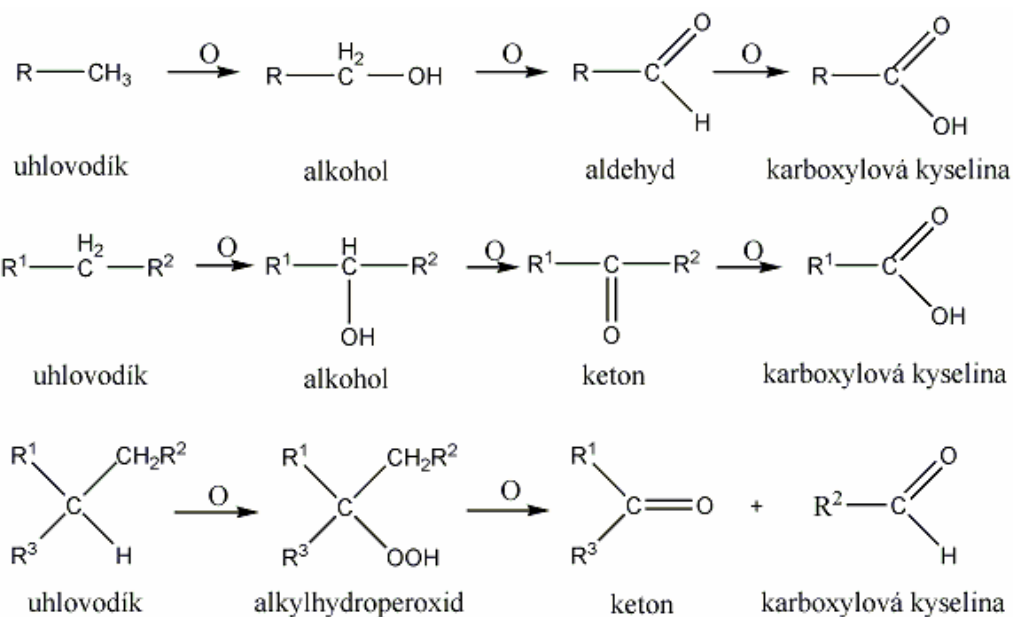
Dalším příkladem může být sledování vzniku kyanovodíku při hoření polyakrylonitrilu, polyamidu a akrylonitril-butadien-styrenu. Vznik kyanovodíku je značně ovlivněna teplotou degradace těchto materiálu. U PAN a ABS dochází k uvolňování kyanovodíku velmi snadno již při nízkých teplotách. U PA a PUR je uvolňování HCN charakteristické při vyšších teplotách (nad 800°C) [30].

1.1.2 Závislost na množství kyslíku

Přítomnost a množství kyslíku má značný vliv na vznik a složení zplodin hoření. Tak např. při spalování materiálu za dostatečného přístupu vzduchu a téhož materiálu bez přístupu vzduchu dochází k odlišnému složení a množství látek ve zplodinách. Je potřeba proto zcela jinak přistupovat např. k požáru v uzavřené místnosti a na otevřeném prostranství.

Obecně lze říci, že pokud je kyslíku dostatečné množství, celý termodegradační proces směřuje ke vzniku oxidačních produktů. Za nejrozšířenější prvek hořlavých materiálů můžeme považovat uhlík. Ten se při dostatečném množství kyslíku mění na oxid uhličitý. S poklesem kyslíku vzniká ochotně oxid uhelnatý a při nedostatku kyslíku je charakteristický rozklad látky na menší molekuly.

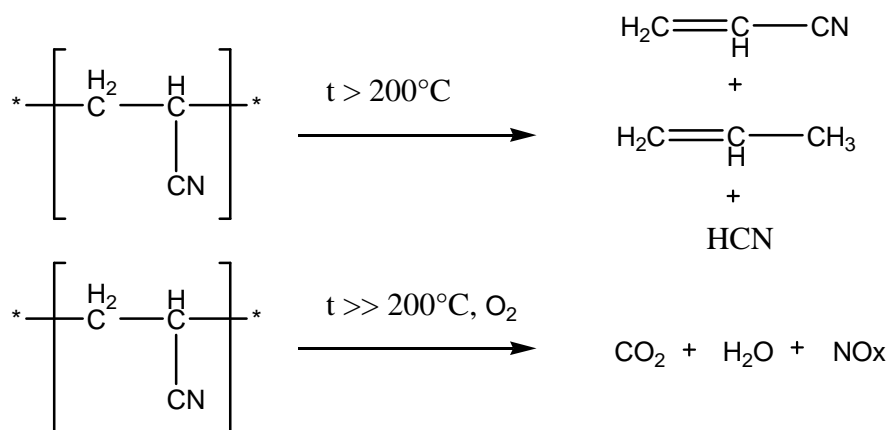
U organických látek dochází v přítomnosti kyslíku k postupným oxidačním reakcím za vzniku kyslíkatých derivátů. Příkladem může být nedokonalá oxidace alkanů za postupného vzniku alkoholů, aldehydů, ketonů, karboxylových kyselin až na oxid uhličitý a vodu.



Obr 4 Schématické znázornění oxidace alkanů

Pokud bychom měli posoudit toxicitu zplodin hoření materiálů na množství přítomného kyslíku, lze obecně říci, že termický rozklad s klesající koncentrací kyslíku se stává toxikologicky významnějším. Tyto podmínky nastávají především v uzavřených prostorech, kde v krátkém čase dojde ke spotřebě přítomného kyslíku, hoření přejde ve žhnutí a zároveň dochází k nahromadění a tím zvýšení koncentrace toxických zplodin. Nejednodušším příkladem může být právě vznikající oxid uhelnatý oproti oxidu uhličitému, který má toxické účinky mnohem závažnější.

Dalším příkladem je hoření polyakrylonitrilu. Jak bude popsáno dále, hlavní složkou zplodin je akrylonitril, propylen, kyanovodík, ad. Právě kyanovodík je jeden z produktů hoření vlivem nízké koncentrace kyslíku. Pokud je kyslíku dostatek, kyanovodík se oxiduje až na vodu, oxid uhličitý a nitrozní plyny (především NO_2).



Obr 5 Schématické znázornění vzniku hlavních produktů termického rozkladu a oxidace PAN

1.2 Zplodiny hoření vybraných materiálů

Polyethylen

Pyrolýzou nízkotlakého polyethylenu LDPE se zabývali Koc A. a Bilgesu A. Y. z University v İnönü. Pyrolýza byla provedena při teplotách v rozmezí 400–500°C. Plynnými produkty při termodegradaci bez přístupu kyslíku byl vodík, methan, ethan, ethen, ethyn, buten a butan. V přítomnosti kyslíku bylo nalezeno značné množství oxosloučenin, především oxid uhelnatý, oxid uhličitý, dále alkoholy, aldehydy, ketony, karboxylové kyseliny, ale také cyklické produkty, alkany a alkeny [25].

Podrobnější pyrolýzou PE se zabývala Angela N. Garcia. Ve spalinách byly identifikovány stovky látek. V případě PE se za modelových podmínek nedokonalého spalování 38 % obsaženého uhlíku přeměnilo na oxidy uhlíku, z toho pak 13,4 % na oxid uhelnatý, 42,6 % na těkavé uhlovodíky (methan, ethylen, acetylen, 1,3-butadien, benzen, toluen) a 5,3 % na PAH (naftalen, styren, methylnaftalen). Mezi těkavými uhlovodíky je např. i karcinogenní benzen (74,3 mg/kg spáleného PE) [18].

Polypropylen

Tepelný rozklad PP nastává při teplotě 250°C. Pyrolýzou vzniká bílý dým, který zapáchá po parafinové svíčce s pryskyřičným nádechem. Tepelná degradace má podobný průběh jak u PE.

Produkty pyrolýzy PP jsou uhlovodíky s přímým řetězcem do délky C₅. Vyšší rozkladné produkty obsahují postranní methylovou skupinu a vícekrát větvené řetězce obsahují větvení 2,4-. Typickým produktem pyrolýzy PP je 2,4-dimethyl-1-hepten. Tuto sloučeninu můžeme považovat za trimerní propylen a lze ji označit jako hlavní produkt rozpadu PP [6].

Polystyren

Při hoření se uvolňuje značné množství sazí a hustého černého dýmu, který má mírně nasládlý zápach připomínající svítíplyn. Zahříváním nad teplotu 320°C se PS rozkládá velkou mírou depolymerací na monomerní styren a malé množství dimeru [6].

Pyrolýzou PS a PS retardovaného Mg(OH)₂ se zabývali Yonghua Hu a Shufen Li. Studie je zaměřena na 31 hlavních produktů vzniklých při teplotě 700°C. Hlavní analyzované produkty byly aromatické uhlovodíky a PAH [32].

Polymethylmethakrylát

Dominantní látkou ve zplodinách hoření PMMA je methylmethakrylát. Obecně lze říct, že při hoření PMMA vzniká velké množství esterů. Mezi další patří např. methyakrylát, methylpropionát a methylisobutyryát. V malém množství vznikají i alkoholy, zejména methanol a ethanol. Se zvyšující teplotou se zvyšuje množství plynných sloučenin, zejména methanu, ethanu, ethyleny, acetyleny, CO a CO₂ [6].

Polyethyltereftalát

Textil a „PET láhve“ jsou nejčastějším zdrojem hoření PET. Rozklad probíhá karbonizací při teplotě okolo 300°C za vzniku hustého černého dýmu. Při dokonalém spalování vzniká pouze oxid uhličitý a voda.

Podrobnější pyrolýzou PET se zabývala Angela N. Garcia. Ve spalinách byly identifikovány stovky látek. V případě PET bylo za modelových podmínek nedokonalého spalování spáleno 73 % obsaženého uhlíku na oxidy uhlíku, z toho pak 13,4 % na oxid uhelnatý, 15,6 % na těkavé uhlovodíky (methan, ethylen, benzen, toluen) a 2,9 % na PAH. Mezi těkavými uhlovodíky je i karcinogenní benzen (67 mg/kg spáleného PET). Z dalších karcinogenů lze uvést např. benzo(a)pyren v množství 30 mg/kg [18, 43].

Polvinylchlorid

Pomalý rozklad PVC nastává již od 120°C a nebezpečným se stává při teplotě 160°C. Při této teplotě se již běžně uvolňuje až 50 % chlóru ve formě chlorovodíku, který se uvolní prakticky všechen do teploty 300°C. Kromě toho se v průběhu tepelné degradace při hoření tvoří oxid uhličitý, oxid uhelnatý, alifatické a aromatické uhlovodíky, halogenderiváty, aj. Uvolňují se rovněž zplodiny přídatných látek, které spektrum rozkladných produktů dále rozšiřují [7].

Největší nebezpečí při požáru PVC představuje HCl a CO, které mohou u postižených osob vyvolat ztrátu vědomí až smrt. Množství vznikajícího CO při reálném hoření PVC představuje 0,13 až 0,15 obj. %. Zplodiny dráždí ke kašli a poškozují pokožku. Koncentrace HCl nad 1,5 mg.l⁻¹ je již životu nebezpečná. Tato koncentrace vzniká např. spálením 300g PVC v uzavřeném prostoru o objemu 100 m³ [7, 31].

Při spálení 1 kg čistého PVC vzniká přibližně 380 až 400 l plynného HCl. Vzniklý chlorovodík vytváří se vzdušnou vlhkostí páry kyseliny chlorovodíkové, která způsobuje velmi silnou korozi kovových materiálů. Po HCl je významným produktem benzen, který se tvoří jako výsledek cyklizace nenasycených konců řetězců. Ve

zplodinách jsou přítomné i chlorované uhlovodíky (PCDD, PCDF), někdy v malém množství detekován i fosgen [6].

Polytetrafluoroethylen

Ze studií vyplývá, že teflon se rozkládá na 15 toxických plynů a částic. Zplodiny PTFE oproti jiným plastům, vykazují nízkou letální koncentraci. Termodegradace PTFE probíhá především depolymerizací, proto značnou část zplodin tvoří tetrafluoroethylen a malý podíl hexafluoropropylen. S teplotou a tlakem se složení mění. Při teplotě 600°C a normálním tlaku vzniká asi 14 % tetrafluoroethylenu 26 % hexafluoroethylenu a převážný podíl tvoří perfluorobutylen. Významnou složkou tepelného rozkladu teflonu je fluorovodík [28, 44].

Polyamid

Při tepelné degradaci dochází k uvolňování značného množství plynných produktů (H₂O, CO₂, NH₃). Polymery při tom podléhají řetězovému štěpení. K štěpným reakcím dochází zejména u vazeb mezi uhlíkem a dusíkem (-NH-CH₂). S nárůstem teploty degradace nad 800°C vzrůstá ve vznikajících plynných produktech koncentrace HCN a CO, které představují značné nebezpečí. Dým páchne podobně jako vlna, vlasy nebo materiály obsahující bílkoviny [7].

Polyuretan

Při teplotách 800–1000°C jsou rozkladné produkty polyolů jednodušší než při středních teplotách a jsou tvořeny převážně uhlovodíky. Při vysokých teplotách dochází i k rozkladu žlutého dýmu za tvorby dusíkatých nízkomolekulárních sloučenin. Při 800°C se žlutý dým rozkládá za vzniku oxidu uhelnatého, kyanovodíku, acetonitrilu, akrylonitrilu, pyridinu, isokyanátů, alkoholů, aldehydů, aromátů a dalších sloučenin. Podíl HCN a acetonitrilu roste úměrně se stoupající teplotou. Při teplotě kolem 1000°C

přechází asi 70 % dusíku obsaženého v PUR na HCN. Teplotní závislost vzniku dusíkatých sloučenin ukazuje, že při rozkladu PUR při teplotách nad 1000°C se může prakticky všechen dusík obsažený v polymeru uvolnit ve formě HCN (z celkového množství degradačních produktů jsou to 2 až 4 %). Uvádí se, že spálením PUR při omezeném přístupu vzduchu vzniká 1,5 obj. % CO, 0,06 obj. % HCN, 0,008 obj. % nitrózních plynů [7].

Polyakrylonitril

Tepelný rozklad PAN nastává od teploty 180°C. Při hoření se uvolňuje hustý černý dým nasládlého zápachu připomínající spálené maso. Zplodiny obsahují značné množství mimořádně nebezpečných zplodin, zejména CO, HCN, NH₃ a akrylonitril, jejichž koncentrace jsou závislé na vnějších podmínkách. Množství zplodin hoření, hlavně HCN, silně kolísá a závisí na intenzitě hoření, resp. žhnutí materiálu. Z laboratorních zkoušek vyplývá, že lze počítat s množstvím 1,5 až 15 g HCN z 1 kg PAN [7, 30].

Akrylonitril-butadien-styren

Při analýze složení zplodin hoření je potřeba vycházet ze zplodin jednotlivých monomerů. Jako prvotní zde můžeme očekávat přítomnost akrylonitrilu, butadienu a styrenu. Se zvyšováním teploty dochází k termodegradaci jednotlivých monomerů a tím vzniku dalších sloučenin [30].

Dřevo

Významné je především aglomerované dřevo, které obsahuje pojidla, nejčastěji na bázi PF nebo UF pryskyřic. Mimo produktů úplné oxidace, vznikají především oxid uhelnatý, nižší uhlovodíky, methanol, formaldehyd, acetaldehyd, aceton, glykoldehyd, glyoxal, kyselina glykolová, acetaldol, kyselina mravenčí, kyselina octová, ad. [20, 22].

Typickými produkty termodegradace celulosy a hemicelulosy jsou furany a u ligninu jsou to metoxybenzeny a metoxyfenoly [24].

Analýzou kouře z krby v domácnosti, bylo identifikováno velké množství fenolů, vznikající při spalování dřeva. Dále bylo rovněž zjištěno značné množství benzenu, toluenu a xylenu [35].

Kaučuky

Při hoření pneumatik vzniká celá řada látek. Produkty termodegradace pneumatik můžeme rozdělit na kouř, pyrolytický olej, popel a uhlíkový zbytek. Základní složky zplodin hoření jsou především monomer 2-methyl-1,3-butadien a další uhlovodíky, především alkyly, alkeny, alkadieny a aromatické uhlovodíky. Kromě produktů termodegradace SBR, nesmíme zapomenout na přítomnost síry a těžkých kovů [26].

Látka	Kouř	Popel/půda	Pyrolytický olej
kyselé plyny	vysoká	---	nízká
benzen	vysoká	nízká	střední
1,3-butadien	vysoká	nízká	střední
ostatní VOC	vysoká	nízká	střední
kys. benzoová	střední	vysoká	stř/níz
ostatní SVOC	střední	střední	stř/níz
oxid uhelnatý	vysoká	---	---
olovo (oxidy olova)	střední	stř/vys	nízká
zinek	střední	vysoká	nízká
ostatní těžké kovy	střední	vysoká	nízká
PAH	vysoká	níz/stř	vysoká
sírné sloučeniny	vysoká	vysoká	stř/níz

Tab. 2 Přibližné zastoupení vybraných látek v pyrolyzních produktech SBR

Podrobný výzkumem problematiky pyrolýzních produktů pneumatik se zabývala U. S. Environmental Protection Agency (EPA). Ve své rozsáhlé studii se zaměřuje především na laboratorní testy zplodin, monitorování v blízkosti požáru pneumatik a prevenci. Analýza zplodin byla provedena v různých obdobích hoření. Ve značné koncentraci se uvolňoval benzen. Většinu těkavých organických látek představovaly alkan-, alken- a alkin- substituované aromáty. Byly zde rovněž přítomny cykloalkany, alkany, alkeny a alkadieny. V rámci studie byly rovněž monitorovány zplodiny poblíž požáru pneumatik. Analýza byla provedena v atmosféře ve směru větru ve vzdálenosti do 305 m a nad 305 m. Největší koncentrace byly naměřeny u benzenu, toluenu a styrenu [23].

1.3 Toxikologie zplodin hoření

1.3.1 Snížený obsah kyslíku v ovzduší

Během hoření dochází jednak ke spalování kyslíku, jednak k vytlačování vzduchu (bohatého na kyslík) zplodinami hoření. Normální obsah kyslíku v ovzduší je 21 %, ale již při koncentraci pod 18 % pociťuje lidský organismus nedostatek kyslíku.

O ₂ [%]	Příznaky
21	Žádné – normální podmínky.
17	Zhoršená koordinace svalové činnosti, zrychlené dýchání kvůli kompenzaci sníženého množství O ₂ .
12	Bolesti hlavy, závratě, rychlá únava (malátnost).
9	Bezvědomí.
6	Smrt po několika minutách následkem udušení a selhání srdce.

Tab. 3 Účinky sníženého procenta kyslíku v okolní atmosféře na lidský organismus

Jednotlivé symptomy se mohou u různých lidí objevovat při vyšších i nižších koncentracích kyslíku v ovzduší. Konkrétní hodnoty závisí na délce pobytu v takovém prostředí. Rovněž se nebere v úvahu přítomnost dalších zplodin hoření.

Se sníženou koncentrací kyslíku se můžeme setkat nejen při požárech v uzavřených místnostech bytů a sklepů, ale i v podzemních prostorách nezasazených požárem nebo tam, kde se k uhašení požáru používal dusík a CO₂ [42].

1.3.2 Index toxicity

U nově zavedených materiálů se provádí povinně test toxicity produktu hoření. Do expoziční komory se vloží čtyři myši a poté se uvede do cirkulace vzduch mezi expoziční a spalovací komorou. Předepsané množství materiálu je zplyněno v žíhací peci (na komoru o objemu 4,5 litru se dávkuje 0,1–0,4 g hořlaviny). Teplota vzduchu v systému je udržovaná na 30°C. Expozice trvá 20 minut. V komoře je monitorován obsah oxidu uhelnatého, oxidu uhličitého a kyslíku. U zvířat je po testu stanovován karboxyhemoglobinu v krvi. Pokus se provádí za podmínek bezplamenového a plamenového hoření. Z naměřených hodnot je následně vypočítán index toxicity I_{tox} [10].

$$I_{tox} = \frac{10}{LD_{50} \cdot \left(1 + \frac{HS}{100}\right)}$$

HS – obsah karboxyhemoglobinu v krvi v %, při kterém došlo k úhynu zvířat

Materiál	Index toxicity	
	Bez plamene	S plamenem
Polypropylen	40	83
Polyamid 6	–	97
Polystyren	80	154
Polyuretan	144	114
Polvinylchlorid	–	80
Polyethylen	244	111
Dřevo – buk	136	101
Dřevo – smrk	216	89

Tab. 4 Indexy toxicity některých materiálů

1.3.3 Expoziční testy

Pro posouzení expozice ohrožených osob lze vedle analýzy ovzduší s výhodou použít vyšetření biologického materiálu. Toxické látky nebo jejich metabolity se stanovují v moči, v krvi, ve vlasech nebo ve vydechovaném vzduchu. Aby toto vyšetření mělo smysl, je třeba znát hladinu, při níž toxická látka ještě nevyvolává poškození. Výsledky expozičních testů závisí nejen na hladině toxické látky v ovzduší, ale také na plicní ventilaci, fyzické námaze, resorpci kůží a trávicího traktu. Pro konstrukci a použití expozičních testů je potřeba znát toxikokinetiku látky v těle.

Nejčastější a nejdůležitější bránou vstupu toxických zplodin hoření je dýchací ústrojí exponovaných osob. V respiračním traktu se vstřebávají plyny, páry a dobře rozpustné aerosoly. Větší a méně rozpustné částice, jež se zachytí v dýchacích cestách, jsou pohybem řasinkového epitelu transportovány do nosohltanu, mohou být spolknuty a resorbovány v trávicím ústrojí. Nebezpečné jsou tedy jak velmi jemné částice, které se dostanou až do alveolů, tak i větší částice, protože toxický účinek závisí na hmotnosti, která roste s třetí mocninou průměru. Perkutánní resorpce hraje významnější úlohu u látek rozpustných v lipidech a současně ve vodě. Jsou to většinou kapalné látky, které se při požáru odpařují a následně kondenzují na kůži. Z tohoto důvodu je zapotřebí

používat nejen dýchací přístroj, ale rovněž ochranný oblek. Z teoretických výpočtů a experimentálních testů bylo zjištěno, že většina látek se v plicích zachytí ze 60 %. Zadržené množství je přímo úměrné plicní ventilaci [2]. Podstatě

Caux C. z katedry životního prostředí Univerzity v Montrealu zkoumal velikost expozice PAH u 43 hasičů během požárů. Expoziční testy byly stanoveny prostřednictvím měření 1-hydroxypyrenu a kyseliny mukonové v moči do 20 hodin po expozici. Hasičům byly rovněž odebrány kontrolní vzorky po čtyřech dnech, kdy se neúčastnili žádného požáru. Z výsledků vyplynulo, že 38 % maximálních hodnot 1-hydroxypyrenu naměřených ve vzorcích přesahovalo běžnou hodnotu 0,32 micromol/mol kreatininu. Nejvyšší hodnota 1-hydroxypyrenu představovala 3,6 micromol/mol kreatininu. Z dalších výsledků bylo zjištěno, že 6 ze 43 hasičů mělo obsah kyseliny mukonové nad 1.1 mmol/mol kreatininu, což odpovídá koncentraci benzenu 1 ppm. Z výsledku vyplývá, že i navzdory použití ochranných prostředků je expozice PAH vyšší než v normálním prostředí [21, 40].

Jednou z možností sledování inhalovaných látek je analýza vydechovaného vzduchu. K tomu účelu je vhodná mikroextrakce na tuhou fázi (SPME) [27].



*Obr. 6 Extrakce vydechovaných VOC metodou SPME
(150 ml, 75 mm Carboxen, 30 min)*

1.3.4 Toxické účinky zplodin hoření

1.3.4.1 Dráždivé

Dráždivé látky se vyskytují téměř ve všech zplodinách. Jedná se především o látky, při jejichž hoření dochází k uvolňování kyselých par. Typickým představitelem je PVC, PTFE nebo EVA. V kontaktu se zplodinami dochází k podráždění sliznic, dýchacích cest, kůže a očí. Může dojít až k poleptání. Stupeň podráždění závisí na schopnosti chemikálie pronikat do kůže a sliznic. Dráždění můžou způsobit i látky reaktivní, reakcí s proteiny nebo alkylačním nebo acylačním mechanismem. Dráždivé můžou být organické rozpouštědla tím, že odstraňují tukové složky a snižují schopnost ochrany kůže [1].

1.3.4.2 Narkotické

Látky působící narkoticky jsou ve zplodinách obsaženy poměrně často, ale důležitá je především jejich celková koncentrace, při které narkotické účinky nastupují. Jsou vysvětlovány rozpuštěním narkotik v tukových strukturách membrán, což brzdí přenos nervového vzruchu a potlačuje funkci nervového systému. Narušení je reverzibilní, protože organismus se dostává poměrně snadno do původního stavu. Inhalačně tak působí organické rozpouštědla jako ethery, aromatické uhlovodíky, apod. Typickým příkladem můžou být zplodiny POM, které obsahují značnou část etherů. Narkotické působí všechny látky, které dosáhnou v krvi narkoticky účinné koncentrace dříve, než působí toxické účinky [1].

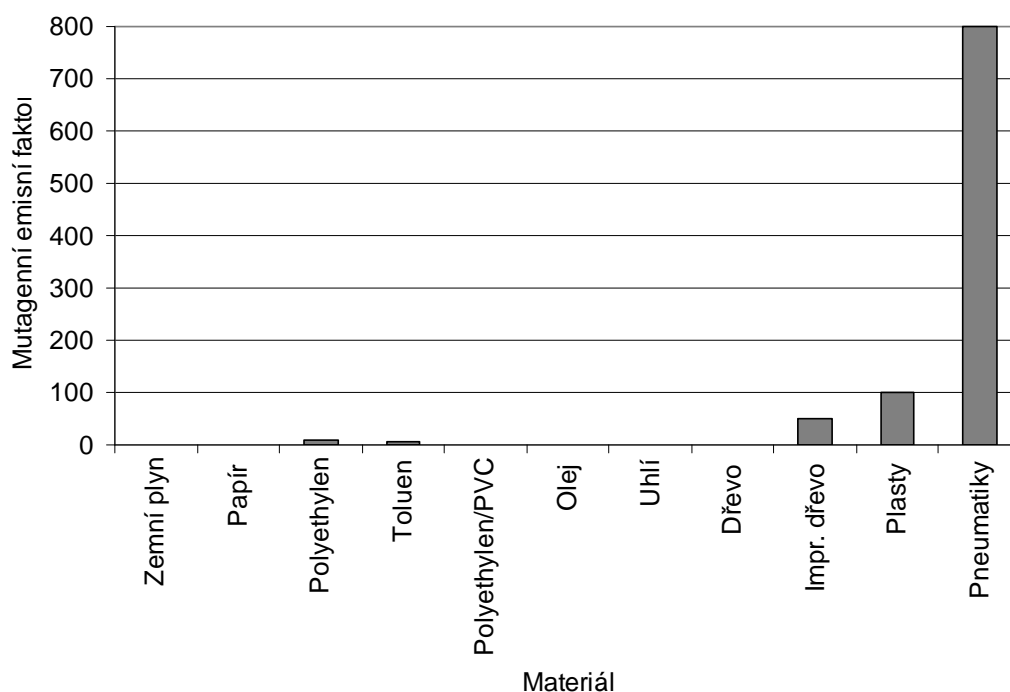
1.3.4.3 Blokování přenosu kyslíku

Transport kyslíku je důležitý pro většinu organismu. Blokují ho škodliviny a jedy, které přímo reagují s kyslíkem a snižují tak jeho dostupnost nebo s místem jeho vazby na nosiči, kam se váže silněji než molekula kyslíku. Typickým příkladem zplodin

hoření všech organických látek je CO. Ten se silně váže na hemoglobin (až 300krát rychleji než kyslík) za vzniku karboxyhemoglobinu [1].

1.3.4.4 Mutagenní, karcinogenní

Mutageny jsou látky, které působí změnu v genetické informaci buněk. Pojem mutace je obvykle spojený se zásahem látky v genetických (zárodečných) buňkách. Chemické mutageny můžou indukovat mutace genové, chromozómové nebo genomové. Závažnost následků vyžaduje stanovení mutagenity látek [1].



Obr. 7 Mutagenní emisní faktor zplodin hoření vybraných materiálů [23]

Látky, které vyvolávají zhoubné bujení buněk a tkání jsou karcinogeny. Sloučeniny, které účinek karcinogenů zesilují, jsou kokarcinogeny. Neúčinné sloučeniny, jejichž metabolity mají karcinogenní účinek, jsou prekarcinogeny. Udává se, že asi 80 % mutagenů má i karcinogenní účinek. Mechanismus vzniku nádorů je velmi složitý. Prvotní příčinou může být mutace, avšak mutagenita není pro vznik nádorů nutnou ani postačující podmínkou. Karcinogenní účinek můžou mít i sloučeniny

nemutagenní. V tomto případě může jít například o poškození reprodukčního systému. Naopak mutagenní látky nemusí být karcinogenní [1].

Genetická teorie karcinogenity vysvětluje působení chemických karcinogenů tak, že v prvním kroku procesu, který vede ke vzniku nádoru je interakce účinné látky, nebo účinného metabolitu s DNA a také mutace, která má za následek ztrátu kontroly buněčného dělení [1].

1.3.4.5 Senzibilizující a alergenní

Z chemických alergenů se můžeme ve zplodinách setkat např. s metakryláty, diisokyanáty, formaldehydem, ad. Alergeny jsou látky, které zvyšují aktivitu organismu neúměrnou změnou imunitní reakce. Alergické onemocnění (alergie) patří mezi poruchy imunitního systému. Projevují se nepřiměřenou reakcí na podnět antigenu. Nepřirozená reakce může vést až k poškození organismu. Reakce mohou vyvolat nízkomolekulární sloučeniny, organické i anorganické. Předpokládá se, že se vážou na bílkoviny v organismu, přičemž dojde v bílkovině k takové změně, že ji imunitní systém vyhodnotí jako antigen. Takto působící nízkomolekulární sloučeniny se jmenují hapteny. Nutnou podmínkou alergické reakce je senzibilizující expozice alergenu. V průběhu ni dojde k vytvoření protilátek. Stav přecitlivělosti se vyvíjí delší dobu, nejméně týden [1].

1.3.5 Toxicita vybraných látek ve zplodinách hoření

1.3.5.1 Anorganické látky

Oxid uhelnatý (CO)

Oxid uhelnatý má na svědomí více úmrtí při požárech, než všechny ostatní zplodiny hoření dohromady. Tento bezbarvý plyn bez zápachu je lehčí než vzduch a vzniká při

každém požáru. Při nedokonalém hoření, kdy z místa požáru stoupá hustý tmavý kouř, látky vyvíjejí velké množství CO [42].

Hlavní nebezpečí CO spočívá v jeho schopnosti vázat se na červené krvinky (hemoglobin). Za normálních okolností se na hemoglobin váží molekuly vzdušného kyslíku, které jsou pak krví přenášeny do celého těla. Jestliže se ovšem v ovzduší nachází zvýšené procento CO (který se na hemoglobin váže 300krát snadněji než kyslík), dochází k tvorbě karboxyhemoglobinu (COHb). Tím je kyslíku znemožněno vázat se na červené krvinky (na nich už je CO) a dochází k bezvědomí postiženého následkem nedostatečného zásobování mozku kyslíkem. Jestliže není postižená osoba včas vynesena na čerstvý vzduch, může dojít po krátké době k jejímu úmrtí [42].

Je prokázáno, že při koncentraci CO ve vzduchu nad 0,05 % může již být nebezpečná a jestliže tato koncentrace vystoupí nad 1 %, může dojít k bezvědomí nebo smrti postižených bez jakýchkoliv předchozích příznaků nevolnosti [42].

CO [ppm]	CO ve vzduchu [obj. %]	Příznaky
100	0,01	Žádné příznaky – bez nebezpečí
200	0,02	Mírné bolesti hlavy
400	0,04	Silné bolesti hlavy po 1 až 2 hodinách
800	0,08	Silné bolesti hlavy po 45 minutách; nevolnost, mdloby až bezvědomí po 2 hodinách
1 000	0,10	Nebezpečná koncentrace – bezvědomí po 1 hodině
1 600	0,16	Nevolnost, silné bolesti hlavy a závratě po 20 minutách
3 200	0,32	Nevolnost, silné bolesti hlavy a závratě po 5 až 10 minutách; bezvědomí po 30 minutách
6 400	0,64	Silné bolesti hlavy a závratě po 1 až 2 minutách; bezvědomí po 10 až 15 minutách

Tab. 5 Příznaky otravy CO v závislosti na koncentraci

V praxi se ovšem při určování kvality ovzduší nemůžeme v žádném případě spoléhat pouze na osobní příznaky působení CO na organismus, neboť každý člověk reaguje na zvýšené procento CO v vzduchu jiným způsobem v závislosti na momentální fyzické a psychické kondici, době působení CO na organismus, věku, vykonávané práci během působení CO. Velkým nebezpečím pro postižené je také již zmiňovaný synergický efekt působení různých zplodin hoření na jednom místě a v jeden okamžik. Při poskytování první pomoci postiženému je třeba si uvědomit, že CO působí na organismus člověka s jistou setrvačností. Také postižení nervové soustavy postiženého se může projevit až po 3 týdnech [16, 42].

Oxid uhličitý (CO₂)

CO₂ je nehořlavý plyn bez barvy a zápachu, je těžší než vzduch. Ačkoliv se CO₂ používá jako hasební látka, je i jedním z produktů hoření. Je konečným produktem hoření látek bohatých na uhlík, přičemž ho vzniká více při dokonalém hoření než při žhnutí [42].

Vzduch normálně obsahuje kolem 0,03 % CO₂. Při této koncentraci je CO₂ jako produkt látkové výměny odstraňován z plic člověka dýcháním. Při asi 5 % koncentraci CO₂ ve vzduchu dochází ke zrychlenému dýchání doprovázenému bolestmi hlavy, závratěmi, pocením a rozrušením. Mezi 10 až 12 % CO₂ ve vzduchu může dojít během několika minut ke smrti postiženého následkem ochrnutí dýchacího centra mozku. Nebezpečí CO₂ spočívá i v tom, že na jeho zvýšenou koncentraci tělo reaguje zrychlením dýchání, čímž se ovšem do organismu dostává i větší množství ostatních zplodin hoření [16, 42].

Chlorovodík (HCl)

Chlorovodík je bezbarvý plyn se silně dráždivými účinky pro dýchací cesty oči, je těžší než vzduch. Vyvolává otok horních cest dýchacích, který může přejít v zástavu dýchání a smrt udušením [42].

Nebezpečná je i schopnost chlorovodíku rozpouštět se ve vodě za vzniku kyseliny chlorovodíkové (z 1 kg PVC se uvolní až 400 l HCl). Při hašení vodou či vodní mlhou tak může vzniknout překvapivě silná kyselina chlorovodíková se silnými korozívními účinky na veškerý používaný materiál a samozřejmě i na organismus zasahujících hasičů [42].

S chlorovodíkem se můžeme u požáru setkat poměrně často, neboť je produktem hoření všech látek, které ve své molekule obsahují chlór (např. PVC). Plynný chlorovodík vzniká i tepelným rozkladem izolací elektrických kabelů v požárem rozžhavených betonových stěnách. Velmi nebezpečné jsou však i dokončovací práce po požárech ve skladech, drogeriích, obchodech i v domácnostech. I po likvidaci samotného požáru je totiž ve vzduchu velké množství plynného HCl, který napadá organismus hasičů, jež si v této fázi likvidace už nechrání organismus dýchacím přístrojem [19, 42].

Fluorovodík (HF)

S fluorovodíkem se může setkat při hoření PTFE a fluorovaných materiálů. Je to toxický korozní plyn, který může způsobit odumření jakékoli tkáně, která s ním přijde do styku, včetně plic. Toxicitu HF má na svědomí fluoridový ion, který je extrémně toxický. Vdechování HF může způsobit vážné poškození plic, zejména hromadění tekutiny a zápal plic. Fluoridové ionty inhibují buněčné dýchání tím, že snižují produkci ATP, hlavní formy chemické energie, kterou tělo používá. Fluorid atakuje buněčné membrány a buňky tak odumírají. Ion fluoridu je nabit záporně a přirozeně reaguje s kladně nabitými ionty v těle, např. kalcium a hořčíkem. Když se fluorid a kalcium sloučí, může dojít ke smrtelné poruše – úbytku kalcia (hypokalcémie). Pokud úbytek kalcia není léčen, může vyvolat abnormální srdeční rytmus, což vede k infarktu, svalovým křečím a nakonec i smrti. Podávání kalcia je hlavním léčebným zákrokem při otravě HF [19, 44].

Oxid siřičitý (SO₂)

Oxid siřičitý je bezbarvý nehořlavý plyn ostrého štiplavého zápachu. Je těžší než vzduch a při styku s vodou vytváří kyselinu siřičitou a sírovou. Velké množství SO₂ vzniká přímo spalováním fosilních paliv a vulkanizovaných kaučuku. Do organismu se dostává převážně inhalací. Akutní expozice se projevuje dráždivými účinky na dýchací systém (kašel) a spojivky již od koncentrace 0,6–1 ml.m⁻³, takže exponovaní obvykle opustí rychle rizikový prostor. Při vyšších koncentracích může dojít k poškození dýchacích cest a ke vzniku edému hrtanu s rozsáhlým poškozením sliznic [5, 16, 19].

Nitrózní plyny (NO_x)

Nitrózní plyny se uvolňují při dokonalém spalování materiálů, které obsahují dusík, např. fosilních paliv, umělých hnojiv a plastů. Mají žlutou až červenou barvu a vyznačují se štiplavým zápachem, který připomíná v nižších koncentracích ozón. Jsou těžší než vzduch a špatně rozpustné ve vodě. K nitrózním plynům patří NO (na vzduchu rychle přechází na NO₂), nestálý oxid dusitý N₂O₃ a oxid dusičitý NO₂. Při hoření nejdříve vzniká NO a později se vytváří další oxidy, zejména NO₂ [19, 63].

V dýchacím systému se absorbuje asi 85 % inhalovaných NO_x. V malém množství se při styku se sliznicemi rozpouštějí ve vodě za vzniku HNO₃ a HNO₂. Hlavní účinek NO_x jsou plíce, kde dochází k poškození průdušek a alveol se vznikem edému plic. Snižuje rovněž obranné schopnosti organismu proti infekcím. Oxidy dusíku se absorbují do krve ve formě dusitanů, přičemž vzniká reverzibilní methemoglobinemie spojená s cyanózou.

Akutní otrava NO_x se projevuje mírným drážděním spojivek sliznic horních cest dýchacích společně s bolestmi na prsou a kašlem. Při inhalaci vysokých koncentrací může dojít až k edému plic, který má latentní dobu 24–72 hodin. V důsledku methemoglobinemie nastává slabost, dušení, cyanóza a křeče. V moči se NO_x vylučují ve formě dusičnanů [5, 16].

Amoniak (čpavek, NH₃)

Amoniak je bezbarvý, velmi dráždivý plyn s charakteristickým zápachem. Plynný čpavek je lehčí než vzduch a dobře se rozpouští ve vodě. Můžeme se s ním setkat při hoření látek obsahující dusík a vodík např. PUR a PA [19].

Při akutní inhalaci se projevují především dráždivé a leptavé účinky. Nejčastější projevy jsou podráždění oči (slzení), sliznic dýchacích cest (kašel) a kůže, Při dlouhém pobytu ve vysoké koncentraci může dojít až k edému plic, podráždění CNS a křečím [5, 16].

Kyanovodík (HCN)

Ke vzniku HCN při požárech dochází v reakční zóně s dostatkem hořlavin bohatých na uhlík, dusík a vodík. Nejčastější materiály uvolňující při hoření HCN jsou vlna, hedvábí, PAN, ABS, UF, MF, PUR, PA [19, 29, 39].

Obecně se s vysokými koncentracemi HCN můžeme setkat při požárech obchodů s oděvy a koberci, při požárech interiérů automobilů a letadel i při bytových požárech [42].

Riziko akutních otrav kyanovodíkem při rozsáhlejších požárech je mimořádné, když uvážíme, že svoji toxicitou 35x převyšuje oxid uhelnatý. Příkladem může být požár na diskotéce v Gothenburgu v roce 1198, při němž zahynulo 63 osob, většinou na otravu toxickými plyny [14].

Materiál	Množství uvolněného kyanovodíku [µg HCN na g materiálu]
Papír	1100
Bavlna	130
Vlna	6300
Nylon	780
Polyurethany	1200

Tab. 6 Množství kyanovodíku generovaného pyrolýzou

Základním účinkem kyanovodíku je blokáda buněčného dýchání, jehož podstatou je přenos kyslíku z krve do tkání. Kyanovodík patří proto mezi tzv. systémové nebo krevní jedy. Rychle se vstřebává plicemi ale i pokožkou. U vysoké koncentrace může dojít během 10–20 sekund ke ztrátě vědomí. Smrt nastává v křečích do 2–3 minut. Je patrné růžové zabarvení kůže a sliznic. Projevují se bolesti hlavy, závratě, mžítka před očima, pocit tlaku na hrudníku, zrychlení dechové a tepové frekvence. Dochází k dušení, ke ztrátě vědomí a objevují se křeče. Zornice jsou rozšířeny a kůže je pokrytá studeným potem. Nakonec dochází k zástavě dýchání a srdeční činnosti [14].

Lehká otrava je doprovázená bolestmi hlavy, závratí, šumění v uších, škrábáním v krku, občasnými poruchami vidění a dechovými potížemi [14].

Koncentrace [mg.m⁻³]	Účinek
300	okamžitá smrt
200	smrt za 10 minut
150	smrt za 30 minut
120–150	vysoce nebezpečná za 30–60 minut
50–60	snesitelné po dobu 20–60 minut
20–40	lehké příznaky otravy za několik hodin

Tab. 7 Účinky kyanovodíku v závislosti na koncentraci

V organismu se kyanidy metabolizují z 60–80 % na thiokyanáty, které se vylučují močí. Menší část kyanidů se metabolizuje oxidací na kyanáty a formiáty. V lidském organismu probíhá detoxikace rychlostí asi $0,017 \text{ mg.kg}^{-1}$ za minutu [14].

Antidotum	Aplikace
thiosíran sodný	intravenózně, 8 – 12,5 g
dusitan sodný	intravenózně, 30 mg.kg^{-1}
amylnitrit	inhalačně, 0,2-0,4 ml
4-dimethylaminofenol	intravenózně, $3,25 \text{ mg.kg}^{-1}$
hydroxokobalamin	intravenózně, min. 4g pro LD ₅₀
dikobalt edetát	intravenózně, 300 mg

Tab. 8 Specifická antidota

Oxidy fosforu (P_2O_3 , P_2O_5)

Oxid fosforitý vzniká při spalování fosforu nebo jeho sloučenin za omezeného přístupu vzduchu. Sám oxid fosforitý se označuje jako velmi jedovatý. Se studenou vodou se mění na kyselinu fosforitou. Horká voda rozkládá oxid i kyselinu na fosfan.

Oxid fosforečný je bílý kyprý prášek, vznikající spalováním fosforu a jeho sloučenin za dostatečného přístupu vzduchu. Je to silně hyroskopická látka reagující s vodou za uvolnění velkého množství tepla. Má nepříznivé účinky na kůži, oči a sliznice [36].

1.3.5.2 Organické látky

Alkany

Alkany jsou velmi často přítomny ve zplodinách hoření všech organických látek. Charakteristické jsou především nižší alkany, jak s rovným, tak i rozvětveným

řetězcem. Do organismu se dostávají především inhalací. Asi 40–80 % inhalovaných alkanů se absorbuje. Při střední fyzické zátěži se retence zvyšuje 2–3 násobně.

Toxicita všech alkanů je dosti podobná. Všeobecně jsou málo toxické, můžou však způsobit vytěsnění kyslíku z ovzduší (methan, ethan, propan) a způsobit tak dusivý účinek.

Akutní účinky při vysoké expozici se projevují závratěmi, bolestmi hlavy, nauzeou, zvracením, únavou, ospalostí, poruchami řeči a rovnováhy, dezorientací, depresi a ztrátou vědomí. Dráždivé účinky na dýchací systém se projevují kašlem a suchostí sliznic. Páry lehčích kapalin pentanu až nonanu mají dráždivý a anestetický účinek. Těžší kapaliny mají zase odmašťovací účinek. Hexan se metabolizuje na 2,5-hexadion a je silně neurotoxický [5].

Alkeny, alkadieny, cykloalkeny

Alkeny mají podobné toxické účinky jako alkany. Jsou rozpustné v tucích, působí dráždivě a mají anestetický účinek. Přítomnost dvojné vazby způsobuje, že alkeny jsou reaktivnější než alkany a alkadieny jsou zase reaktivnější než alkeny. Tato reaktivita může být v mnohých případech příčinou zvýšeného zdravotního rizika [5].

Ve zplodinách je velmi často přítomen především ethylen a propylen, nemají však karcinogenní účinky. Významnou látkou je 1,3-butadien, z kterého vznikají v těle karcinogenní epoxidy. Podle IARC je zařazen mezi pravděpodobné lidské karcinogeny. Je součástí především zplodin pneumatik a ABS [3].

2-methyl-1,3-butadien (isopren) – vzniká při hoření přírodního kaučuku. Působí dráždivě a je podezřelým karcinogenem pro člověka [11].

4-vinyl-1-cyklohexen – typický při hoření butadienových kaučuků. Má dráždivé účinky a může vyvolat křeče. Stimuluje CNS s následnou depresí [11].

Limonen – součást zplodin isoprenových kaučuků. Působí hlavně dráždivě a může vyvolat alergická onemocnění [11].

Aromatické uhlovodíky

Ve zplodinách hoření se nejčastěji můžeme setkat s benzenem, toluenem, ethylbenzenem, styrenem a xyleny. Aromatické uhlovodíky se dostávají do organismu především inhalací, ale taky přes kůži. Mají především dráždivý a anestetický účinek silnější než alifatické uhlovodíky. Substitucí vodíku na benzenu se zvyšuje rozpustnost v tucích a toxický účinek je menší. Akutní intoxikace se projevuje závratěmi, bolestmi hlavy, nauzeou, zvracením, ospalostí, únavou, pocitem opilosti, nesrozumitelnou řečí, poruchami vědomí, dezorientací, depresemi a ztrátou vědomí. Aromatické uhlovodíky jsou významné především chronickou intoxikací, ta však v souvislosti se zplodinami je méně častá [5, 13, 19].

Mezi nejvýznamnější aromatické uhlovodíky patří benzen, vyskytující se především při hoření materiálů, které ve své struktuře obsahují aromatickou skupinu. Má především narkotické účinky, vyvolává útlum kostní dřeně, projevující se hlavně neutropenií a trombocytopenií. Je zařazován mezi prokázané lidské karcinogeny [3, 15].

Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH)

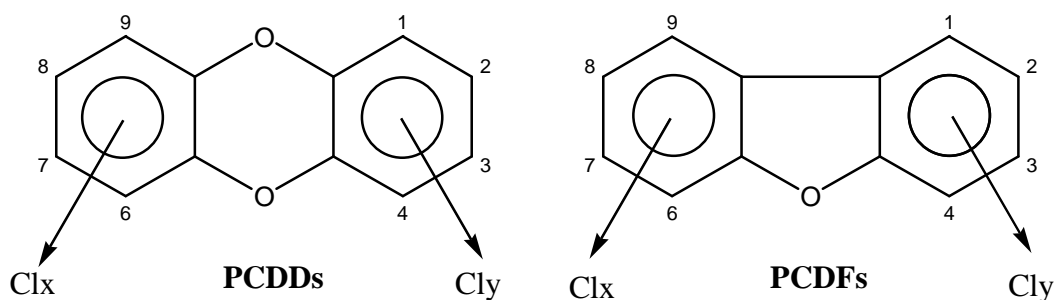
PAH jsou obsažené především v pevných produktech hoření (saze). Nejčastěji se můžeme setkat s naftalenem, antracemem a benzo(a)pyrenem. PAH jsou reaktivnější než benzen. Jejich životnost ve vzduchu je jednotky až desítky hodin, v povrchové vodě hodiny až měsíce, v půdě stovky hodin až několik let. Ideální pro vznik PAH je teplota 400–800 °C. Významným zdrojem jsou především tuhá paliva [5, 8].

Akutní toxicita naftalenu se projevuje bolestmi hlavy, nauzeou, pocením a zvracením. Chronická expozice PAH má především karcinogenní účinky, které byly pozorovány např. u kominíků. Nejvyšší mutagenitu vykazují uhlovodíky s pěti benzenovými jádry. PAH vyvolávají především rakovinu kůže a plic [5, 8].

Chlorované uhlovodíky

S chlorovanými uhlovodíky se můžeme setkat např. při hoření PVC. Množství je poměrně malé, jelikož většina chlóru se přemění na chlorovodík. Mezi nejvýznamnější látky patří vinylchlorid, jako monomer PVC a chlorbenzeny. Vinylchlorid má především dráždivé účinky a podle IARC je uznávám jako karcinogen skupiny 1. Chlorbenzeny působí narkoticky. Mají stimulační i depresivní účinky na CNS. V malém množství se ve zplodinách může vyskytnout i fosgen [5, 6, 11].

Polychlorované dibenzo-p-dioxiny a dibenzofurany



Zvláštní skupinu chlorovaných látek tvoří PCDD a PCDF. Považují se za nejtoxičtější látky vytvořené lidskou činností a uvolňované do životního prostředí. Nejsou však popsány případy smrtelné otravy člověka, jelikož za běžných životních podmínek se nevyskytují tak vysoké dávky. Dioxiny můžeme proto označit za kumulativní jedy s řadou zásahu do lidského organismu [8].

Z toxikologických studií vyplynulo, že nejnebezpečnější látkou celé skupiny je 2,3,7,8-TCDD, který byl proto nejpodrobněji prozkoumán. Kromě něj se za toxikologicky závažné považuje nejméně 16 dalších PCDD/PCDF, substituovaných v polohách 2, 3, 7 a 8 [8].

Jsou vysoce perzistentní v lipidových složkách buněk a orgánů. Pro člověka se za pravděpodobně karcinogenní pokládá jen 2,3,7,8-TCDD. Jsou hepatotoxické, imunotoxické, teratogenní a někdy vyvolávají jaterní porfírii. Mohou vyvolávat

poškození kůže (chlorakne). U lidí se při vysokých dávkách projevují různé neurologické účinky [8, 15, 37].

Fluorované uhlovodíky

Fluorované uhlovodíky jsou součástí především zplodin hoření teflonu a fluorovaných sloučenin. Řada z nich má významné toxické vlastnosti [11].

Karbonylfluorid – je fluorovou verzí fosgenu. Výpary COF_2 dráždí oči a nos. K závažnějším příznakům kontaktu patří bolest na prsou, obtížné dýchání, hromadění vody na plicích, slabost, poškození jater a zvýšené hladiny cukru v krvi. Protože se COF_2 rozkládá na fluorovodík a oxid uhličitý, způsobuje řadu stejných obtíží jako HF [44].

Tetrafluoroetylen – je považován za velmi pravděpodobný lidský karcinogen, protože prokazatelně vyvolává rakovinu u laboratorních zvířat. Jeho účinek na lidi nicméně dosud nebyl dostatečně zkoumán [44].

Hexafluoropropen – způsobuje podráždění očí, nosu a krku, bušení srdce, nepravidelný tep, bolesti hlavy, mdloby, hromadění vody na plicích a v extrémním případě i smrt [44].

Perfluoroisobuten – je považován za velmi toxickou látku, jejíž vdechování způsobuje hromadění vody na plicích, které může vést až k smrti. V úmluvě o chemických zbraních je PFIB klasifikován jako sloučenina druhého řádu. Je asi desetkrát jedovatější než fosgen. Ve vodě se PFIB rozkládá na fluorovodík, jenž je rovněž velmi toxický. Mezi krátkodobé účinky PFIB patří zvláštní chuť v ústech, nevolnost a slabost. Za jednu až čtyři hodiny po kontaktu se nahromadí voda na plicích, což je stav, který někdy vede k úmrtí, ale většinou po zhruba třech dnech odezní [44].

Alkoholy

Alkoholy mají dráždivé a tlumivé účinky na CNS silnější než alifatické uhlovodíky, jsou však slabšími iritantami kůže a dýchacích cest než aldehydy a ketony.

Dráždivé účinky na dýchací systém a oči obvykle projevují dříve než účinky na CNS [5].

Methylalkohol – může způsobit poruchy vidění až poškození zraku. V malých koncentracích (pod 250 ppm) nevykazuje akutní toxické vlastnosti [11].

Butanol – má především dráždivý účinek. Koncentrace 25 ppm dráždí již v několika minutách. Při práci v koncentraci 50 ppm jsou lehce drážděny oči [11].

Benzylalkohol – působí po částečné stimulaci narkoticky až paralyticky. Je rovněž považován jako karcinogen, mutagen a teratogen [11].

Fenoly

Značné množství fenolu bylo zjištěno např. ve zplodinách PC. Fenol se do organismu dostává především inhalací a přes kůži. Způsobuje denaturaci bílkovin a je protoplazmatickým jedem. Při vysokých koncentracích má leptavé účinky na dýchací systém, po vstřebání působí toxicky na kardiovaskulární systém a CNS. Způsobuje methemoglobinemii a hemolýzu. Akutní toxicita fenolu se projevuje podrážděním sliznic dýchacích cest, kašlem, suchostí sliznic a hrdla, později bolestí břicha, nevolnost, zvracení, bolesti hlavy, pocit opilosti, dezorientace, ztráta vědomí, srdeční arytmie a útlum CNS [5].

Kresol – působí obdobně jako fenol. Jednotlivé izomery se toxikologicky nerozlišují. Obecně mají kresoly větší leptavé účinky než fenol. Obraz akutní otravy je shodný s obrazem otravy fenolem, doprovázený o cyanózu a pokles hemoglobinu [11].

Ethery

Značné množství etherů vzniká např. hořením POM. Do organismu vstupuje především inhalací. Ethery mají především narkotický účinek.

Ethylether – má silný anestetický a slabý iritační účinek. Vyšší ethery mají dráždivé účinky silnější [11].

Methylal – má výrazný narkotický účinek. Zasahuje především oči, kůži a dýchací cesty. Má dráždivé účinky a působí na CNS. Vysoké koncentrace mohou vést

k bezvědomí. Při styku s kůží rozpouští tuky. Má vliv i na játra, ledviny, srdeční sval a plíce. Methylal se metabolizuje na formaldehyd a methanol, čímž se můžou projevit toxické příznaky těchto látek [11].

Sloučeniny síry

Organické sirmé sloučeniny se vyskytují tam, kde dochází k hoření látek s obsahem síry (vulkanizované kaučuky). Jedná se nejčastěji o thioly, merkaptany a heterocykly.

Thiofen – je charakterizován jako látka s narkotickými účiny. Páry vyvolávají silné dráždění a poškození očí, dýchacích cest, plic a kůže. Způsobuje křeče a je toxický pro krvetvorbu, zvláště pro leukopoetickou složku kostní dřeně [11].

Methylthiofen – má účinek na nervový systém podobný jak thiofen. Subchronická inhalace par směsi izomerů (s převahou 2-methylthiofenu) může vést k funkčním změnám CNS, snížení aktivity cholinesterázy, zvětšení štítné žlázy a k nevýrazným dystrofickým změnám orgánů. Má rovněž dráždivý účinek [11].

Dusíkaté deriváty

Dusíkaté deriváty lze očekávat při hoření látek, které obsahují dusík. Z plastů je to nejčastěji PAN, PA, PUR, ABS, MF a z přírodních materiálů vlna, peří a hedvábí [4]. Často se můžeme setkat s aminy, které svou akutní toxicitou často dosahují úrovně kyanových sloučenin. Smrtelné otravy ovšem nejsou časté, neboť jejich nepříjemný až odporný zápach indikuje jejich přítomnost již při velmi malých koncentracích.

Kaprolaktam – je charakteristickou látkou ve zplodinách při hoření polyamidu. Jednorázová vysoká dávka může způsobit vazodilataci a křeče. U lidí bylo po styku s kaprolaktamem pozorováno častější krvácení z nosu, suchost nosní a hrtanové sliznice, často jsou postiženy i hlasivky. Vyvolává pocit hořké chuti v ústech. Prach a páry působí dráždivě (od 7 ppm) [11].

Anilin – vyvolává cyanózu a působí na CNS. Cyanóza je patrná nejdříve na rtech, nehtech, uších a nose. Nastávají příznaky mravenčení, pocit tuposti v končetinách (hlavně v horních), bolest hlavy, někdy i slabost a závratě. Příznaky otravy jsou opilst,

rozjaření, dezorientace, agresivita a u jiných zase ospalost, hluboký spánek až bezvědomí. Anilin dráždí kůži a může být příčinou alergických kožních nemocí [11].

Toluidin – účinkuje obdobně jak anilin, zvláště pokud se týče methemoglobinemizujícího účinku i účinku na CNS. Proti anilinu se zdůrazňuje dráždění močového měchýře, přítomnost krve v moči a přítomnost hemoglobinu v moči. Toluidin je podezřelý urokarcinogen. Po akutní otravě dochází ke snížení počtu erytrocytů, později k jeho zvýšení a k leukopenii. Toluidin dráždí kůži a vstřebává se méně než anilin. Je uváděn i jako slabý alergen. Koncentrace 6 až 23 ppm vede po několikahodinové inhalační expozici k lehkým příznakům otravy, koncentrace 90 až 140 ppm vyvolává při expozici delší než 1 h vážnou otravu [11].

Pyridin – má místní dráždivý účinek a celkový účinek hlavně neurotoxický, který se přičítá jeho zásahu do funkce thiaminu. Při akutní inhalační otravě jsou známky dráždění dýchacích cest, pálení v hrdle, slzení z očí. V lehkých případech může nastat euforie, následovaná útlumem a nevolností. Po inhalační otravě může být latence několik hodin. Dráždí kůži a způsobuje její zvýšenou citlivost na světlo. Pyridin je cítit od koncentrace 1 ppm, v koncentraci 10 ppm obtěžuje [11].

Isokyanáty – jsou typické pro zplodiny polyuretanů. Mají dráždivé účinky a alergické účinky. Již v nepatrných koncentracích může vést ke vzniku astmatických záchvatů dušnosti, spojených někdy s cyanózou a závratěmi [11, 19].

Nitrily (organické kyanidy)

Základním účinkem organických kyanidů je dušení v důsledku blokády enzymů přenášejících kyslík při tkáňovém dýchání, ale jedovatost jednotlivých organických kyanidů je velmi rozdílná a vyskytují se u nich i jiné účinky. Z nejjednodušších je acetonitril jedovatý poměrně málo a má i narkotický účinek. Ethylkyanid a propylkyanid jsou podstatně jedovatější. U vyšších členů řady jedovatost klesá a nitril kyseliny stearové je již prakticky nejedovatý. Některé nenasycené a aromatické kyanidy mají výrazně místní dráždivý účinek [11].

Akrylonitril – hlavním zdrojem akrylonitrilu ve zplodinách jsou polyakrylonitrilové vlákna (PAN), polyakrylo-butadien-styrenové plasty (ABS) a styren-akrylonitrilové pryskyřice. Akrylonitril je prchavá bezbarvá tekutina s charakteristickým zápachem. Jde o vysokereaktivní sloučeninu. Do organismu se dostává hlavně inhalací a přes kůži. Metabolizuje se na kyanidy a thiokyanáty, které jsou příčinou toxicity akrylonitrilu. Při akutní expozici akrylonitrilem se zaznamenaly úmrtí od koncentrace $7500 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$. U zasažených se projevíly respirační potíže, křeče a bezvědomí. Příznaky akutní intoxikace jsou dráždění dýchacích cest, slabost v končetinách, závratě, nevolnost, cyanóza, kolaps, křeče a srdeční selhání. Tyto příznaky jsou podobné otravě kyanidy. Mutagenní účinek akrylonitrilu je způsobený glycidonitrilem, reaktivním metabolitem alkylujícím makromolekuly. Akrylonitril je karcinogen, s nejčastějším výskytem karcinomu plic a tlustého střeva. IARC zařazuje akrylonitril mezi karcinogeny skupiny 2A. Při akutní intoxikaci se zjišťují zvýšené hodnoty kyanidu v moči a krvi. Při léčbě po intoxikaci akrylonitrilem se postupuje stejně jako při otravě kyanidy. První pomoc spočívá v aplikaci amylnitritu (Nitramil, Amylnitrit) [11, 34].

Adiponitril – toxicita je způsobena uvolňováním kyanidových iontů. Příznaky intoxikace jsou bolesti hlavy, pocit slabosti, cyanóza, později zmatenost, zvracení, zrychlený dech, zrychlení srdeční frekvence, křeče [11].

Benzonitril – má kyanidový účinek. Páry jsou velmi jedovaté a obraz otravy je podobný HCN. Symptomy se mohou projevit s několikahodinovým zpožděním. Při normálních teplotách se vyskytují pouze relativně nízké koncentrace, po zahřátí však vznikají nebezpečné koncentrace jedovatých par. Páry dráždí a poškozují oči, dýchací cesty a plíce.

4-fenylbutyronitril – jeden z možných termodegradačních produktů ABS. Má dráždivý účinek a celkový účinek kyanidový [11].

Aldehydy

Formaldehyd – je přítomen ve zplodinách hoření např. POM a PP. Velmi často se uvolňuje při hoření nejrůznějších stavebních hmot, jakými jsou např. dřevotřísky, překližky, UF izolace, látky na bázi PF, apod. Jsou to nejčastěji materiály používané v domácnostech jako např. nábytek, podlahoviny, tapety, koberce, plastické hmoty, dále kosmetické, čisticí a dezinfekční prostředky, ze kterých se může uvolňovat již při relativně nízkých teplotách. Formaldehyd vstupuje do organismu všemi cestami a má narkotické účinky. Akutní intoxikace se projevuje drážděním spojivek, sliznic horních i dolních cest a plic, pociťované subjektivně jako suchost, dráždění ke kašli, pálení očí a slzení. Při inhalaci způsobuje až edém plic. U citlivých osob vyvolává hypersenzitivní reakce v podobě zánětu nosních sliznic, rýmy, bronchiální astmy, opuchliny tváře a rukou [11, 17, 19].

Acetaldehyd – je méně toxický než formaldehyd. Působí na CNS a může vyvolat edém plic. Při nižších koncentracích převažuje dráždivý účinek, především slzení, světloplachost, podráždění nosní sliznice až ztráta čichu a zánět průdušek. Může dojít až k poškození rohovky a k závažným onemocněním respiračního systému. Dráždí kůži a vyvolává alergie. Přítomnost acetaldehydu lze čichem zřetelně rozeznat od koncentrace 25 ppm. V koncentraci 50 ppm dráždí oči a koncentrace 200 ppm již dráždí velmi [11].

Propanal – má narkotický účinek a značný účinek dráždivý. Vysoká koncentrace par může způsobit až zánět nebo edém plic. Cítit je od koncentrace $0,5 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ a výrazněji dráždí od koncentrace $16 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Dobře se vstřebává kůží [11].

Akrolein – vznik akroleinu je charakteristický pro celulózní materiály jako dřevo, bavlna, papír a taky PS, ABS. Narkotický účinek je zcela zakryt účinkem dráždivým. Páry způsobují zánět spojivek a otok očních víček. V koncentraci 1 ppm je po 4 až 5 minutách dráždění očí nesnesitelné. Po expozici vyššími koncentracemi následuje brzy pocit tíhy na prsou a následně může dojít k zánětu dýchacích cest nebo edému plic. Koncentrace $0,05 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ je nesnesitelná a desetiminutová expozice koncentrace $0,35 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ vede k fatálnímu poškození plic. Při styku s akroleinem se můžou vyskytnout alergická onemocnění [11, 17, 19].

Hexanal – v koncentraci 100 mg.m^{-3} je již silně cítit a dráždí po 3 minutách. Koncentrace 1000 mg.m^{-3} dráždí již při půlminutové expozici. Větší koncentrace způsobují kašel, podráždění spojivek, někdy svědění kůže, slinění, žaludeční nevolnost, bolesti na prsou a bolesti hlavy [11].

Benzaldehyd – má hořkomandlovou vůni. Páry lehce dráždí oči. Cítit je od koncentrace $0,15 \text{ mg.m}^{-3}$, v koncentraci 15 mg.m^{-3} dráždí během 10 sekund. Celkový účinek benzaldehydu je deprese CNS, velké dávky mohou způsobit křeče. Lehce se vstřebává kůží a je i lehkým alergenem [11].

Ketony

Ketony mají především narkotický a dráždivý účinek. Narkotický účinek je z toxikologického hlediska významnější, jelikož může dojít k ochrnutí dýchání. Některé ketony mají i účinek hepatotoxický a neurotoxický. 2-hexanon a 2,5-hexadion způsobují neuropatii [11].

Aceton – při inhalační expozici se projevují dráždivé a narkotické účinky. Koncentrace 200 ppm se považuje do 8 hodin za snesitelnou, koncentrace 300 ppm již může vést k lehkému podráždění sliznic, koncentrace 400 ppm dráždí během několika minut. Hodnoty jsou však rozdílné, jelikož na dráždění acetonovými parami se přivyká [11].

Butanon – je dráždivější než aceton. K příznakům narkotického působení pro jeho poměrně silný dráždivý účinek obvykle nedochází. Při koncentraci 1 mg.l^{-1} dráždí již v několika minutách a koncentrace 30 mg.l^{-1} je již nesnesitelná. Vstřebává se kůží a může být příčinou vyrážek [11].

Acetofenon – má narkotické a slabé dráždivé účinky. Nastávají od koncentrace 7 mg.m^{-3} . Při styku s acetofenonem se mohou vyskytnout vyrážky [11].

Cyklohexanon – má narkotický a mírně dráždivý účinek. Koncentrace 25 ppm nezpůsobuje žádné obtíže, koncentrace 75 ppm dráždí a působí slabě narkoticky [11].

Karboxylové kyseliny

Většina organických kyselin má silné dráždivé účinky, nepůsobí však na CNS. Při inhalaci par způsobují dráždění dýchacího systému s bolestmi hrdla a kašlem. Nejčastější kyseliny obsažené ve zplodinách jsou k. mravenčí, k. octová, k. akrylová, k. benzoová.

Kyselina mravenčí – má silnější dráždivé účinky než kyselina octová. V koncentraci 0,01 až 0,02 mg.l⁻¹ dráždí při delší expozici sliznice dýchacích cest a oči. V koncentraci 0,5 mg.l⁻¹ dochází k lehkému podráždění během tří minut a při koncentraci 0,75 mg.l⁻¹ je pocíťováno silné dráždění již za 15 sekund. V důsledku otravy může dojít k zánětu ledvin, po inhalační expozici jsou popisovány žaludeční obtíže a zvýšení počtů lymfocytů v krvi. Po pobytu v prostředí s koncentrací kyseliny mravenčí kolem 15 ppm byly stížnosti na žaludeční nevolnost s nucením ke zvracení. Častější styk s kyselinou mravenčí poškozuje zuby [11].

Kyselina octová – má především výrazný místní dráždivý účinek. Vznik kyseliny octové je charakteristický ve zplodinách polyvinylacetátu a jeho kopolymerů jako je EVA, styren-vinylacetát, vinylchlorid-vinylacetát, apod. Pobyt v atmosféře obsahující páry nebo aerosol kyseliny octové vyvolává pálení a píchání v očích, zarudnutí spojivek, ve vyšší koncentraci křeč víček, svědění a píchání v nose, pálivý pocit na patře a na prsou, nucení ke kašli, při větší expozici zánět hrtanu, průdušnice a průdušek až edém plic. Jako práh vnímání čichem se uvádí 1 až 5 ppm, 25 ppm mírně dráždí. Od 50 ppm může být již koncentrace nesnesitelná. Delší působení i malých koncentrací kyseliny octové v atmosféře poškozuje povrch zubů, které se rychle kazí [11].

Kyselina akrylová – velmi intenzivně dráždí, mnohem silněji než páry kyseliny octové [11].

Kyselina benzoová – má dráždivé účinky na kůži a na dýchací cesty. Kromě kašle, rýmy, podráždění očí a kůže, jsou někdy i žaludeční nevolnosti a zvracení [11].

Estery

Estery jsou typické pro zplodiny hoření plastů na bázi polyesterů. Do organismu se dostávají inhalací a vstřebáváním přes kůži a sliznicemi. Akutní účinky na CNS se projevují závratěmi, bolestmi hlavy, nauzeou, zvracením, ospalostí, únavou, pocitem opilosti, poruchami vnímání, dezorientací, depresí až ztrátou vědomí. Dráždění dýchacího systému vyvolává kašel a způsobuje suchost sliznic v nose a hrdle. Anestetický účinek esterů na CNS je silnější než účinek alkoholů, aldehydů a ketonů. Výraznější jsou i dráždivé účinky. Zápach a dráždění jsou zpravidla pozorovatelné u koncentrací, při kterých nastává i útlum CNS. Toxicita je závislá od toxických vlastností příslušného alkoholu (významné jsou např. methylestery) [5].

Vinylester kyseliny octové – je složkou zplodin EVA. Má hlavně dráždivé účinky. V koncentraci 1 mg.l^{-1} je dráždění zjistitelné ihned, ale rychle se na něj přivyká. Po desetiminutovém pobytu v této koncentraci přetrvávají příznaky podráždění několik hodin. Může způsobit alergická kožní onemocnění [11].

Methylakrylát – má především dráždivý účinek. Vyskytuje se ve zplodinách polyakrylátů [11].

Methylmethakrylát – je dominantní látkou tepelného rozkladu PMMA. Hlavní cestou intoxikace je inhalace. Páry mají dráždivý účinek již od koncentrace 125 ppm. V těle se methylmethakrylát metabolizuje na kyselinu methakrylovou. Akutní toxicita je poměrně nízká. Projevy akutní otravy jsou závratě, zvracení, bolestí hlavy, slabost, ospalost, bezvědomí, které po přerušení expozice rychle zmizí. Byly potvrzeny i účinky na játra a ledviny [11].

Ethylakrylát – je méně jedovatější než methylakrylát. Má především dráždivý účinek. Páry dráždí již od koncentrace 25 ppm, koncentrace 100 až 125 ppm vede k slinění. Dráždění spojivek, dýchacích cest a není vyloučen ani edém plic. Vstřebává se kůží [11].

2 CÍLE PRÁCE A HYPOTÉZY

Hlavní cíle:

Hlavním cílem této práce bylo přiblížit a objasnit problematiku zplodin hoření a usnadnit tak složkám IZS řešení nebezpečných události spojených se vznikem toxických zplodin hoření.

Popsat druh a množství chemických látek vyskytujících se ve zplodinách a určit jejich nebezpečné účinky na lidský organismus. Důraz byl kladen především na plynné a vysoce těkavé látky, které se při požáru šíří do okolí.

Ověřované hypotézy:

1. Při hoření některých materiálu dochází ke vzniku toxických zplodin. Složení je závislé především na chemické struktuře spalovaného materiálu.
2. Vznik toxických látek je ovlivněn řadou dalších faktorů, především teplotou hoření a koncentrací kyslíku v okolní atmosféře.
3. Zvláště nebezpečné můžou být některé plasty, pryže, látky obsahující dusík, halogeny a síru.
4. Teoretické poznatky a laboratorní výsledky lze využít pro řešení reálných situací.

3 METODIKA

3.1 *Laboratorní analýza zplodin*

Ke stanovení jednotlivých látek ve zplodinách hoření byly použity především metody plynové chromatografie, hmotnostní spektrometrie a infračervené spektrometrie. V některých případech byla analýza zplodin hoření soustředěna pouze na produkty, které nejvíce přispívají k toxicitě uvolněných zplodin.

3.1.1 Plynová chromatografie

K laboratorní analýze zplodin hoření různých materiálů byl použit plynový chromatograf VOYAGER. V experimentech byl sledován mechanismu degradace různých materiálů s následnou identifikací vzniklých produktů. U vzorků bylo simulováno hoření ve vzduchu a následně v uzavřeném prostoru až do uhašení plamene a doutnání. Snahou bylo dosáhnout co nejširšího spektra zplodin na základě teploty a koncentrace kyslíku ve vzduchu. Plynné vzorky byly zbaveny pevných částic a podrobeny analýze na plynovém chromatografu. Pro měření byly použity tři typy kolon a dva typy detektorů (PID a ECD), nosný plyn dusík. Analýza byla zaměřena především na plynné a vysoce těkavé látky.

3.1.2 Hmotnostní spektrometrie

Pro analýzu méně těkavějších látek byl použit hmotnostní spektrometr *Agilent 5973Network MSD*. Zároveň byly ověřovány výsledky získané na plynovém chromatografu. Vstupní teplota činila 250°C, teplota kolony 40–220 °C, tlak 7,05 psi, molekulární hmotnost v rozmezí 41–550 g, nosný plyn helium.

V rámci experimentální analýzy byl hledán nejvhodnější způsob odběru vzorku a jeho následný rozbor. Z těchto důvodů byla navržena metoda SPME. K tomuto účelu bylo použito vlákno Carboxen, které je určeno pro těkavé látky, a proto se u většiny zplodin osvědčilo jako nejvhodnější. Pro analýzu byly odebrány dva vzorky. V prvním případě se jednalo o odběr zplodin z nádoby ihned po uhašení plamene. Extrakce v tomto případě trvala 10 min. Následně byly lehké zplodiny uvolněny a zbytek ochlazen na teplotu okolí. Po ochlazení byl odebrán druhý vzorek s dobou extrakce 20 min.

3.1.3 Infračervená spektrometrie

Při analýze zplodin hoření byla využita i infračervená spektrometrie s furierovou transformací. K tomuto účelu byl použit přístroj *Perkin-elmer 1600 fourier transform*

infrared spectrometer. Zplodiny byly analyzovány v plynové kyvetě nebo nanesením kapalných či pevných zbytku hoření na tabletu KBr. Takto analyzované vzorky neposkytovaly ovšem dostatečně přesné informace o složení zplodin hoření. Důvodem byla přítomnost značného množství látek, a proto ze získaných spekter bylo možno jen odečíst přítomné charakteristických skupiny, ne však konkrétní látky. Infračervená spektrometrie se osvědčila při analýze zplodin s obsahem jedné dominantní látky. Šlo především o plasty, kdy při nízké teplotě zplodiny obsahovaly značné množství monomeru.

3.2 Analýzy zplodin v místě požárů

Součástí této práce jsou výsledky měření zplodin požáru s podezřením vzniku toxických zplodin a to především na území Plzeňského kraje v období 2006–2007. K tomuto účelu byly využity teoretické poznatky a výsledky laboratorních zkoušek. Analýza byla provedena na přenosném plynovém chromatografu VOYAGER se zaměřením na plynné a těkavé látky. K měření byly rovněž použity jednoduché detekční prostředky (GAS ALERT MAX, přenosný detektor plynů PD-6, OLDHAM MX 21, fotoionizační detektor DL 101, detekční trubičky Dräger a Oritest). Důraz byl kladen na identifikaci vznikajících látek při hoření a jejich následné šíření do okolí.

3.3 Sestavení tabulky pro vyhodnocování toxicity zplodin hoření

Všechny poznatky získané v této práci byly shrnuty do tabulky, kde jsou uvedeny zkoumané materiály, vznik jejich hlavních a vedlejších produktů hoření a nejdůležitější toxické účinky. Nebyly zde zahrnuty oxidy uhlíku, jejichž vznik je předpokládán u všech testovaných materiálů.

4 VÝSLEDKY

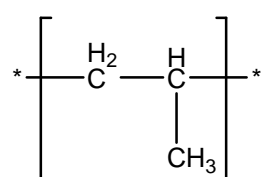
4.1 Laboratorní výsledky

V rámci této práce bylo sledováno více jak 300 nejdůležitějších látek obsažených ve zplodinách hoření materiálů, které svým výskytem patří k nejrozsáhlejším. Pozornost byla věnována zejména plastům s obsahem halogenů a dusíku, dále materiálům obsahujících síru (pneumatiky), nejrozličnějším odpadům vyskytujících se na skládkách, apod. Tabulky a grafy jsou uvedeny v příloze této práce.

4.1.1 Analýza a porovnání složení zplodin vybraných materiálů

K analýze a porovnání výsledného složení zplodin byl vybrán jednoduchý polymer, polymer obsahující v řetězci kyslík, polymer obsahující aromatickou skupinu a motorový olej (směs více látek). Z hořících vzorků byly odebrány zplodiny a podrobeny analýze. Z výsledků bylo potvrzeno, že složení zplodin je značně závislé na chemické struktuře spalovaného materiálu.

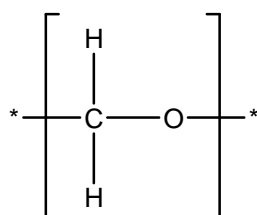
4.1.1.1 Polypropylen



Při hoření PP vznikal bílý dým, který zapáchal po parafinové svíčce s pryskyřičným nádechem. Zplodiny PP obsahovaly kromě oxidu uhlíku taky uhlovodíky s přímým řetězcem, zejména do délky C₅. Z naměřených chromatogramu byla vidět v první řadě přítomnost propylenu, dále značné množství pentenu, pentanu, malé množství ethylenu, 1-butenu, uhlovodíků C₆ ad. Vyšší rozkladné produkty

obsahovaly postranní methylovou skupinu a vícekrát větvené řetězce obsahující především větvení 2-, 3- a 2,4-. Typickým produktem termodegradace PP byl 2,4-dimethyl-1-hepten. V přítomnosti vzduchu vznikaly oxidační produkty, zejména aldehydy a ketony.

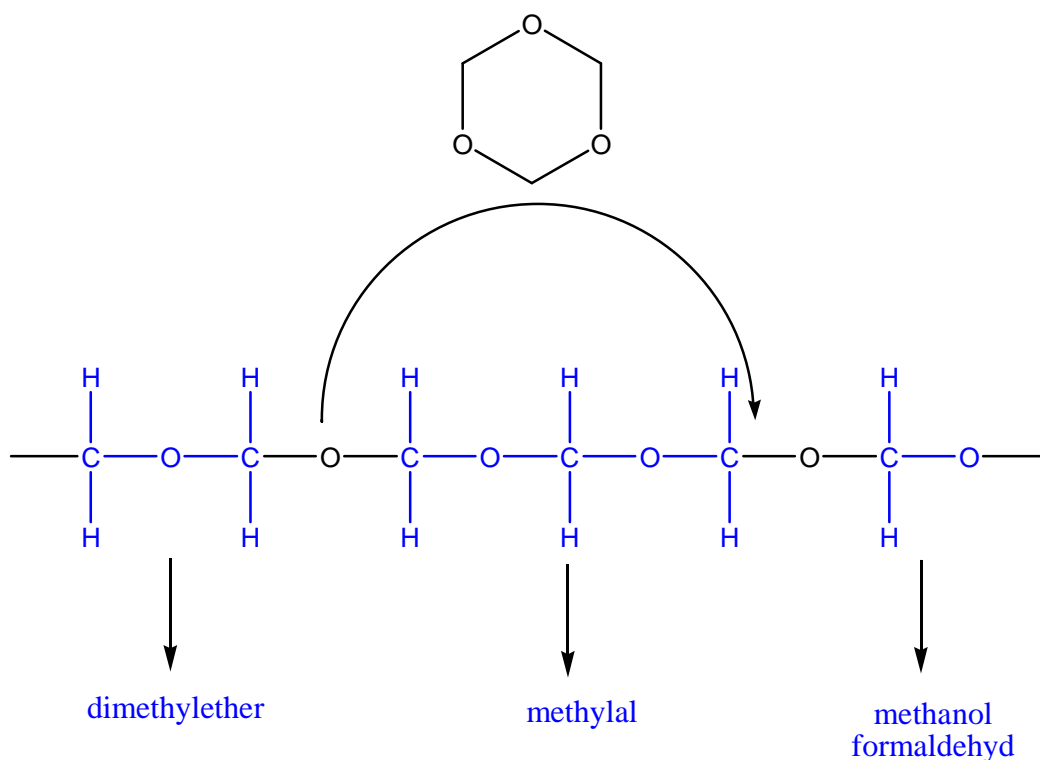
4.1.1.2 Polyoxymethylen



Při zahřátí POM docházelo nejprve k tavení a následně rozkladu na plyny a páry. Vzniklé zplodiny prokázaly hořlavé až výbušné vlastnosti. Velký obsah zplodin tvořily oxidy uhlíku, které při termodegradaci POM vznikaly velmi ochotně.

Analýzou na GC/PID byla prokázána především přítomnost dimethyletheru a formaldehydu. Další skupinou látek byly alkoholy, zejména pak methanol.

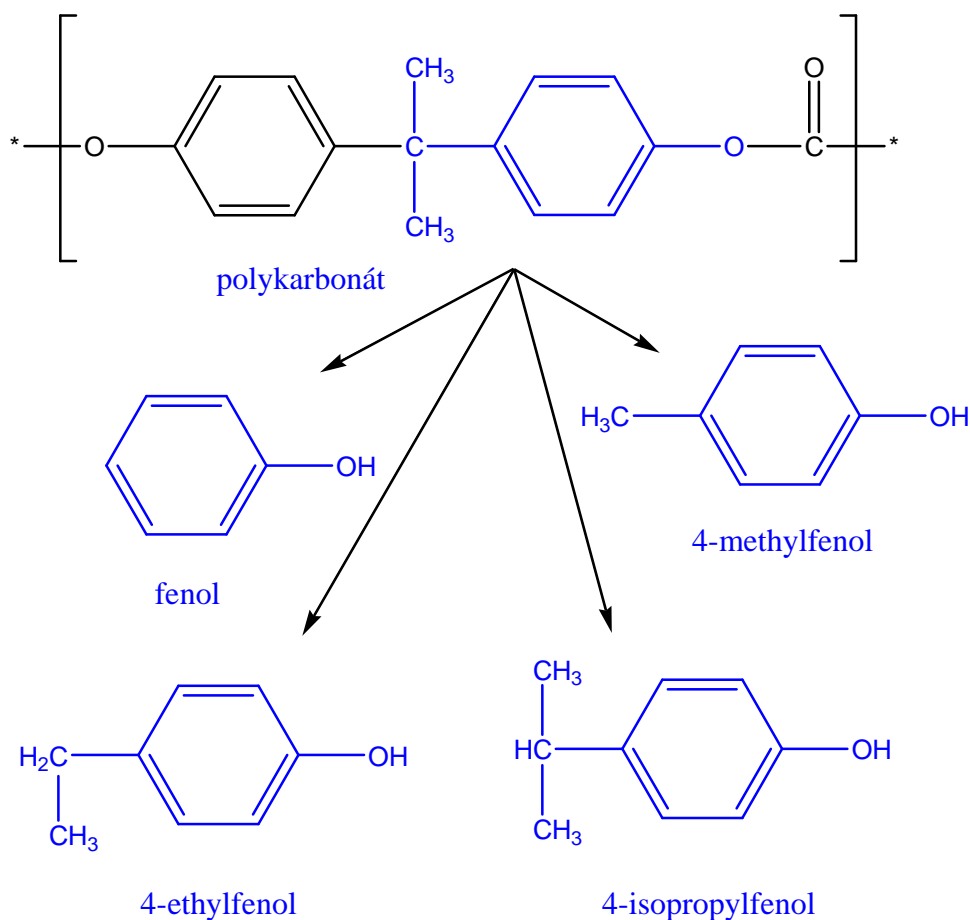
Metodou GC/MS byla analyzována celá řada dalších látek, ty však měly nízkou kvalitu identifikace. Obecně se dá říci, že se jednalo především o ethery, vícenásobné ethery (methylal), alkoholy, vícenásobné alkoholy (dioly), estery (methylformiát), heterocykly (trioxan) a kombinace těchto skupin (2,3-butandiol-1,4-dimetoxy).



Obr. 9 Schématické znázornění termodegradace POM

4.1.1.3 Polykarbonát

Jako nejčastější produkty hoření byly zde patrné fenoly. Hlavní látkou byl fenol, viditelný na hmotnostním spektru jako nejvyšší pík. Za zmínku stojí i další fenoly, zpravidla všechny substituované v poloze 4-. První z nich byl očekávaný 4-isopropylfenol, jenž představoval druhé největší zastoupení, dále pak 4-ethylfenol a 4-methylfenol. Ostatní fenoly byly přítomny v menším množství. Jednalo se především o fenoly substituované v poloze 2- a 4- a to skupinami $\text{C}_1\text{--C}_3$. Z dalších přítomných látek lze zmínit nižší alkany, alkeny a aromatické uhlovodíky.



Obr. 11 Schématické znázornění vzniku fenolů při hoření PC

4.1.1.4 Ropné látky

Pro laboratorní testy zplodin hoření ropných látek byl použit vzorek oleje do dieselových motorů Shell 10W-40. Výsledný chromatogram obsahoval široké spektrum látek. Součástí zplodin byly i výpary některých látek obsažených v oleji, aniž by byly podrobeny degradaci a oxidaci. Zplodiny obsahovaly zejména aromáty, především styren, benzaldehyd, substituované benzaldehydy, ad. Velmi často se zde vyskytovaly alkeny a to především 1-alkeny. Nechyběly ani aldehydy a karboxylové kyseliny jednotlivých uhlovodíků.

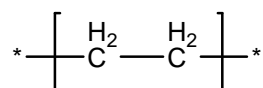


Obr. 17 Černý hustý kouř obklopující hořící olej, Hrádek na Rokycansku 21. 2. 2007

4.1.2 Sledování složení zplodin v závislosti na teplotě a koncentraci kyslíku

Složení zplodin v závislosti na teplotě a množství kyslíku bylo zkoumáno na vybraných materiálech. Z důvodu nedostatečného vybavení nebylo ovšem možné vytvořit podmínky s přesnou konstantní teplotou a koncentrací kyslíku, proto bylo pouze sledováno složení zplodin v závislosti na změně těchto podmínek. Z výsledků bylo potvrzeno, že teplota a množství kyslíku v okolní atmosféře významně ovlivňuje složení zplodin.

4.1.2.1 Polyethylen



Analýzou zplodin hoření PE byly zjištěny v první řadě uhlovodíky, především nerozvětvené alkany a alkeny, jejichž délka řetězce s rostoucí teplotou klesala. Se

zvyšováním množství vzduchu docházelo k oxidaci jednotlivých fragmentů zejména na aldehydy a ketony. V přítomnosti kyslíku docházelo k nárůstu koncentrace oxidu uhličitého a oxidu uhelnatého.

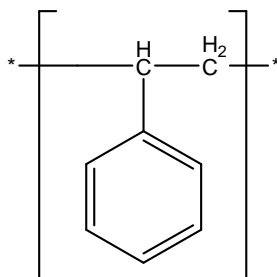
Analýza na hmotnostním spektrometru byla provedena u dvou vzorku metodou SPME. Pozornost byla věnována látkám od molekulové hmotnosti 45 M. Byla potvrzena přítomnost uhlovodíků, především C₆–C₁₇. V prvním vzorku dosahovaly největší koncentrace uhlovodíky C₉ v druhém zase C₁₂.

Z celkového pohledu na chromatogram bylo zjištěno, že největší koncentrace představují látky o určitém počtu uhlíků v řetězci. Tento počet je závislý na teplotě hoření.

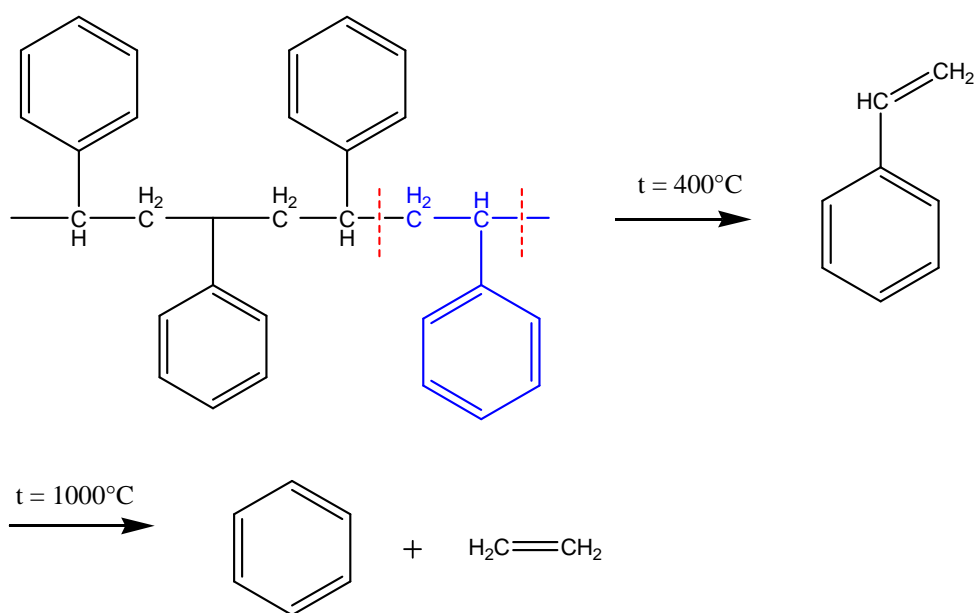
	alken	1-alken	aldehyd	2-keton
C8				
C9			A	
C10	A	A	A	
C11	A	A	A	A
C12	A	A	A	A
C13	A	A		
C14	A	A		
C15	A	A		
C16	A	A		
C17	A			
C18				

Tab. 9 Hlavní produkty hoření PE v závislosti na teplotě a koncentraci kyslíku

4.1.2.2 Polystyren

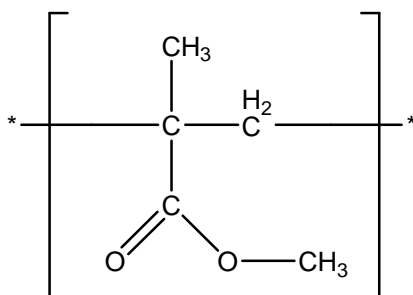


Při hoření vzorku PS se uvolňovalo značné množství sazí a hustého černého dýmu. Při nižších teplotách docházelo velkou mírou k rozkladu PS depolymerizací na monomerní styren a malé množství dimeru. Množství styrenu dosahovalo až 93 % plochy všech píků. S postupným zvyšováním teploty docházelo k nárůstu koncentrace aromatických uhlovodíků, zejména benzenu a v menším množství toluenu, ethylbenzenu, benzaldehydu, 1-propenylbenzenu, benzylalkoholu, indenu, acetofenonu, 2-fenylpropenalu a naftalenu. S dalším zvyšováním teploty docházelo k nárůstu koncentrace jednoduchých alifatických uhlovodíků a v přítomnosti vzduchu rovněž oxidů uhlíku.

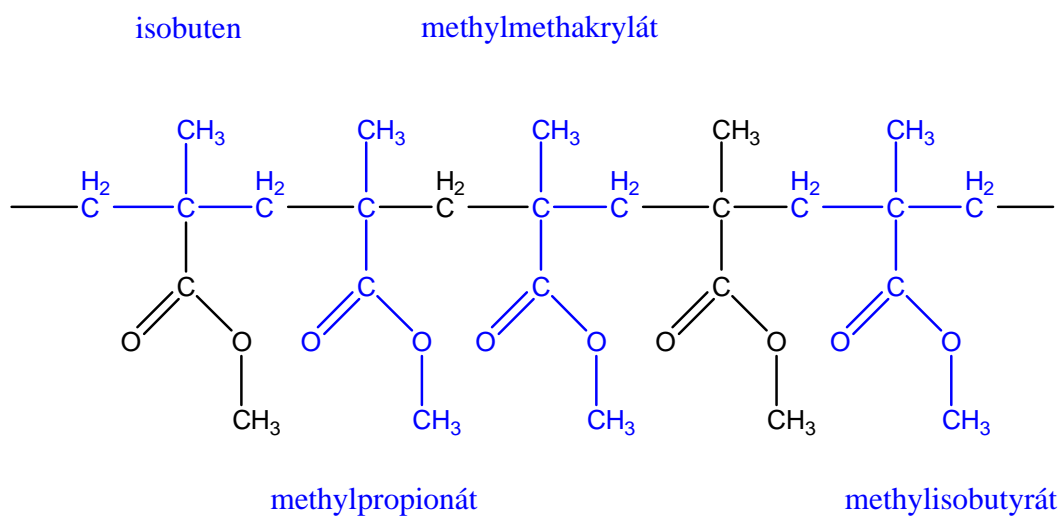


Obr. 8 Charakteristické štěpení PS při nižší a vyšší teplotě

4.1.2.3 Polymethylmethakrylát



Analýzou bylo zjištěno, že zplodiny hoření PMMA obsahují velkou část methylmethakrylátu a to zejména při nižších teplotách. S postupným zvyšováním teploty docházelo ke vzniku dalších esterů. Jednalo se zejména o methakrylát, v menším množství methylpropionát a methylisobutyrát. S dalším zvyšováním teploty docházelo k nárůstu alifatických uhlovodíků a oxidů uhlíku.



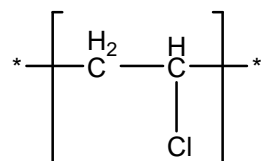
Obr. 10 Schématické znázornění termodegradace PMMA při nižších teplotách

4.1.3 Analýza zplodin materiálů obsahující halogeny, dusík a síru

K ověření vzniku zvlášť nebezpečných zplodin byl vybrán polvinylchlorid, polytetrafluoroethylen, polyamid, polyakrylonitril, akrylonitril-butadien-styren a vzorek

kaučuku (pneumatiky). V analyzovaných vzorcích zplodin byla nalezena řada látek, které mají toxické účinky již v malých koncentracích. Byla tak potvrzena nebezpečnost zplodin hoření těchto materiálů.

4.1.3.1 Polvinylchlorid



Analýzou nebyly potvrzeny vysoké koncentrace halogenderivátů. Většina chloru se uvolnila ve formě HCl. Přítomnost fosgenu nebyla prokázána.

Po odstranění HCl byl odebrán vzorek zplodin a podroben analýze na GC/PID. Z výsledných chromatogramů bylo možno pozorovat především značné množství benzenu, dále pak toluenu a xylenů.

U výsledků analýzy na GC/MS je v první řadě třeba upozornit na špatnou kvalitu vzorku z důvodu přítomnosti značného množství HCl. To se projevilo na výsledném chromatogramu nežádoucí přítomností siloxanů. Přes to byla nalezena řada látek, především benzen, dále toluen, xyleny, styren, inden, indan, naftalen a další různé substituované aromáty, převážně skupinami C₁–C₃. Po odečtení nežádoucích pík siloxanů byl dodatečně nalezen benzaldehyd a chlorbenzen.

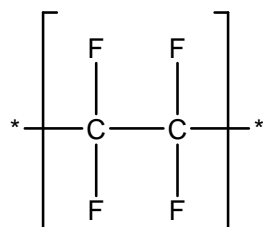
Kvantitativní stanovení chlorovodíku

Pro kvantitativní stanovení chlorovodíku byl navážen 1 gram PVC pro následnou pyrolýzu. Jednalo se o vzorek z izolačních stavebních lišt. Vzniklý HCl byl zachycen v roztoku NaOH. Po přepočtu bylo zjištěno, že z 1g PVC se uvolnilo 0,37 g plynného chlorovodíku, což odpovídalo asi 64 % teoretického výtěžku.



Obr. 12 Uvolňující se chlorovodík při termickém rozkladu PVC

4.1.3.2 Polytetrafluoroethylen

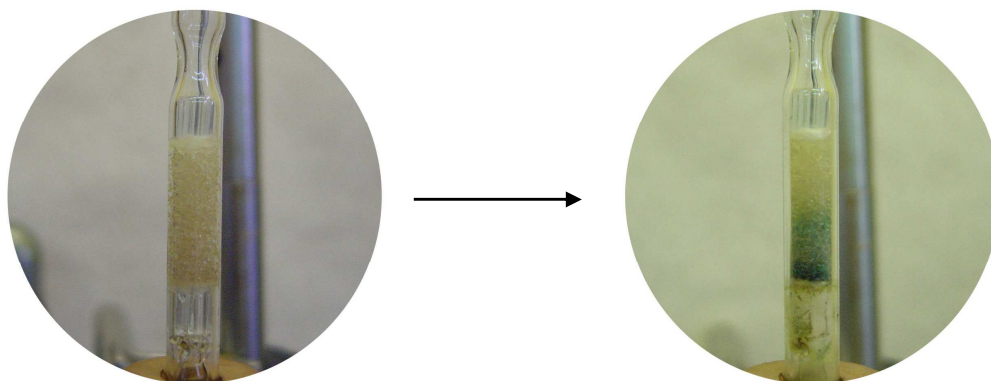


Analýzou bylo zjištěno, že termodegradace PTFE probíhá především depolymerizací, proto značnou část zplodin tvořil tetrafluoroethylen. Významnou složkou tepelného rozkladu PTFE byl fluorovodík.

Před zavedení vzorku do plynového chromatogramu byl nejdříve odstraněn HF včetně halogenoaniontů. Pro detekci byl použit PID a ECD detektor. Na PID chromatogramu byl detekován pouze jeden pík v oblasti ethylenu a acetyleny. Výsledky ECD chromatogramu ovšem potvrdily přítomnost několika látek, které představovaly fluorované uhlovodíky. Z důvodu chybějících standardů, nebylo možné přiřadit

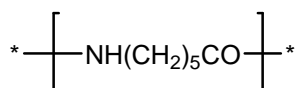
jednotlivé píky daným látkám, proto bylo možné pouze předpokládat, že největší zastoupení měl zde tetrafluoroethylen a dále pak ostatní fluorované uhlovodíky.

K důkazu karbonylfluoridu byly rovněž použity průkazníkové trubičky na fosgen, jelikož se jedná o chemicky podobnou látku. Zbarvení proběhlo z lehce růžové, přes zelenou, až do namodralé barvy. Tento způsob se osvědčil pro rychlý a jednoduchý důkaz přítomnosti toxických zplodin teflonu.



Obr. 13 Modrozelené zbarvení signalizující přítomnost karbonylfluoridu

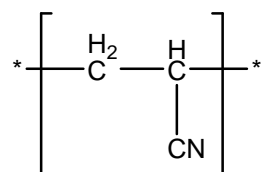
4.1.3.3 Polyamid



Polyamid 6

K laboratorní testům byl použit granulovaný vzorek „polyamidu 6“. Zplodiny byly analyzovány především na GC/MS. V prvním vzorku, odebraného v průběhu hoření, byl dominantní látkou kaprolaktam, což potvrdilo snadné štěpení mezi uhlíkem a dusíkem (-NH-CH₂). V druhém vzorku, odebraného po vychladnutí a uvolnění plynných a těkavých látek, byly prokázány i další látky. Jednalo se především o alkeny, alkadieny, nitrily, pyridiny, aminy, aromatické látky, ad. Koncentrace kyanovodíku byla při nízké teplotě hoření poměrně malá.

4.1.3.4 Polyakrylonitril



K analýze byl použit vzorek textilie ze 100 % PAN. Přítomnost kyanovodíku byla prokázána jednoduchými detekčními prostředky již při nízkých teplotách hoření. Na GC/PID byla sledována především značná koncentrace akrylonitrilu. V menší koncentraci byly zde přítomny i jiné látky, např. acetonitril a benzonitril.

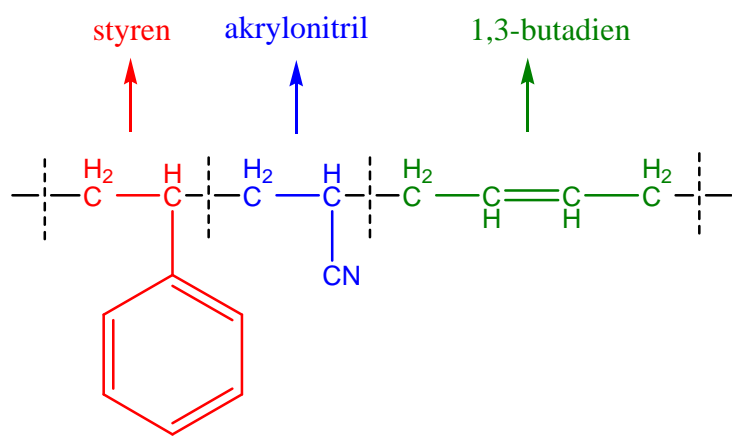
Kvantitativní stanovení kyanovodíku

K analýze byl odvážen 1g PAN a podroben pyrolýze. Vzniklý HCN byl zachycen v roztoku NaOH. Kvantitativní stanovení bylo provedeno spektrofotometricky. Následným výpočtem bylo zjištěno, že po termodegradaci PAN vzniklo přibližně 57 mg HCN ($57\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$). Z toho plyne, že po spálení celého kusu textilie (400 g) by vzniklo asi 23 g HCN. Přepočtem bylo zjištěno, že v místnosti 5 x 5 x 3 m by tato koncentrace HCN způsobila smrt nejpozději do několika minut.

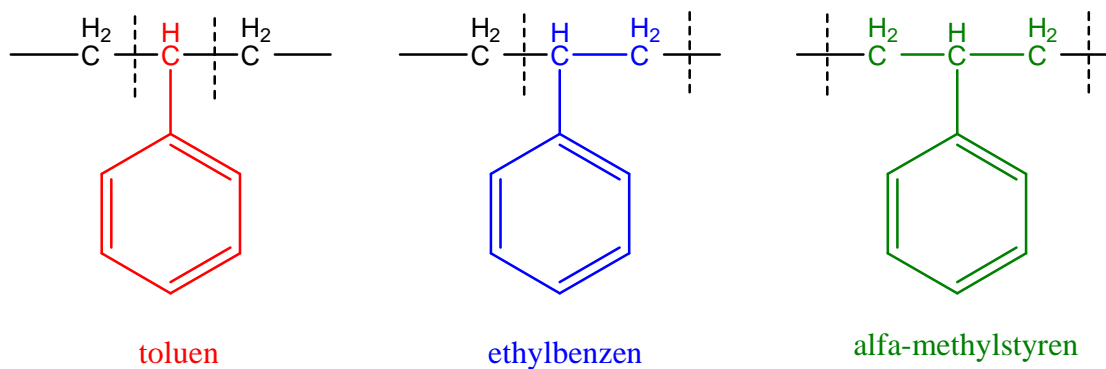
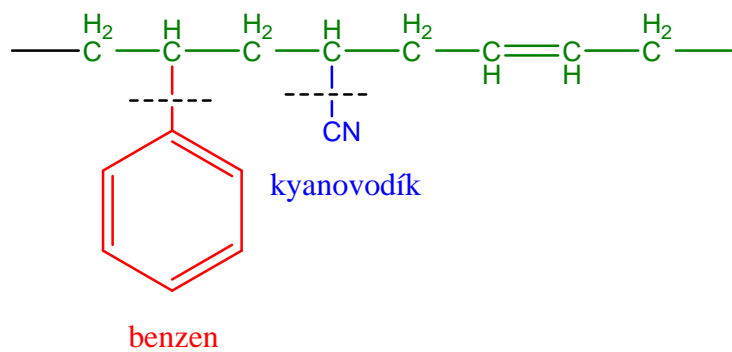
4.1.3.5 Akrylonitril-butadien-styren

Analýzou na GC/PID byla zjištěna přítomnost 1,3-butadienu, akrylonitrilu a 4-vinyl-1-cyklohexenu. Značnou část tvořily aromatické uhlovodíky, především styren, benzen, toluen, ethylbenzen a α -methylstyren.

Analýzou na GC/MS byla potvrzena přítomnost akrylonitrilu, styrenu, toluenu, ethylbenzenu a α -methylstyrenu,. Kromě toho se zde objevila celá řada dalších látek jako např. benzaldehyd, acetofenon, 2,2,4,6,6-pentamethyl-3-hepten, 4-fenylbutyronitril, methyl naftaleny, ad.



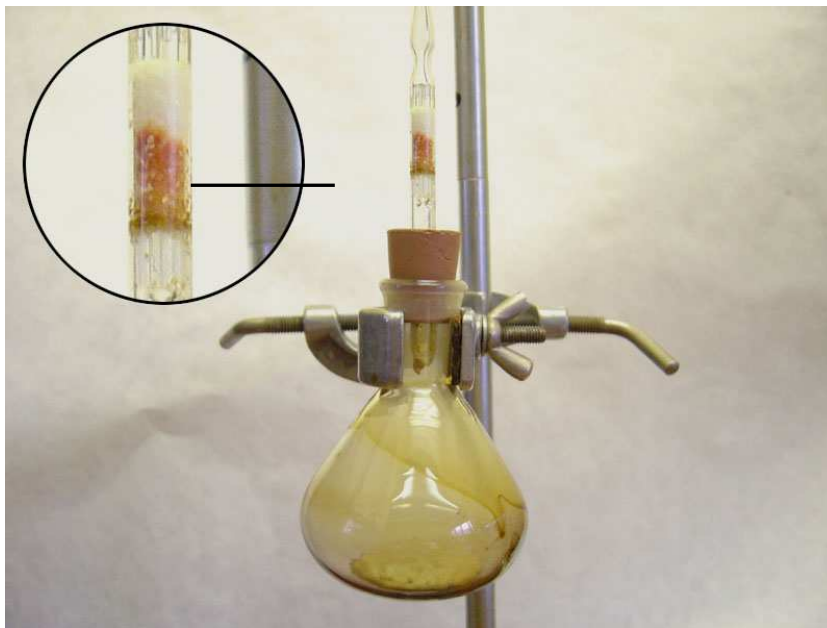
4-vinyl-1-cyklohexen



Obr. 14 Schématické znázornění termodegradace ABS

Kvalitativní stanovení kyanovodíku

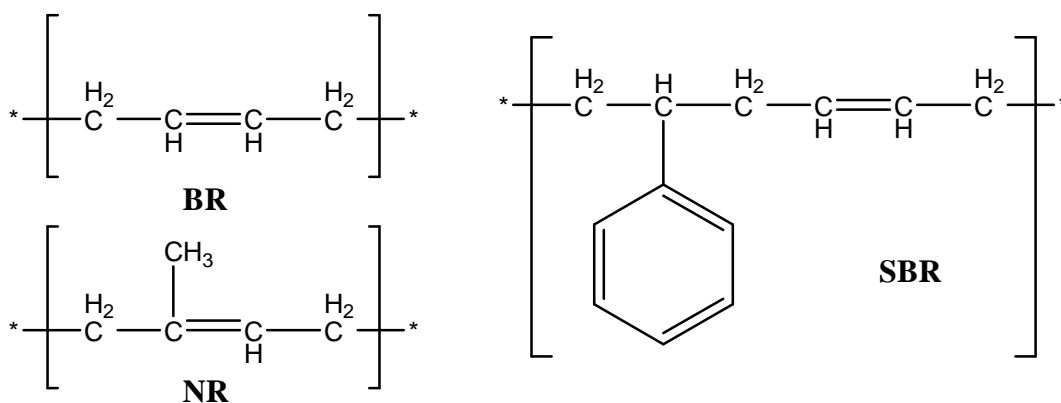
V rámci analýzy ABS bylo provedeno kvalitativní stanovení kyanovodíku detekčními trubičkami z důvodu obtížné analýzy na GC a GC/MS. Zkouška na kyanovodík byla pozitivní, jeho přítomnost potvrzovalo červené zbarvení.



Obr. 15 Důkaz přítomnosti kyanovodíku při hoření ABS pomocí detekční trubičky

4.1.3.6 Kaučuky

Složení zplodin bylo sledováno u tří nejčastěji se vyskytujících kaučuku, butadienový (BR), isoprenový (NR) a styren-butadienový (SBR).



K experimentální analýze byl použit vzorek pneumatiky Michaelin, odebrán z boční části. Metodou GC/PID byly analyzovány především plynné a těkavé látky. Dominantní zastoupení měl zde 1,3-butadien, 2-methyl-1,3-butadien (isopren), benzen, toluen, 4-vinyl-1-cyklohexen, p-xylen a (R)-(+)-limonen. Na GC/MS byl dodatečně potvrzen styren. Jednalo se pravděpodobně o směs kaučuků. Ze síry obsažené v pneumatikách vznikalo především značné množství SO_2 , který byl detekován jednoduchými prostředky. Ostatní látky představovaly především alkan-, alken- a alkin-substituované aromáty, cykloalkany, alkany, alkeny, alkadieny, PAH ad.

Látka	NR	BR	SBR
butadien		ano	ano
dipenten	ano		
isopren	ano		
4-vinylcyklohexen		ano	ano
limonen	ano		
styren			ano

Tab. 10 Přítomnost hlavních látek ve zplodinách hoření NR, BR a SBR



Obr. 16 Požár pneumatik, Uherský Brod 28. 6. 2007

4.2 Výsledky analýz reálných situací

Teoretické poznatky a laboratorní výsledky byly využity při řešení skutečných požárů s možností vzniku toxických zplodin. Poskytly tak důležité informace pro řešení nebezpečných situací. Vznik zplodin byl závislý na mnoha proměnlivých a vzájemně se ovlivňujících faktorech, což způsobovalo značné komplikace.

4.2.1 Požár skládky v obci Libčeves, 5 –6. 2. 2006

Dne 5. 2. 2006 došlo k požáru odpadů v hale a silážní jámě o rozměrech 45 x 15 m a 50 x 15 metrů v Libčevsi na Lounsku. Hořely skladové haly, kde byl uskladněn odpad ilegálně dovážený z Německé spolkové republiky. Z požáru vzniklo velké množství zplodin, kouř směřoval na Louny. Policie v Lounech varovala obyvatele. Bylo doporučeno omezit větrání a vycházení z bytu.

Meteosituace

Teplota vzduchu: -3,5°C

Směr větru: 320°

Rychlost větru: 1–2 m.s⁻¹

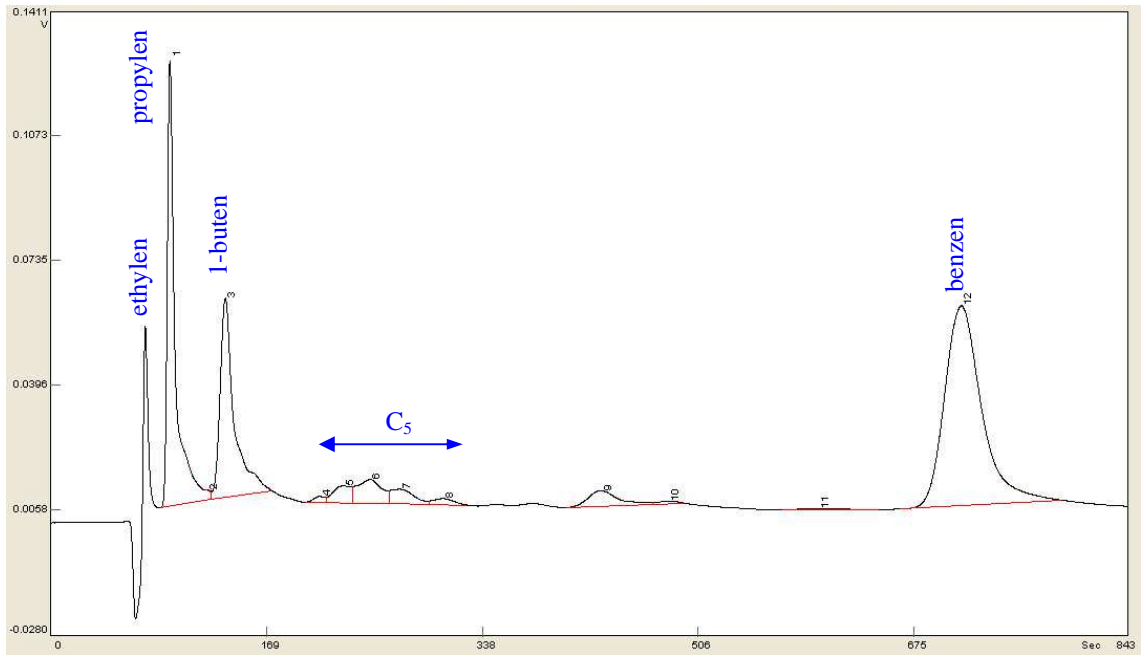
Tlak vzduchu: 979 hPa



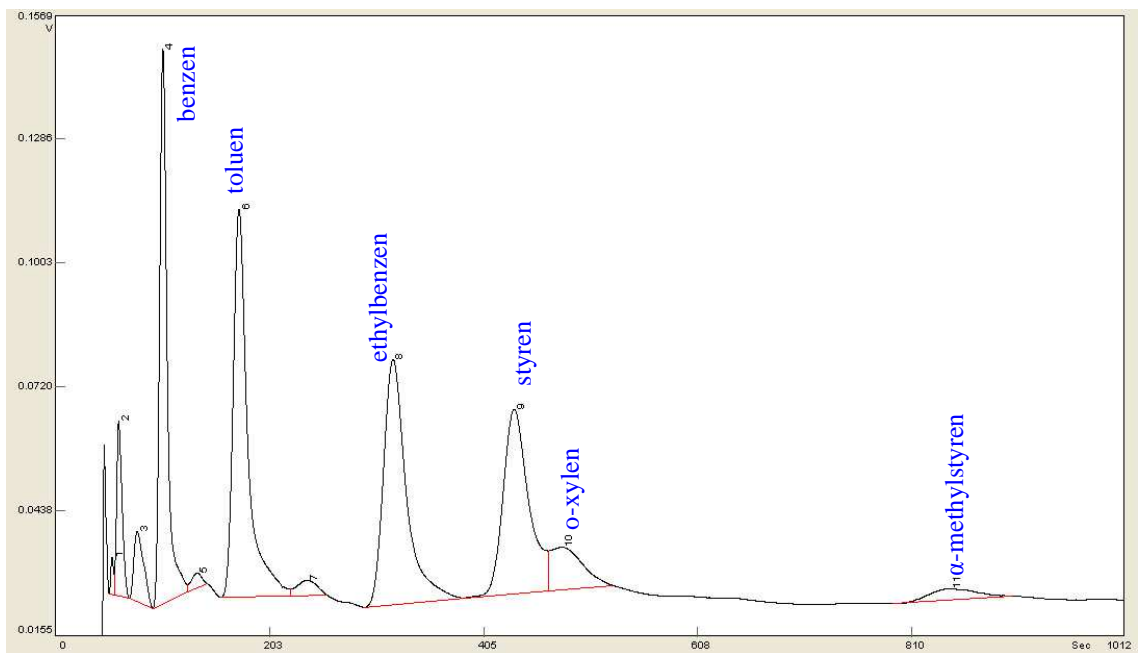
Obr. 18 Požár skládky komunálního odpadu v obci Libčeves dne 5–6. 2. 2006 [33]

Provedená měření prokázala přítomnost CO v koncentraci 30 ppm cca 15 m od požářiště, ve vzdálenosti 50 m byla již koncentrace 3 ppm. Dále bylo zjištěno malé množství SO₂, jehož koncentrace nepřekračovala přípustné normy.

Stanovení těkavých organických látek bylo provedeno na přenosném plynovém chromatografu. Byly zjištěny malé koncentrace nasycených a nenasycených uhlovodíků, převážně C₂–C₅. Z aromatických látek měl zde největší zastoupení benzen, toluen, ethylbenzen, styren, xylen a α-methylstyren. Nejvyšší koncentrace benzenu dosahovala 10 ppm. Nutno podotknout, že měření bylo prováděno již při dohořívání požáru. V této době byla rovněž poměrně nízká teplota, proto u některých látek docházelo k poměrně rychlé kondenzaci.



Obr. 19 Chromatogram kolona C, detektor PID, 6. 2. 2006 13:29 h



Obr. 20 Chromatogram kolona B, detektor PID, 6. 2. 2006 14:34 h

4.2.2 Požár skládky Doly Tušimice, 9. 3. 2006

Na skládce hořely převážně zbytky molitanových a jiných plastových dílů sloužících jako výplně autoopěrek na ploše 30 x 40 m. Bylo provedeno měření přístroji Gas Alert a Oldham MX21 v bezprostřední blízkosti požáru na jihovýchodní straně a odebrány vzorky zplodin hoření.

Meteosituace

Teplota vzduchu: 4°C

Směr větru: 310°

Rychlost větru: 0–0,7 m.s⁻¹

Tlak: 950 hPa

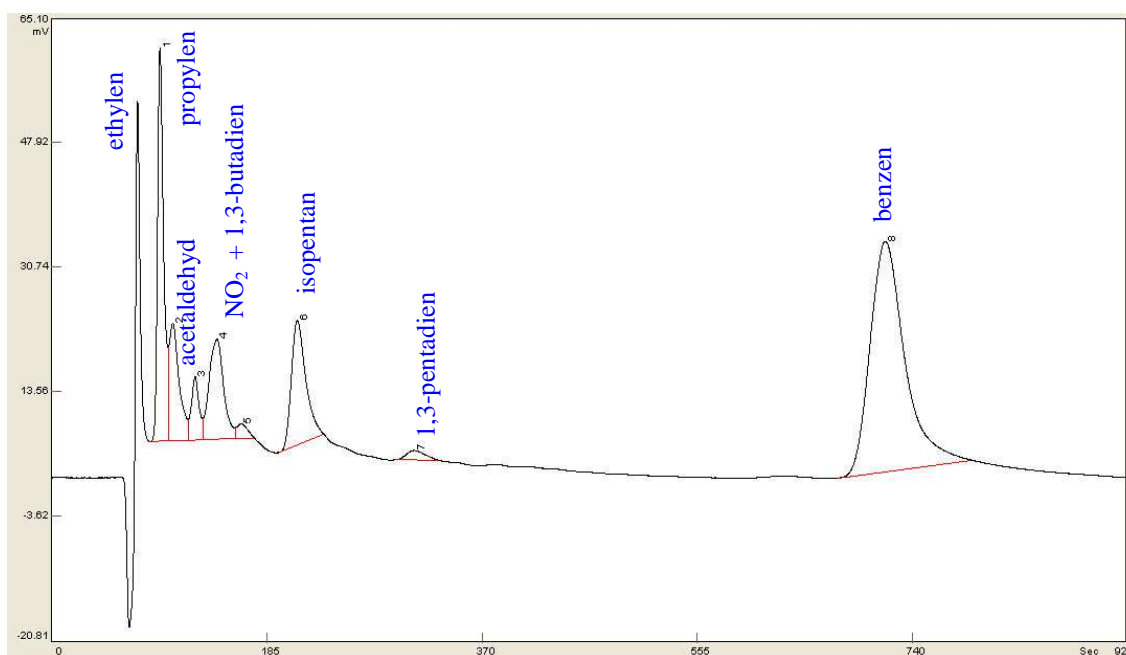


Obr. 21 Místo požáru skládky v Tušimicích ze dne 9. 3. 2006

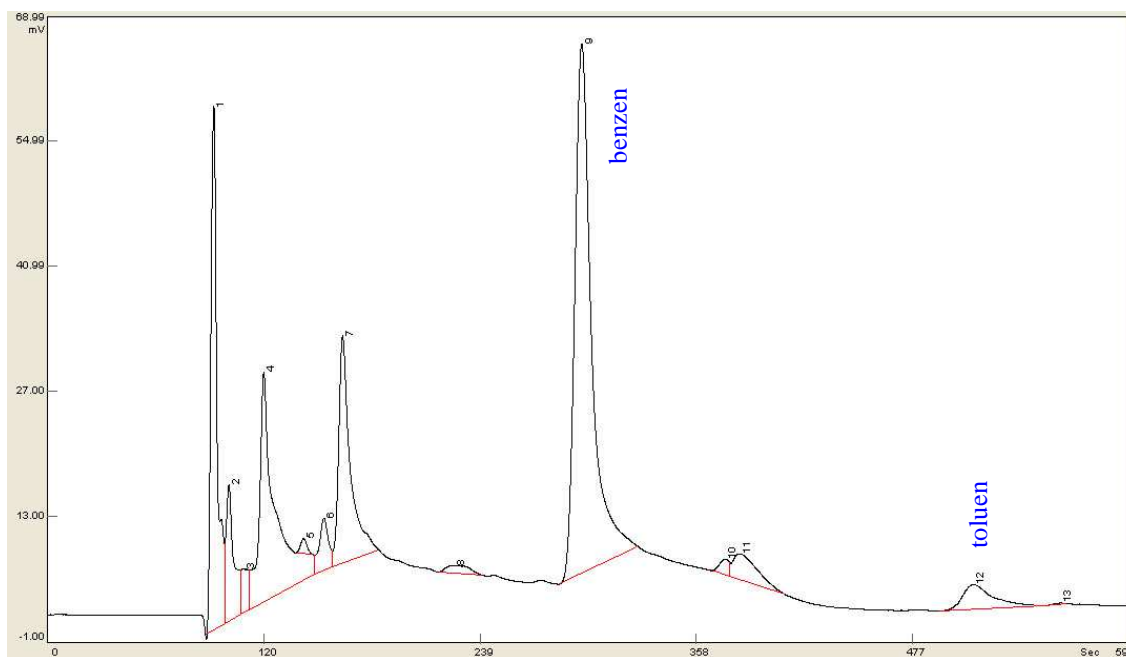
Látka	Maximální koncentrace [ppm]
oxid uhelnatý	68
oxid uhličitý	15
kyanovodík	0,3
sirovodík	0

Tab. 11 Výsledné naměřené hodnoty na okraji hořící plochy na závětrné straně

V analyzovaných vzorcích odebraných v blízkosti požáru byly přítomny především některé nižší uhlovodíky, NO₂, acetaldehyd, aromatické uhlovodíky ad. Největší zastoupení měl však benzen, u kterého byla naměřena maximální koncentrace 40 ppm a minimální 4 ppm.



Obr. 22 Chromatogram kolona C, detektor PID, 9. 3. 2006, 3:25 h



Obr. 23 Chromatogram kolona B, detektor PID, 9. 3. 2006, 3:50 h

4.2.3 Požár železáren Hrádek u Rokycan, 21. 2. 2007

Při tomto požáru hořely např. dřevěné trámy a lepenka. Před sedmou hodinou se hasičům podařilo uhasit kalící nádrž s olejem. Na místě byly měřeny koncentrace škodlivých látek v ovzduší. Ačkoli byly zjištěné hodnoty pod stanovenými normami, vzhledem k inverzi a možnému vývoji situace, bylo doporučeno obyvatelům v okolí, aby raději nevětrali. Pracovníci městského úřadu varovali občany místním rozhlasem.

Meteosituace

Tlak: 959,3 hPa

Teplota: 4,1°C

Směr větru: 67,5°

Rychlost větru: blížící se nule

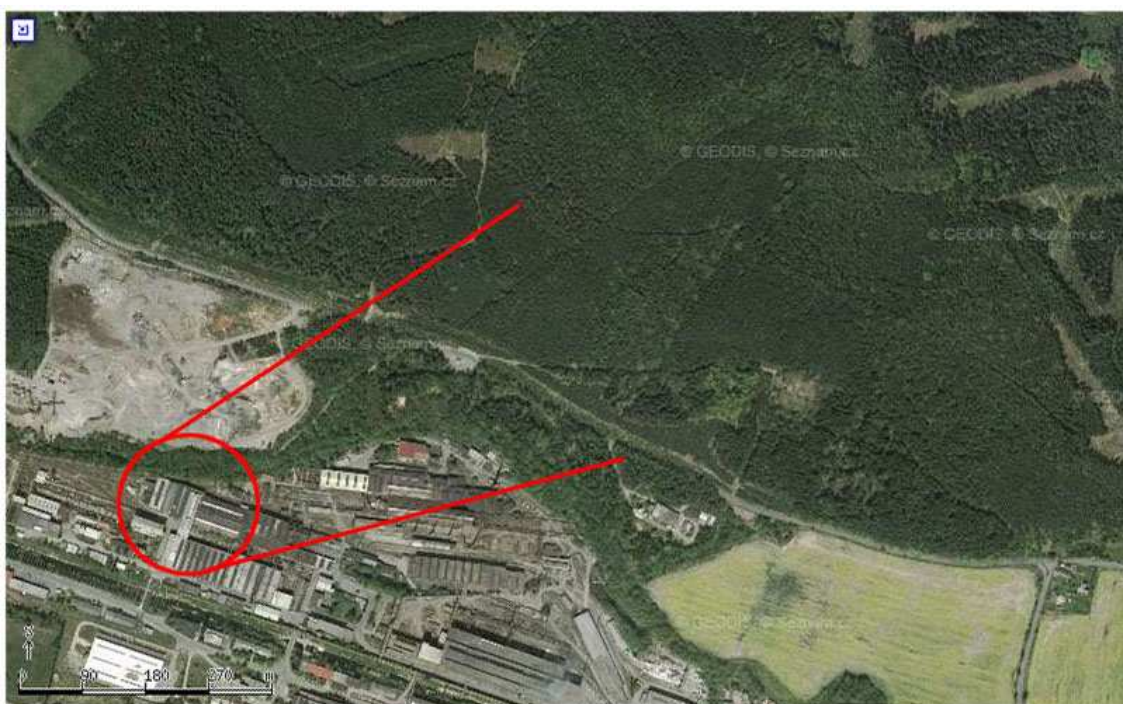
Vlhkost vzduchu: 57 %

Vertikální stálost: inverze



Obr. 24 Unikající zplodiny z místa požáru

Byly odebrány vzorky pro analýzu z několika míst v blízkosti místa požáru. Naměřené hodnoty neprokázaly nebezpečné koncentrace. V jednom z míst odběru byl cítit sirovodík. Největší naměřené koncentrace všech látek byly přímo v kouři a to především v uzavřených místnostech a ve vyšších vrstvách (strop, střecha), např. venku v úrovni střechy byla koncentrace asi 10krát vyšší než na zemi. Se vzrůstající vzdálenosti od centra požáru koncentrace těchto látek byly již mizivé. Všechny naměřené látky představovaly však velmi malou koncentraci, řádově jednotky ppm, které tímto nepřekračovaly nejvyšší přípustné koncentrace.



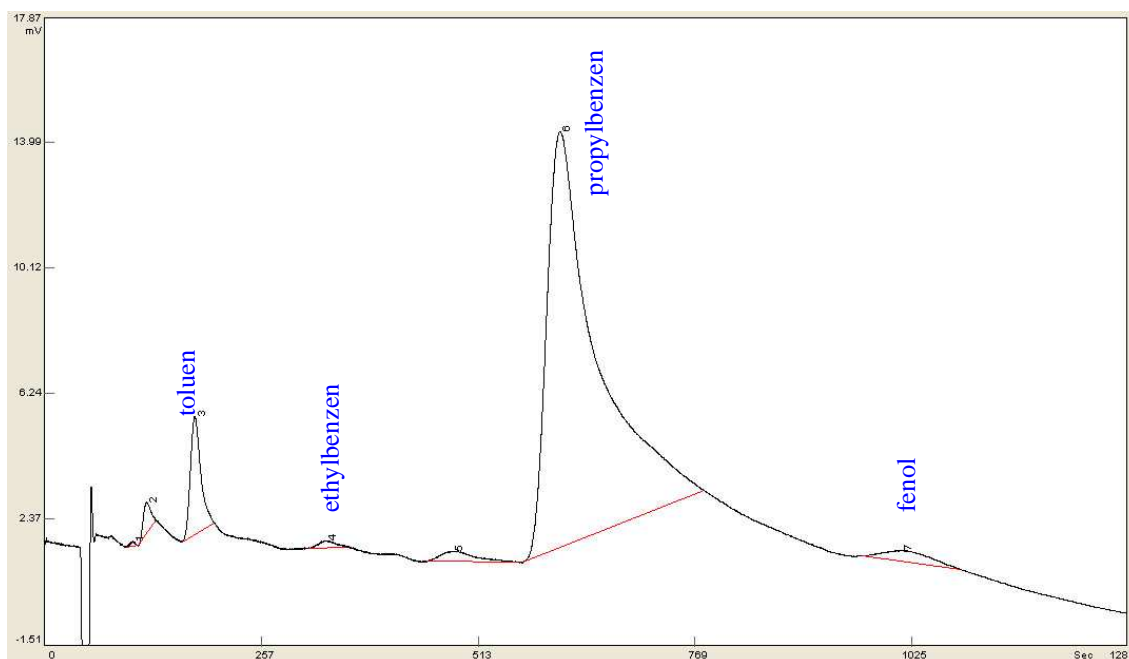
Obr. 25 Výsledné šíření zplodin

Látka	Max. koncentrace
CO	50 ppm
CO ₂	0,3%
HCN	0,2 ppm
H ₂ S	8 ppm
SO ₂	0
NO _x	0
fosgen	0
výbušné plyny	0

Tab. 12 Maximální naměřené koncentrace látek

Ve vzorcích byly identifikovány charakteristické látky vyskytující se ve zplodinách hoření. Největší naměřená koncentrace byla u propylbenzenu. Dále byly prokázány aromatické látky jako benzen, ethylbenzen, toluen, fenol a xyleny. Při

nižších retenčních časech byly přítomny rovněž některé více těkavější látky převážně alkeny a alkeny.



Obr. 26 Chromatogram jednoho z analyzovaných vzorku, kolona A, detektor PID

4.2.4 Požár skládky „Vysoká“, 25. 6. 2007

Na skládce se vznítily lisovaný papír a plasty. Požár na ploše 100 x 20 metrů hasiči lokalizovali po více než dvou hodinách. Hustý kouř byl vidět do velké dálky. V rámci bezpečnosti byli upozorněni zástupci sedmi obcí v nejbližším okolí, aby lidé kvůli kouři nevětrali.

Meteosituace

Teplota: 13,3°C

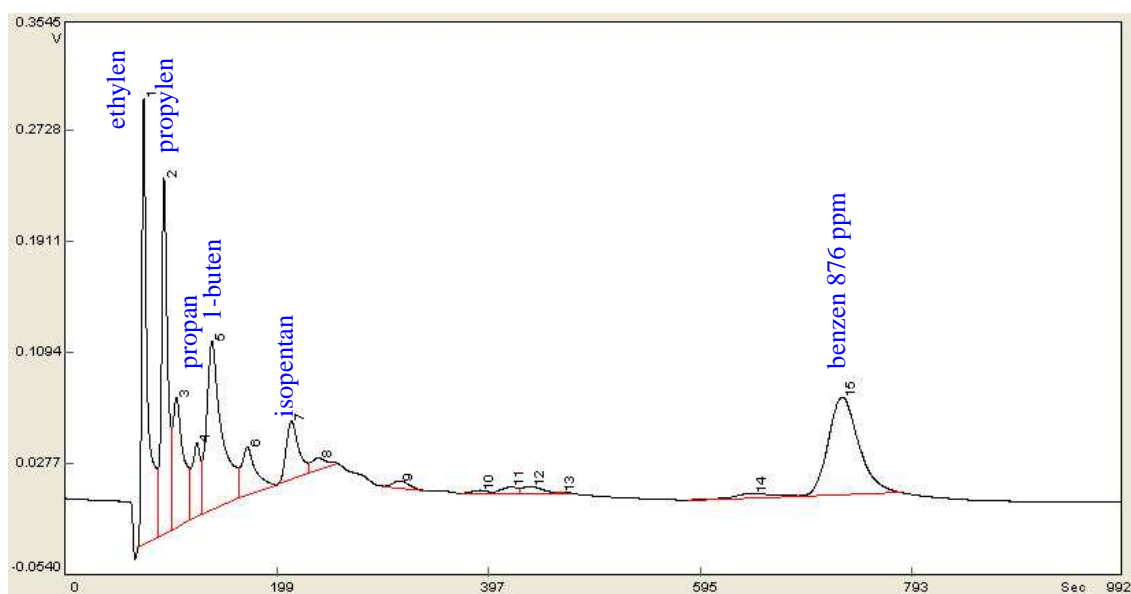
Vlhkost vzduchu: 78 %

Tlak: 948 hPa

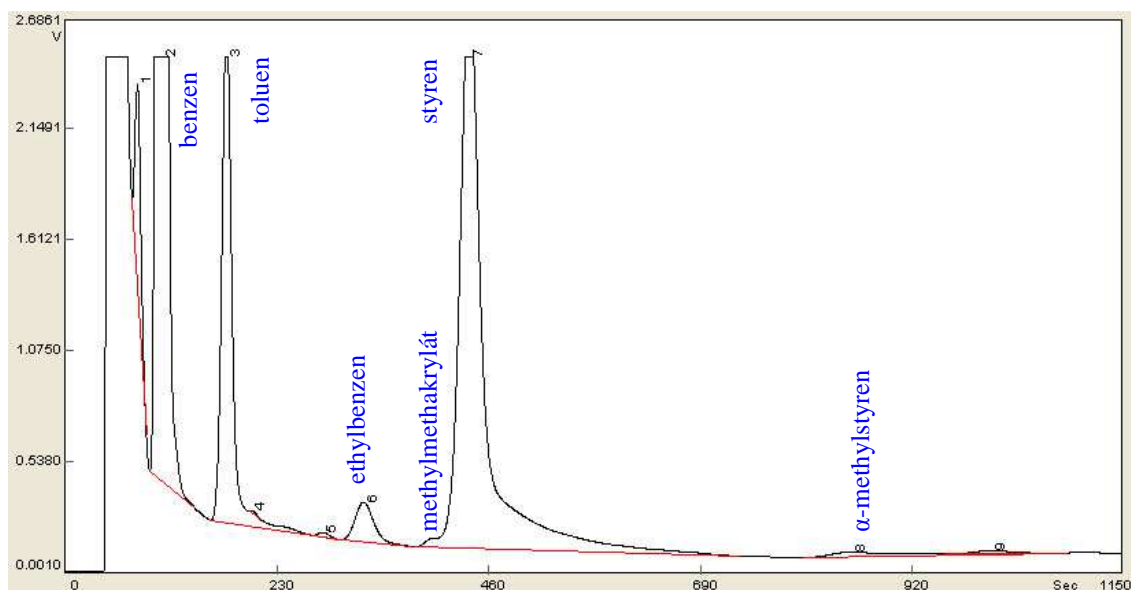
Rychlost větru: 0,4-4,5 m.s⁻¹

Směr větru: nestály (100°, 50°, 320°)

Koncentrace CO dosahovala maximální hodnoty 70 ppm. Z organických látek byla potvrzena přítomnost zejména nižších uhlovodíků (ethylen, propylen, 1-buten, C₅, ad.) a dále aromatických uhlovodíků (benzen, toluen, ethylbenzen, styren, xyleny, ad.). V některých měřeních byl nalezen i methylmethakrylát.



Obr. 27 Chromatogram vzorku analyzovaného v laboratoři, zředěno 20x, kolona C detektor PID, 25. 6. 2007, 12:21 h



Obr. 28 Chromatogram vzorku odebraného v místě požáru, kolona A, detektor PID, 25. 6. 2007, 6:55 h

Vzorky odebrané v těsné blízkosti požáru obsahovaly velmi vysoké koncentrace zplodin. Z toxikologického hlediska je zde nejvýznamnější benzen, proto byla kvantitativní analýza zaměřena na tuto látku. U vzorku odebraného v místě požáru dosahovala hodnota benzenu 876 ppm. Ve vzdálenosti asi 50 m byly hodnoty řádově již v jednotkách ppm. Z výsledku vyplynulo, že plynné a těkavé zplodiny mohly být nebezpečné jen v těsné blízkosti požáru.



Obr. 29 Požár skládky „Vysoká“

4.3 Souhrn výsledků

Materiál	Hlavní látky	Ostatní látky	Hlavní toxické účinky
PE	alkany 1-alkeny aldehydy ketony	aromatické uhlovodíky karboxylové kyseliny	dráždivé narkotické
PP	2,4-dimethyl-1-hepten	2-methyl konfigurace 3-methyl konfigurace 2,4-dimethyl konfigurace aldehydy ketony aromatické uhlovodíky	dráždivé narkotické
PS	styren benzen toluen ethylbenzen fenylacetylen α -methylstyren	alifatické uhlovodíky aromatické uhlovodíky PAH	dráždivé narkotické karcinogenní

PMMA	isobuten methylmethakrylát methylakrylát methylpropionát methylisobutykrát	alifatické uhlovodíky alkoholy estery	dráždivé narkotické alergenní
PET	acetaldehyd ftaláty karboxylové kyseliny	alifatické uhlovodíky aromatické uhlovodíky PAH	dráždivé narkotické hepatotoxické karcinogenní
EVA	kyselina octová acetáty	acetaldehyd alifatické uhlovodíky aromatické uhlovodíky	silně dráždivé
PVC	chlorovodík benzen vinylchlorid	alifatické uhlovodíky aromatické uhlovodíky chlorderiváty PCDD PCDF	silně dráždivé karcinogenní
PTFE	fluorovodík tetrafluoroethylen	hexafluoroethylen hexafluoropropylen perfluoromethan perfluorobutan perfluorobutylen perfluoroisobuten, oktafluorcyklobutan karbonylfluorid	silně dráždivé vysoce toxické karcinogenní
POM	dimethylether methylal trioxan formaldehyd	ethery alkoholy aldehydy	dráždivé narkotické alergenní
PC	fenol 4-methylfenol 4-ethylfenol 4-isopropylfenol	fenoly alifatické uhlovodíky aromatické uhlovodíky	dráždivé karcinogenní
PAN	kyanovodík akrylonitril oxidy dusíku	alifatické uhlovodíky aromatické uhlovodíky nitrily	kyanidové
PA (polyamid 6)	kaprolaktam	alifatické uhlovodíky aromatické uhlovodíky nitrily pyridiny	dráždivé kyanidové

PUR (molitan)	aromatické uhlovodíky aminy isokyanáty kyanovodík oxidy dusíku	alifatické uhlovodíky alkoholy aldehydy karboxylové kyseliny PAH	dráždivé resp. potíže kyanidové alergenní
ABS	kyanovodík butadien akrylonitril styren 4-vinyl-1-cyklohexen oxidy dusíku	alifatické uhlovodíky aromatické uhlovodíky PAH nitrily	dráždivé kyanidové karcinogenní
NR	isopren dipenten limonen oxid siřičitý	alifatické uhlovodíky sírné deriváty oxidy kovů	dráždivé narkotický karcinogenní alergenní
BR	butadien 4-vinyl-1-cyklohexen oxid siřičitý	alifatické uhlovodíky sírné deriváty oxidy kovů	dráždivý narkotický karcinogenní
SBR	butadien 4-vinyl-1-cyklohexen styren oxid siřičitý	alifatické uhlovodíky aromatické uhlovodíky PAH sírné deriváty oxidy kovů	dráždivé narkotické karcinogenní
impreg. dřevo	fenoly furany metoxybenzeny	aldehydy ketony alifatické uhlovodíky aromatické uhlovodíky PAH PCDD PCDF	dráždivé karcinogenní
oleje	alifatické uhlovodíky cyklické uhlovodíky aromatické uhlovodíky aldehydy ketony	karboxylové kyseliny PAH	dráždivé narkotické

Tab. 13 Přehled zplodin hoření vybraných materiálů a jejich hlavních toxických účinků

5 DISKUSE

Současný chemický průmysl produkuje velké množství materiálů, které mohou být zdrojem toxických zplodin. Informace jsou však obtížně dostupné a v literatuře jsou obvykle uvedeny jen základní informace. Největší poznatky přinášejí zahraniční

odborné studie. Porovnáním získaných výsledků s jinými autory lze konstatovat, že v základu se shodují, přesto lze nalézt spoustu odlišností. Ty jsou pravděpodobně zapříčiněny odlišným materiálem, podmínkami hoření a interpretací výsledků. Určení přesného složení zplodin je mnohdy značně obtížné, časově náročné a vyžaduje speciální přístroje. U některých identifikovaných látek nebyly nalezeny dostatečné toxikologické informace, jelikož doposud nejsou zcela probádané.

Porovnáním laboratorních a reálných výsledků lze pozorovat některé odlišnosti. To je způsobeno řadou faktorů, které je obtížné v laboratorních podmínkách dosáhnout. Přesto laboratorní analýzy poskytují významné informace pro řešení skutečných událostí.

V reálných situacích lze pozorovat, že vznik toxických zplodin je mnohdy opomíjen, identifikace je nedostatečná nebo je zaměřena na látky pro danou situaci nevýznamné. Posouzení nebezpečnosti zplodin je závislé na rychlém příjezdu specialistů, analýze situace, rychlé identifikaci látek a znalosti jejich toxických účinků. Důležitou roli hraje předpověď složení zplodin na základě odborných zkušeností a znalostí termodegradace jednotlivých materiálů. Lze tak značně urychlit analýzu a vyhnout se tak chybným rozborům.

Otázkou zůstává, jak lze minimalizovat počet požárů se vznikem toxických zplodin. V první řadě je nutné dodržovat bezpečnostní opatření k předcházení vzniku těchto událostí. Všechny materiály musí být podrobeny požárním testům na stanovení toxicity zplodin hoření. Zvlášť nebezpečné materiály je potřeba omezit v místech, kde při požáru hrozí zasažení osob.

V rámci této práce byly nejčastěji řešenými událostmi požáry skládek komunálních odpadů. Ty v současné době představují ve spojitosti se zplodinami hoření nejvýznamnější problém. Z důvodu velkého množství neznámých materiálů, nebylo snadné předpovědět vznik toxických zplodin a analýza se zde ukázala jako nejkomplicovanější. Negativní dopady mají v případě požárů i pneumatiky využívané pro zatížení fólií a zpevnění okrajů skládek. Množství zjištěných toxických zplodin bylo velmi rozsáhlé a lze předpokládat velkou zátěž pro lidi, zvířata a životní prostředí.

Expoziční testy potvrzují, že dochází k intoxikaci především oběti požárů, příslušníků hasičských záchranných jednotek a obyvatel v blízkém okolí. Otázkou je, jak postupovat v případě otravy a jaké jsou možnosti první pomoci. V první řadě je nutné vynést postiženého na čerstvý vzduch mimo dosah zplodin. Pokud to situace vyžaduje, provést resuscitaci a přivolat záchrannou zdravotní službu. Literatura většinou neuvádí speciální léčbu, jelikož se jedná mnohdy o intoxikaci větším množstvím různých látek a diagnostika je tak obtížná. Pokud se ovšem vyskytují ve zplodinách dominantní látky a lze rozpoznat jejich charakteristické příznaky otravy, je vhodné postupovat jak při otravě konkrétní látkou, např. při požáru PAN s následným vznikem velkého množství kyanovodíku lze aplikovat příslušná antidota pro danou látku.

Záchranné jednotky mnohdy nemají podrobnější znalosti a informace o zplodinách hoření a jejich toxicitě. Často jsou považovány pouze za oxidy uhlíku a saze. Toxické účinky zplodin jsou někdy podceňovány, zvláště když se jedná o menší koncentrace, nebo zplodiny, které nejsou akutně nebezpečné, avšak působí pro organismus nepříznivě. Je potřeba dodržet nejen ochranu dýchacích cest, ale rovněž povrchu těla, jelikož některé látky se mohou usazovat na kůži a pronikat skrz ni. U velkých (dlouhodobých) požárů je obtížné dodržet veškerá ochranná opatření. Záchranné práce znesnadňuje vysoká teplota požáru, časově omezené použití dýchacích přístrojů apod. Lze proto doporučit maximální dodržování ochrany a časté střídání zasahujících osob.

5.1 Rozbor situace – požár pneumatik, Uherský Brod, 28. 6. 2007

Tato událost byla považována jako největší požár desetiletí v regionu. V areálu hořelo deseti tisíce tun pneumatik. Samotné plameny a výbuchy horkých plynů dosahovaly výšky až dvaceti metrů. Do ovzduší se uvolňovaly nebezpečné látky z hoření pneumatik a hustý černý oblak kouře stoupal do výšky asi 200 metrů. Lidé byli varováni před nebezpečím kouře a bylo jim doporučeno, aby nevycházeli, nevětrali, chránili děti a seniory, chránili sebe před nebezpečím nadýchání.

Podle informací zveřejněných v médiích, nedošlo k úniku žádných škodlivin.

Po aplikaci výsledku získaných v této práci, je tato zpráva naprosto mylná. Již při experimentech provedených na malých vzorcích byl potvrzen vznik značného množství toxických látek. Při malých požárech nepřestavuje toto množství výrazné nebezpečí, avšak při hoření deseti tisíce tun pneumatik je množství vzniklých toxických látek obrovské.

Došlo pouze k překročení koncentrace oxidu uhelnatého.

Oxidy uhlíku vznikají hořením všech organických látek. Hlavní toxické zplodiny hoření pneumatik představovaly ovšem jiné látky. Byly tyto látky vůbec měřeny?

Jeden hasič se nadýchal nebezpečných zplodin, byl ošetřen zdravotnickou záchrannou službou a odvezen do nemocnice. Později začaly stížnosti obyvatel na zápach a problémy s pálením očí a v krku.

Likvidace požáru byla prováděna zavážením hořící plochy zeminou.

Při tomto postupu dochází k velké a dlouhodobé kontaminaci půdy a spodních vod. Jaká budou další postupy?

V těsné blízkosti požáru bylo pole s obilím.

Při události došlo zřejmě k silné kontaminaci zemědělských ploch v těsné blízkosti požáru. Jak bylo nakládáno s těmi produkty?

Při hašení byla použita voda a pěna.

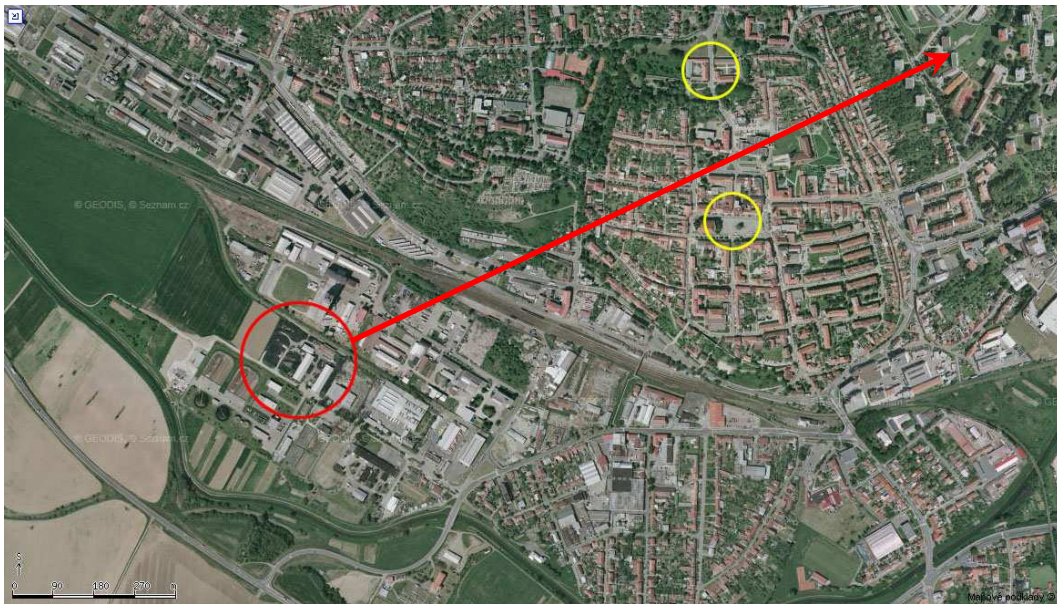
Při hoření pneumatik vzniká velké množství kapalných a pevných produktů, které odtékají s vodou použitou k hašení a můžou tak způsobit dlouhodobou kontaminaci okolních vod. Při tomto požáru došlo ke spláchnutí produktů hoření do místní kanalizace u firmy a k odtečení do nedaleké čističky odpadních vod.



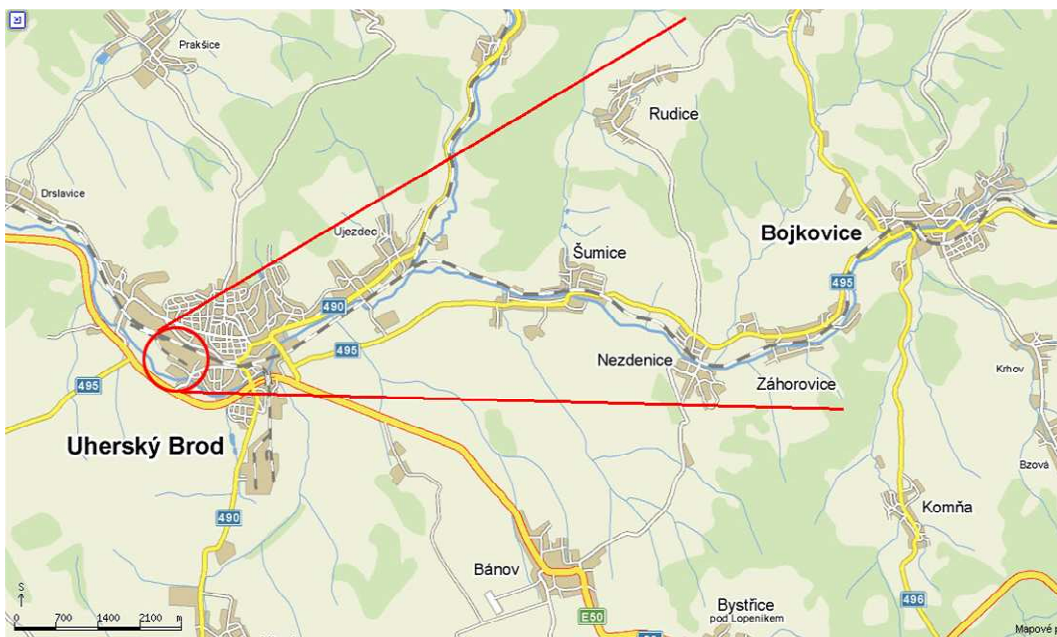
Obr. 30 Požár pneumatik, Uherský Brod, 29. 6. 2007. Kontaminovaná voda v místě požáru.

Díky dobrým rozptylovým podmínkám nedošlo k ohrožení obyvatel.

V době požáru foukal poměrně silný vítr směrem znázorněným na následujícím obrázku. Ten směřoval na střed města a okolní vesnice Újezdec, Šumice, Rudice, Nezdenice, Zahorvice, Bojkovice. Během noci z 28. na 29. června došlo k poklesu vertikální stálosti atmosféry a k dešťovým přeháňkám. Následkem byl velký spad vzniklý zplodin. Nesnesitelný zápach byl cítit ve velké vzdálenosti od místa požáru.



Obr. 31 Červená – místo požáru a směr šíření zplodin, žlutá – místa měření zplodin



Obr. 32 Místo požáru a směr šíření zplodin na okolní obce

6 ZÁVĚR

Hlavním cílem této práce bylo přiblížit a objasnit problematiku zplodin hoření a usnadnit tak jednotkám IZS řešení nebezpečných situací spojených se vznikem toxických zplodin hoření.

Analýzou zplodin bylo potvrzeno, že při hoření vybraných materiálů dochází ke vzniku velkého množství látek, přičemž některé z nich vykazují výrazné toxické vlastnosti.

Složení těchto zplodin bylo značně závislé na spalovaném materiálu. U reálných požárů byly výsledné spektra zplodin značně rozsáhlé, což bylo zapříčiněno hořením několika materiálů najednou.

U laboratorních experimentů bylo zjištěno, že vliv teploty hoření na toxicitu zplodin je u jednotlivých materiálů rozdílný. S postupným zvyšováním teploty docházelo k degradaci materiálů a uvolňování zplodin, což mělo za následek nárůst celkové toxicity. Tak tomu bylo například u látek obsahujících dusík (PUR, PA), kdy s nárůstem teploty docházelo k zvyšování koncentrace kyanovodíku. S dalším zvyšováním teploty docházelo k štěpení větších molekul za vzniku jednodušších látek. Tento proces byl výhodný, pokud docházelo k rozkladu toxičtějších látek na méně toxičtější.

Bylo potvrzeno, že koncentrace kyslíku v okolní atmosféře výrazně ovlivňuje složení zplodin. V přítomnosti kyslíku vznikaly přednostně oxidační produkty. Posouzení toxicity v závislosti na množství kyslíku nebylo zcela jednoznačné. Ve většině případů ovšem platilo, že při dostatečném množství kyslíku docházelo ke vzniku méně toxičtějších zplodin. Tento fakt byl značně závislý na bilanci CO_2/CO , proto za nejkritičtější lze mnohdy považovat střední koncentrace kyslíku.

Z výsledků analýz bylo zjištěno, že za nejméně nebezpečné lze považovat materiály na bázi celulózy (dřevo, papír), vyšší frakce ropných produktů, uhlí, plyn a polymery jednoduchých alifatických uhlovodíků (PE, PP). Přítomnost více toxických látek vykazovaly materiály na bázi aromatických uhlovodíků (PS, PET, PC, kaučuky). Za nejvíce nebezpečné lze pak považovat materiály obsahující kromě C, O, H i jiné

prvky, které jsou typické například pro některé plasty. Přítomnost dusíku byla velmi často spjata se vznikem kyanovodíku, oxidu dusíků, aminů a dalších toxických dusíkatých látek. Hořením materiálů s obsahem síry vznikalo značné množství oxidu siřičitého a sirných derivátů. Přítomnost halogenů byla zase často doprovázená vznikem agresivních halogenvodíků a halogenderivátů. Ve spojitosti s chlórem lze předpokládat vznik PCDD a PCDF. Materiály jako PTFE obsahovaly látky vysoce toxické na úrovni bojových chemických látek.

V případě vzniku nebezpečných události byla detekce a analýza zplodin dosti náročná a vyžadovala speciální přístroje a vybavení. Jako nejúčinnější byla navržena především plynová chromatografie a hmotnostní spektrometrie, které byly ověřeny i v praxi. Pro odběr vzorků se osvědčila metoda mikroextrakce na tuhou fázi (SPME).

Sledováním událostí spojených se vznikem toxických zplodin bylo potvrzeno, že případy úmrtí nebo zdravotní problémy se neustále vyskytují v souvislosti s požáry jak u zasažených obyvatel, tak příslušníku záchranných jednotek. Jedná se především o požáry v uzavřených prostorách, kde se často vyskytují požárně nebezpečné materiály. Sekundárním následkem je pokles hladiny kyslíku, který může být ještě zesílen použitím hasících prostředků na bázi dusíku nebo CO₂. Z provedených měření bylo pozorováno, že při malých otevřených požárech dochází mnohdy k snadnému rozptýlení zplodin, naopak v uzavřených prostorách k nahromadění a tím ke zvýšení koncentrace toxických látek.

Z toxických vlastností jednotlivých látek bylo zjištěno, že zplodiny mohou vyvolat nejrůznější zdravotní komplikace, ohrožení života až smrt, závislé především na velikosti expozice. Tuto skutečnost potvrzují události z minulých let. Jedná se především o účinky dráždivé, narkotické, krevní jedy, ad. Při dlouhodobé expozici i karcinogenní.

Sledováním bylo zjištěno, že šíření zplodin v otevřeném prostoru je značně závislé na množství uvolněných zplodin, šíření větru, vertikální stálosti, teplotě okolí, apod. U otevřených malých a středně velkých požárů, vlivem rychlého rozptýlení zplodin, nebyla vzdálenost obvykle větší než 1 km.

V rámci prevence je nutné v první řadě zamezit vzniku požáru, ale rovněž odstranit nebezpečné materiály z prostorů, kde hrozí vysoké riziko kontaktu osob s toxickými zplodinami. Jde především o velké sklady výrobků a skládky odpadů v obytných zónách, ale i nebezpečné materiály v pracovních a obytných prostorách. Znalosti a informovanost ohledně zplodin hoření je mnohdy na nízké úrovni, což dosvědčují reakce na vzniklé situace.

V případě vzniku toxických zplodin je potřeba co nejdříve opustit prostor a vyhnout se kontaktu s toxickými zplodinami. V uzavřených prostorách podpořit aktivní odvětrání, čímž dojde ke snížení vzniku produktů nedokonalého hoření a snížení koncentrace toxických zplodin. V případě velkých otevřených požárů věnovat pozornost šíření zplodin ve směru větru. Pro příslušníky jednotek HZS je žádoucí použití dýchacích přístrojů, ochranných prostředků celého těla a dodržení častého střídání zasahujících osob. Obyvatele by neměli vycházet ven a otevírat okna. V případě vzniku velkého množství toxických látek je nutné provést okamžitou evakuaci obyvatel blízkého okolí (především ve směru šíření větru). Doposud jsou nevyřešené ekologické dopady, jelikož dekontaminace produktu hoření je obtížná a ne zcela objasněna.

7 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. BALOG, K., ZAPLETALOVÁ-BARTLOVÁ I.: *Základy toxikologie*. Ostrava, Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství v Ostravě, 1998. ISBN 80-86111-29-6.
2. BARDODĚJ, Z. ET AL.: *Expoziční testy v průmyslové toxikologii*. Praha, Avicenum, zdravotnické nakladatelství, 1980.
3. BARDODĚJ, Z.: *Úvod to chemické toxikologie*. Praha, univerzita Karlova, 1999. ISBN 80-7184-978-2.
4. BROUMOVSKÁ, I.: *Speciální chemie pro požární ochranu učební texty*. Praha, Vydavatelství Seidl, 1992. ISBN 80-901368-0.
5. BUCHÁNCOVÁ, J. ET AL.: *Pracovné lékařství a toxikológia*. 1. slovenské vydanie, Martin, Vydavateľstvo Osveta, 2003. ISBN 80-8063-113-1.

6. CROMPTON, T. R.: *Analýza plastů*. Praha, SNTL – Nakladatelství technické literatury, 1989. Přeloženo z anglického originálu „The Analysis of Plastics“ ISBN 80-03-00162-5.
7. FILIPI, B.: *Plasty*. Ostrava, Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství v Otrave, 2003. ISBN: 80-86634-13-2.
8. KALACĚ, P., TRÍSKA, J.: *Chemie životního prostředí*. České Budějovice, Jihočeská univerzita, 1998. ISBN 80-7040-35-X.
9. KALACĚ, P.: *Polychlorované dibenzo-p-dioxiny a dibenzofurany v životním prostředí*. Praha, Český ekologický ústav a Odbor ekologických rizik a monitoringu MŽP ČR, 1995. ISBN 80-85087-36-7.
10. KASA, J.: *Toxikologické aspekty medicíny katastrof*. Brno, Univerzita obrany v Brně. 2006. ISBN 80-85109-89-1.
11. MARHOLD, J.: *Přehled průmyslové toxikologie – Organické látky – Svazek 1 + 2*. Praha, Zdravotnické nakladatelství Avicenum, 1986.
12. MASARIK, I.: *Plasty a jejich požární nebezpečí*. Ostrava, Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 2003. ISBN 80-86634-16-7.
13. PELCOVÁ, D.: *Nemoci z povolání a intoxikace*. Praha, Univerzita Karlova v Praze, 2002. ISBN 80-246-0433-7.
14. PITSCHMANN, V.: *Vojenská chemie kyanovodíků*. Brno, Ekoline, 2004. ISBN 80-901899-1-1.
15. SOMOGYI, A., APPEL, K. E., KATENKAMP, A.: *Chemical Carcinogenesis*. München, MMV Medizin Verlag GmbH, 1993. ISSN 093-2361. ISBN 3-8208-1196-6.
16. TÖLGYESSY, J. ET AL.: *Chémia, biológia a toxikológia vody a ovzdušia*. 2. nezmenené vydanie, Bratislava, Veda vydavateľstvi sloveskej akademie vied, 1989. ISBN 80-224-0034-3.
17. VEJLUPKOVÁ, J. ET AL.: *Nemoci z povolání*. Praha, Univerzita Karlova, 1995. ISBN80-7184-027-0.

Odborné studie

18. GARCÍA, N. A. ET AL.: *Comparison between product yields in the pyrolysis and combustion of different refuse*. Journal of analytical and applied pyrolysis, 2003.
URL: <http://www.sciencedirect.com/science/journal/01652370>, [2007-5-13]
19. LEVIN, C. B., KULIGOWSKI, E. D.: *Toxicology of fire and smoke*.
URL: www.fire.nist.gov/bfrlpubs/fire04/PDF/f04003.pdf, [2007-5-13]
20. BROWNE, F. L.: *Theories of the combustion of wood and its kontrol*. Forest products laboratory.
URL: <http://www.fpl.fs.fed.us/documnts/fplmisc/rpt2136.pdf>, [2007-5-13]
21. CAUX, C., O'BRIEN, C., VIAU, C.: *Determination of firefighter exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons and benzene during fire fighting using measurement of biological indicators*. Department of Environmental and Occupational Health, University of Montreal, Quebec, Canada.
URL: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov>, [2007-5-13]
22. GINGRICH, S., MACFARLANE, R.: *Air pollution from wood-burning fireplaces and stoves*. Toronto, Toronto Public Health, 2002.
URL: http://www.toronto.ca/health/hphe/pdf/techreport_fireplaces.pdf, [2007-5-13]
23. REISMAN, I. J.: *Air emissions from scrap tire combustion*. United States Environmental Protection Agency, Office of Research and Development Washington, 1997.
URL: http://www.epa.gov/ttn/catc/dir1/tire_eng.pdf, [2007-5-13]
24. KLINGEL, T., SCHIEBL, R., MAAS, U.: *Detailed investigation of wood combustion using GC/MS spectroscopy and particle size distribution measurements*. Institut für Technische Verbrennung, Universität Stuttgart, Institut für Technische Thermodynamik, Universität Karlsruhe.
URL: http://www.ipe.ac.cn/sinogerman/program/presentations/we_II_2.pdf, [2007-5-13]
25. KOC, A., BILGESU, Y. A.: *Catalytic and thermal oxidative pyrolysis of LDPE in a*

- continuous reaktor system*. Journal of analytical and applied pyrolysis, 2005.
 URL: <http://www.sciencedirect.com>, [2007-5-13]
26. OFFICE OF THE STATE FIRE MARSAL: *RINGS OF FIRE - Revisited Fire Prevention and Suppression of Outdoor Tire Storage*.
 URL: <http://osfm.fire.ca.gov/pdf/regulations/StudentManual.pdf>, [2007-5-13]
27. POLI, D.: *Exhaled volatile organic compounds in patients with non-small cell lung cancer: cross sectional and nested short-term follow-up study*. Parma, National Institute of Occupational Safety and Prevention Research Center at the University of Parma, 2005.
 URL: <http://respiratory-research.com/content/pdf/1465-9921-6-71.pdf>, [2007-5-13]
28. GANN, G. R. ET AL.: *International Study of the Sublethal Effects of Fire Smoke on Survivability and Health*. Gaithersburg, Fire Research Division, Building and Fire Research Laboratory, National Institute of Standards and Technology, 2001.
 URL: <http://www.fire.nist.gov/bfrlpubs/fire01/PDF/f01080.pdf>, [2007-5-13]
29. SAVOLAINEN, H., KIRCHNER, N.: *Toxicological Mechanisms Of Fire Smoke*. Institute of Occupational Health Science. ISSN 1531-2992.
 URL: <http://www.ispub.com/>, [2007-5-13]
30. SUMI, K., TSUCHIYA, Y.: *Toxicity of decomposition products – polyacrylonitrile, nylon 6 and ABS*. Ottawa, Divisor of Building Research, National Research Council of Canada, 1976.
 URL: <http://irc.nrc-cnrc.gc.ca/pubs/brn/brn111/brn111.pdf>, [2007-5-13]
31. THE VINYL INSTITUTE: *Fire and polvinylchloride*.
 URL: http://www.vinylinfo.org/publicationscenter/fire_pvc.pdf, [2007-5-13]
32. YONGHUA, H., SHUFEN, L.: *The effects of magnesium hydroxide on flash pyrolysis of polystyrene*. Journal of analytical and applied pyrolysis, 2005.
 URL: <http://www.sciencedirect.com>, [2007-5-13]

Internetové odkazy

33. HZS Ústeckého kraje: 5. 2. 2006 – *Požár odpadu v Libčevsi*.
URL: http://www.hzsoul.cz/index.php?option=com_zoom&Itemid=42&catid=7,
[2007-5-13]
34. U. S. Enviromental Protection Agency: *Acrylonitrile*.
URL: <http://www.epa.gov/ttnatw01/hlthef/acryloni.html>, [2007-5-13]
35. Manura, J. J.: *Analyses of Indoor Air and Sources of Indoor Air Contamination By Thermal Desorption*.
URL: <http://www.sisweb.com/referenc/applnote/ap16-a.htm>, [2007-5-13]
36. Jesenák, K.: *Anorganické polutanty a ich toxické vlastnosti*.
URL:
<http://www.fns.uniba.sk/prifuk/vyuka/jesenak/envirochemia/pdf/ENV.09.pdf>,
[2007-5-13]
37. Perlík, J.: *Dioxiny (PCDD/PCDF)*.
URL: <http://bezjedu.arnika.org/chemicka-latka.shtml?x=587130>, [2007-5-13]
38. Sdružení Arnika: *Dioxiny*.
URL: <http://www.arnika.org/dioxin/index.shtml>, [2007-5-13]
39. Tuovinen, H.: *Formation of Hydrogen Cyanide in Fires*.
URL: http://www-v2.sp.se/fire/Eng/Research/Formation_of_HCN.htm, [2007-5-13]
40. Bolstad-Johnson, D. M.: *Characterization of firefighter exposures during fire overhaul*.
URL: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov>, [2007-5-13]
41. Austin, C. C.: *Characterization of volatile organic compounds in smoke at municipal structural fires*.
URL: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov>, [2007-5-13]
42. Lukeš, M.: *Požární taktika*.
URL: <http://spbi.hgf.vsb.cz/html/ml/konsp/konsp5.htm>, [2007-5-13]
43. Linhart, I.: *Spalování plastů – lze získat konkrétní údaje?*

URL: <http://ekolist.cz/dotaz.shtml?x=149411>, [2007-5-13]

44. Brabcová, A.: *Teflon*.

URL: <http://amazonia.cz/informace.php?eid=38>, [2007-5-13]

8 KLÍČOVÉ SLOVA

Toxikologie

Zplodiny

Analýza

Hoření

Plasty

Skládky

Požáry

9 PŘÍLOHY

PŘÍLOHY

OBSAH

1 Plynové chromatografie

- 1.1 PE Polyethylen – kolona C, detektor PID
- 1.2 PP Polypropylen – kolona C, detektor PID
- 1.3 PP Polypropylen – kolona B, detektor PID
- 1.4 PS Polystyren – kolona C, detektor PID
- 1.5 PS Polystyren – kolona B, detektor PID
- 1.6 POM Polyoxymethylen – kolona C, detektor PID
- 1.7 PMM Polymethymethakrylát – kolona C, detektor PID
- 1.8 PMM Polymethymethakrylát – kolona C, detektor PID
- 1.9 PC Polykarbonát – kolona C, detektor PID
- 1.10 PC Polykarbonát – kolona B, detektor PID
- 1.11 PVC Polyvinylchlorid – kolona C, detektor PID
- 1.12 PVC Polyvinylchlorid – kolona B, detektor PID
- 1.13 PTFE Polytetrafluoroethylen – kolona C, detektor ECD
- 1.14 PAN Polyakrylonitril – kolona C, detektor ECD
- 1.15 ABS Akrylonitril-butadien styren – kolona C, detektor PID
- 1.16 ABS Akrylonitril-butadien styren – kolona B, detektor PID
- 1.17 ABS Akrylonitril-butadien styren – kolona A, detektor PID
- 1.18 Pneumatika – kolona C, detektor PID
- 1.19 Pneumatika – kolona B, detektor PID

2 Hmotnostní spektrometrie

- 2.1 PE Polyethylen vz. č. 1
- 2.2 PE Polyethylen vz. č. 2
- 2.3 PP Polypropylen vz. č. 1
- 2.4 PP Polypropylen vz. č. 2
- 2.5 PS Polystyren vz. č. 1
- 2.6 PS Polystyren vz. č. 2
- 2.7 PMM Polymethymethakrylát vz. č. 1

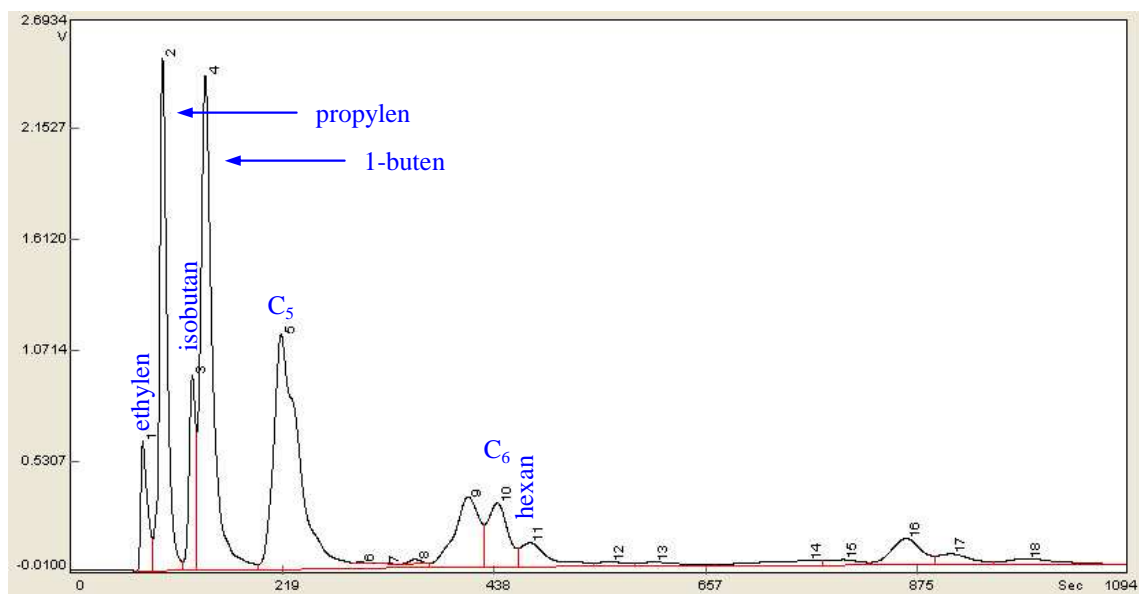
- 2.8 PMM Polymethymethakrylát vz. č. 2
- 2.9 PC Polykarbonát vz. č. 1
- 2.10 PC Polykarbonát vz. č.2
- 2.11 PVC Polyvinylchlorid
- 2.12 PVC Polyvinylchlorid (odečtení siloxanů)
- 2.13 PA Polyamid vz. č. 1
- 2.14 PA Polyamid vz. č. 2
- 2.15 ABS Kopolymer akrylonitril-butadien styren vz. č. 1
- 2.16 ABS Kopolymer akrylonitril-butadien styren vz. č. 2
- 2.17 Pneumatika vz č. 1
- 2.18 Motorový olej Shell 10w-40
- 3 Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací**
- 3.1 Polymethylmethakrylát

1 Plynová chromatografie

1.1 PE Polyethylen – kolona C, detektor PID

Reintegration: SlopeUp = 0.1 mV/S, SlopeDown = 1.0 mV/S,

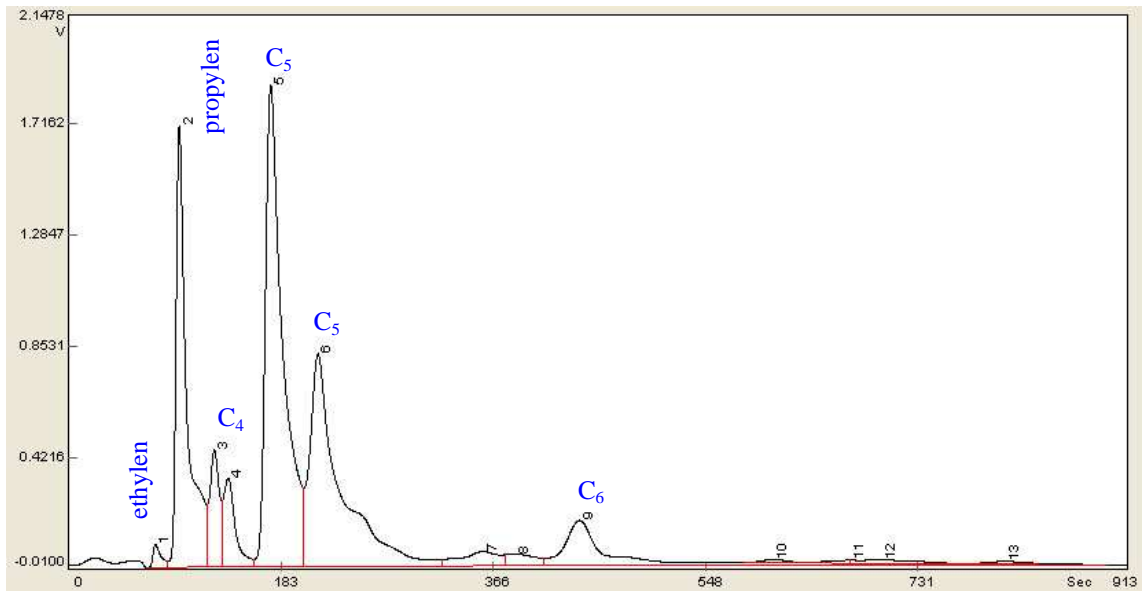
Min Height = 0 mV, Min Area = 0 mVS, FilterLevel = 4, Delay 50 Sec



1.2 PP Polypropylen – kolona C, detektor PID

Reintegration: SlopeUp = 1.0 mV/S, SlopeDown = 1.0 mV/S,

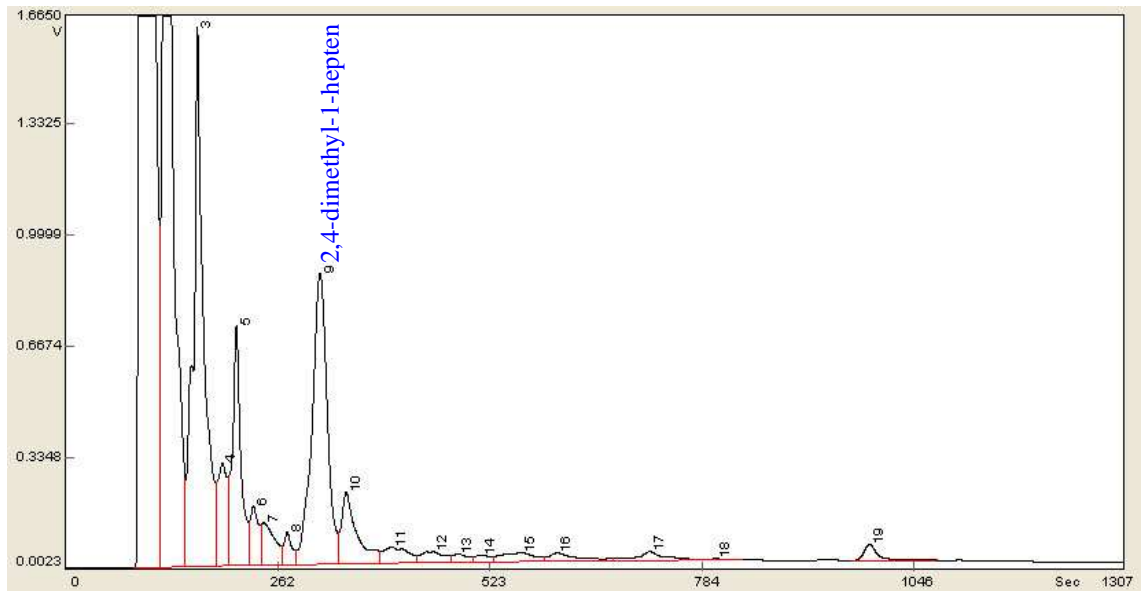
Min Height = 0 mV, Min Area = 0 mVS, FilterLevel = 3, Delay 50 Sec



1.3 PP Polypropylen – kolona B, detektor PID

Reintegration: SlopeUp = 0.5 mV/S, SlopeDown = 1.0 mV/S,

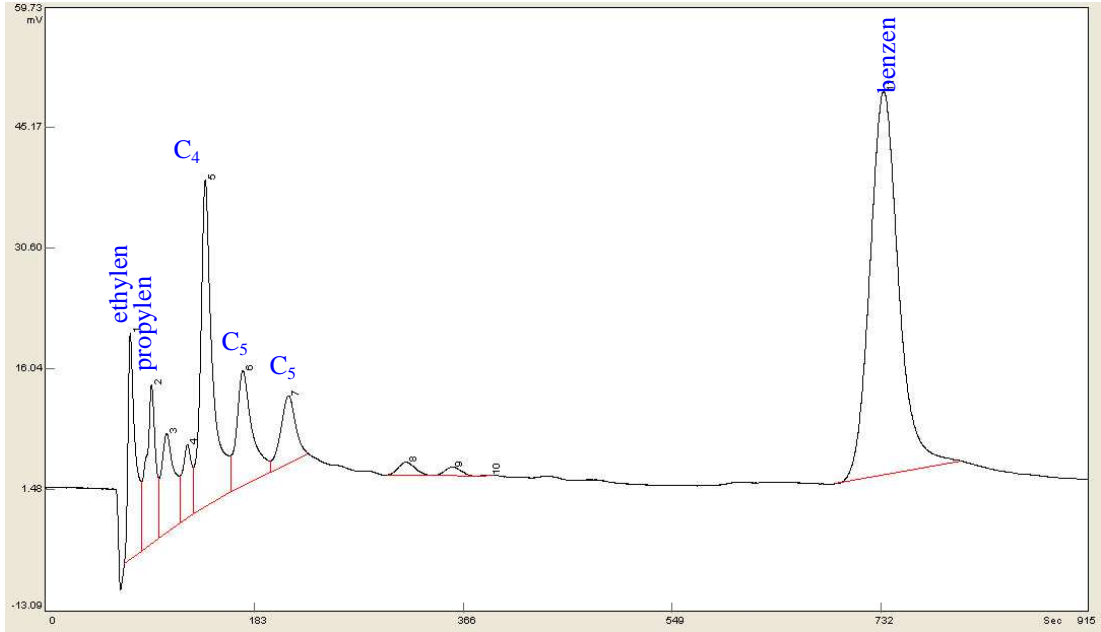
Min Height = 0 mV, Min Area = 0 mVS, FilterLevel = 3, Delay 50 Sec



1.4 PS Polystyren – kolona C, detektor PID

Reintegration: SlopeUp = 0.1 mV/S, SlopeDown = 1 mV/S,

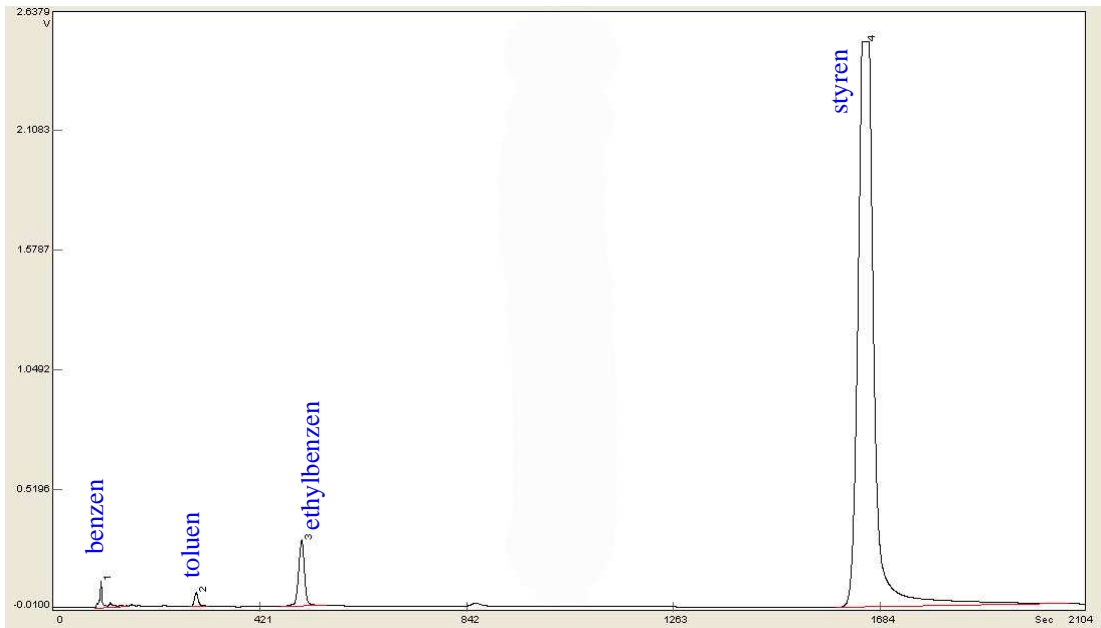
Min Height = 0 mV, Min Area = 0 mVS, FilterLevel = 4, Delay 69 Sec



1.5 PS Polystyren – kolona B, detektor PID

Reintegration: SlopeUp = 0.1 mV/S, SlopeDown = 0 mV/S,

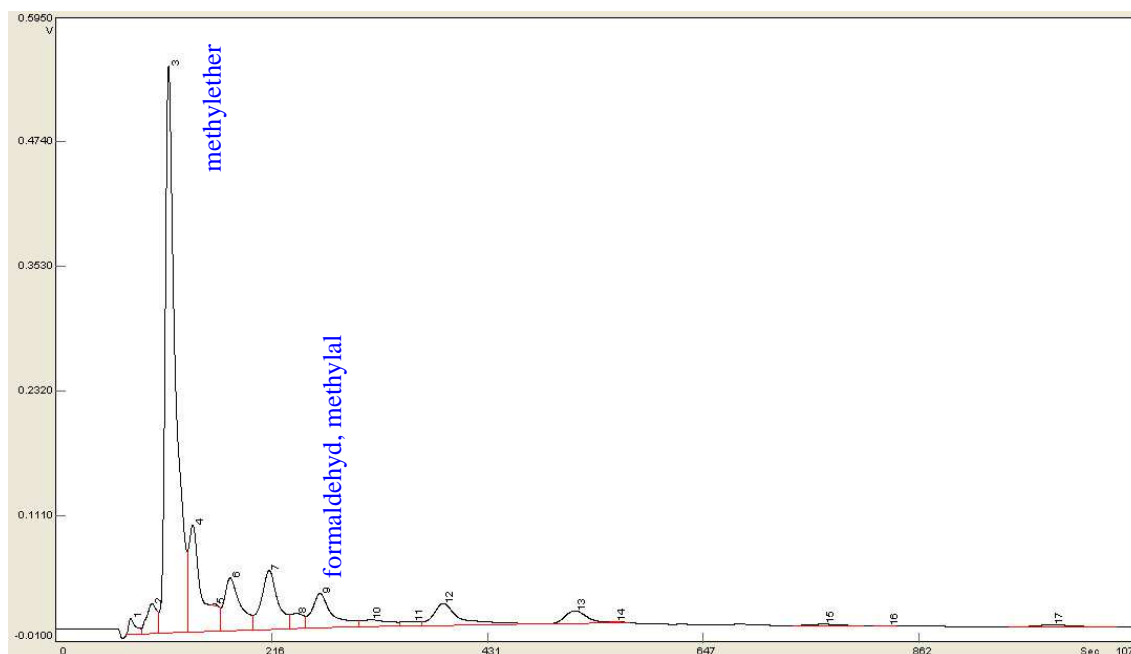
Min Height = 20 mV, Min Area = 0 mVS, FilterLevel = 4, Delay 70 Sec



1.6 POM Polyoxymethylen – kolona C, detektor PID

Reintegration: SlopeUp = 0.1 mV/S, SlopeDown = 1.0 mV/S,

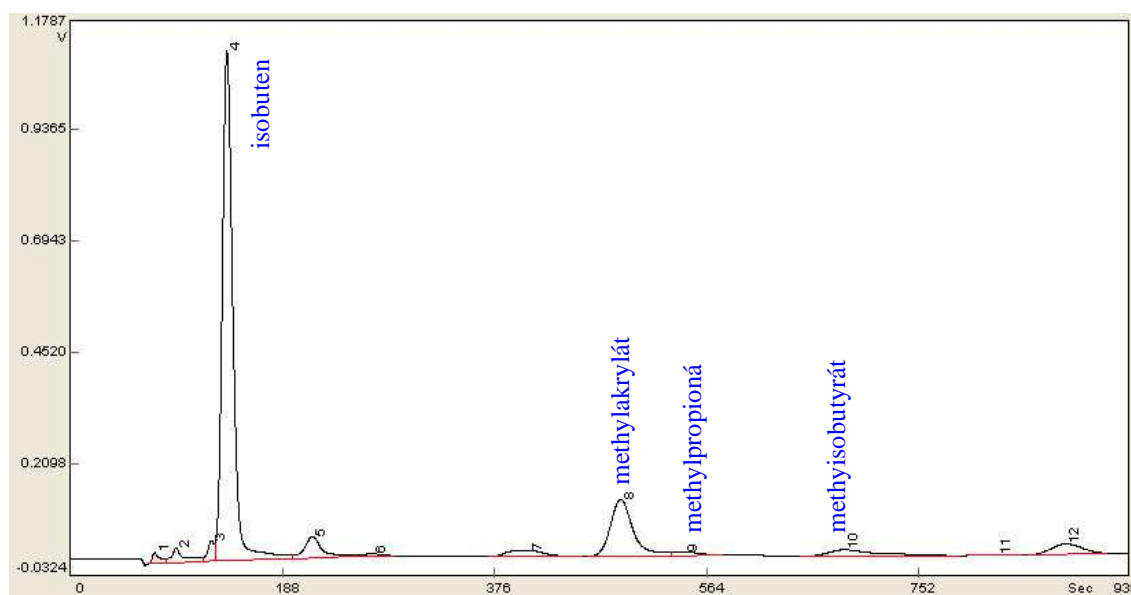
Min Height = 0 mV, Min Area = 0 mVS, FilterLevel = 4, Delay 70 Sec



1.7 PMM Polymethylmethakrylát – kolona C, detektor PID

Reintegration: SlopeUp = 0.5 mV/S, SlopeDown = 1.0 mV/S,

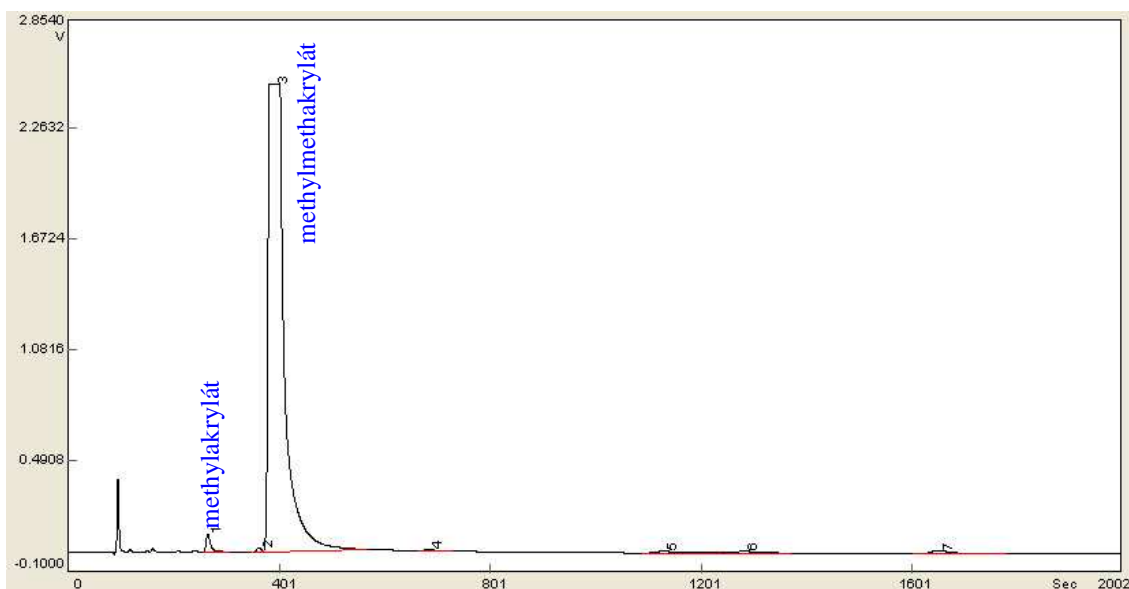
Min Height = 0 mV, Min Area = 0 mVS, FilterLevel = 3, Delay 69 Sec



1.8 PMM Polymethylmethakrylát – kolona B, detektor PID

Reintegration: SlopeUp = 0.7 mV/S, SlopeDown = 1.0 mV/S,

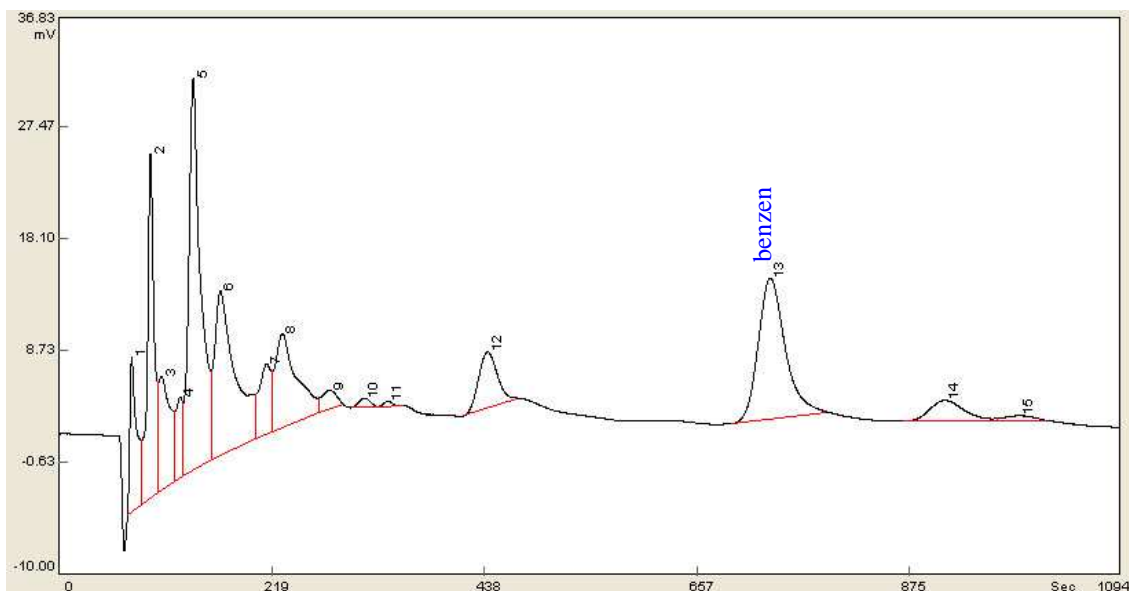
Min Height = 0 mV, Min Area = 0 mVS, FilterLevel = 3, Delay 240 Sec



1.9 PC Polykarbonát – kolona C, detektor PID

Reintegration: SlopeUp = 0.1 mV/S, SlopeDown = 1.0 mV/S,

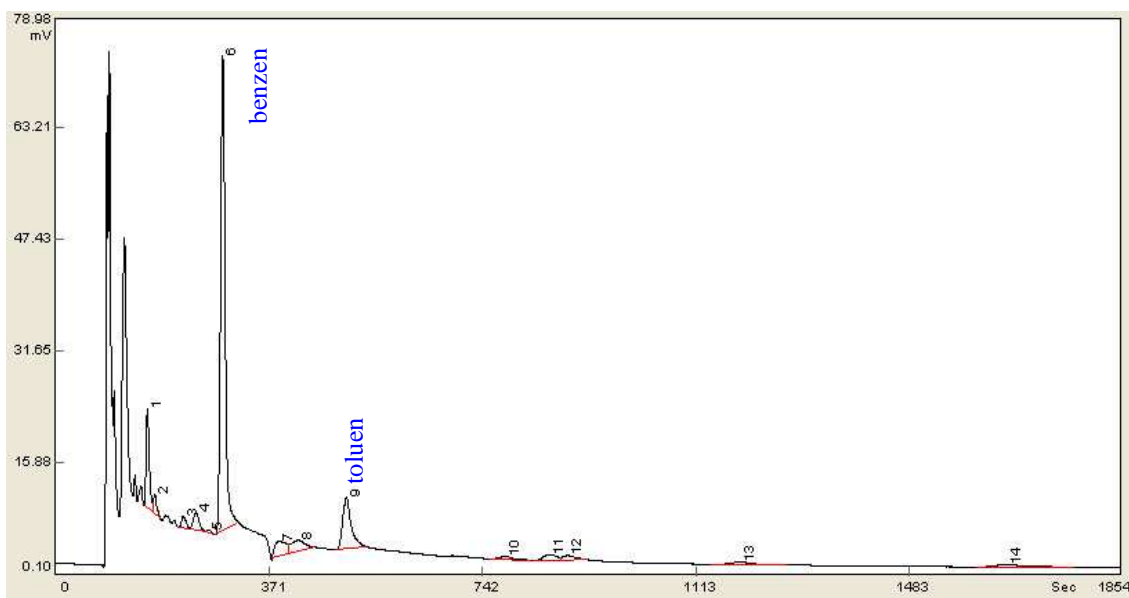
Min Height = 0 mV, Min Area = 0 mVS, FilterLevel = 4, Delay 70 Sec



1.10 PC Polykarbonát – kolona B, detektor PID

Reintegration: SlopeUp = 0.001 mV/S, SlopeDown = 1.0 mV/S,

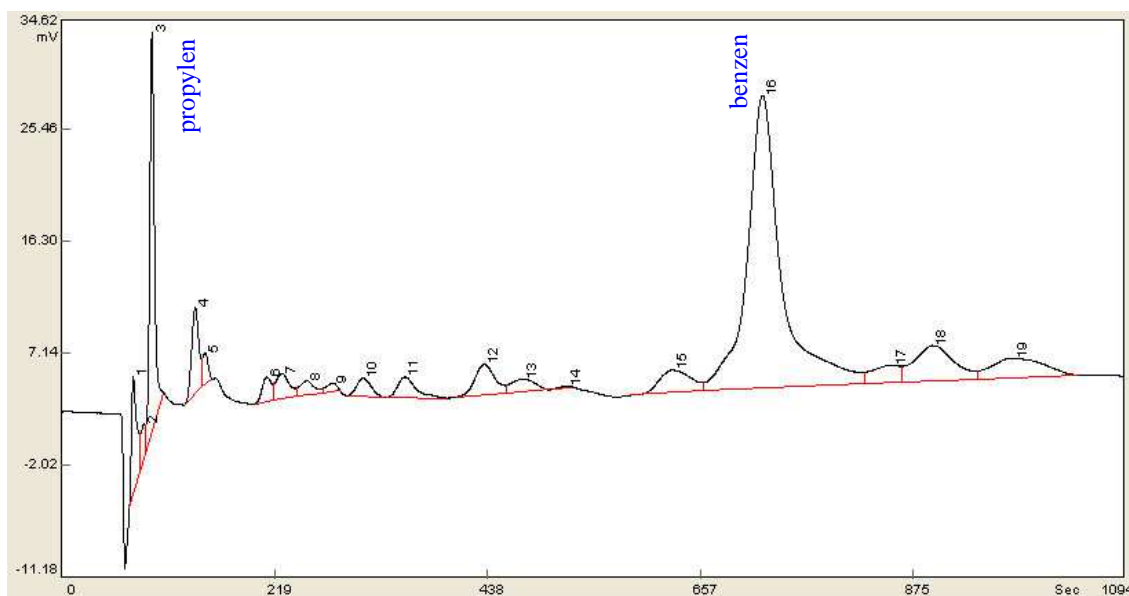
Min Height = 0 mV, Min Area = 0 mVS, FilterLevel = 4, Delay 150 Sec



1.11 PVC Polyvinylchlorid – kolona C, detektor PID

Reintegration: SlopeUp = 0.1 mV/S, SlopeDown = 1.0 mV/S,

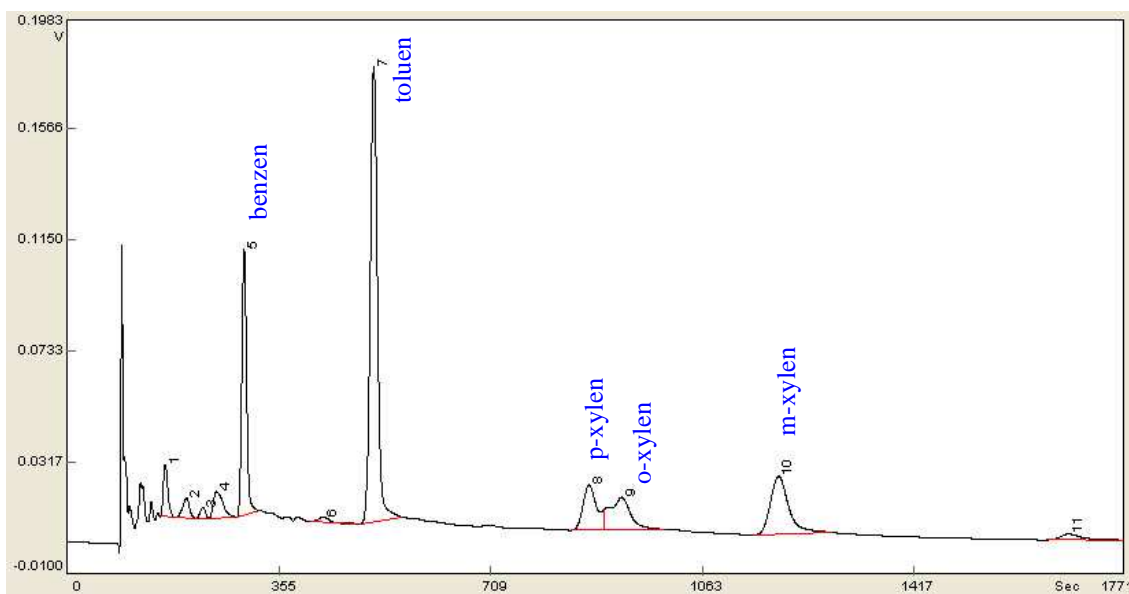
Min Height = 0 mV, Min Area = 0 mVS, FilterLevel = 4, Delay 69 Sec



1.12 PVC Polyvinylchlorid – kolona B, detektor PID

Reintegration: SlopeUp = 0.1 mV/S, SlopeDown = 1.0 mV/S,

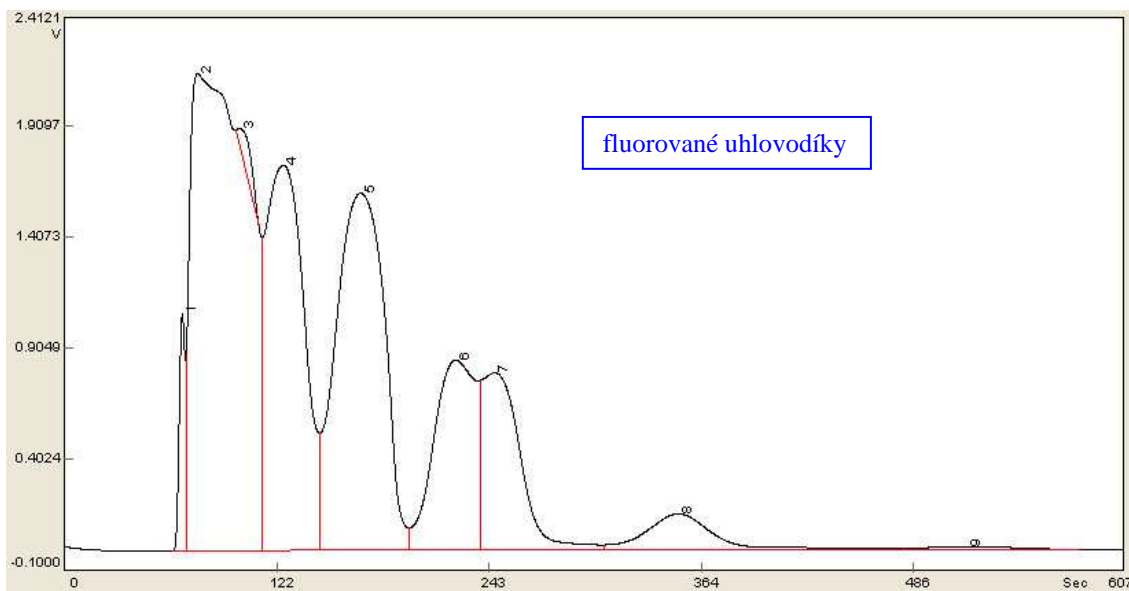
Min Height = 0 mV, Min Area = 0 mVS, FilterLevel = 3, Delay 153 Sec



1.13 PTFE Polytetrafluoroethylen – kolona C, detektor ECD

Reintegration: SlopeUp = 1.0 mV/S, SlopeDown = 1.0 mV/S,

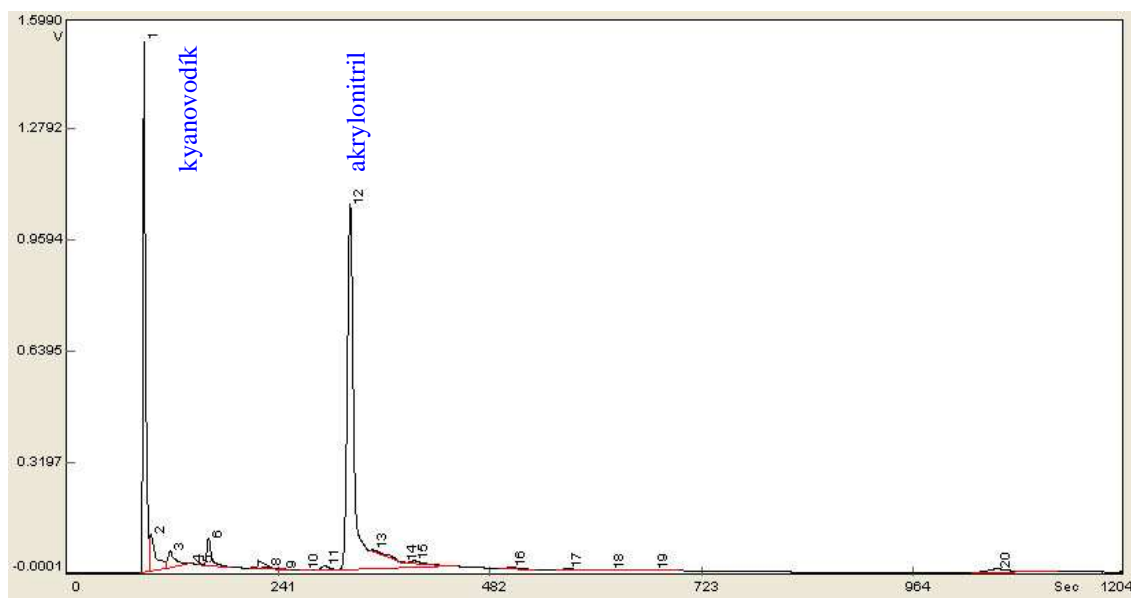
Min Height = 0 mV, Min Area = 0 mVS, FilterLevel = 4, Delay 50 Sec



1.14 PAN Polyakrylonitril – kolona C, detektor ECD

Reintegration: SlopeUp = 0.1 mV/S, SlopeDown = 1.0 mV/S,

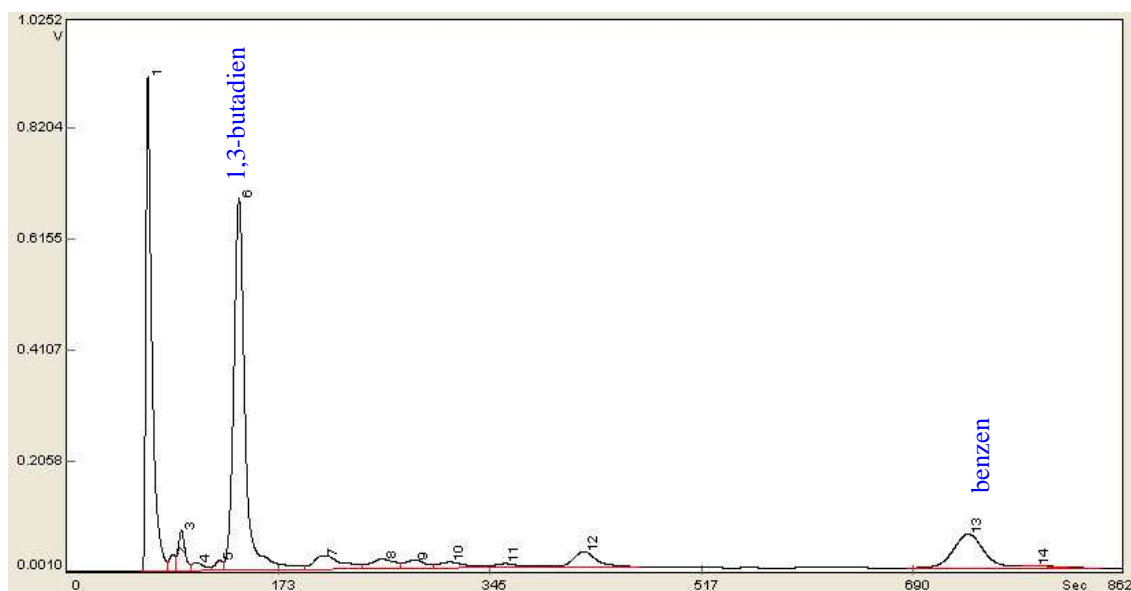
Min Height = 0 mV, Min Area = 0 mVS, FilterLevel = 4, Delay 40 Sec



1.15 ABS Akrylo-butadien styren – kolona C, detektor PID

Reintegration: SlopeUp = 0.5 mV/S, SlopeDown = 1.0 mV/S,

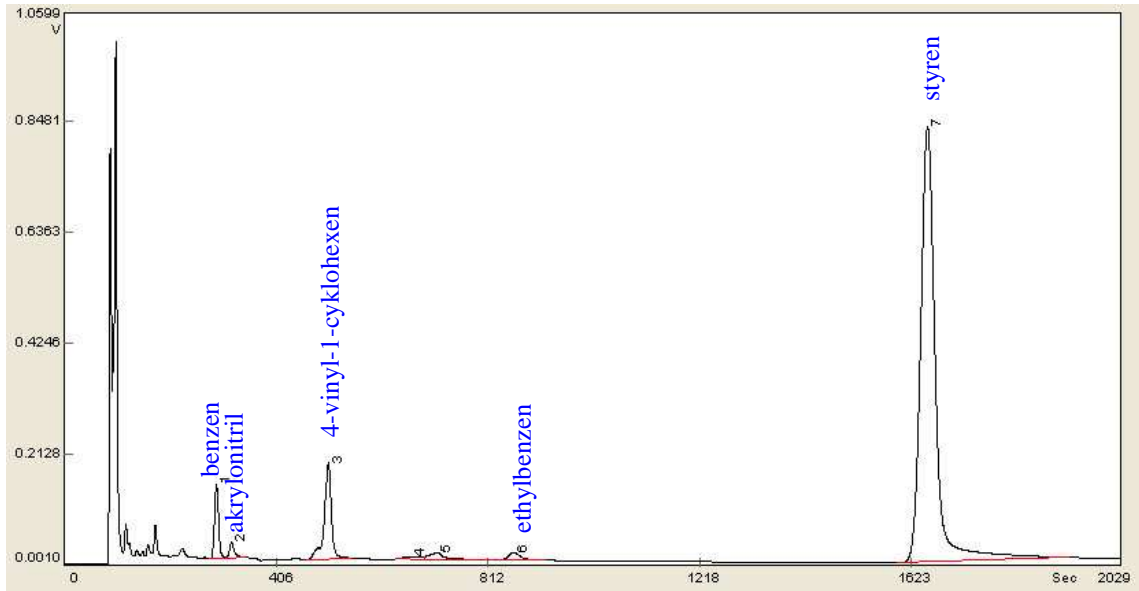
Min Height = 0 mV, Min Area = 0 mVS, FilterLevel = 4, Delay 60 Sec



1.16 ABS Akrylo-butadien styren – kolona B, detektor PID

Reintegration: SlopeUp = 1.0 mV/S, SlopeDown = 1.0 mV/S,

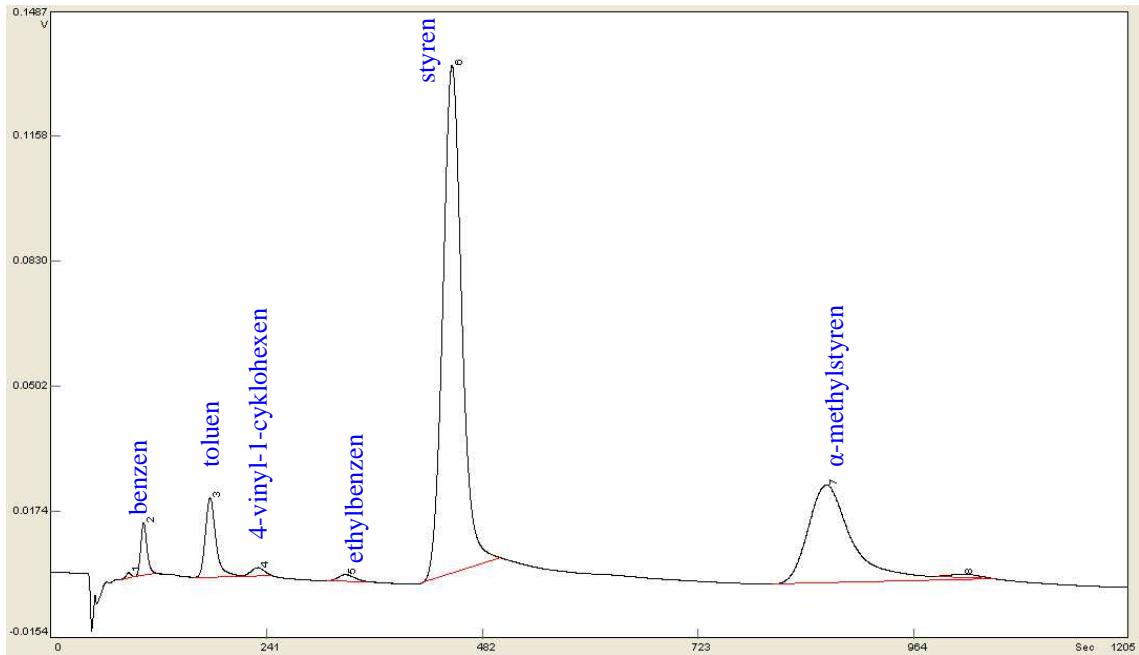
Min Height = 0 mV, Min Area = 0 mVS, FilterLevel = 3, Delay 250 Sec



1.17 ABS Akrylo-butadien styren – kolona A, detektor PID

Reintegration: SlopeUp = 0.1 mV/S, SlopeDown = 1.0 mV/S,

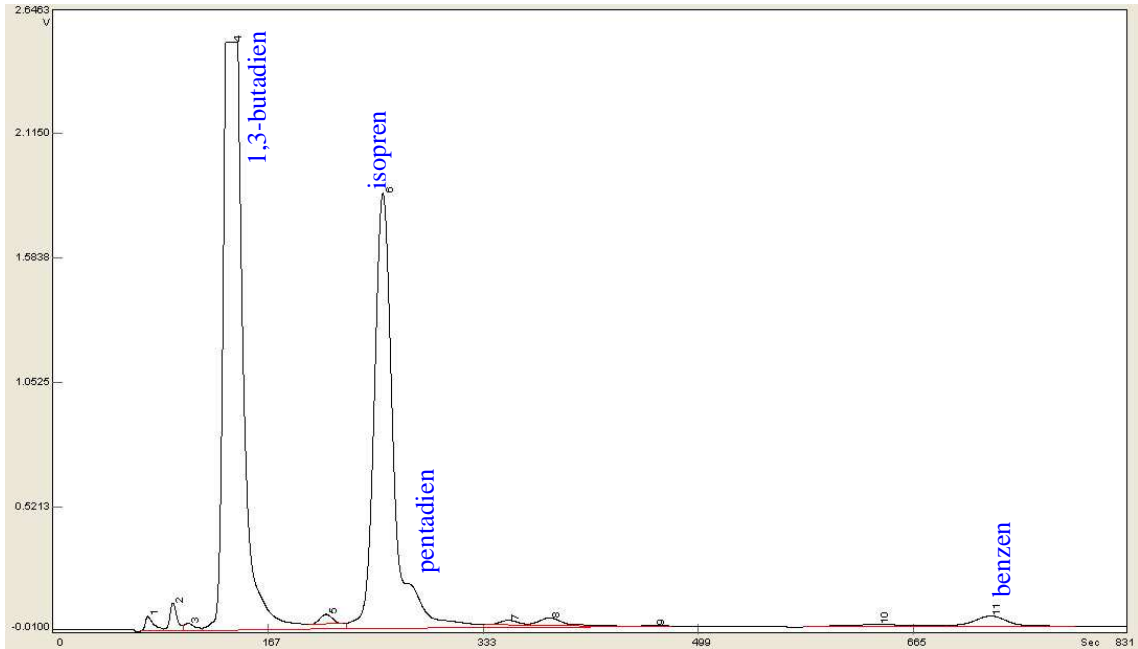
Min Height = 0 mV, Min Area = 0 mVS, FilterLevel = 4, Delay 70 Sec



1.18 Pneumatika – kolona C, detektor PID

Reintegration: SlopeUp = 1.0 mV/S, SlopeDown = 1.0 mV/S,

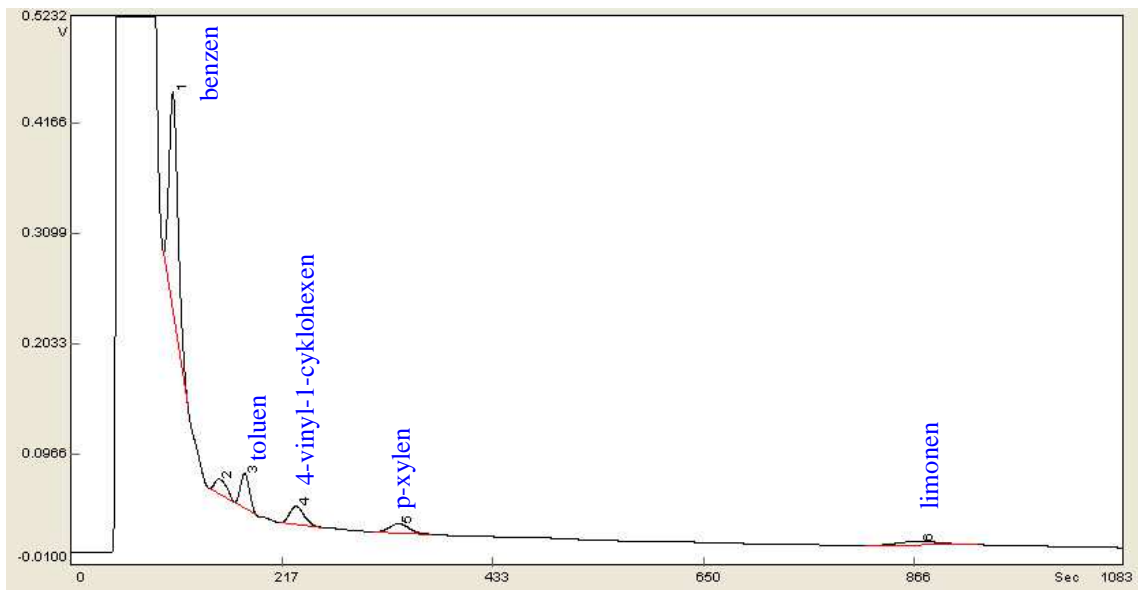
Min Height = 0 mV, Min Area = 0 mVS, FilterLevel = 3, Delay 68 Sec



1.19 Pneumatika – kolona B, detektor PID

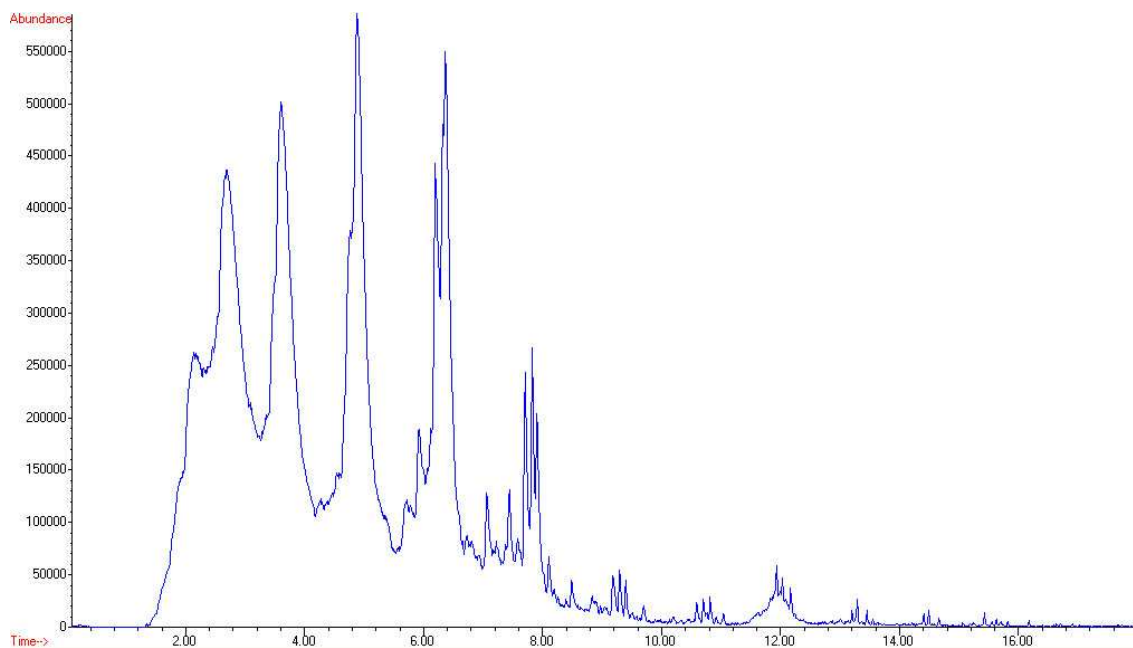
Reintegration: SlopeUp = 1.0 mV/S, SlopeDown = 1.0 mV/S,

Min Height = 0 mV, Min Area = 0 mVS, FilterLevel = 4, Delay 80 Sec



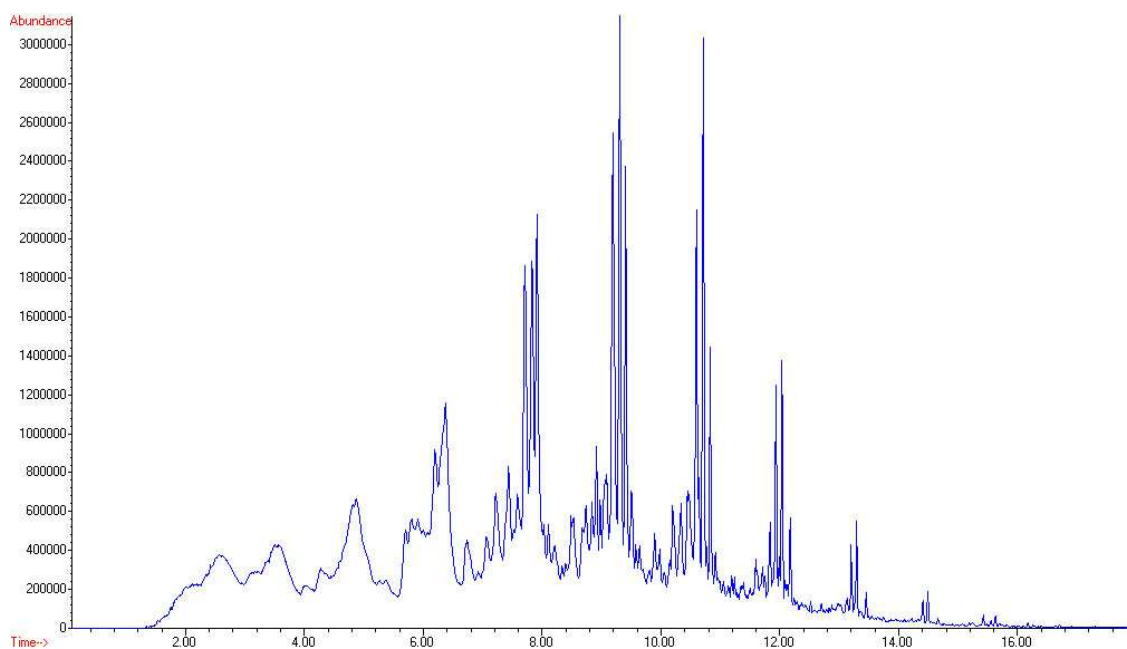
2 Hmotnostní spektrometrie

2.1 PE Polyethylen vz. č. 1



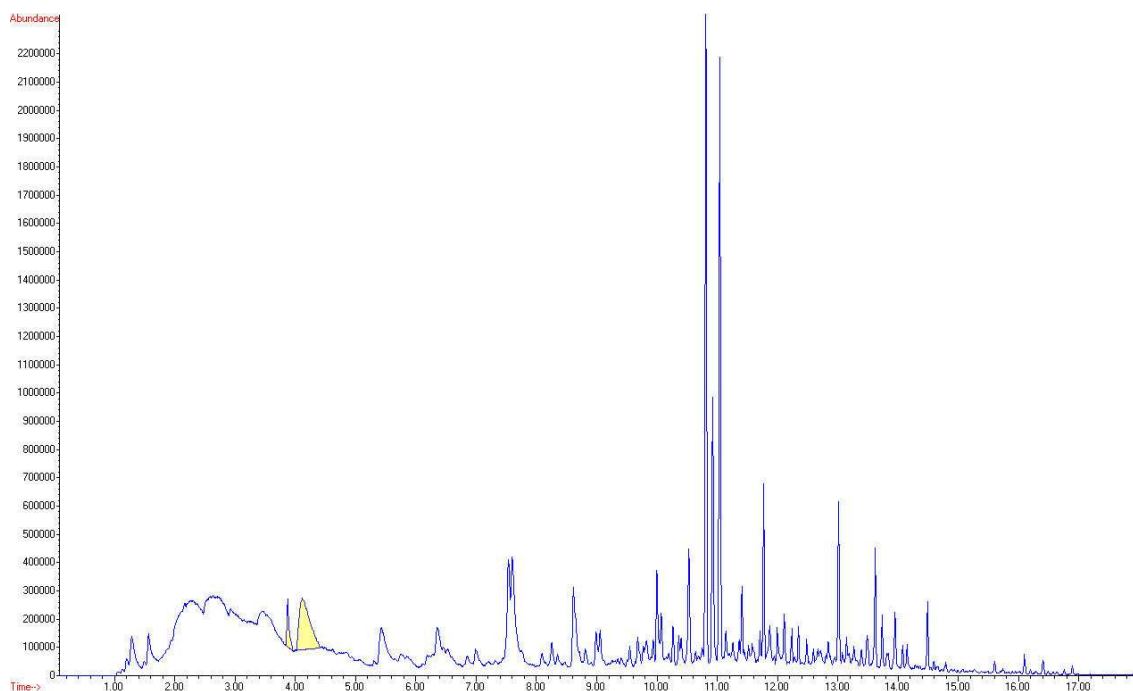
Name	RT	Area [%]	CAS	Qual
C₆	(2.143)	?	?	?
C₇	(2.689)	?	?	?
C₈	(3.609)	?	?	?
2-Nonene	4.759	3.16	006434-78-2	60
Nonane	4.881	11.88	000111-84-2	49
1-Decene	6.196	3.95	000872-05-9	96
Decane	6.324	1.84	000124-18-5	87
1-Undecene	7.703	1.43	074663-91-5	93
Undecane	7.825	1.34	001120-21-4	95
Nonanal	7.907	1.43	000124-19-6	53
1-Dodecene	9.181	0.27	000112-41-4	97
Dodecane	9.297	0.20	000112-40-3	96
Decanal	9.396	0.15	000112-31-2	91
Tridecane	10.705	0.07	000629-50-5	97
Pentadecane	13.294	0.07	000629-62-9	93
Hexadecane	14.493	0.03	000544-76-3	95

2.2 PE Polyethylen vz. č. 2



Name	RT	Area [%]	CAS	Qual
1-Decene	6.196	3.72	000872-05-9	95
Decane	6.32	?	000124-18-5	70
1-Undecene	7.715	4.33	041977-33-7	90
Undecane	7.831	4.13	001120-21-4	95
Nonanal	7.913	4.70	000124-19-6	72
1-Dodecene	9.187	5.49	000112-41-4	95
Dodecane	9.309	4.75	000112-40-3	96
Decanal	9.408	3.27	000112-31-2	97
1-Tridecene	10.600	2.63	002437-56-1	97
2-Undecanone	10.635	0.75	000112-12-9	76
Tridecane	10.711	3.28	000629-50-5	97
Undecanal	10.827	1.61	000112-44-7	95
1-Tetradecene	11.939	1.30	035953-53-8	98
2-Dodecanone	11.991	0.24	006175-49-1	49
Tetradecane	12.038	1.13	000629-59-4	97
Dodecanal	12.177	0.43	000112-54-9	91
1-Pentadecene	13.207	0.31	013360-61-7	99
Pentadecane	13.294	0.49	000629-62-9	96
1-Hexadecene	14.411	0.12	000629-73-2	99
Hexadecane	14.493	0.14	000544-76-3	98
Heptadecane	15.630	?	000629-78-7	98

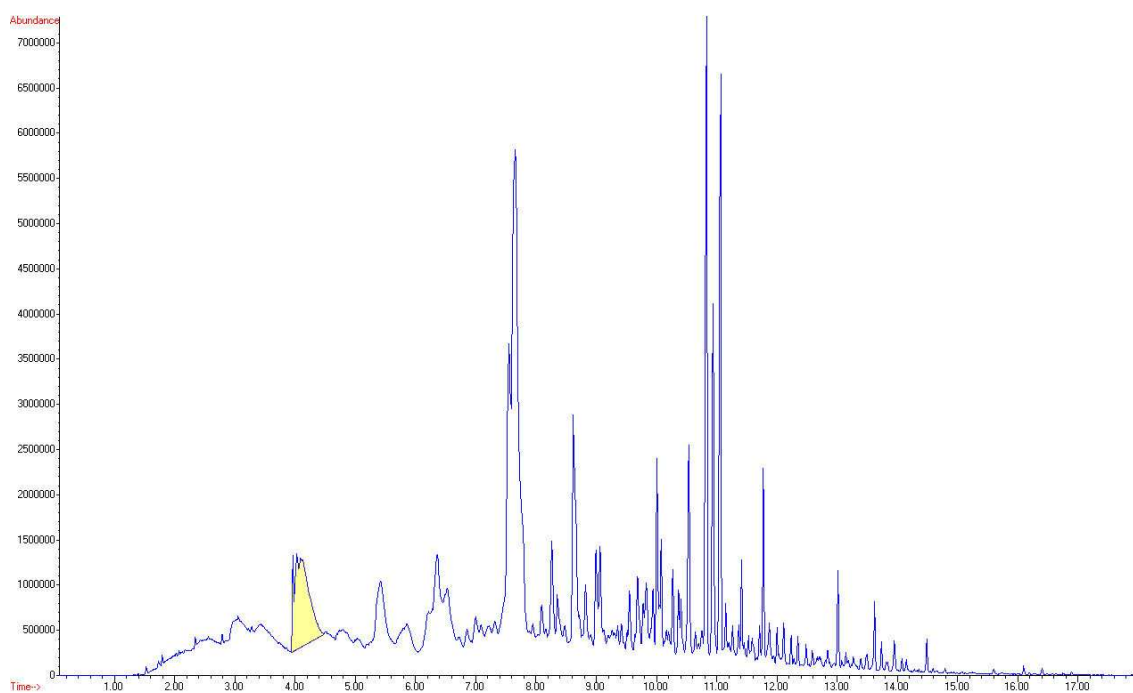
2.3 PP Polypropylen vz. č. 1



Name	RT	Area [%]	CAS	Qual
Pentane	1.292	1.33	000109-66-0	58
Methacrolein	1.501	0.21	000078-85-3	72
1-Pentene, 2-methyl-	1.565	1.33	000763-29-1	87
2,4-Dimethyl-1-heptene	3.875	0.95	019549-87-2	76
2,4-Dimethyl-1-heptene	4.119	3.88	019549-87-2	91
2-Heptanone, 4-methyl-	5.434	1.71	006137-06-0	91
2-Heptanone, 4,6-dimethyl-	6.211	0.14	019549-80-5	80.7*
7-Octen-2-one, 6-methyl-	6.353	1.25	035215-49-7	59
Decane, 4-methyl-	6.528	0.58	002847-72-5	55
Cyclohexane, 1,1-dimethyl-2-propyl	6.999	0.44	081983-71-3	87
1-Undecene, 7-methyl-	7.540	2.03	074630-42-5	58

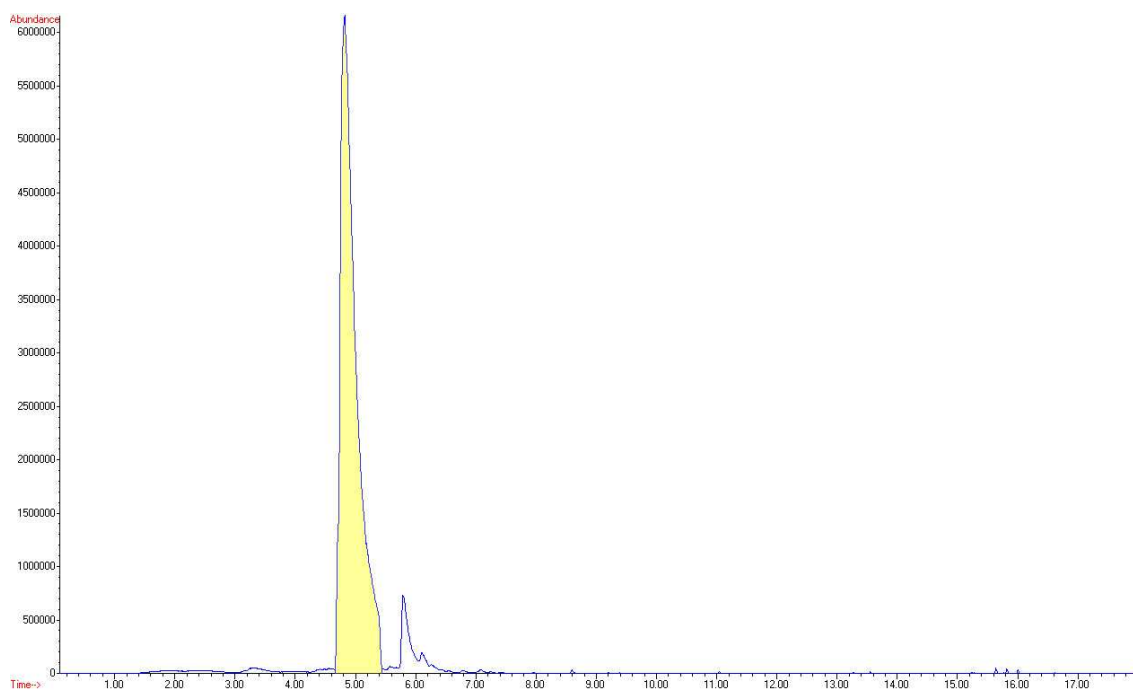
* NIST MS Search 2.0

2.4 PP Polypropylen vz. č. 2



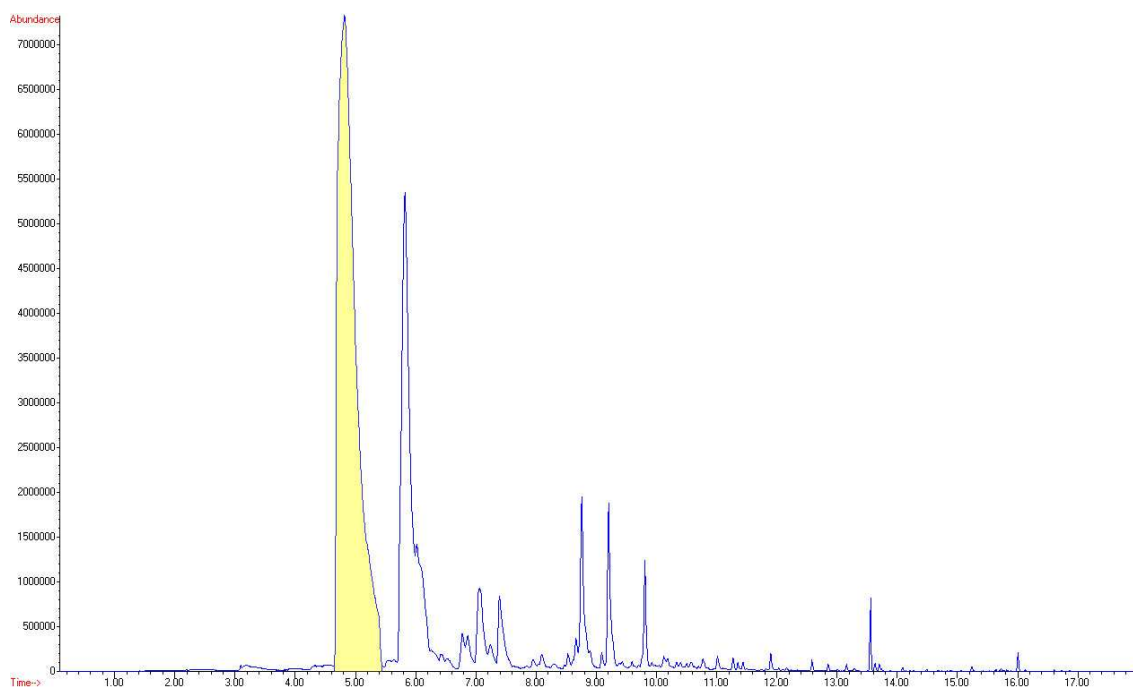
Name	RT	Area [%]	CAS	Qual
1-Pentene, 4-methyl-	1.798	0.12	000691-37-2	47
2-Pentene, 4-methyl-	3.060	3.11	004461-48-7	64
2,4-Dimethyl-1-heptene	3.968	0.58	019549-87-2	90
2,4-Dimethyl-1-heptene	4.038	1.36	019549-87-2	90
2,4-Dimethyl-1-heptene	4.096	5.29	019549-87-2	90
2-Heptanone, 4-methyl-	5.422	3.91	006137-06-0	52
Decane, 4-methyl-	6.528	2.44	002847-72-5	53
Cyclohexane, 1,1-dimethyl-2-propyl	6.999	0.92	004259-00-1	62
1-Undecene, 7-methyl-	7.557	4.91	074630-42-5	68
Benzaldehyde, x-methyl-	7.656	12.23	000529-20-4	97

2.5 PS Polystyren vz. č. 1



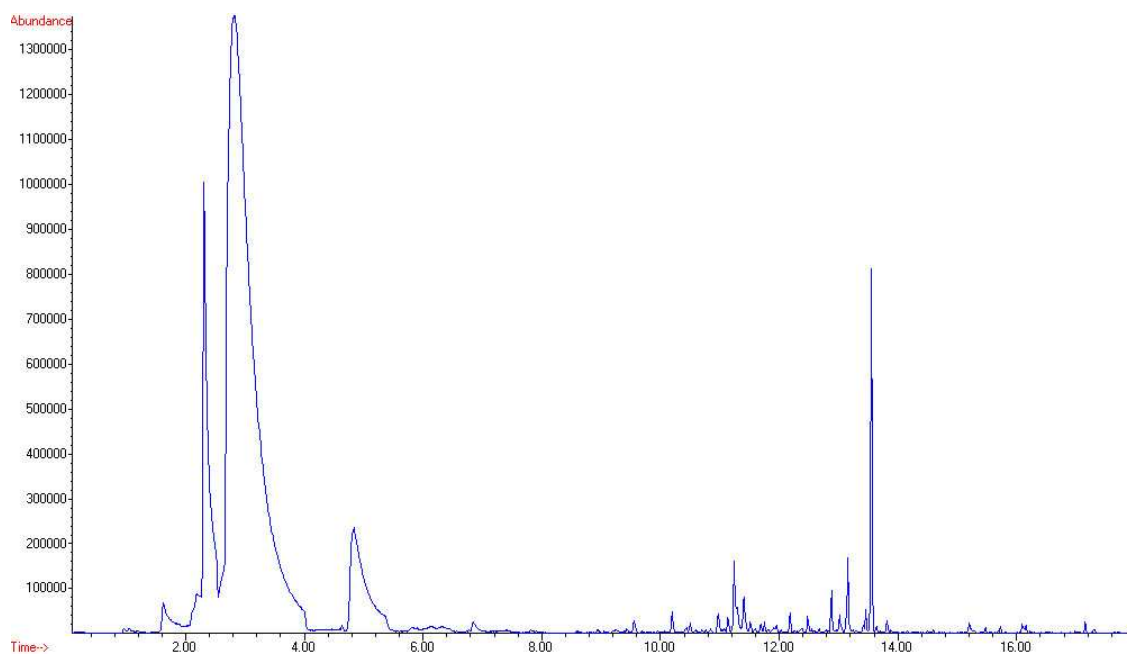
Name	RT	Area [%]	CAS	Qual
Toluene	3.310	0.71	000108-88-3	87
Ethylbenzene	4.482	0.21	000100-41-4	70
Phenylethyne	4.575	0.16	000536-74-3	92
Styrene	4.817	92.95	000100-42-5	95
Benzaldehyde	5.799	4.56	000100-52-7	96
.alpha.-Methylstyrene	6.111	0.64	000098-83-9	91
Indene	7.081	0.12	000095-13-6	95
Benzene, 1,1'-(2-methyl-1-propenylidene)bis-	15.646	0.07	000781-33-9	91
Benzene, 1,1'-(2-methyl-2-propenylidene)bis-	15.825	0.06	070813-56-8	89

2.6 PS Polystyren vz. č. 2



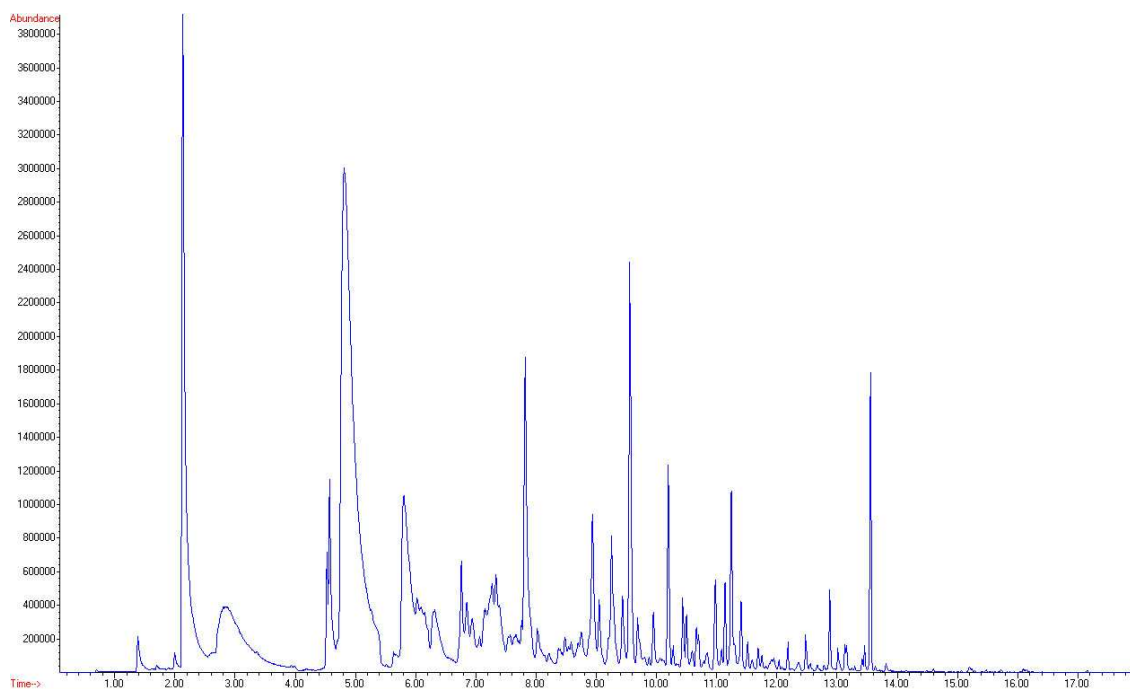
Name	RT	Area [%]	CAS	Qual
Toluene	3.194	0.38	000108-88-3	93
Ethylbenzene	4.419	0.09	000100-41-4	87
Phenylethyne	4.511	0.22	000536-74-3	89
Styrene	4.817	56.82	000100-42-5	95
Benzaldehyde	5.822	18.10	000100-52-7	95
3-Heptene, 2,2,4,6,6-pentamethyl-	6.428	0.33	000123-48-8	93
Benzene, 1-propenyl-	6.781	0.62	000637-50-3	93
Benzyl Alcohol	6.867	0.76	000100-51-6	96
Indene	7.064	2.41	000095-13-6	87
Benzene, (1-methylenepropyl)-	7.243	0.61	002039-93-2	86
Acetophenone	7.399	1.98	000098-86-2	90
Oxirane, 2-methyl-2-phenyl-	7.953	0.19	002085-88-3	93
Benzene, 1,3-diethenyl-	8.097	0.34	000108-57-6	91
Benzene, (1-ethyl-2-propenyl)-	8.536	0.26	019947-22-9	90
2-Methylindene	8.663	0.49	002177-47-1	93
2-Phenylpropenal	8.762	3.17	030844-12-3	72
Naphthalene	9.206	2.40	000091-20-3	91
Benzeneethanol, .beta.-methylene-	9.813	1.25	006006-81-1	83
Benzene, (1-methylenepentyl)-	9.922	0.13	020826-80-6	81
Cinnamaldehyde, (E)-	10.402	0.10	014371-10-9	95
Naphthalene, 2-methyl-	10.777	0.18	000090-12-0	90
Naphthalene, 1-methyl-	11.014	0.20	000091-57-6	94
Benzene, 3-cyclohexen-1-yl-	11.274	0.10	004994-16-5	87
Biphenyl	11.903	0.14	000092-52-4	94
Diphenylmethane	12.585	0.09	000101-81-5	96
Butylated Hydroxytoluene	13.555	0.45	000128-37-0	97

2.7 PMM Polymethymethakrylát vz. č. 1



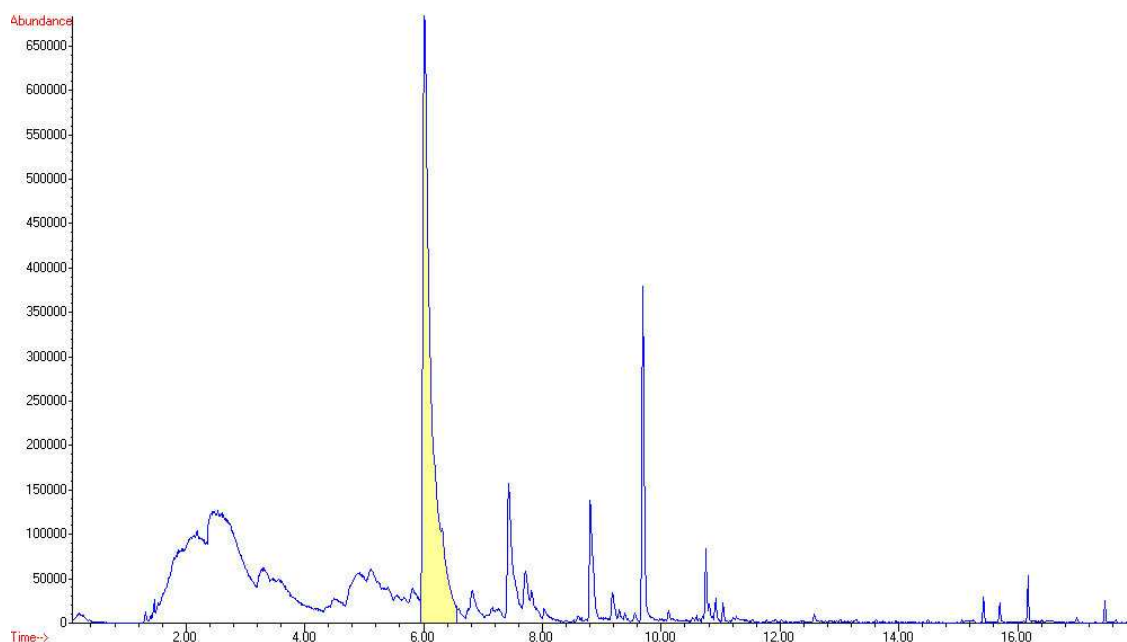
Name	RT	Area [%]	CAS	Qual
2-Propenoic acid, methyl ester	1.629	1.20	000096-33-3	64
2-Propenoic acid, 2-methyl-, methyl ester	2.315	10.76	000080-62-6	91
2-Propenoic acid, 2-methyl-, methyl ester	2.822	70.22	000080-62-6	91
2-Propenoic acid, butyl ester	4.835	7.41	000106-63-8	43
Hexanedioic acid, 2-methyl-5-methylene-, dimethyl ester	11.141	0.12	004513-62-6	83
Butylated Hydroxytoluene	13.556	2.03	000128-37-0	97

2.8 PMM Polymethymethakrylát vz. č. 2



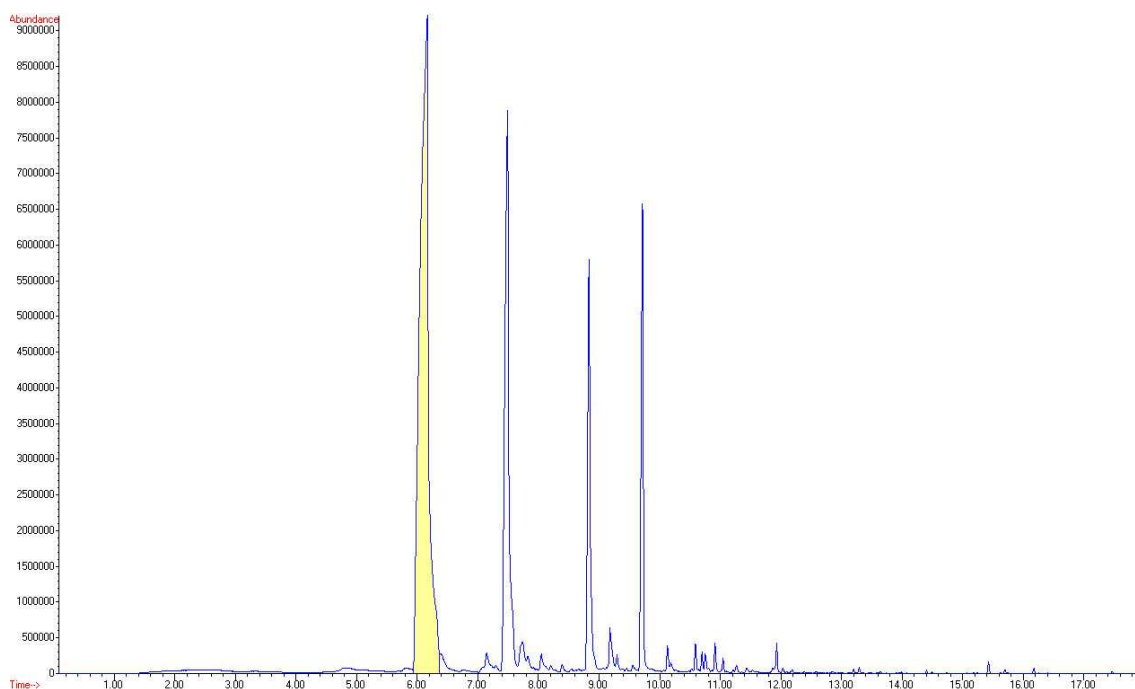
Name	RT	Area [%]	CAS	Qual
2-Propenoic acid, methyl ester	1.391	0.46	000096-33-3	90
2-Propenoic acid, ethyl ester	2.001	0.12	000140-88-5	76
2-Propenoic acid, 2-methyl-, methyl ester	2.135	10.87	000080-62-6	91
2-Propenoic acid, 2-methyl-, methyl ester	2.857	3.03	000080-62-6	90
Bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-triene	4.526	0.84	000694-87-1	95
2-Propenoic acid, butyl ester	4.573	2.13	000106-63-8	72
Styrene	4.811	30.27	000100-42-5	93
Benzaldehyde	5.806	6.13	000100-52-7	95
Benzene, 1,2,3-trimethyl-	6.318	2.33	000526-73-8	93
Benzene, 1-methyl-3-propyl-	7.150	1.02	001074-43-7	50
Benzene, (1-methylenepropyl)-	7.272	1.78	002039-93-2	53
Benzene, 1-ethyl-2,4-dimethyl-	7.546	0.33	000874-41-9	86
Benzene, 2-ethyl-1,3-dimethyl-			002870-04-4	86
Benzene, 1-ethyl-2,3-dimethyl-	7.575	0.31	000874-41-9	94
Benzene, 2-ethyl-1,4-dimethyl-			000933-98-2	94
Benzene, 4-ethyl-1,2-dimethyl-	7.668	0.80	000934-80-5	91
Butanedioic acid, methylene-, dimethyl ester	7.819	5.11	000617-52-7	90
Pentanedioic acid, dimethyl ester	8.372	0.16	001119-40-0	83
Benzene, 1,2,3,5-tetramethyl-	8.704	0.30	000527-53-7	60
2-Phenylpropenal	8.756	0.55	004432-63-7	64
Pentanedioic acid, 2-methyl-, dimethyl ester	8.942	2.21	014035-94-0	83
Pentanedioic acid, 2,4-dimethyl-, dimethyl ester	9.053	0.70	002121-68-8	80
Pentanedioic acid, 2-methylene-, dimethyl ester	9.256	2.02	005621-44-3	78
1,2-Cyclopentanedicarboxylic acid, dimethyl ester	9.565	3.86	068252-17-5	50
2-Hexenedioic acid, 2,5-dimethyl-, dimethyl ester	10.199	1.44	19550-59-5	59
Tridecane	10.699	0.25	000629-50-5	94
Hexanedioic acid, 2-methyl-5-methyl-, dimethyl ester	11.141	0.63	004513-62-6	83

2.9 PC Polykarbonát vz. č. 1



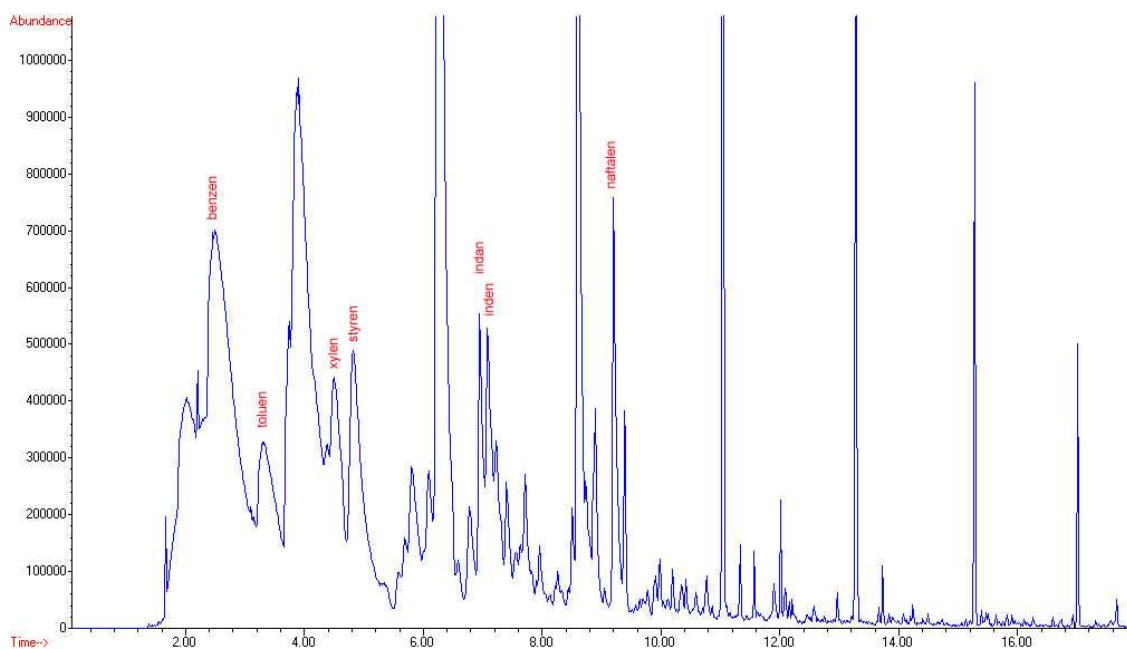
Name	RT	Area [%]	CAS	Qual
Benzene	2.490	?	000071-43-2	87
Toluene	3.322	0.35	000108-88-3	86
Ethylbenzene	4.393	0.10	000100-41-4	42
p-Xylene	4.497	0.54	000106-42-3	93
cis-3-Decene	5.236	0.78	019398-86-8	58
1-Decene	5.550	0.73	000872-05-9	72
Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	5.876	0.24	000620-14-4	70
Phenol	6.016	31.14	000108-95-2	91
Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	6.749	0.14	000535-77-3	74
Limonene	6.830	1.00	000138-86-3	90
Phenol, 4-methyl-	7.435	4.89	000106-44-5	97
1-Undecene	7.720	1.58	000821-95-4	90
Undecane	7.825	0.68	001120-21-4	83
Benzofuran, 2-methyl-	8.035	0.37	004265-25-2	93
Phenol, 4-ethyl-	8.808	2.94	000123-07-9	94
1-Dodecene	9.181	0.65	000112-41-4	95
Dodecane	9.297	0.22	000112-40-3	87
Decanal	9.396	0.14	000112-31-2	62
Benzofuran, 2,3-dihydro-	9.559	0.16	000496-16-2	59
Phenol, 4-(1-methylethyl)-	9.693	5.34	000099-89-8	93
Phenol, 2-propyl-	10.129	0.16	000644-35-9	80
1-Tridecene	10.595	0.07	035953-53-8	90
Tridecane	10.705	0.06	000124-18-5	59
p-Isopropenylphenol	10.752	0.93	004286-23-1	93
Phenol, 4-(1-methylpropyl)-	10.914	0.34	000099-71-8	94
Ethanone, 1-(2-hydroxyphenyl)-	12.584	0.10	000118-93-4	87
Phenol, 4-(1-methyl-1-fenylethyl)	15.429	0.24	000599-64-4	87
Diphenyl carbonate	15.703	0.21	000102-09-0	86

2.10 PC Polykarbonát vz. č. 2



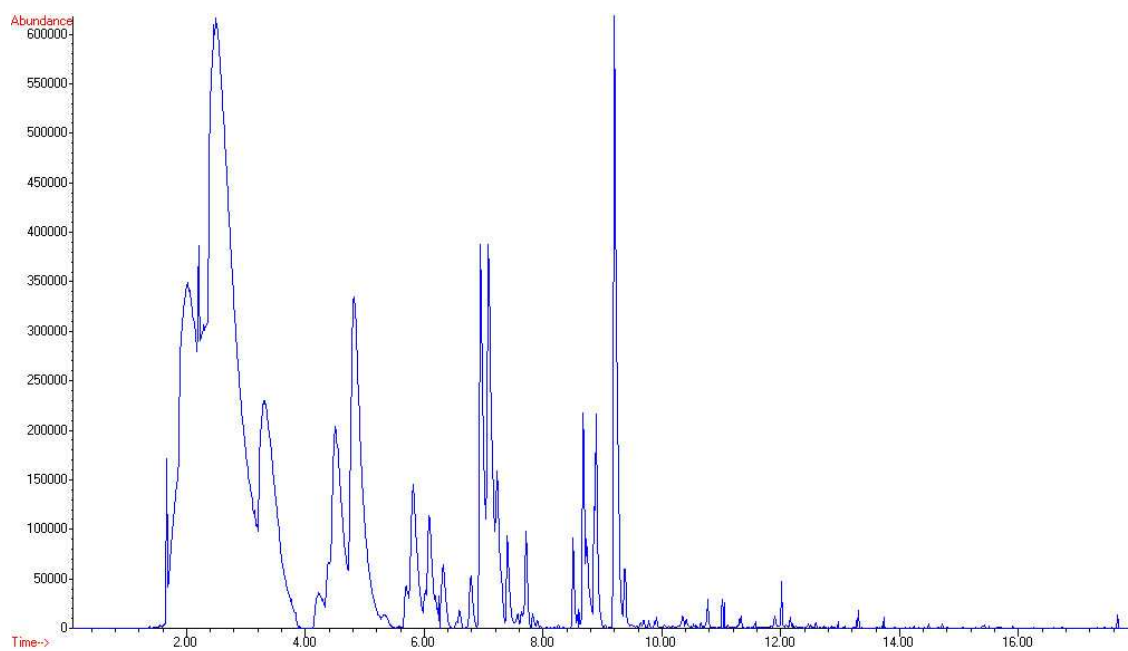
Name	RT	Area [%]	CAS	Qual
Phenol	6.155	52.82	000108-95-2	91
Phenol, 2-methyl-	7.150	0.86	000095-48-7	96
Phenol, 4-methyl-	7.488	20.25	000106-44-5	96
Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-	7.738	1.31	001195-32-0	96
Undecane	7.825	0.61	001120-21-4	81
Benzofuran, 2-methyl-	8.046	0.61	004265-25-2	97
Phenol, 2-ethyl-	8.395	0.16	000090-00-6	93
Phenol, 4-ethyl-	8.832	9.88	000123-07-9	94
1-Dodecene	9.187	1.18	000112-41-4	93
Dodecane	9.297	0.40	000112-40-3	93
Phenol, 4-(1-methylethyl)-	9.716	8.72	000099-89-8	97
Phenol, 4-propyl-	10.129	0.66	000645-56-7	90
1-Tridecene	10.595	0.50	002437-56-1	99
Tridecane	10.705	0.25	000629-50-5	95
p-Isopropenylphenol	10.757	0.38	004286-23-1	91
Phenol, 4-(1-methylpropyl)-	10.915	0.43	000099-71-8	97
1-Tetradecene	11.933	0.47	035953-53-8	98
Phenol, 4-(1-methyl-1-phenylethyl)	15.429	0.14	000599-64-4	86

2.11 PVC Polyvinylchlorid



Name	RT	Area [%]	CAS	Qual
Benzene	2.495	(14.39)	000071-43-2	90
Toluene	3.344	2.68	000108-88-3	90
Xylene	4.494	3.41	000095-47-6	91
Styrene	4.823	4.77	000694-87-1	83
Benzene, 1-ethenyl-2-methyl-	5.585	0.25	000611-15-4	91
Benzene, propyl-	5.695	0.48	000103-65-1	64
Phenol	6.024	0.25	000108-95-2	91
Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	6.093	0.96	000611-14-3	81
Benzene, 1-propenyl-	6.775	0.88	000637-50-3	91
Indane	6.954	1.71	000496-11-7	91
Indene	7.087	1.94	000095-13-6	93
Benzene, 1-methyl-4-propyl-	7.404	0.78	001074-55-1	64
Benzene, (2-methyl-1-propenyl)-	7.630	0.25	000768-49-0	96
Indan, 1-methyl-	7.711	0.81	000767-58-8	94
Benzene, 1-methyl-4-(2-propenyl)-	8.219	0.07	003333-13-9	95
1H-Indene, 2,3-dihydro-5-methyl-	8.508	0.37	000874-35-1	95
1H-Indene, 1-methyl	8.739	0.70	000767-59-9	78
Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-	8.854	1.09	000119-64-2	94
1,4-Dihydronaphthalene	8.894	1.09	000612-17-9	70
Naphthalene	9.206	1.92	000091-20-3	91
2-Ethyl-2,3-dihydro-1H-indene	9.911	0.14	056147-63-8	90
Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-5-	10.356	0.13	002809-64-5	83
1H-Indene, 2,3-dihydro-1,2-dimethyl	10.587	0.11	017057-82-8	83
Naphthalene, 2-methyl-	10.766	0.16	000091-57-6	94
Biphenyl	11.903	0.13	000092-52-4	93
1,1'-Biphenyl, 2-methyl-	12.163	0.04	000643-58-3	90
Dodecane, 1-chloro-	12.966	0.05	000112-52-7	91
Fluorene	14.941	?	000086-73-7	87

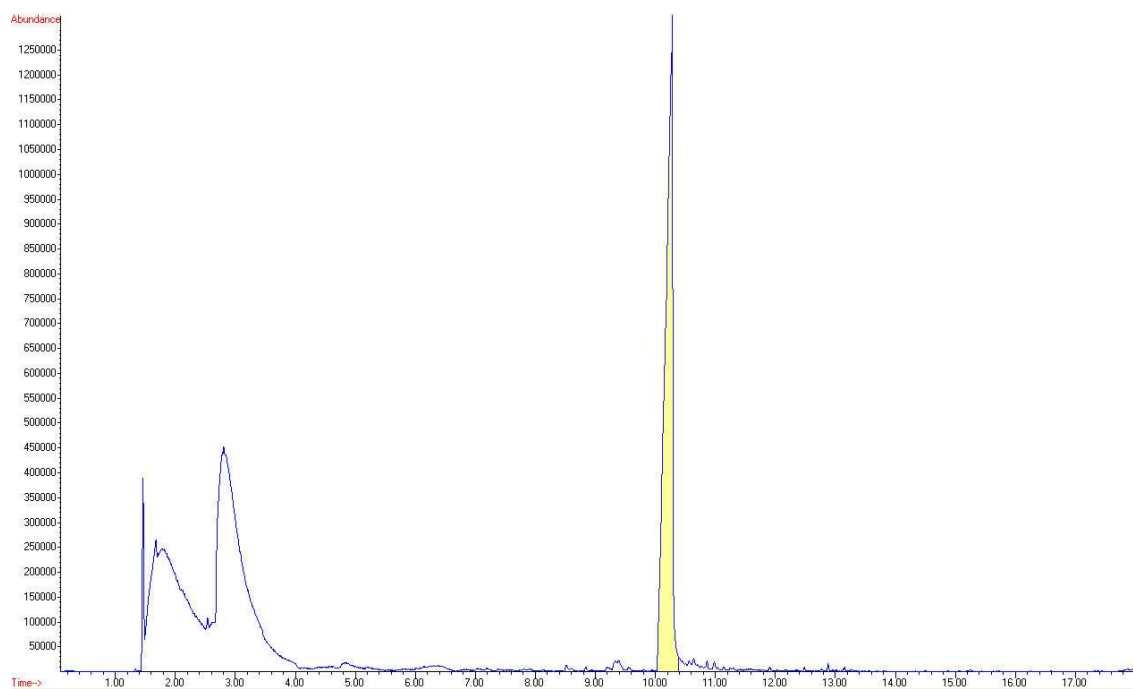
2.12 PVC Polyvinylchlorid (odečtení siloxanů)



Doplňné látky

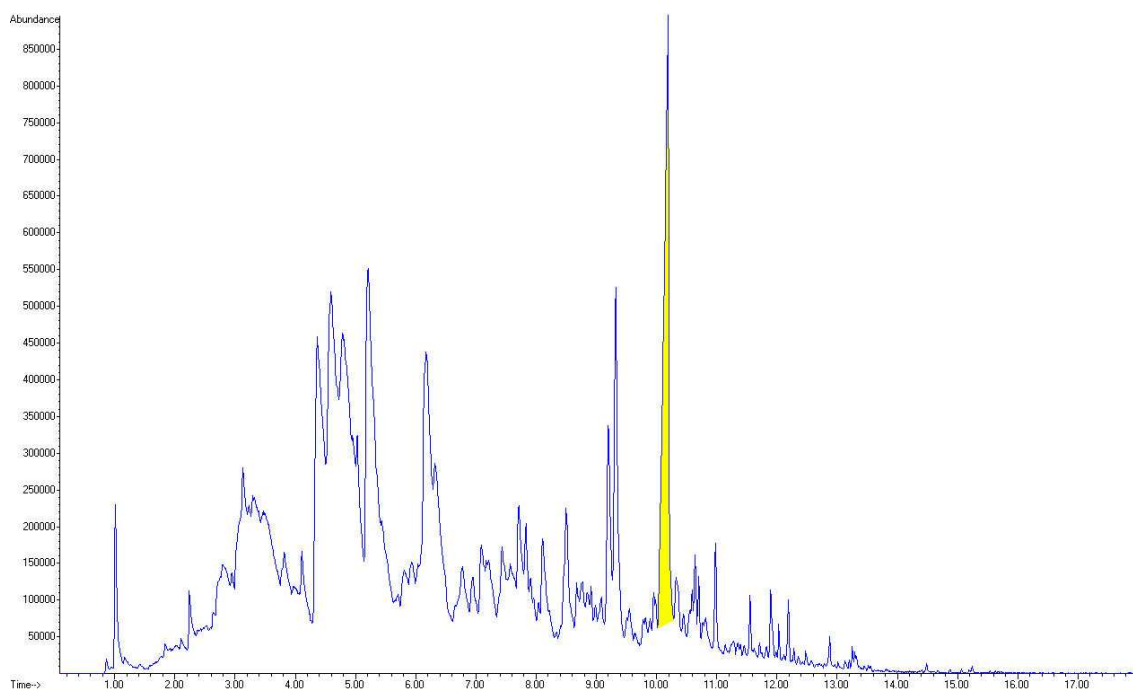
Name	RT	Area [%]	CAS	Qual
Benzaldehyde	5.816	2.00	000100-52-7	72
Chlorbenzen	4.199	0.58	000108-90-7	74

2.13 PA Polyamid vz. č. 1



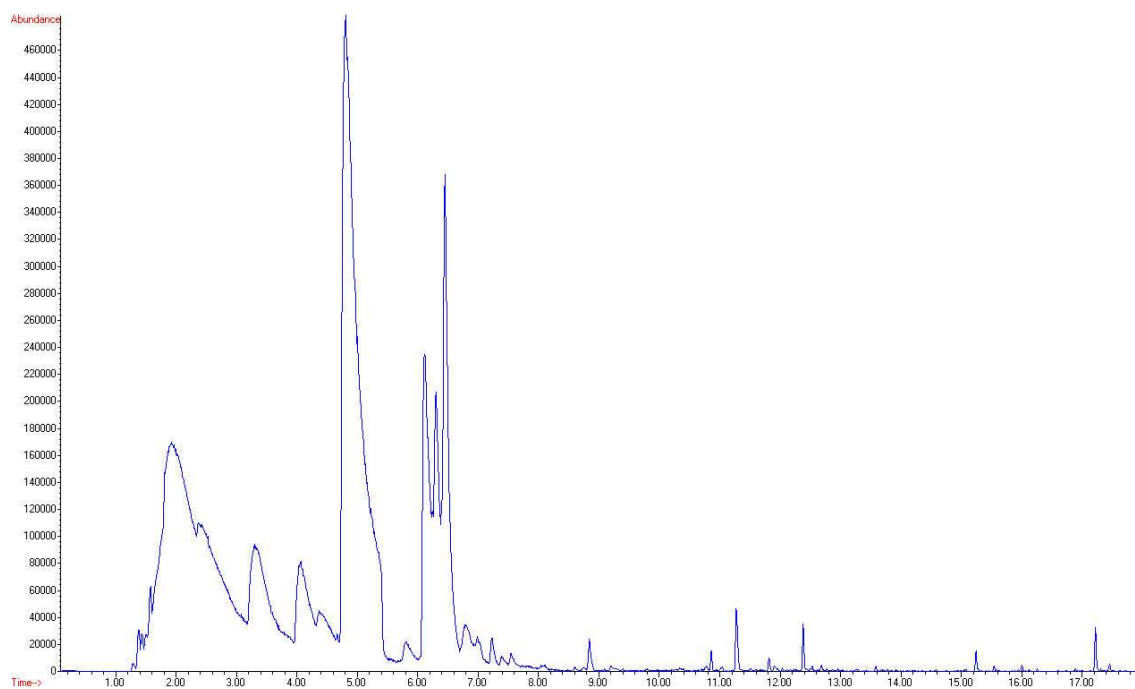
Name	RT	Area [%]	CAS	Qual
2-Pyrrolidinone, 1-ethenyl-	9.390	0.40	000088-12-0	74
Caprolactam	10.275	29.84	000105-60-2	91

2.14 PA Polyamid vz. č. 2



Name	RT	Area [%]	CAS	Qual
2-Propenenitrile	1.169	?	000107-13-1	45
Pyridine	3.136	?	000110-86-1	62
2,4-Pentadienenitrile	3.305	?	001615-70-9	64
Pyridine, 2-methyl-	3.817	?	026482-55-3	64
1,5-Heptadiene	4.364	5.13	001541-23-7	47
1,9-Decadiene	4.596	6.47	001647-16-1	47
Styrene	4.788	5.95	000694-87-1	91
2,4-Hexadienenitrile	5.027	2.24	001516-01-4	50
2-Amino-2-butenedinitrile	5.213	6.97	1000196-60-0	80
4-Pentenenitrile, 2-methylene-	5.440	2.16	028769-50-8	64
Benzaldehyde	5.812	1.17	000100-52-7	64
Benzonitrile	6.179	5.47	000100-47-0	87
Cyclohexene, 1,2-dimethyl-	6.778	1.95	002808-76-6	43
Indene	7.092	1.12	000766-97-2	87
1-Undecene	7.715	1.47	000821-95-4	83
Undecane	7.831	0.96	001120-21-4	93
2,3-Cyclopentenopyridine	8.110	1.61	000533-37-9	62
Benzene, 2-ethenyl-1,4-dimethyl-	8.675	0.57	002039-89-6	87
1H-Indene, 3-methyl-	8.768	0.69	000622-76-4	83
5-Decanone	8.913	0.42	000820-29-1	94
Nonanenitrile	9.082	0.63	002243-27-8	43
Naphthalene	9.204	1.71	002471-84-3	81
1H-Indene, 2,3-dihydro-1,6-dimethyl-	9.320	2.72	017059-48-2	60
Quinoline, 1,2,3,4-tetrahydro-	9.821	0.24	000635-46-1	83
2-Pentylcyclopentanone	9.955	0.53	1000191-05-3	43
Caprolactam	10.193	6.62	000105-60-2	93
1-Tridecene	10.595	0.56	000293-96-9	95

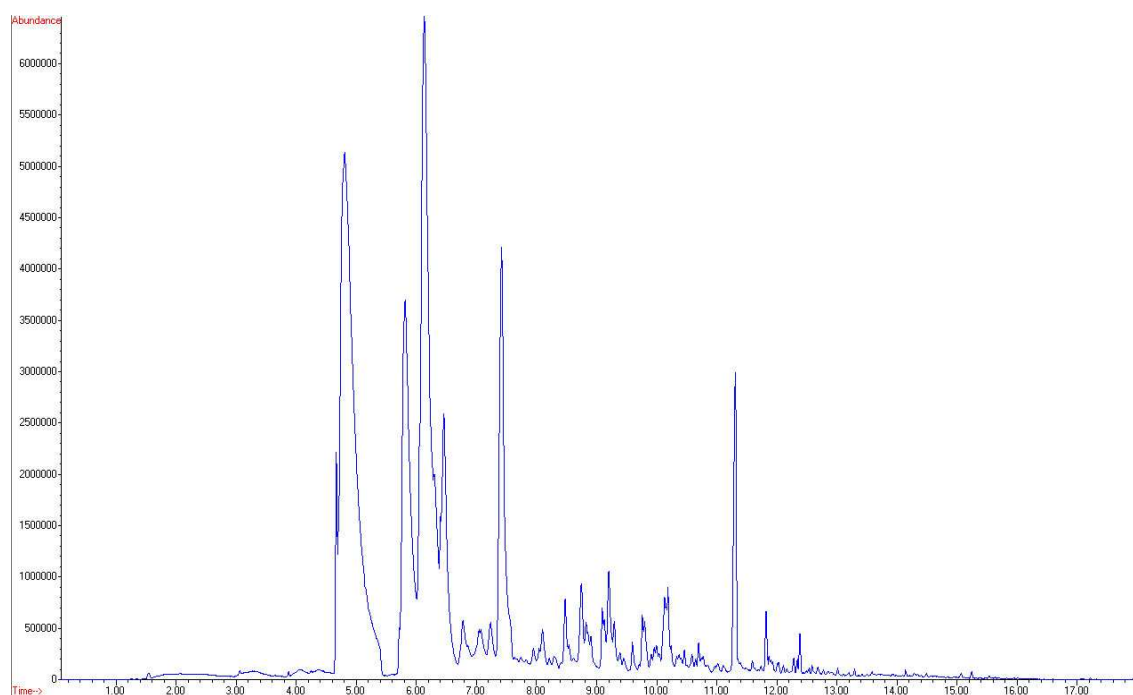
2.15 ABS Kopolymer akrylo-butadien styren vz. č. 1



Name	RT	Area [%]	CAS	Qual
1,3-Butadiene	1.501	?	000106-99-0	47
2-Propenenitrile	1.930	?	000107-13-1	56
Toluene	3.317	7.92	000108-88-3	93
Cyclohexene, 4-ethenyl-	4.061	4.06	000100-40-3	95
Ethylbenzene	4.381	2.49	000100-41-4	42
Styrene	4.806	31.14	000100-42-5	96
Benzaldehyde	5.812	0.80	000100-52-7	87
.alpha.-Methylstyrene	6.121	6.27	000098-83-9	94
Heptane, 2,2,6,6-tetramethyl-4-methylene-	6.307	3.77	000141-70-8	87*
3-Heptene, 2,2,4,6,6-pentamethyl-	6.458	8.04	000123-48-8	93
Acetophenon	7.395	?	000098-86-2	50
Benzenebutanenitrile	11.281	0.39	002046-18-6	94

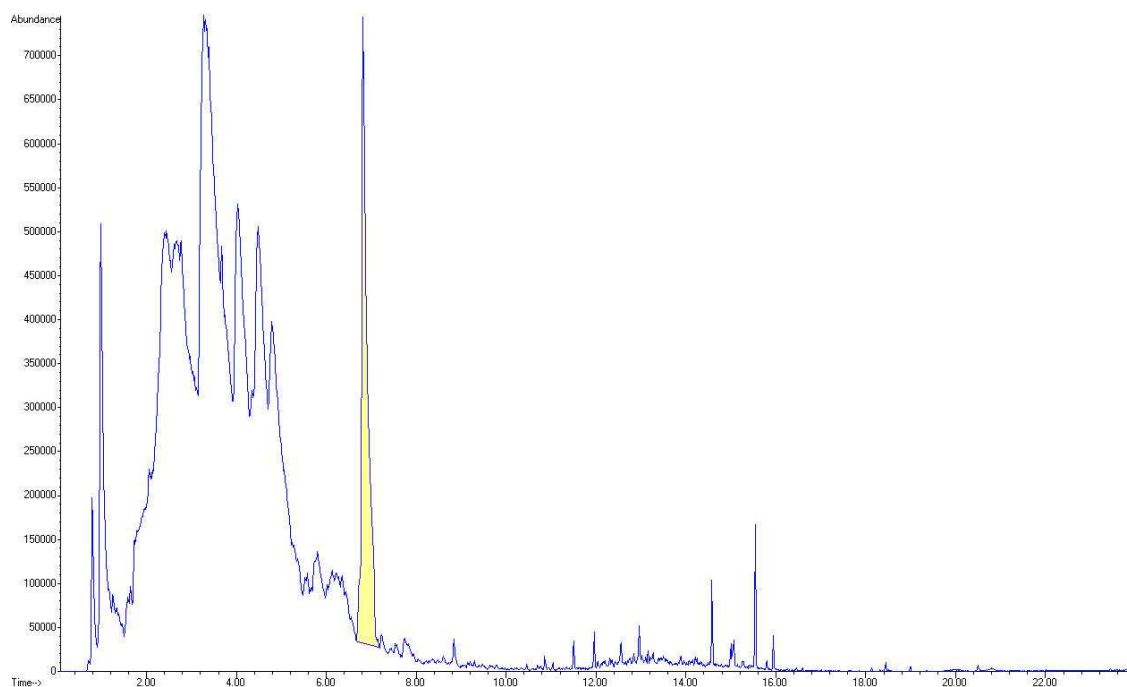
* NIST MS Search 2.0

2.16 ABS Kopolymer akrylo-butadien styren vz. č. 2



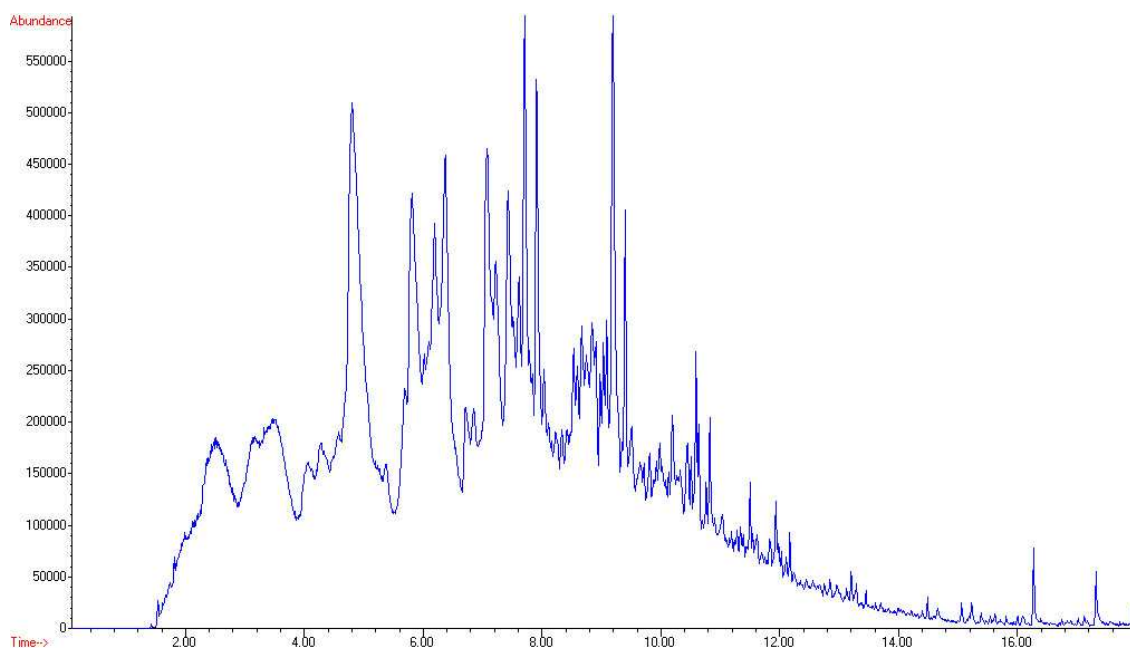
Name	RT	Area [%]	CAS	Qual
2-Propenenitrile	2.066	?	000107-13-1	64
Toluene	3.299	0.33	000108-88-3	46
Cyclohexene, 4-ethenyl-	3.875	0.03	000100-40-3	60
Ethylbenzene	4.369	0.36	000100-41-4	60
Styrene	4.806	27.06	000100-42-5	95
Benzaldehyde	5.812	10.58	000100-52-7	95
.alpha.-Methylstyrene	6.132	21.15	000098-83-9	94
3-Heptene, 2,2,4,6,6-pentamethyl-	6.458	5.91	000123-48-8	91
Benzene, 1-propenyl-	6.778	1.36	000637-50-3	83
Indene	7.075	1.38	000095-13-6	95
Acetophenon	7.418	8.19	000098-86-2	91
Benzyl nitrile	8.477	1.38	000140-29-4	93
Azulene	9.204	1.22	000275-51-4	93
Benzenebutanenitrile	11.310	3.23	002046-18-6	94

2.17 Pneumatika vz. č. 1



Name	RT	Area [%]	CAS	Qual
1,3-Butadiene	0.797	0.75	000106-99-0	47
1,3-pentadiene	0.983	3.43	001120-56-5	83
1,3-Butadiene, 2-methyl-	1.338	0.66	000504-60-9	64
2,4-Hexadiene	1.588	0.43	005194-51-4	55
2,4-Hexadiene	1.641	0.36	006108-61-8	64
Benzene	1.734	0.42	000071-43-2	64
1,3-pentadiene, 2,4-dimethyl	2.060	3.93	001000-86-8	?
Benzene	2.449	10.39	000071-43-2	52
Benzene	2.670	5.15	000071-43-2	53
Toluene	3.276	4.89	000544-25-2	92
Toluene	3.305	12.50	000108-88-3	92
Cyclohexene, 4-ethenyl-	4.032	8.88	000100-40-3	57
m-Xylene	4.486	7.61	00108-38-3	76
Styrene	4.794	9.31	000100-42-5	83
Cyclohexane, 1,2-diethenyl-, cis-	5.579	0.41	001004-84-8	58
D-Limonene	6.813	6.65	005989-27-5	95
Phenol, 3-methyl-	7.441	0.06	000108-39-4	83
o-Isopropenyltoluene	7.744	0.10	007399-49-7	91
Dodecane	9.297	0.02	000112-40-3	62
2-Pentene, 2,4,4-trimethyl-	11.502	0.06	000107-40-4	56
Disulfide, bis(1,1,3,3-tetramethylbutyl)	11.962	0.08	015796-04-0	72
Phenol, 4-(1,1-dimethylpropyl)-	12.037	0.02	000080-46-6	59
4-Octen-3-one	14.586	0.14	014129-48-7	56
2,4,4,6,6,8,8-Heptamethyl-1-nonene	15.947	0.07	015796-04-0	64

2.18 Motorový olej Shell 10w-40

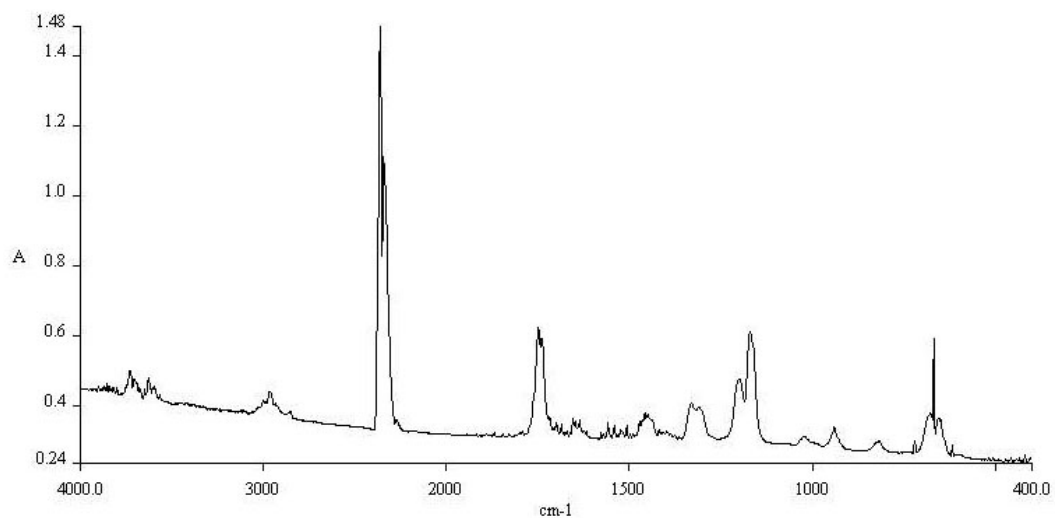


Name	RT	Area [%]	CAS	Qual
Styrene	4.806	9.44	000100-42-5	95
Benzaldehyde	5.811	4.02	000100-52-7	95
1-Decene	6.192	3.37	000872-05-9	89
Benzaldehyde, 2-hydroxy-	7.075	3.87	000090-02-8	91
Benzaldehyde, 4-methyl-	7.434	3.32	000104-87-0	95
1-Undecene	7.711	3.41	041977-32-6	90
Nonanal	7.913	2.14	000124-19-6	81
Benzofuran, 2-methyl-	8.034	1.85	004265-25-2	56
Ethanone, 1-(2-hydroxyphenyl)-	8.843	1.86	000118-93-4	83
1-Dodecene	9.195	3.02	020607-78-7	87
Decanal	9.397	1.43	000112-31-2	95
1-Tridecene	10.593	0.65	002437-56-1	97
1-Tetradecene	11.932	0.65	001120-36-1	95
Pentadecane	13.290	0.19	000629-62-9	92
Tetradecanoic acid	16.276	0.12	000544-63-8	98
Pentadecanoic acid	17.327	0.11	001002-84-2	98

3 Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací

3.1 Polymethylmethakrylát

FT-IR spektrum zplodin PMMA



FT-IR spektrum zplodin PMMA

