



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY  
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY  
OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

# STUDIUM VLIVU POŽÁRŮ SKLÁDEK KOMUNÁLNÍCH A PRŮMYSLOVÝCH ODPADŮ NA KONTAMINACI ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ, PRODUKTY HOŘENÍ PRYŽE A HALOGENOVANÝCH POLYMERŮ

STUDY OF THE INFLUENCE OF FIRES OF MUNICIPAL AND INDUSTRIAL WASTE  
LANDFILLS ON THE ENVIRONMENTAL CONTAMINATION, THE COMBUSTION PRODUCTS  
OF RUBBER AND HALOGENATED POLYMERS

DOKTORSKÁ PRÁCE  
DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

Mgr. HENRYK SIKORA

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

doc. Ing. JOSEF ČÁSLAVSKÝ, CSc.



Vysoké učení technické v Brně  
**Fakulta chemická**  
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

## Zadání dizertační práce

Číslo dizertační práce: **FCH-DIZ0094/2013** Akademický rok: **2013/2014**  
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí  
Student(ka): **Mgr. Henryk Sikora**  
Studijní program: Chemie a technologie ochrany životního prostředí (P2834)  
Studijní obor: Chemie životního prostředí (2805V003)  
Vedoucí práce **doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.**  
Konzultanti:

### Název dizertační práce:

Studium vlivu požárů skládek komunálních a průmyslových odpadů na kontaminaci životního prostředí, produkty hoření pryže a halogenovaných polymerů

### Zadání dizertační práce:

1. Zpracujte literární rešerši zaměřenou na analytické metody využitelné pro vzorkování a analýzu produktů hoření různých materiálů
2. Na základě rešerše a s přihlédnutím k dostupnému laboratornímu vybavení zvolte a optimalizujte analytický postup vhodný pro identifikaci produktů vznikajících při požárech průmyslových a komunálních skládek odpadů.
3. Navrženou metodu ověřte pomocí analýzy sady vzorků (jak modelových, tak reálných).
4. Získané výsledky interpretujte a porovnejte s publikovanými údaji.

### Termín odevzdání dizertační práce: 30.6.2014

Dizertační práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu dizertační práce. Toto zadání je přílohou dizertační práce.

-----  
Mgr. Henryk Sikora  
Student(ka)

-----  
doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.  
Vedoucí práce

-----  
doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 2.9.2013

-----  
prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.  
Děkan fakulty

## **ABSTRAKT**

Disertační práce se zabývá problematikou požárů komunálních a průmyslových odpadů, zejména pryže a halogenovaných polymerů. Při hoření těchto materiálů dochází k uvolňování značného množství škodlivin do složek životního prostředí. Analýzou vzorků podrobených tepelnému rozkladu v laboratorních podmínkách byly zkoumány vznikající charakteristické látky v závislosti na podmínkách hoření. Šíření těchto látek do životního prostředí bylo sledováno u vzorků ovzduší, vody a půdy odebraných během reálných požárů, ke kterým došlo v letech 2007 – 2011 v Západočeském kraji. Většina vzorků byla analyzována pomocí plynové chromatografie s hmotnostně spektrometrickou detekcí. Dále byl zkoumán vliv hasebních metod a použití hasebních prostředků na vznik a šíření produktů hoření, především do půdy a vodních zdrojů.

## **ABSTRACT**

This thesis deals with the issue of fires of municipal and industrial wastes, particularly of rubber and halogenated polymers. When these materials burn, significant amount of harmful substances liberate into environmental compartments. Analysis of samples subjected to thermal decomposition in laboratory conditions explored formation of characteristic compounds in dependence on conditions of combustion. Samples of air, water and soil taken from real fires that occurred between the years 2007 – 2011 in the region of Western Bohemia monitored spreading of these substances into the environment. Majority of these samples were analysed by the means of gas chromatography with mass spectrometric detection. Additionally the effect of extinguishing methods and use of fire extinguishers on formation and spreading of combustion products was studied, especially in soil and in water sources.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Skládky, odpady, použité pneumatiky, pryže, plasty, požáry, produkty hoření, toxicita, plynová chromatografie, hmotnostní spektrometrie.

## **KEYWORDS**

Landfills, wastes, scrap tires, rubbers, plastics, fires, combustion products, toxicity, gas chromatography, mass spectrometry.

## **Bibliografická citace práce:**

SIKORA, H. Studium vlivu požárů skládek komunálních a průmyslových odpadů na kontaminaci životního prostředí, produkty hoření pryže a halogenovaných polymerů. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2014. 119 s.  
Vedoucí disertační práce doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.

## **Čestné prohlášení**

Prohlašuji, že předložená disertační práce byla vypracována samostatně a že všechny použité literární zdroje jsou správně a úplně citovány. Tato práce je z hlediska obsahu majetek Fakulty chemické Vysokého učení technického v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem školitele disertační práce a děkana FCH VUT.

V Brně dne .....

Podpis .....

## **Poděkování**

Na tomto místě bych rád poděkoval svému školiteli doc. Ing. Josefu Čáslavskému, CSc. za jeho cenné rady, náměty a připomínky při vzniku této práce a současně celému pedagogickému sboru Ústavu chemie a technologie ochrany životního prostředí Fakulty chemické VUT v Brně za jejich všestrannou pomoc a možnost konzultovat získané výsledky. Dále bych chtěl poděkovat mému zaměstnavateli, Školící středisko a laboratoř Třemošná, Hasičský záchranný sbor Plzeňského kraje, mému nadřízenému Ing. Josefu Urbánkovi a ostatním kolegům za vytvoření nezbytných podmínek pro realizaci této práce.

# OBSAH

<b>1. ÚVOD</b> .....	<b>8</b>
<b>2. SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY</b> .....	<b>9</b>
2.1 POŽÁRY KOMUNÁLNÍCH A PRŮMYSLVÝCH ODPADŮ .....	9
2.1.1 Rizika vyplývající ze skládek komunálního a průmyslového odpadu .....	11
2.2 PODMÍNKY OVLIVŇUJÍCÍ MNOŽSTVÍ A SLOŽENÍ PRODUKTŮ HOŘENÍ .....	11
2.3 ŠÍŘENÍ PRODUKTŮ HOŘENÍ DO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ .....	13
2.3.1 Ovzduší .....	13
2.3.2 Voda .....	14
2.3.3 Půda .....	15
2.4 PRODUKTY HOŘENÍ PRYŽE A HALOGENOVANÝCH POLYMERŮ .....	16
2.4.1 Polyvinylchlorid .....	16
2.4.2 Polytetrafluorethylen .....	18
2.4.3 Pryže .....	19
2.4.3.1 Přírodní, butadienový a styren-butadienový kaučuk .....	20
2.4.3.2 Pneumatiky .....	21
2.4.3.3 Problematika hašení požáru pneumatik .....	24
2.4.3.4 Chloroprenové kaučuky .....	25
2.4.3.5 Fluoruhlíkové kaučuky .....	27
2.4.3.6 Nitril-butadienový kaučuk .....	27
2.5 TOXIKOLOGIE PRODUKTŮ HOŘENÍ .....	28
2.5.1 Toxické účinky zplodin hoření .....	29
2.5.1.1 Dráždivé účinky .....	29
2.5.1.2 Narkotické účinky .....	29
2.5.1.3 Blokování přenosu kyslíku .....	30
2.5.1.4 Mutagenní a karcinogenní účinky .....	30
2.5.2 Expoziční testy .....	30
2.5.3 Toxicita nejvýznamnějších organických polutantů vznikajících při hoření pryže a halogenovaných polymerů .....	32
2.6 VLIV HASIV NA KONTAMINACI ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ .....	33
<b>3. CÍL PRÁCE</b> .....	<b>36</b>
<b>4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>37</b>
4.1 MĚŘÍCÍ ZAŘÍZENÍ A PŘÍSTROJE .....	37
4.2 CHEMIKÁLIE .....	38
4.3 PŘÍPADOVÁ STUDIE 1: CHARAKTERIZACE PRODUKTŮ PYROLÝZY SYNTETICKÝCH POLYMERŮ .....	38
4.3.1 Pyrolýza vzorků .....	38
4.3.2 Pyrolýza polyvinylchloridu .....	41
4.3.3 Pyrolýza teflonu .....	46
4.3.4 Pyrolýza polyvinylidenfluoridu .....	48
4.3.5 Pyrolýza styren-butadienové pryže (pneumatiky) .....	48
4.3.5.1 Textilní vlákna .....	53
4.3.6 Pyrolýza ethylen-propylen-dienové pryže .....	54

4.3.7 Pyrolýza pěnového neoprenu .....	55
4.3.8 Pyrolýza fluorouhlíkového kaučuku .....	56
4.3.9 Pyrolýza nitrilbutadienového kaučuku .....	57
4.3.10 Analýza hasiv .....	58
4.4 PŘÍPADOVÁ STUDIE 2: HODNOCENÍ DOPADU ŘÍZENÉHO POŽÁRU NA ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ	59
4.4.1 Výsledky projektu „Strašice“ .....	61
4.5 PŘÍPADOVÁ STUDIE 3: POŽÁR SKLÁDKY PNEUMATIK, VŘESOVÁ .....	62
4.5.1 Odebrané vzorky .....	63
4.5.2 Analýza vzorků .....	64
4.5.3 Vliv hasiv na kontaminaci životního prostředí .....	67
4.6 PŘÍPADOVÁ STUDIE 4: POŽÁR SKLÁDKY PNEUMATIK, TUŠIMICE .....	69
4.6.1 Odběr vzorků .....	71
4.6.2 Analýza vzorků pomocí SPME .....	72
4.6.3 Analýza vzorku spálené pneumatiky .....	73
4.6.4 Analýza půdy .....	75
4.6.4.1 Stanovení sušiny .....	75
4.6.4.2 Extrakce vzorku .....	76
4.6.4.3 Čištění extraktu .....	76
4.6.4.4 Optimalizace GC-MS .....	76
4.6.4.5 Výsledky analýz .....	77
4.6.4.6 Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs) .....	77
4.6.5 Pyrolýzní olej .....	80
4.7 PŘÍPADOVÁ STUDIE 5: POŽÁR VÝROBNÍ HALY STOD .....	82
<b>5. ZÁVĚR .....</b>	<b>91</b>
<b>6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ .....</b>	<b>93</b>
<b>7. SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>	<b>98</b>
<b>8. SEZNAM PŘÍLOH .....</b>	<b>100</b>

## 1. ÚVOD

Produkty hoření patří mezi významné polutanty znečišťující životní prostředí. Zdrojem těchto produktů mohou být kotelny velkých průmyslových podniků, topeniště v domácnostech, spalovací motory nebo velké požáry. Součástí produktů hoření je celá řada látek působících toxicky na člověka a na životní prostředí.

S rozvíjejícím se chemickým průmyslem dochází k produkci syntetických materiálů, které při hoření uvolňují různé toxické produkty. Vznik těchto látek je do značné míry ovlivněn okolními podmínkami, především teplotou spalování a koncentrací kyslíku v okolní atmosféře. Na šíření zplodin hoření mají významný vliv meteorologické podmínky např. směr větru, vertikální stálost atmosféry a teplota. Důležité jsou rovněž fyzikálně-chemické vlastnosti jednotlivých látek a především toxické účinky na člověka, zvířata a životní prostředí. Následky intoxikace se mohou projevit až s odstupem času v podobě nejrůznějších onemocnění a zdravotních komplikací. Mnohé látky vznikající v důsledku hoření jsou navíc poměrně stálé a dokážou kontaminovat životní prostředí po řadu let.

Každý materiál prochází při hoření chemickými změnami. Dochází k přeměně jedné látky v látku jiné, a to buď jejím rozpadem, nebo dalšími reakcemi. Produkty hoření můžeme rozdělit podle skupenství na pevné, kapalné a plynné. Pevné látky zůstávají ve formě popele v ohnisku, nebo jsou jako pevné částičky součástí kouře. Kapalné produkty odtékají z místa požáru nejčastěji ve formě pyrolýzního oleje. Látky s nízkým bodem varu se za vysoké teploty uvolňují ve formě páry nebo aerosolu v kouři spolu s plynnými zplodinami. Dále se produkty hoření dají rozdělit podle stupně oxidace na zplodiny dokonalého a nedokonalého spalování. Zatímco při dostatku kyslíku vznikají např. oxidy uhlíku, oxid siřičitý, oxidy dusíku a celá řada dalších kyslíkatých látek, při jeho nedostatku dochází k částečné oxidaci nebo jen ke štěpení polymerních řetězců na menší fragmenty.



## 2. SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

### 2.1 Požáry komunálních a průmyslových odpadů

Mnoho druhů tuhých i kapalných odpadů, včetně některých druhů průmyslových a stavebních odpadů, se dosud zneškodňuje pouze skládkováním. Komunální a jiné podobné odpady lze sládkovat bez předběžné úpravy za předpokladu, že jsou učiněna vhodná opatření k zabránění znečištění prostředí. Tímto způsobem se nyní zneškodňuje převážná část odpadů. Předpokládá se, že skládkování bude i v budoucnu nejrozšířenějším způsobem zneškodňování odpadů, i když se intenzivně pracuje na vývoji nových technologií pro zneškodňování odpadů, včetně regenerace některých jejich složek [1].

Ekonomicky nejvýhodnější jsou velkoobjemové skládky, protože investiční náklady na zakládání skládky je možno rozdělit na větší objemy zneškodňovaného materiálu. Tím se sníží měrný náklad na uloženou jednotku odpadu, lépe se využije dané lokality a dosáhne se lepšího využití provozní mechanizace. Jediným zařízením pro ukládání odpadů, které vyhovuje zásadám ochrany životního prostředí, je řízená skládka. Řízená skládka je technické zařízení určené pro ukládání odpadů určených druhů za daných technických a provozních podmínek a při průběžné kontrole jejich vlivu na životní prostředí [2]. Při vzniku požáru ovšem způsobují velkoobjemové skládky značnou kontaminaci životního prostředí vlivem produktů hoření. Příčinou vzniku požáru je často nedodržování technických a provozních podmínek.

Požáry skládek tuhých odpadů jsou charakteristické skrytými cestami šíření požáru a obtížně přístupnými ohnisky pod povrchem, nedokonalým hořením, vznikem toxických produktů hoření a silným vývinem kouře [3].

Narůstající množství syntetických odpadů na bázi polymerů zvyšuje množství odpadů a tím i počet požárů, v průběhu kterých vznikají látky toxické pro člověka a životní prostředí [6]. Velké požáry vznikají především tam, kde dochází k nadměrnému shromažďování těchto materiálů, zejména v podnicích zabývajících se jejich výrobou, zpracováním nebo likvidací, a dále na skládkách průmyslových a komunálních odpadů. Ze statistik vyplývá, že příčinou vzniku požárů je nejčastěji nedbalost, úmysl nebo samovznícení.

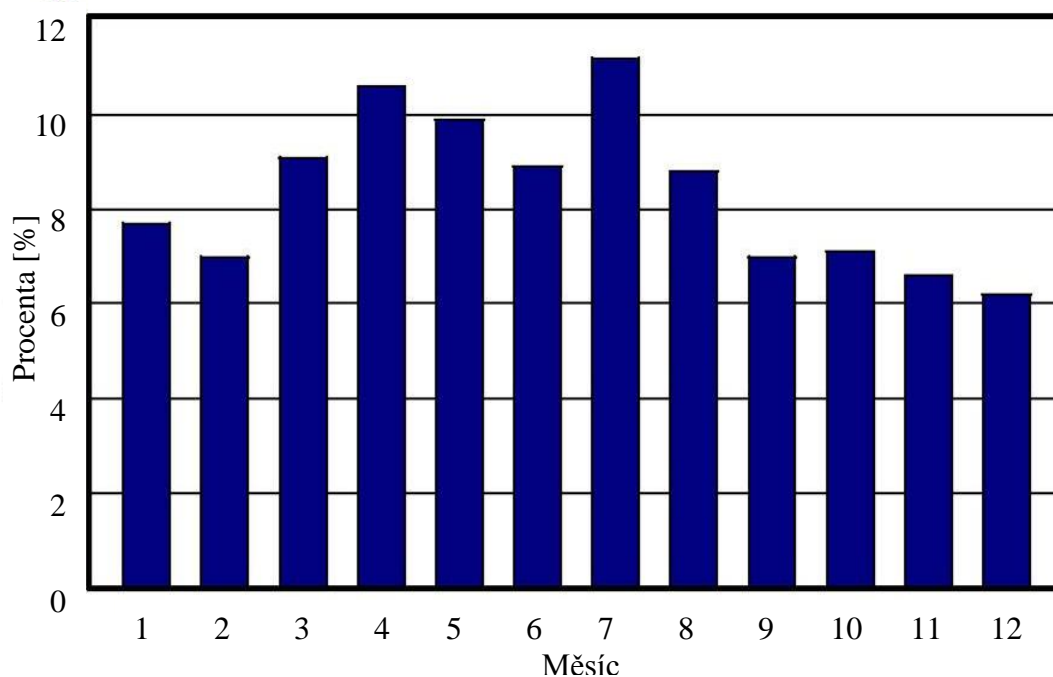
Pyrolýzou 100 různých vzorků materiálů z domácnosti bylo stanoveno 25 nejčastějších produktů hoření, které jsou uvedeny v Tab. 1 [8].

Tab. 1: Přehled 25 nejčastějších produktů hoření

Látka	Výskyt [%]	Látka	Výskyt [%]
toluen	97,1	tetradekan	26,5
styren	82,4	$\alpha$ -methylstyren	23,5
naftalen	73,5	2-ethyl-1-hexanol	23,5
benzaldehyd	64,7	bifenyl	23,5
ethylbenzen	64,7	tridekan	23,5
inden	55,9	C <sub>12</sub> rozvětvené alkany	20,6
fenylacetylen	55,9	dodekan	20,6
m,p-xyleny	35,3	pentadekan	20,6
1-methylnaftalen	29,4	undekan	20,6
2-methylnaftalen	29,4	C <sub>15</sub> rozvětvené alkany	17,6
acetofenon	26,5	o-xylen	17,6
furfural	26,5	1,1,3-trimethylindan	14,7
5-methyl-2-furankarboxyladehyd	26,5		

Důležitým faktorem je především prevence těchto událostí. V případě vzniku požáru je likvidace následků poměrně složitá a vyžaduje poměrně vysoké likvidační a sanační náklady. Obzvláště náročné jsou požáry v blízkosti osídlených oblastí, zdrojů pitné vody, přírodních toků a zemědělských polí. Při požáru dochází k narušení všech záchytných bariér skládky a snadnému šíření nebezpečných látek do životního prostředí.

V USA dojde každý rok průměrně k 8300 požárů skládek. K těmto událostem dochází zejména v letních měsících, kdy je vyšší pravděpodobnost spontánního vznícení (Obr. 1). Okolo 64 % požárů vzniká v odpadních sběrných nádobách a na skládkách komunálních odpadů. Do těchto událostí jsou zahrnuty také požáry automobilů, stavebních součástí a okolní vegetace. Více jak polovina požárů není hlášena a u 40 % je předpoklad žhářství. Každý rok je zraněno (intoxikováno) při zásahu průměrně 30 hasičů [9].



Obr. 1: Relativní četnost požárů skládek v USA v průběhu roku (1996 – 1998) [9]

### 2.1.1 Rizika vyplývající ze skládek komunálního a průmyslového odpadu

Obecně můžeme rizika ze skládek odpadů rozdělit podle jednotlivých vlastností materiálů. Hlavní rizika jsou uvedena ve vyhlášce č. 376/2001 Sb. o hodnocení nebezpečných vlastností odpadů. Produkty hoření těchto odpadů mají pak obdobné vlastnosti, zejména dráždivost, toxicitu, karcinogenitu, teratogenitu, mutagenitu, způsobují poškození zdraví a vyznačují se schopností dále se šířit a akumulovat v životním prostředí. Po požárech skládek jsou často v půdě nalezeny vysoké koncentrace polycyklických aromatických uhlovodíků (PAHs), polychlorovaných bifenyly (PCBs) a těžkých kovů [7].

Velmi opomíjený a těžko vyčíslitelný je i vliv požárů skládek na životní prostředí. Z hlediska ochrany ovzduší a vlivu zplodin hoření na životní prostředí jde často o mimořádné události velkého rozsahu. Je nutné zvolit nejvhodnější postup k posouzení vlivu na stav ovzduší a kvalitu podzemních vod vytékajících ze skládky a v návaznosti na zjištěné hodnoty provést patřičná opatření k omezení těchto vlivů na životní prostředí a okolní obyvatelstvo [10].

Bojový řád jednotek požární ochrany stručně udává základní činnosti při hasebních a likvidačních pracích. Důležitý je prvotní průzkum situace, kde je potřeba zjistit alespoň přibližný rozsah požáru a převažující charakter hořícího materiálu. Detailní obsah skládek zpravidla nelze zjistit. Je třeba vyžádat si informace a spolupráci pracovníků provozovatele skládky včetně informací o jeho technice. Informace o skládce lze získat také u orgánů ochrany životního prostředí. Dále je potřeba zjistit směr šíření zplodin hoření a možnost ohrožení okolí s ohledem na vývoj meteorologické situace (inverze, vítr, déšť). Odtok hasební vody může představovat nebezpečí znečištění povrchových vod. S ohledem na možné ohrožení obyvatel nebo životní prostředí je nutno spolupracovat s příslušnými orgány [6].

Hasební zásah při požáru skládek se provádí tak, že se nejprve provede uhašení intenzivního plamenného hoření a následně se hasí zpravidla těmito způsoby [6]:

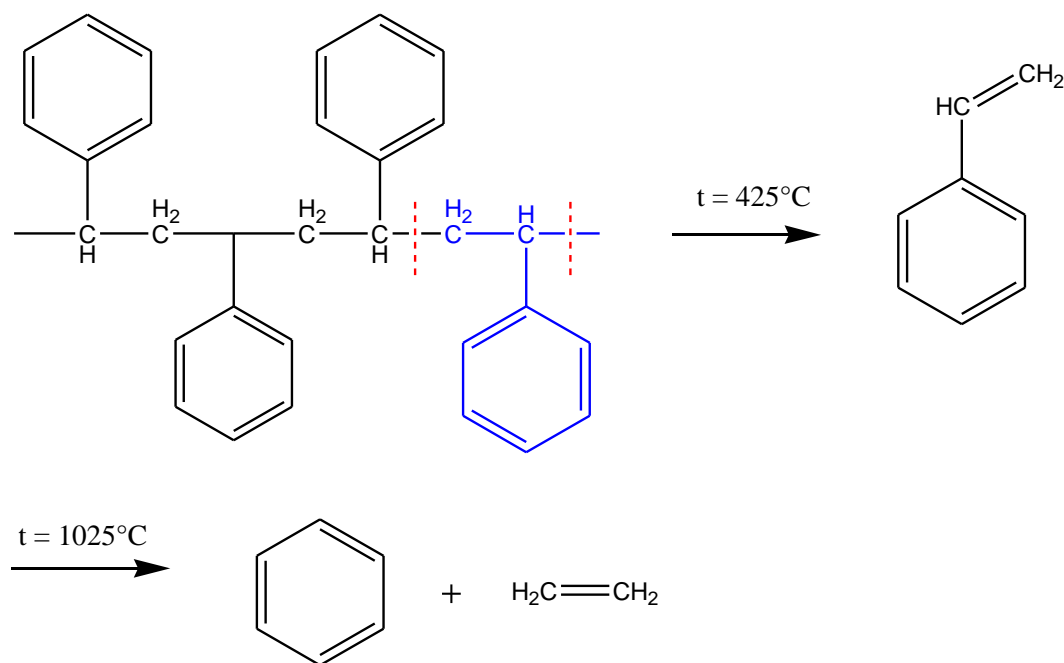
- zaplavením ohnisek požáru velkým množstvím vody i za použití smáčedel nebo inertním materiálem (popílek, kaly apod.), v odůvodněných případech je možné využít i hašení pěnou (pneumatiky),
- injektáží vody do tělesa skládky,
- rozrušením skládky pomocí mechanických účinků proudů vody na ohnisko požáru,
- postupným rozebíráním mechanismy a zkrápěním vytěženého hořícího materiálu,
- zkrápním nebo zaplavením povrchu skládky nad ohnisky požáru a následným zhutněním pomocí těžkých mechanismů,
- zavezením, tzn. pokrytím povrchu skládky zeminou a následným zhutněním.

### 2.2 Podmínky ovlivňující množství a složení produktů hoření

Druh a množství produktů hoření závisí na řadě faktorů, zejména na chemickém složení spalované látky, na typu hoření, podmínkách přístupu vzduchu a teplotě. Produkty hoření obsahují anorganické i organické složky. V případě plamenného hoření plastů jakožto organických sloučenin uhlíku jsou ve zplodinách vždy přítomny oxid uhličitý a uhelnatý [6]. Obvykle jsou přítomny i alifatické a aromatické uhlovodíky. V přítomnosti kyslíku dochází k oxidačním procesům za vzniku kyslíkatých organických látek. V závislosti na chemické struktuře spalovaného materiálu nacházíme ve zplodinách další organické látky, sloučeniny obsahující dusík, síru a halogeny.

Složení zplodin hoření je značně závislé na teplotě hoření. Při teplotách do 300 – 400 °C se objevuje poměrně málo produktů hoření a jejich koncentrace je poměrně nízká. Střední rozsah teplot od 400 °C do 700 °C se naopak vyznačuje velmi bohatou směsí produktů o vysoké koncentraci. Při teplotách nad 700 °C opět klesá počet a množství produktů hoření, relativně se však zvyšuje obsah látek, které za těchto podmínek nepodléhají tepelnému rozkladu [6]. Závislost koncentrace lehkých aromatických uhlovodíků a PAHs v pyrolýzním oleji pneumatik na teplotě hoření můžeme vidět v Příloze 2 a Příloze 3 [5].

Lze obecně říci, že při nižší teplotě nedochází k výrazným štěpným a oxidačním reakcím. Například při hoření polymerních látek můžeme očekávat vznik monomerní látky; termodegradací polymethylmethakrylátu vzniká monomerní methylnmethakrylát, termodegradací polystyrenu styren (Obr. 2). Nižší teploty můžeme očekávat zejména při menších požárech, dále v uzavřených místnostech, kde vlivem vyčerpání kyslíku dojde k udušení požáru, rovněž i po uhašení, kdy ještě dochází k doutnání bez přítomnosti plamene [3].

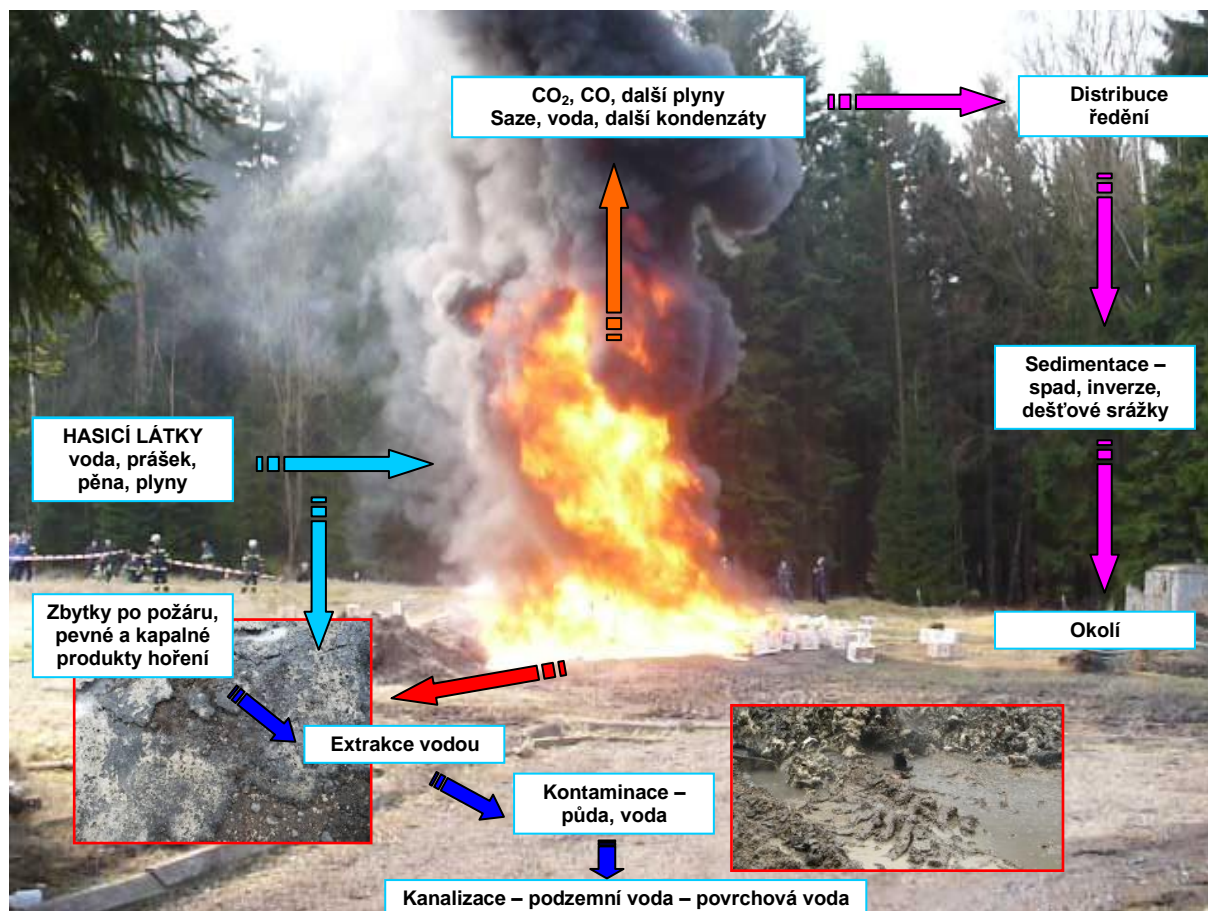


Obr. 2: Schématické znázornění termodegradace polystyrenu [48]

Přítomnost a množství kyslíku má značný vliv na vznik a složení produktů hoření. Při spalování materiálu za dostatečného přístupu vzduchu a téhož materiálu bez přístupu vzduchu je složení a množství látek ve zplodinách odlišné. Je proto potřeba zcela jinak přistupovat k požáru v uzavřené místnosti a jinak na otevřeném prostranství. Obecně lze říci, že pokud je kyslíku dostatečné množství, celý termodegradací 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 obsahu kyslíku vzniká ochotně oxid uhelnatý. Z publikovaných studií bylo rovněž zjištěno, že nedostatek kyslíku zvyšuje koncentraci PAHs [4]. U organických látek dochází v přítomnosti kyslíku k postupným oxidačním reakcím za vzniku kyslíkatých sloučenin. Příkladem může být nedokonalá oxidace alkanů za vzniku aldehydů nebo karboxylových kyselin. Pokud bychom měli posoudit závislost toxicity zplodin hoření materiálů na množství přítomného kyslíku, lze obecně říci, že při termickém rozkladu s klesající koncentrací kyslíku vzrůstá toxicita [11].

## 2.3 Šíření produktů hoření do životního prostředí

Obecně můžeme šíření produktů hoření do životního prostředí rozdělit v první fázi na tři cesty. Plynné zplodiny a páry obsažené v kouři se šíří do ovzduší. Prouděním a teplem jsou unášeny vzhůru i saze a drobné částičky, které jsou nosiči dalších látek. Část produktů hoření proniká do půdy nebo je vyplavována vodou. Do celého procesu je potřeba ještě započítat hasicí látky. Celý koloběh je v další fázi ještě vzájemně provázán (Obr. 3) [15].

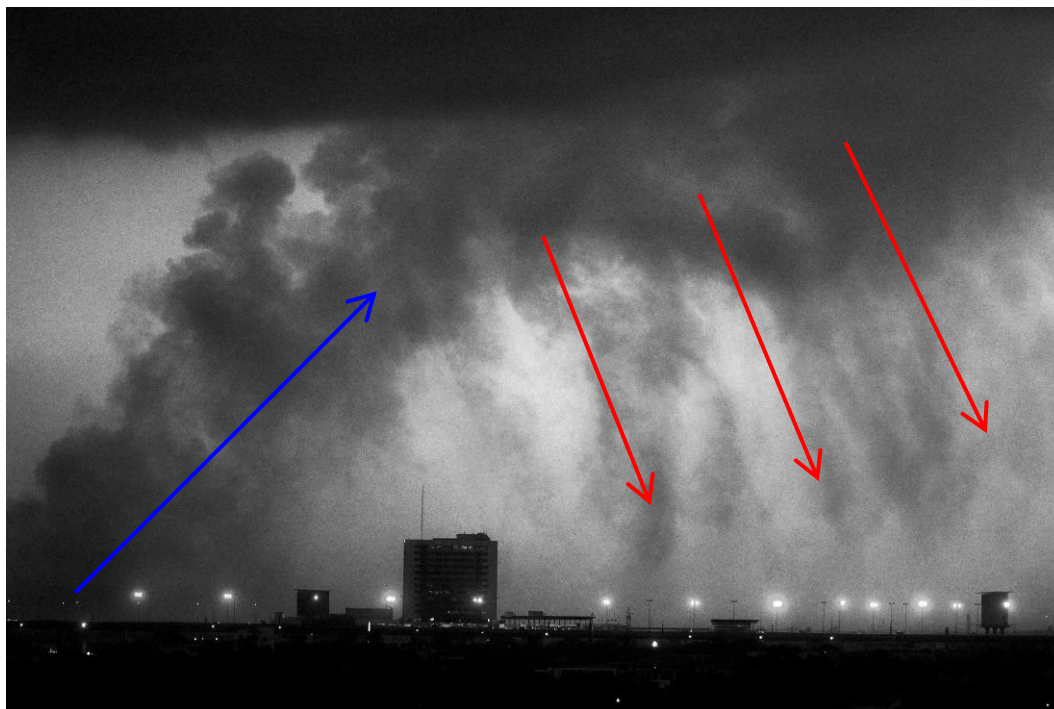


Obr. 3: Šíření produktů hoření do životního prostředí (Strašice 30. 3. – 2. 4. 2008) [16, 17]

### 2.3.1 Ovzduší

Produkty hoření se ovzduším obvykle přenášejí do největších vzdáleností od místa požáru. V těsné blízkosti požáru obvykle koncentrace zplodin dosahují relativně malých hodnot. Čím větší je rozsah hoření, tím větší je spotřeba kyslíku. Ten je čerpán z okolního vzduchu, proto proudy vzduchu směřují k centru požáru. Horké zplodiny rychle stoupají vzhůru. Jde o směs plyných látek, par těkavých a polotěkavých organických látek (VOC a SVOC), a zároveň jsou unášeny drobné pevné částičky (saze), které jsou nosiči dalších, těžších organických polutantů. Například PAHs jsou v atmosféře vázány na částice typu sazí. Kouř je unášen ve směru větru obvykle v horní vrstvě atmosféry a v závislosti na klimatických podmínkách je schopen se rozptýlit až do vzdálenosti desítek kilometrů. Nejvyšší koncentrace polutantů jsou ve vzdušných aerosolech, což může vést k řadě problémů u organismů žijících ve volném prostředí. Vznik těchto aerosolů může nepříznivě ovlivnit zásah hasičských jednotek a použití smáčedel při hašení.

Kapalné a pevné látky obsažené v kouři postupně klesají na zemský povrch. Tento proces je ovlivněn zejména teplotou okolí, vertikální stálostí atmosféry, vlhkostí vzduchu a dešťovými srážkami (Obr. 4). Například průměrný obsah PAHs ve srážkách se pohybuje v jednotkách až stovkách  $\text{ng.l}^{-1}$ . Polyaromáty s nízkou molekulovou hmotností jsou rozpustné ve vodě v koncentracích řádu  $\text{mg.l}^{-1}$ , vyšší v úrovni  $\text{ng.l}^{-1}$ . Za atmosférických podmínek jsou PAHs s nižší molekulovou hmotností nacházeny na tuhých částicích i v plynné fázi, s rostoucí molekulovou hmotností jsou více sorbovány na tuhých částicích [13].



Obr. 4: Záchyt produktů hoření vlivem dešťových srážek

Těkavé organické látky reagují v atmosféře různým způsobem v závislosti na jejich struktuře. Jejich společnou charakteristikou je reakce  $\text{NO}_x$ , kdy přispívají k přeměně NO na  $\text{NO}_2$ . Dále tyto látky můžeme hodnotit podle reakce s  $\text{OH}^\bullet$  radikály. Nejméně reaktivní je zde methan. Méně reaktivní sloučeniny setrvávají v atmosféře delší dobu a pronikají do větších vzdáleností od místa vstupu do atmosféry [14]. Přehled reaktivity uhlovodíků s CO a  $\text{OH}^\bullet$  radikálem je uveden v Příloze 4.

### 2.3.2 Voda

Produkty hoření způsobují často značnou kontaminaci vody odtékající z hořící skládky, která má negativní vliv na blízké okolí a životní prostředí. Při požárech je proto důležité, aby bylo zamezeno vzniku kontaminace okolních vod a zabráněno jejímu dalšímu šíření [15]. Nejvíce kontaminované vody vzniká při hašení, kdy použitá voda vyplachuje vzniklé polutanty a odvádí je do nejbližších vodních toků (Obr. 5). Tato voda obsahuje kromě nánosů vyplavených zbytků a olejovitých látek (pyrolýzní olej) také rozpustné a polární látky, zejména soli těžkých kovů, alkoholy, fenoly, aldehydy, karboxylové kyseliny apod. Wang Z. a kol. analyzovali vzorky vod z požáru pneumatik. Ve výsledcích popisují přítomnost fenolů, aromatických uhlovodíků, PAHs a dalších kyslíkatých, dusíkatých a siřných látek [12].

Odtékající voda z požářiště může rovněž obsahovat hasiva (pěnidla a smáčedla), která byla použita k hašení požáru. Při velkých požárech se spotřebují až tisíce litrů hasiv. Nejčastěji se vyskytující polutanty povrchových vod z požárů syntetických materiálů dle US EPA a jejich možné zdroje uvádí Tab. 2.

Tab. 2: Povrchové vody – nejfrekventovanější polutanty dle US EPA a jejich možné zdroje

Látky	Počet	Zdroj
PCBs a 2-chlornaftalen	7	polyvinylchlorid
halogenované alifatické uhlovodíky	26	polyvinylchlorid, polytetrafluorethylen
ethery	7	polyoxymethylen, hasiva
monocyklické aromatické uhlovodíky	12	polyvinylchlorid, pryže
fenoly a kresoly	11	polykarbonát
estery kyseliny ftalové	6	polyethyltereftalát
PAHs	16	pryže
nitrosoaminy a další dusíkaté látky	4	pryže (pneumatiky = přísady a polyamidová vlákna)



Obr. 5: Kontaminovaná voda z požáru skladu pneumatik, Vřesová 19. 4. 2009

### 2.3.3 Půda

Do půdy se látky dostávají nejnadhěji prostřednictvím vody použité k hašení nebo v důsledku následných dešťových srážek. Spálené zbytky bývají často ponechány na místě a překryty dalším odpadem nebo půdou. V některých případech se rovnou k hašení používá zemina, čímž se kontaminace půdy ještě zvýší. Některé látky jsou pak schopny v půdě setrvat po mnoho let. Ty pak mohou pronikat do kořenového systému rostlin nebo vlivem výluhu do

spodních vod (Obr. 6). Maximální přípustné obsahy vybraných organických látek v půdě jsou stanoveny ve vyhlášce č. 13/94 Sb. (Příloha 6).



*Obr. 6: Kontaminace půdy po požáru pneumatik*

## **2.4 Produkty hoření pryže a halogenovaných polymerů**

Chemická struktura syntetických polymerů má zásadní vliv na výsledné složení produktů hoření. U polymerů obsahujících halogeny, vulkanizovaných pryží nebo nerozvětvených řetězců polyolefinů štěpení často probíhá odlišným způsobem. Termodegradace je ovlivněna i podmínkami a způsobem provedení polymerace, molekulovou hmotností, tvarem a prostorovým uspořádáním makromolekul polymeru [6]. V neposlední řadě mají značný vliv na výsledné složení produktů hoření ostatní přísady: změkčovadla, maziva, pigmenty, plniva, ztužovadla, stabilizátory, retardéry hoření.

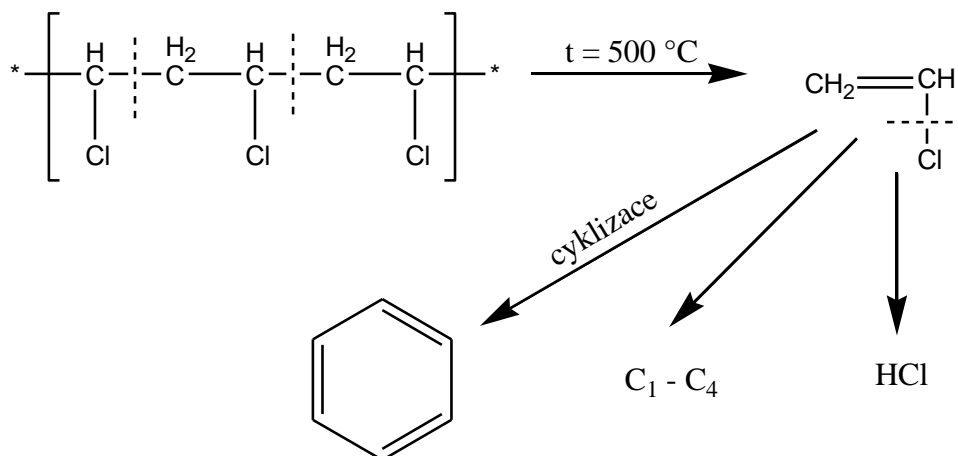
### **2.4.1 Polyvinylchlorid**

Polyvinylchlorid (PVC) patří mezi termoplasty s konstitučně vázaným halogenem. Je to patrně nejznámější plastická hmota. Vyrábí se jako neupravovaný nebo měkčený. Pro výrobu PVC je především typické použití změkčovadel [2]. Jako změkčovací přísady jsou nejčastěji používány ftaláty, které do jisté míry ovlivňují i složení zplodin hoření. PVC je poměrně málo hořlavý a tuhá forma hoří zpravidla jen v plameni. Tato skutečnost je zapříčiněna uvolňováním chlorovodíku. Běžné typy PVC obsahují okolo 50 % (hmot.) chloru, z něhož vznikne asi 50 % HCl. Jeho obsah je závislý na množství změkčovadla, stabilizátorů a plniva. Pomalý rozklad PVC nastává již od 120 °C a nebezpečným se stává při teplotě 160 °C, kdy se již běžně uvolňuje až 50 % chloru 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 hoření přídavných látek, které spektrum rozkladných produktů dále rozšiřují [18]. Z retardérů hoření se pro PVC nejčastěji používají oxid antimonitý (nebo v kombinaci se sloučeninami hořčíku, zinku, cínu), chlorované parafíny, organické fosfáty, halogenované organické fosfáty, hydroxid hlinitý, boritan zinečnatý, ciničitan zinečnatý, polyfosfát amonný a dekabromdifenylether [6].

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. %. Spalné plyny dráždí ke kašli a poškozují pokožku. Koncentrace HCl nad  $1,5 \text{ mg.l}^{-1}$  je již životu nebezpečná. Tato koncentrace vzniká např. spálením 300 g PVC v uzavřeném prostoru o objemu  $100 \text{ m}^3$  [18]. Při spálení 1 kg čistého PVC vzniká přibližně 380 až 400 l plynného HCl. Po chlorovodíku je významným produktem benzen, který se tvoří jako výsledek cyklizace nenasycených konců řetězců (Obr. 7). Se vzrůstající teplotou dochází k dalšímu štěpení na nižší uhlovodíky, především ethylen. Halogenderiváty vznikají většinou v malé koncentraci, jedná se především o vinylchlorid a chlorbenzeny. Ve spalných plynech je někdy v malém množství detekován i fosgen [19].



Obr. 7: Schématické znázornění pyrolýzy polyvinylchloridu [48]

Organické látky vznikající při pyrolýze polyvinylchloridu při teplotách 500 a 700 °C uvádí Tab. 3,. Z toxikologického hlediska jsou zde významnější zplodiny hoření při nižší teplotě (500 °C), a to právě vznikem benzenu, který představuje větší toxikologické riziko než nižší uhlovodíky [19]. Při tepelném rozkladu PVC vznikají především alifatické nasycené a nenasycené uhlovodíky  $C_2-C_6$ , cyklické uhlovodíky  $C_5-C_6$  a jejich deriváty, benzen, toluen, divinylbenzen, inden, naftalen, acenaftylen, chlorované alifatické a aromatické uhlovodíky, acetofenon, benzofuran a dioxan [6]. Podrobnější přehled produktů hoření PVC uvádí Moldoveanu S. C. (bylo spalováno 0,4 mg PVC při teplotě 600 °C) [34].

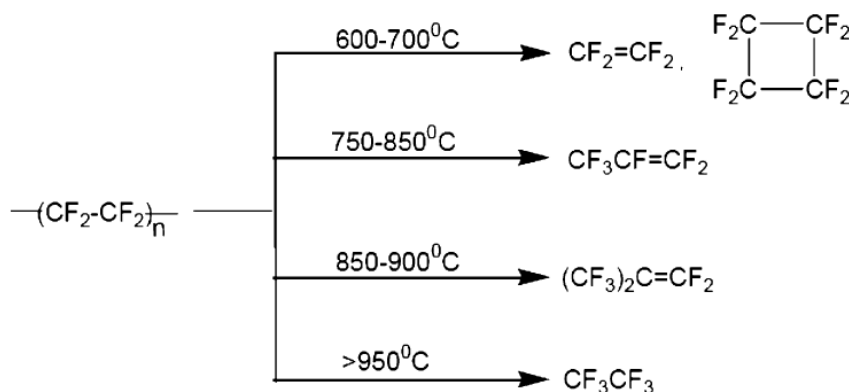
Tab. 3: Plochy píků pyrolýzních produktů neupraveného PVC při teplotách pyrolýzy 500 a 700 °C [48]

Pík	Složka	500 °C	700 °C
1	alifatické uhlovodíky	3,60	31,87
2	benzen	70,23	36,74
3	toluen	4,98	9,87
4	etylbenzen	0,76	0,81
5	o-xylen	1,12	1,48
6	monochlorbenzen	0,37	0,14
7	styren	1,63	1,85
8	vinyltoluen	0,47	0,50
9	p-dichlorbenzen	0,09	0,06
10	o-dichlorbenzen, inden	1,58	2,46
11	1,3,5-trichlorbenzen	0,25	0,11
12	1,2,4-trichlorbenzen	1,35	0,66
13	naftalen	6,22	7,28
14	$\alpha$ -methylstyren	0,94	1,40
15	$\beta$ -methylstyren	0,73	1,14

## 2.4.2 Polytetrafluorethylen

Polytetrafluorethylen (PTFE, teflon) má vysokou odolnost proti ohni a prakticky se nedá zapálit. Termální degradace nastává okolo 440 °C a její maximum je při teplotě 540 °C [20, 34]. Rozklad probíhá především depolymerizací, proto značnou část zplodin tvoří tetrafluorethylen a malý podíl hexafluorpropylen. S teplotou a tlakem se složení mění. Při teplotě 600 °C a normálním tlaku vzniká asi 14 % tetrafluorethylenu, 26 % hexafluorethylenu a převážný podíl tvoří perfluorbutylen. Významnou složkou tepelného rozkladu teflonu je fluorovodík [21, 22,34].

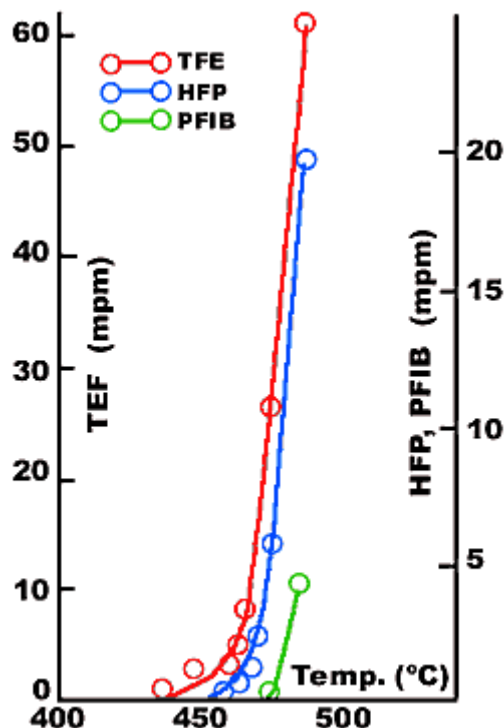
Jiní autoři popisují tepelný rozklad teflonu od 600 °C na tetrafluorethylen a perfluorcyklobutan. Při teplotě 750 – 850 °C vzniká perfluorpropen, od 850 do 900 °C perfluorisobuten a nad 950 °C hexafluorethan (Obr. 8) [23].



Obr. 8: Hlavní produkty termodegradace teflonu v závislosti na teplotě [23]

Závislost vzniku tetrafluorethylenu, hexafluorpropylenu a perfluorisobutenu na teplotě popisuje R.S. Waritz (Obr. 9). Kromě těchto látek byl pozorován vznik fluorovodíku

v rozmezí teplot 450 – 750 °C. Při teplotách od 550 do 750 °C se tvoří karbonylfluorid a tetrafluormethan [24]. Kromě již zmíněných produktů rozkladu teflonu mohou při jeho hoření vznikat další významné polutanty, zejména fluorované aromatické uhlovodíky a perfluorované karboxylové kyseliny (PFCA) [20, 24].



Obr. 9: Vznik tetrafluorethylenu, hexafluorpropylenu a perfluorisobutylenu z polytetrafluorethylenu v závislosti na teplotě [24]

PTFE můžeme řadit k materiálům, při jejichž hoření dochází ke vzniku nejtoxičtějších zplodin. Z plynných a těkavých látek jsou to zejména fluorované uhlovodíky, z nichž nejtoxičtější je perfluorisobuten (PFIB), desetkrát toxičtější než bojová látka fosgen. Za určitých podmínek vznikají ochotně fluorované benzeny. K velmi odolným látkám v životním prostředí patří perfluorované alifatické uhlovodíky, perfluorované karboxyly a perfluorované sulfonáty.

### 2.4.3 Pryže

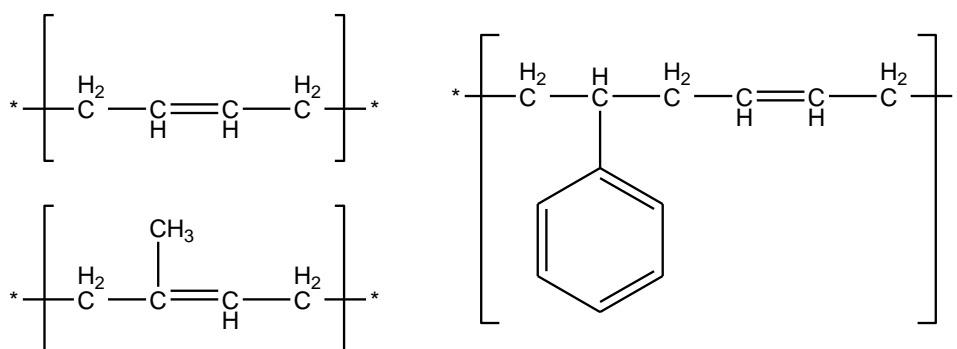
Základní surovinou pro výrobu pryží jsou kaučuky, polymerní materiály přírodního (NR) nebo syntetického původu. Pryž vzniká z kaučuku vulkanizací, vlivem tepla nebo katalyzátorů, které podporují reakci vulkanizačního činidla. Pryže mají v současném průmyslu široké uplatnění, proto se přírodní kaučuk nahrazuje syntetickým, zejména styren-butadienovým kaučukem (SBR). Relativní spotřeba nejběžněji používaných kaučuků je uvedena v Příloze 5. Velké množství těchto produktů je pak součástí komunálních a průmyslových odpadů. Z toxikologického hlediska jsou významné kaučuky s největší spotřebou a ty, které při hoření uvolňují zvláště toxické škodliviny. Největší část produkce připadá na styren-butadienový kaučuk, zejména díky jeho použití při výrobě pneumatik. Dále zde můžeme zahrnout přírodní a butadienový kaučuk. Vznik toxických látek lze předpokládat

u kaučuků obsahujících halogen, zejména u fluoruhlíkového kaučuku (FPM) a dále u nitril-butadienového kaučuku (NBR) díky přítomnosti nitrilové skupiny.

Ze statistik HZS ČR vyplývá, že ročně dojde k několika velkým požárům skládek komunálních nebo průmyslových odpadů, kde hlavní složkou jsou pryže. Nejčastěji se přímo jedná o areály podniků zabývajících se zpracováním a likvidací starých pneumatik. V případě požáru takového množství pneumatik dochází k velkému znečištění životního prostředí s dlouhodobými následky. Problematika zplodin hoření pneumatik je dosti závažná, jelikož přes všechna bezpečnostní opatření neustále dochází k dalším požárům. Použité pneumatiky se rovněž často využívají k vytvoření zpevněných okrajů skládek.

#### 2.4.3.1 Přírodní, butadienový a styren-butadienový kaučuk

Nejstarším kaučukem je přírodní kaučuk (NR). Jeho dalšími úpravami, zejména přidávkou plniv, aditiv a vulkanizací, se vyrábí přírodní pryž. Základní jednotkou je 2-methyl-1,3-butadien, který je znám i jako syntetický tzv. isopren. Z jeho chemické struktury (Obr. 10) již můžeme vyvodit základní složky zplodin hoření, především monomer 1,3-butadien, 2-methyl-1,3-butadien a substituované benzeny.



Obr. 10: Chemická struktura přírodního kaučuku, butadienového kaučuku a styren-butadienového kaučuku

Ze syntetických kaučuků je nejznámější styren-butadienový kaučuk (SBR), který představuje zhruba 60 % světové produkce kaučuku. Používá se především pro výrobu pneumatik a technické pryže. SBR se vyrábí rovněž jako vysokostyrenový, který obvykle dělíme na samostužné elastomery, obsahující 40 až 55 % styrenu, a butadienstyrenové pryskyřice obsahující 70 až 79 % styrenu. Přítomnost styrenu následně zvyšuje množství aromatických uhlovodíků v produktech hoření. Z ostatních syntetických kaučuků je často využíván ještě polybutadienový a polyisoprenový kaučuk [25].

Dalšími složkami pryže jsou obvykle antioxidanty, např. 2-fenylnaftylamin. Od této látky se však upouští pro její karcinogenitu. Nyní se používají především p-fenylendiamin (N-substituovaný alkyly nebo aryly) a substituovaný chinolin. Jako urychlovače vulkanizace nejčastěji slouží difenylguanidin, N-sulfenamidy a 2-merkaptobenzothiazol. Z ostatních přísad můžeme jmenovat saze, změkčovadla, vulkanizační činidla, aktivátory atd. [26] Všechny tyto látky ovlivňují do značné míry charakter a složení produktů hoření. Lze předpokládat, že přítomnost aromatického cyklu bude mít zásadní vliv na vznik aromatických sloučenin včetně polycyklických aromatických uhlovodíků.

Na složení zplodin se významně podílí i vulkanizace, což je zesíťování lineárních makromolekul, nejčastěji prostřednictvím síry nebo sírných sloučenin. Výsledný obsah síry se pohybuje okolo 1 – 3 % a ovlivňuje tak složení zplodin, především vznikem oxidu siřičitého a sírných derivátů. Jako přísady pro akcelerovaný sírný vulkanizační systém se používají např. 4,4'-dithiodimorfolin (DTDM), N-t-butylbenzothiazol-2-sulfenamid (TBBS), 2,2'-dithiobisbenzothiazol (MBTS), 2-merkaptobenzothiazol (MBT), tetrametylen-thiuram bisulfid (TMTD) a kyselina stearová [27].

Mezi další známé kaučuky patří butadienový kaučuk (BR), u něhož lze na rozdíl od SBR předpokládat nižší obsah aromatických látek a vyšší množství alkenů. Charakteristické produkty pyrolýzy NR, BR a SBR uvádí Tab. 4 [28].

Tab. 4: Hlavní produkty pyrolýzy přírodního kaučuku (NR), butadienového kaučuku (BR) a styren-butadienového kaučuku (SBR) [28]

Název hlavního produktu	NR	BR	SBR
Isopren	+		
Limonen	+		
Butadien		+	+
4-vinylcyklohexen		+	+
Styren			+

#### 2.4.3.2 Pneumatiky

Požáry pneumatik mají významné postavení v požárech odpadů a jsou pro jednotky hasičských sborů obtížně řešitelné. Stovky milionů pneumatik jsou vyřazeny každý rok a následně shromažďovány ve skladech, na skládkách a v recyklačních zařízeních. Požáry pneumatik jsou extrémně náročné na uhašení a zabránění dalšímu šíření. I po lokalizaci a zdolání požáru může znovu dojít k opětovnému zahoření v průběhu týdnů a měsíců [9]. Následující tabulka udává počet velkých požárů skládek pneumatik na území České republiky v letech 2007 – 2011.

Tab. 5: Počet velkých požárů skládek pneumatik v ČR

Rok	Počet velkých požárů skládek pneumatik v ČR
2007	3
2008	2
2009	4
2010	1
2011	4

Pneumatiky se rozkládají za vyšší teploty než uhlí, takže produkují více kouře a pyrolýzního oleje, čímž dochází ke kontaminaci vzduchu a vody [9]. Rozklad nastává při 410 – 538 °C a teplota hoření dosahuje až 1100 °C. Pozitivním faktem je, že se pneumatika nedá snadno zapálit, proto vzniklé požáry jsou často spojené se žhářstvím. Hořením vzniká celá řada látek působících negativně na životní prostředí. Kromě produktů termodegradace samotného SBR nesmíme zapomenout na přítomnost síry a těžkých kovů. Zároveň je třeba

dbát zvýšené opatrnosti při hašení, jelikož některé látky snadno přecházejí do vodné fáze a mohou tak kontaminovat vodní zdroje.

Kromě již zmiňovaných složek pryže pneumatiky obsahují další materiály. Pro produkty hoření jsou významné zejména kordové tkaniny. Nejčastěji používanými vlákny jsou PET, Nylon 66, Nylon 6, Viskoza, Aramid nebo PEN (zdroj Kordárna a.s.). Tyto látky nebo jejich termodegradační složky můžeme pak nalézt v produktech hoření pneumatik.

Produkty termodegradace pneumatik můžeme rozdělit na kouř, pyrolýzní olej (Obr. 11) a popel (uhlíkové zbytky). Kouř obsahuje zejména VOC a SVOC, drobné částice, těžké kovy, oxidy uhlíku, oxid siřičitý, oxidy dusíku a kyselé plyny. Pyrolýzní olej je složen z ropných uhlovodíků, VOC, SVOC a těžkých kovů. Jedná se zejména o naftalen, anthracen, benzen, thiazoly, aminy, ethylbenzen, toluen a různé kovy jako kadmium, chrom, nikl a zinek. Z PAHs má největší zastoupení naftalen a methylnaftaleny. Podrobnější složení PAHs v pyrolýzním oleji uvádí Tab. 6. V půdě pak zůstávají neshořelé části, popel a uhlíkové zbytky obsahující těžké kovy (olovo, arsen, zinek), sírany, VOC, SVOC, ropné látky, polychlorované dibenzo-*p*-dioxiny a dibenzofurany (Tab. 7) [29, 30, 32]. Hlavní součástí plynných emisí jsou především substituované aromáty, dále cyklické alkyly, alkeny a dieny [33]. Typický chromatogram pro VOC je znázorněn na Obr. 12 [31].



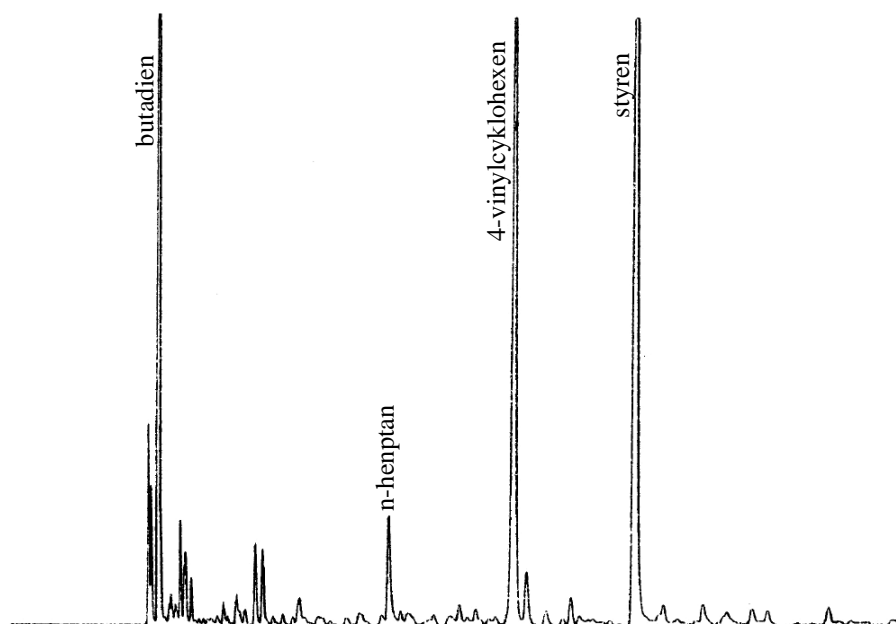
Obr. 11: Pyrolýzní olej odtékající z hořící skládky pneumatik

Tab. 6: Množství PAHs v pyrolýzním oleji [4]

PAH	Množství [ mg.g <sup>-1</sup> ]	PAH	Množství [ mg.g <sup>-1</sup> ]
naftalen	31,39	methylfluoreny	3,38
methylnaftaleny	24,56	fenanthren	9,67
bifenyl	4,69	anthracen	1,85
ethylnaftalen	1,34	methylfenantreny	6,83
dimethylnaftaleny	9,22	fluoranthren	2,98
acenaftylen	3,50	pyren	3,07
methylbifenyly	3,18	benzofluoreny	6,66
acenaften	1,48	chrysen	2,73
trimethylnaftaleny	5,49	benzopyreny	1,41
fluoren	2,78	celkem	126,21

Tab. 7: Přibližné zastoupení vybraných látek v pyrolýzních produktech pneumatik [29, 32]

Kontaminace	Kouř	Popel	Pyrolýzní olej
kyselé plyny	vysoká	---	nízká
benzen	vysoká	nízká	střední
1,3-butadien	vysoká	nízká	střední
ostatní VOC	vysoká	nízká	střední
kyselina benzoová	střední	vysoká	střední/nízká
ostatní SVOC	střední	střední	střední/nízká
oxid uhelnatý	vysoká	---	---
dibenzo- <i>p</i> -dioxiny dibenzofurany	nízká	nízká	nízká
olovo (oxid olovnatý)	střední	střední/vysoká	nízká
zinek	střední	vysoká	nízká
ostatní těžké kovy	střední	vysoká	nízká
PAHs	vysoká	nízká/střední	vysoká
siřné sloučeniny	vysoká	vysoká	nízká



Obr. 12: Chromatogram VOC uvolněných pyrolýzou styren-butadienového kaučuku [31]

Podrobnou studii zabývající se problematikou pyrolýzních produktů pneumatik zpracoval Reisman I. J. (US EPA). Ve své rozsáhlé studii se zaměřuje především na laboratorní testy zplodin, monitorování v blízkosti požáru pneumatik a na prevenci. Vzdušné emise obsahovaly významné polutanty jako saze, oxid uhelnatý, oxid siřičitý, oxidy dusíku a těkavé organické látky, dále škodlivé polycyklické aromatické uhlovodíky, dibenzo-*p*-dioxiny a dibenzofurany, chlorovodík, benzen, polychlorované bifenyly. Analýza zplodin byla provedena v různých stadiích hoření. 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 [33].

#### 2.4.3.3 Problematika hašení požáru pneumatik

Rychlá likvidace rozsáhlých požárů pneumatik je velmi náročná. V současné době jsou používané čtyři postupy: hašení vodou, hašení pomocí smáčedel a pěnidel, zasypání zeminou a vyhoření. Hašení vodou je nejdostupnější, je však málo účinné, především u velkých požárů a vysokých teplot. Dochází při něm ke vzniku velkého množství kontaminované vody, což má mnohdy za následek ještě horší dopady na životní prostředí.

Hašení vodou s příměsí smáčedel a pěnidel má mnohem větší účinnost. Při vysokých teplotách však dochází k rozkladu pěny nebo k její reakci s vzniklými produkty hoření. Při velkých požárech je ale nutné použít velké množství těchto smáčedel a pěnidel, což má za následek sekundární kontaminaci životního prostředí, zejména vodních toků, látkami na bázi alkoholů, etherů a halonů. Některá hasiva jsou agresivní na kovy nebo nevhodné pro hašení některých látek (alkoholy, estery, ketony). U pěny dochází k rozkladu povětrnostními vlivy (silný vítr, déšť).

Nejúčinnějším způsobem hašení je zasypání hořícího nebo žhnoucího materiálu zeminou nebo pískem. Dojde tak k zabránění dalšímu hoření a šíření požáru. V případě hoření pneumatik dosahuje teplota až 1200 °C. Při zasypání zeminou dochází k poklesu teploty a zabránění přístupu vzduchu. Nastává tak pyrolýza na bezkyslíkaté produkty (uhlovodíky,



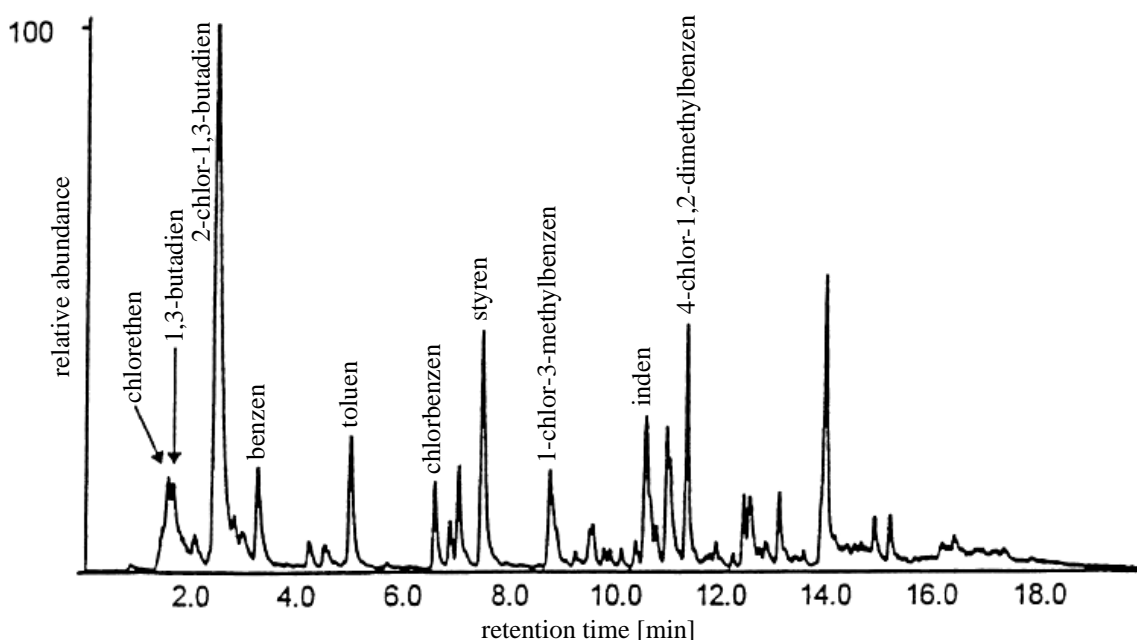
pyrolýzní olej). Teplota se může u velkých požárů udržovat ještě dlouhou dobu (až několik dnů), než klesne pod 400 °C. Vzniklé produkty termodegradace se kumulují v zemině nebo následně přecházejí do spodních vod.

Poslední možností je ponechat materiál vyhořet. Tato metoda je sice nejhorší z pohledu znečištění atmosféry, nedojde ale k výplachu produktů hoření hasící vodou a následné kontaminaci půdy a vodních zdrojů [35].

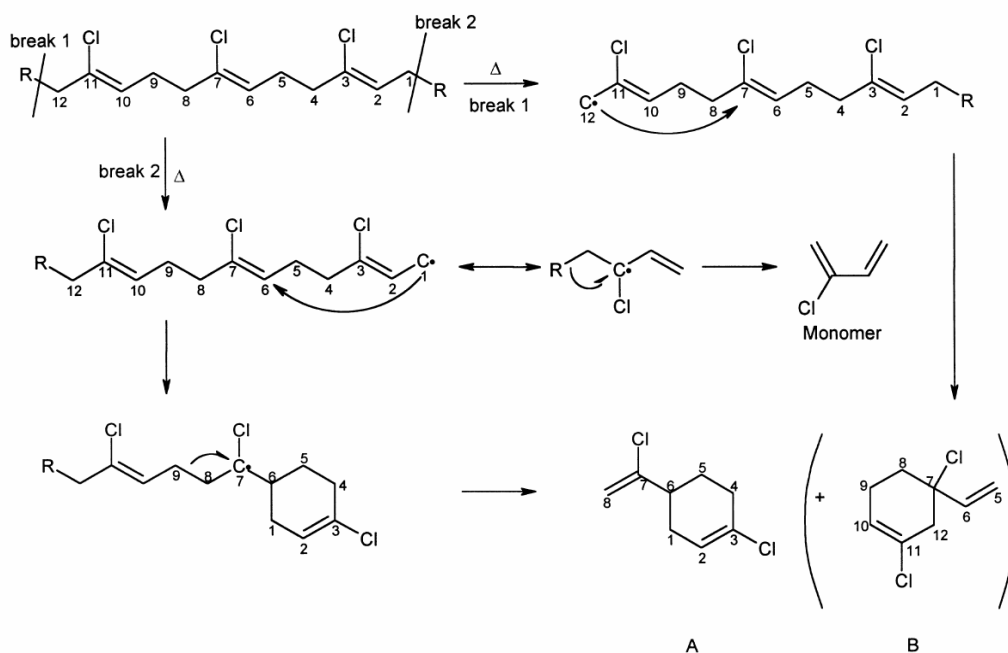
#### 2.4.3.4 Chloroprenové kaučuky

Chloroprenový kaučuk (CR), známý také pod názvem Neopren, má významné postavení mezi syntetickými kaučuky. Rozlišujeme dva základní typy: typ G modifikovaný sírou a tetramethylthiuramdisulfidem, a typ W modifikovaný thioley. Chloroprenové kaučuky lze vulkanizovat sírou, ale nejjednodušším a nejběžnějším vulkanizačním činidlem je kombinace oxidu zinečnatého a hořečnatého [25].

Při hoření CR se uvolňuje prvotně chlorovodík, obdobně jako u PVC [34]. Z dalších produktů hoření můžeme uvést 1,3-butadien, benzen, toluen, styren a inden. Kromě těchto uhlovodíků jsou produktech hoření přítomny halogenderiváty typu chlorethen, 2-chlor-1,3-butadien, chlorbenzen, 1-chlor-3-methylbenzen, 4-chlor-1,2-dimethylbenzen a 1-chlor-4-(1-chloroethenyl)-cyclohexen (Obr. 13) [36]. Mechanismus vzniku 1-chlor-4-(1-chloroethenyl)-cyklohexenu je znázorněn na Obr. 14.

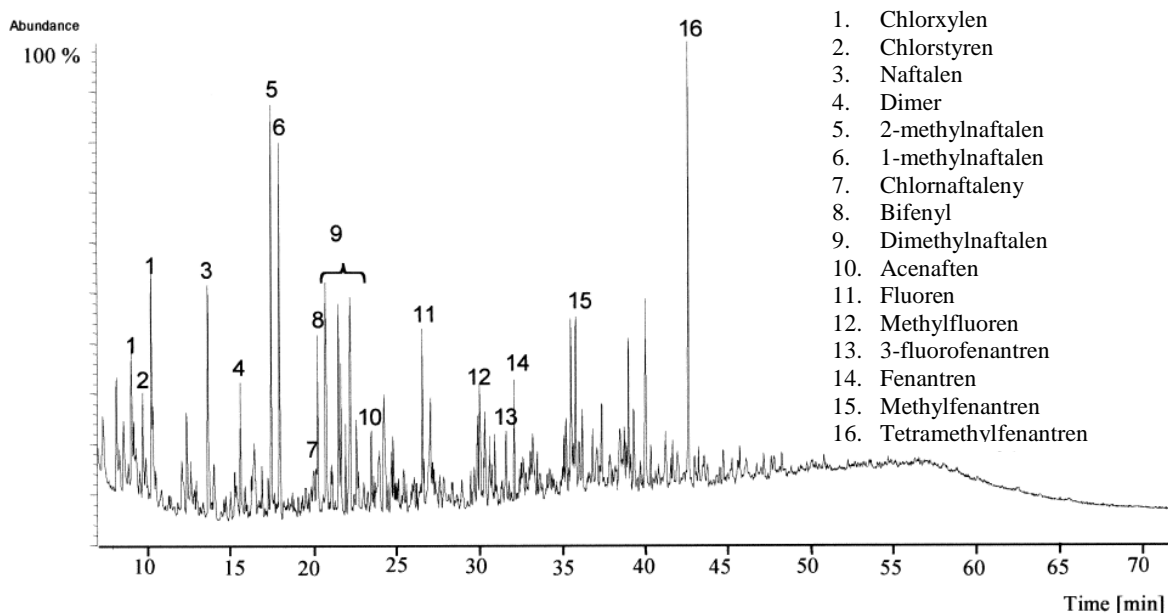


Obr. 13: Chromatogram pyrolýzních produktů chloroprenového kaučuku [36]



Obr. 14: Termodegradace chloroprenového kaučuku za vzniku 1-chlor-4-(1-chlorethenyl)-cyclohexenu [37]

Jiní autoři, kteří se zabývali pyrolýzou CR, popisují celou řadu nalezených látek. Jedná se o alifatické a aromatické uhlovodíky, halogenderiváty, polycyklické aromatické uhlovodíky a polychlorované bifenyly. Složky aromatické frakce produktů pyrolýzy lze vidět na následujícím chromatogramu (Obr. 15) [37].



Obr. 15: Chromatogram aromatické frakce produktů pyrolýzy chloroprenového kaučuku [37]

Rychlou pyrolýzou CR při teplotě 600 °C vzniká dimer 3,7-dichlorokta-1,4,6-trien a monomer 2-chlor-1,3-butadien. Z dalších látek můžeme zmínit 1-chlor-4-(1-chlorethenyl)cyclohexen [34].

### 2.4.3.5 Fluoruhlíkové kaučuky

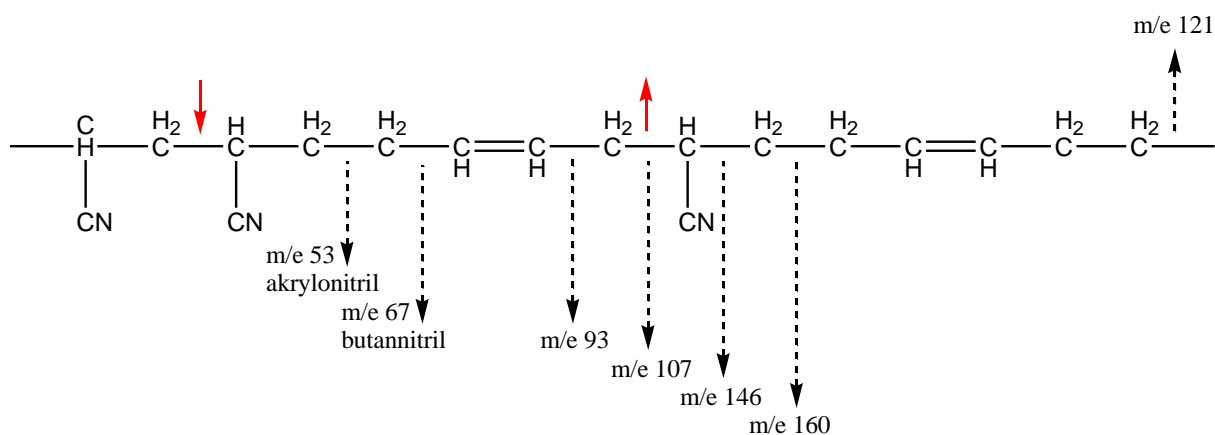
Fluoruhlíkové kaučuky jsou reprezentovány především kopolymery vinylidenfluoridu s dalšími fluorovanými monomery, zejména hexafluorpropylenem, který je hlavním představitelem fluoruhlíkových kaučuků, a dále tetrafluorethylenem, 1-hydroxy-pentafluorpropylenem a trifluorchlorethylenem [25]. Nejznámějším komerčním materiálem je Viton, vyráběný obvykle jako Viton A – dipolymer VF<sub>2</sub>/HFP (66 % F), Viton B – terpolymer VF<sub>2</sub>/HFP/TFE (68 % F), Viton F – terpolymer VF<sub>2</sub>/HFP/TFE (70 % F). Fluoruhlíkové kaučuky se vulkanizují diaminy nebo dithioly v přítomnosti oxidů kovů, z nichž nejpoužívanějším je oxid hořečnatý, dávající pryži nejvýše teplovzdornou. K vulkanizaci fluorokaučukových směsí se často používá chinondioxim (GMF), který se převádí na p-dinitrozobenzen. Z diaminů je nejznámější hexamethyldiaminkarbaman a ethyldiaminkarbaman [25].

Pyrolýzou Vitonu byly zjištěny v produktech hoření látky jako 1,1-difluorethylen, tetrafluorethylen, hexafluorpropen, 1,1,2,2-tetrafluorpropan, 2,2,3,3-tetrafluorbutan, 1,3,5-trifluorbenzen, 3,3,4,4-tetrafluor-1,5-hexadien [34].

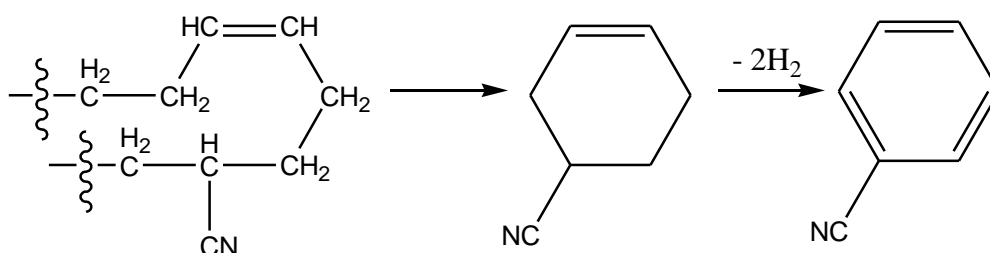
### 2.4.3.6 Nitril-butadienový kaučuk

Kopolymery butadienu s akrylonitrilem (NBR) lze rozdělit podle obsahu vázaného akrylonitrilu od 18 až do 50 % [25]. Obsah akrylonitrilu následně ovlivňuje množství nitrilových látek v produktech hoření a tím i jejich toxicitu. Stejně jako ostatní syntetické materiály NBR může obsahovat i další složky. Jako příklad můžeme uvést kyselinu stearovou, tetramethylthiuram disulfid, 2,2'-dithiobis(benzothiazol), dioktyl sebakát a síru [38].

Při hoření nitril-butadienového kaučuku můžeme pozorovat přítomnost nitroderivátů, zejména alifatických nitrilů, dinitrilů, benzonitrilů a indolů. Hlavní produkty pyrolýzy NBR jsou 2,4-hexadiennitril, 2,4-heptadiennitril, 4,7-oktadien-1,7-dinitril, benzonitril, 2,3-dihydroindol a 1,3-dihydroisoindol. Možnost štěpení řetězce NBR na jednotlivé fragmenty a vznik benzonitrilu je znázorněn na Obr. 16 a Obr. 17 [38].

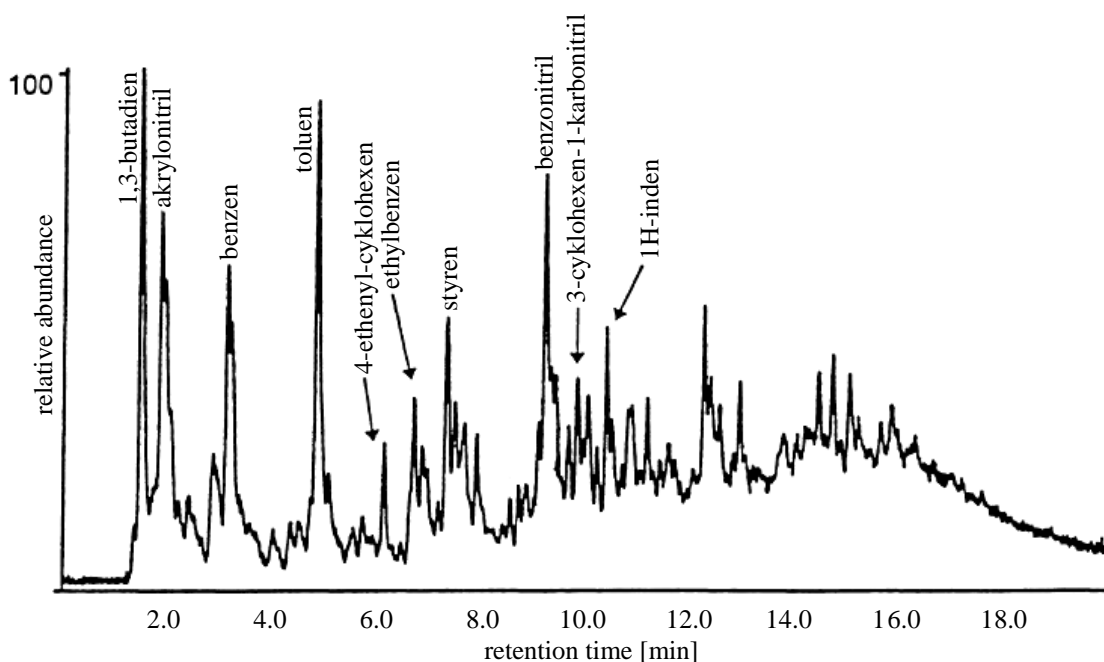


Obr. 16: Schéma termodegradace nitril-butadienového kaučuku [38]



Obr. 17: Schématické znázornění vzniku benzonitrilu [38]

Jiní autoři popisují produkty termodegradace NBR při 600, 800 a 1000 °C. V jejich výsledcích jsou kromě nitrilů patrné i aromatické uhlovodíky typu benzen, toluen a ethylbenzen (Obr. 18) [36].



Obr. 18: Chromatogram pyrolyzních produktů nitril-butadienového kaučuku [36]

## 2.5 Toxikologie produktů hoření

Pokud se jedná o působení látek vznikajících při hoření z hlediska toxikologického, za ohrožení osob jsou 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 polyurethanů [19].

Při požárech dochází k několika toxickým vlivům na organismus. Jako prvotní je zde účinek oxidů uhlíku, zejména oxidu uhelnatého vzniklého při nedokonalém hoření. Dále je to působení vysoce toxických látek, zejména kyanovodíku. Ten je charakteristickým produktem při hoření materiálů typu vlna, peří, hedvábí a zejména syntetických polymerů jako polyakrylonitril, polyamid nebo polyurethan. V neposlední řadě vzniká při hoření celá řada organických látek, jejichž toxicita je značně odlišná. Prioritní vlastnosti a toxické účinky těkavých organických látek jsou uvedeny v Příloze 7. Nejvýznamnější je zde skupina

perzistentních organických látek, které dlouhodobě setrvávají v životním prostředí a mají schopnost bioakumulace.

Zkoušenosti ukázaly, že laboratorní zkoušky stanovení toxicity zplodin hoření nemohou poskytovat údaje o toxickém nebezpečí, které by odpovídalo situacím při skutečných požárech, neboť průběh uvolňování toxických zplodin hoření v reálném měřítku závisí na mnoha proměnlivých a vzájemně se ovlivňujících faktorech. Tyto faktory nelze v laboratorních podmínkách zcela simulovat. Jedná se vždy pouze o určité přiblížení reálným podmínkám v praxi. Přesto však mají laboratorní zkoušky velký význam - jsou prováděny za definovaných podmínek, umožňují vzájemné srovnání výsledků stanovení toxicity jednotlivých zkoušených materiálů a v každém případě jsou výsledky analýz podle těchto metod základem pro odhad toxického nebezpečí při skutečných požárech [6].

## **2.5.1 Toxické účinky zplodin hoření**

### **2.5.1.1 Dráždivé účinky**

Sloučeniny s dráždivým účinkem se vyskytují téměř ve všech zplodinách. Jejich zdrojem jsou látky, při jejichž hoření dochází k uvolňování kyselých par. Typickým představitelem je polyvinylchlorid, polytetrafluoethylen nebo ethylvinylacetát. 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 mohou způsobit i látky reaktivní, a to reakcí s proteiny nebo alkylačním, případně acylačním mechanismem. Dráždivá mohou být i organická rozpouštědla, protože odstraňují tukové složky, a tím snižují schopnost ochrany kůže [39].

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 edém plic. Přídavný efekt dráždivých látek k toxickému nebezpečí zplodin hoření není ještě zcela objasněn, ale je pravděpodobné, že tyto látky svým účinkem ztěžují únik z ohroženého prostoru. Hlavní dráždivé látky vyskytující se ve zplodinách hoření jsou kyslíkaté organické sloučeniny, např. akrolein a formaldehyd, halogenovodíky a oxidy dusíku [6]. Při hoření látek obsahující síru (vulkanizované pryže) vzniká dráždivý oxid siřičitý.

### **2.5.1.2 Narkotické účinky**

Za látky s narkotickými účinky můžeme považovat ty, které mohou způsobit ztrátu vědomí a selhání CNS. Látky s narkotickým účinkem mohou způsobit náhlou změnu z normálního stavu, ve kterém osoby dobře rozlišují nebezpečí, do stavu, kdy možnost ohrožení již vnímat nelze [6]. Látky působící narkoticky jsou ve zplodinách obsaženy poměrně často, ale jejich celková koncentrace není příliš vysoká. Narkotické účinky jsou vysvětlovány rozpouštěním 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 látky jako ethery a aromatické uhlovodíky. Typickým příkladem mohou být zplodiny hoření polyoxymethylenu (POM), které obsahují značnou část etherů. Narkoticky působí všechny látky, které dosáhnou v krvi narkoticky účinné koncentrace dříve, než způsobí toxické účinky [39].

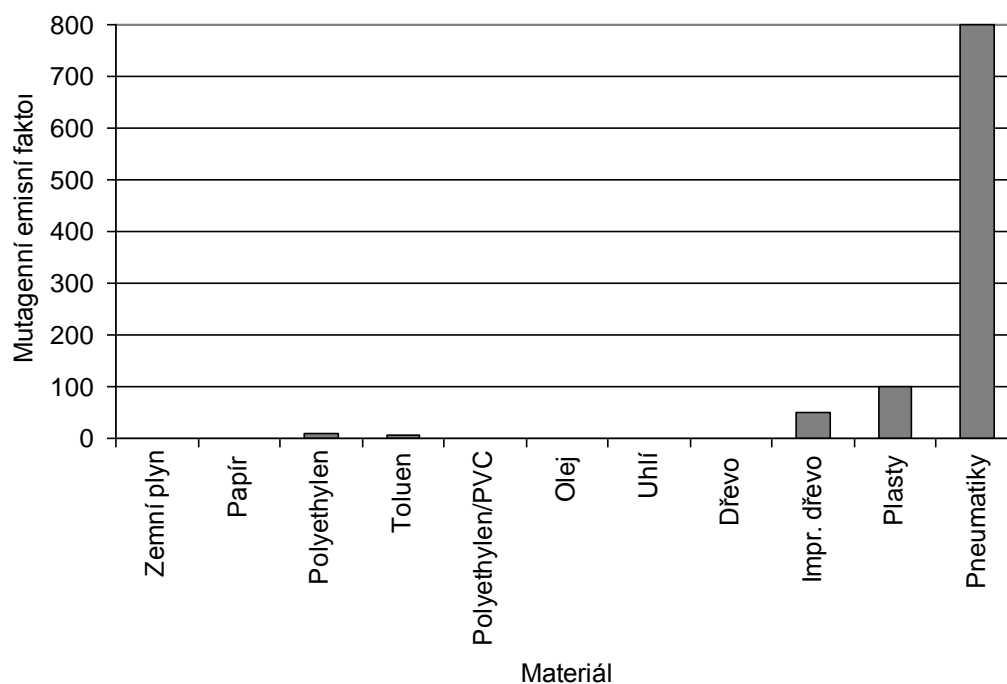
### 2.5.1.3 Blokování přenosu kyslíku

Transport kyslíku je důležitý pro většinu organismů. Blokují ho škodliviny a jedy, které přímo reagují s kyslíkem a snižují tak jeho dostupnost nebo interagují s místem jeho vazby na nosiči, kam se vážou silněji než molekula kyslíku. Typickým příkladem zplodiny hoření všech organických látek je CO. Ten se silně váže na hemoglobin (až 300krát rychleji než kyslík) za vzniku karboxyhemoglobinu [39].

### 2.5.1.4 Mutagenní a karcinogenní účinky

Mutageny jsou látky, které působí změnu v genetické informaci buněk. Pojem mutace je obvykle spojený se zásahem látky v genetických (zárodečných) buňkách. Chemické mutageny mohou indukovat mutace genové, chromozómové nebo genomové. Závažnost následků vyžaduje stanovení mutagenity látek [39]. Klasifikace karcinogenních látek podle IARC a DFG je uvedena v Příloze 8 a 9.

Přehled mutagenního emisního faktoru v závislosti na spalovaném materiálu znázorňuje Obr. 19. Pneumatiky se vyznačují nejvyšší hodnotou z důvodu přítomnosti zejména 1,3-butadienu, aromatických uhlovodíků a PAHs. Vzdušné emise z otevřených požárů pneumatik vykazují vyšší mutagenní účinky než u jiných paliv. Je odhadováno, že jejich mutagenita je až 16krát vyšší než u emisí z požárů dřeva [32].



Obr. 19: Mutagenní emisní faktor zplodin hoření vybraných materiálů [32]

### 2.5.2 Expoziční testy

Přímé hodnocení toxických účinků zplodin hoření se většinou provádí pomocí testů na pokusných zvířatech. Doporučují se především krysy nebo myši, které jsou vystaveny působení zplodin hoření po určitou dobu [41]. Reakce zvířat se běžně hodnotí podle

parametru LC<sub>50</sub> (letální koncentrace), což je koncentrace zplodin hoření statisticky vypočítaná z údajů o citlivosti na koncentraci, která má smrtelné účinky u 50 % pokusných zvířat daného druhu za stanovených podmínek [41].

Pro hodnocení toxického nebezpečí je důležitá otázka, zda výsledky stanovení toxické vydatnosti zplodin hoření na pokusných zvířatech jsou aplikovatelné na lidský organismus. Tato otázka byla předmětem výzkumu a bylo zjištěno, že kvalitativní odezva hlodavců na působení zplodin hoření je velmi podobná odezvě lidského organismu. Usmrčení je v obou případech způsobeno produkty s narkotickým účinkem a co se týká kvantitativního vztahu, byla pro narkotické plyny zjištěna dobrá korelace mezi pokusnými zvířaty a lidským organismem. Poněkud méně je známo o korelaci pro dráždivé látky, avšak v zásadě lze model působení dráždivých látek na hlodavce použít i na lidský organismus [42].

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 trávicím traktem. Pro konstrukci a použití expozičních testů je potřeba znát toxikokinetiku látky v těle.

Nejčastější a nejdůležitější cestou 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 následně 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 u požárů 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 [43].

Caux C. z Ústavu pro výzkum veřejného zdraví Univerzity v Montrealu zkoumala expozici PAHs u 43 hasičů během požárů. Expoziční testy byly provedeny stanovením 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 hašení požáru. Z výsledků vyplynulo, že 38 % maximálních hodnot 1-hydroxypyrenu naměřených ve vzorcích přesahovalo běžnou hodnotu 0,32  $\mu\text{mol/mol}$  kreatininu. Nejvyšší hladina 1-hydroxypyrenu představovala 3,6  $\mu\text{mol/mol}$  kreatininu. Z dalších výsledků bylo zjištěno, že 6 ze 43 hasičů mělo obsah kyseliny mukonové nad 1,1  $\text{mmol/mol}$  kreatininu, což odpovídá koncentraci benzenu 1 ppm. Z výsledku vyplývá, že i navzdory použití ochranných prostředků je expozice PAHs vyšší než v normálním prostředí [44].

Maria. S. Bernardo a kol. provedli ekotoxikologické testy vzorků pevných zbytků z místa po požáru skládky odpadů. Tyto testy, provedené na bioindikátoru *Vibrio fischeri*, vykazovaly vysokou toxicitu v hodnotách okolo EC<sub>50</sub> (30 min) = 1 % (v/v) [40].

### 2.5.3 Toxicita nejvýznamnějších organických polutantů vznikajících při hoření pryže a halogenovaných polymerů

V této kapitole jsou popsány toxikologické vlastnosti látek přítomných v produktech hoření, zejména pryže a halogenovaných polymerů. Jelikož se jedná o velké množství látek (řádově stovky), jsou zde uvedeny pouze ty nejvýznamnější. Nejsou zde zahrnuty běžné látky vznikající při hoření, jako je oxid uhelnatý nebo uhlíčitý. Důraz je kladen zejména na látky organického charakteru, které vznikají ve vyšších koncentracích nebo mají významné toxické vlastnosti.

- Alkany jsou velmi často přítomny ve zplodinách hoření všech organických látek. Z hlediska produktu hoření jsou nejvýznamnější dialkeny, zejména 1,3-butadien a 2-methyl-1,3-butadien. Jsou charakteristickými produkty hoření kaučuků (pneumatik) a jsou podezřelými karcinogeny.
- Mezi nejvýznamnější aromatické uhlovodíky patří benzen, vznikající především při hoření materiálů, které ve své struktuře obsahují aromatickou skupinu [11]. Má především narkotické účinky, vyvolává útlum aktivity kostní dřeně projevující se hlavně neutropenií a trombocytopenií. Je zařazován mezi prokázané lidské karcinogeny [45].
- S chlorovanými uhlovodíky se můžeme setkat např. při hoření PVC. Množství je poměrně malé, jelikož většina chloru se přemění na chlorovodík. Mezi nejvýznamnější látky patří vinylchlorid jako monomer PVC a chlorbenzeny. Vinylchlorid má především dráždivé účinky a podle IARC je uznáván jako karcinogen skupiny 1. Chlorbenzeny působí narkoticky. Mají stimulační i depresivní účinky na CNS. V malém množství se ve zplodinách může vyskytnout i fosgen [45, 46, 48].
- Polychlorované naftaleny (PCNs) jsou hydrofobní, vykazují vysokou chemickou a termickou stabilitu, dobrou odolnost vůči povětrnostním vlivům, elektroizolační vlastnosti, nízkou hořlavost, jsou chemicky inertní. Celkový počet kongenerů je 75. PCNs mohou vznikat spalováním tuhých komunálních odpadů. Fyzikální a chemické vlastnosti a aplikace PCNs jsou velmi podobné polychlorovaným bifenyly (PCBs), jejichž hlavní náhradou byly. Toxické účinky se projevují prostřednictvím Ah receptoru. Vykazují syndrom chřadnutí, imunosuprese, chlorakne, zvětšování jater a nekrózy až smrt [55].
- Fluorované uhlovodíky jsou součástí zplodin hoření zejména teflonu a fluorovaných sloučenin. Řada z nich má významné toxické vlastnosti [45]. Za nejtoxičtější lze považovat perfluorisobuten.
- Polyfluorované látky jsou celosvětově rozšířené, stálé v prostředí, se schopností bioakumulace. Jsou odolné vůči hydrolyze, fotolyze, mikrobiální degradaci a metabolismu obratlovců. Mezi nejdůležitější zástupce řadíme perfluorované alifatické uhlovodíky, perfluorované karboxylové sloučeniny a perfluorované sulfonáty. Nejběžnějším materiálem, jehož hořením vznikají PFCs, je teflon. Zároveň zdrojem PFCs mohou být hasící pěny [55].
- Mezi perzistentní organické polutanty, které při hoření vznikají nebo se uvolňují, patří především polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs), polychlorované bifenyly (PCBs), polychlorované fenoly (PCPs), polychlorované dibenzo-*p*-dioxiny (PCDDs) a polychlorované dibenzofurany (PCDFs). Obecně jsou perzistentní organické polutanty v životním prostředí nebezpečné proto, že jsou silně rezistentní vůči degradacím (chemickým i biologickým) a mají nepolární molekuly kumulující se v tukových tkáních. Proto dochází k jejich silnému průniku do potravních řetězců. Z půdy do rostliny vstupují POPs ulpíváním částic kontaminované půdy na povrchu rostlin, zachycením na jejich



povrchu při jejich těkání z půdy do ovzduší nebo vstupem z půdy do rostlin kořeny [50]. Významnou složku ve zplodinách tvoří PAHs. Některé z nich jsou řazeny podle US EPA do skupiny karcinogenů B2 Příloha 10.

- Polybromované retardéry hoření jsou nehořlavé materiály, používané pro snížení nebezpečí požárů prostřednictvím interference se spalovacím procesem. Mají široké použití v řadě produktů jako jsou umělé hmoty, textil a pěny. Jedná se především o polybromované difenylethery (PBDEs), tetrabrombisfenol A (TBBPA), hexabromcyklododekan (HBCD) a polybromované bifenyly (PBBs) [56]. Bromované retardéry hoření (BFR) jsou nejlacinější alternativou, tvoří 40 % z celkové produkce retardérů. Nejrozšířenější aditivní typ používaný ve vysoce resistantních polystyrenech, termoplastech, polyolefinech, PVC, elastomerech a textiliích je DekabDE [55]. Spalováním PBDEs při teplotě okolo 400 – 800 °C se mohou vytvářet vysoce toxické látky typu polybromovaných dibenzofuranů a polybromovaných dibenzo-p-dioxinů [57]. U PBDEs bylo prokázáno, že mají podobné účinky na organismus jako PCBs nebo DDT, pokud jde o indukční genetické rekombinace, které způsobují různé nemoci [59]. Některé kongenery jsou toxické a mohou narušovat i funkci štítné žlázy, dále mohou způsobovat neurologické poškození novorozenců s dlouhodobým dopadem na motorické chování. PBDEs mohou vykazovat karcinogenní a teratogenní účinky [58].
- Ze skupiny sirných látek se nejčastěji můžeme setkat s thiofeny, které lze nalézt při hoření pryží vulkanizovaných sírou, nejčastěji pneumatik. Zároveň jsou součástí urychlovačů vulkanizace, např. jako thiazoly [26]. Jsou součástí některých plastů, např. u měkčeného PVC (podlahové krytiny). Mají především narkotické a dráždivé účinky.
- Při hoření některých materiálů vznikají i dusíkaté látky. Např. kaprolaktam je charakteristickou látkou ve zplodinách hoření polyamidu (vlákna pneumatik). Jeho toxicita není příliš vysoká.
- Benzonitrily můžeme najít jako produkt hoření polyamidů (vlákna v pneumatikách). Tyto látky inhibují fotosyntézu, ovlivňují mitochondriální elektronový transport, inhibují (rozpojují) oxidační fosforylaci. Biotransformace v půdě probíhá podobně jako v rostlinách, degradací za vzniku méně toxické látky, jako je hydroxybenzoová kyselina [50].
- Nitro-PAHs vznikají buď během nedokonalých spalovacích procesů nebo jsou výsledkem řady reakcí odehrávajících se v atmosféře. Nitro-PAHs se nalézají v terestrickém ekosystému v koncentracích mnohem nižších než PAHs, avšak vzhledem k jejich toxickým účinkům patří mezi sledované kontaminanty. Mnohé z nich jsou považovány za přímé mutageny a karcinogeny, jiné projeví svoji toxicitu až po biotransformaci v těle živočichů [50].

## 2.6 Vliv hasiv na kontaminaci životního prostředí

Významný vliv na kontaminaci životního prostředí má i použití hasiv, které je velmi časté v souvislosti s hořením polymerů a pryží, jelikož značně urychluje samotný proces hašení. Při velkých otevřených požárech dochází ale k aplikaci velkého množství těchto hasiv, což může mít negativní důsledky, zejména s ohledem na životní prostředí [49].

V současné době se u nás při výběru pěnidel ne zcela dostatečně zohledňují jejich environmentální vlivy. To je způsobeno jednak odběratelem, který tyto parametry nepožaduje, a jednak dodavatelem, který není často schopen tyto vlastnosti pěnidel

prokazatelně dokladovat. Tyto parametry je možno získat z bezpečnostních listů pěnidel, kde je uvedena toxicita na vodní organismy, biologická odbouratelnost, CHSK, BSK5, dále jsou zde uvedeny informace o způsobu likvidace náhodných úniků pěnidel a jejich zneškodnění [51].

Kromě úniků a likvidace pěnidel je důležité upozornit i na skutečnosti, že při likvidaci požárů nebo mimořádných událostí, u kterých je možný únik hořlavých kapalin do vod a kontaminace půdy, se nepříznivým způsobem projevuje schopnost pěnidel a smáčedel snižovat povrchové napětí kapalin. Tuto vlastnost vykazují především sloučeniny na bázi tenzidů, mezi které patří i pěnidla. To má za následek zvýšenou rozpustnost ropných látek, ale nejen jich, ve vodě a zvýšený průsak takto emulgovaných látek společně s vodou (i dešťovou) do půdy a tím i do spodních vod [51].

Zvyšují se tak náklady na likvidaci ekologických následků mimořádných událostí. Zde se ukazuje nutnost rychlého a vysoce účinného zásahu pro zkrácení doby vývinu zplodin hoření nepřátelských životnímu prostředí, a to s co nejnižším množstvím použitého hasiva především pro zabránění průniku vzniklých emulzí do půdy a spodních vod [51].

Je známo, že tradiční směsi v pěnidlech (tenzidy, ethyleglykol, butyldiglykol, propylenglykol, alkylpolyglykosid, nonylalkohol) mohou způsobit problémy z hlediska toxicity aktivních látek, resp. jejich rozkladných produktů. Největší toxické nebezpečí při aplikaci hasících pěn hrozí pro ryby a vodní organismy [49]. V porovnání s chemickými látkami nebo samotnými produkty hoření je toxicita pěnidel poměrně nízká. Problémy vznikají se sekundární toxicitou, rozkladné produkty nadto mohou mít dlouhou dobu biologické odbouratelnosti v životním prostředí [49].

Pěnidla můžeme dělit do několika skupin:

- proteinová pěnidla (P)
- fluorproteinová pěnidla (FP)
- proteinová pěnidla tvořící vodní film (FFFP)
- standardní syntetická pěnidla (S, SYNDET, HI-EX)
- syntetická pěnidla tvořící vodní film (AFFF)
- pěnidla odolávající alkoholu, pro hašení polárních kapalin (AR)
- pěnidla třídy A

Z toho v současné době za nejpoužívanější můžeme označit syntetická pěnidla a pěnidla třídy A, zatímco málo používaná jsou proteinová pěnidla [47].

Obecné složení těchto hasiv je voda nebo proteinový hydrolyzát s příměsí uhlovodíkové aktivní látky (2 – 5 %), fluorované povrchově aktivní látky (1 – 3 %), dále je obsaženo organické rozpouštědlo mísitelné s vodou (10 – 20 %), polysacharid (0,4 – 3 %) a trojblokový fluoropolymer (0,3 – 2 %) [49]. Podrobnější údaje o složení pěnidel a přehled současně používaných tenzidů je uveden v Příloze 11, 12 a 13.

Proteinová pěnidla jsou přírodního původu, ale ve velkých koncentracích mohou jejich rozkladné produkty, jako je amoniak, toxicky působit na ryby ve vodních tocích. Dále tato pěnidla obsahují sloučeniny zinku, které jsou ve vysokých koncentracích toxické a zároveň poměrně rezistentní proti degradaci v životním prostředí [49].

Pěnidla tvořící film na povrchu kapalin (obsahují 30 – 80 % tenzidů) a mohou obsahovat až 20 % perfluorovaných tenzorů různých typů. Tyto sloučeniny se těžko rozkládají a dokonce některé z nich jsou téměř nerozložitelné. Mnohdy jsou degradační produkty přísad do pěnidel toxicitější a stabilnější, než samotné přísady [49].

Povrchově aktivní látky včetně fluorovaných silně snižují povrchové napětí vody. Vysoké povrchové napětí vody je důležité pro život vodních organismů. Předpokládá se, že snížení povrchového napětí vody na  $50 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  vyvolává smrt u celé vodní fauny [49].

Některé zahraniční studie popisují, že hasící pěny často obsahují d-limonen, 1-dodekanol, 2-methyl-2,4-pentandiol a 1-tetradekanol [52]. Jiní autoři identifikovali v hasivu n-oktanol, kyselinu 2-ethylkapronovou, dodekan a n-dekanol, avšak v reálných vzorcích tyto látky nepotvrdili [53].

### 3. CÍL PRÁCE

Hlavním cílem této práce bylo přiblížit a objasnit problematiku zplodin hoření, se zaměřením na skládky komunálních a průmyslových odpadů. Po stránce materiálové byla pozornost věnována kaučukům a halogenovaným polymerům. Z této oblasti byly vybrány především ty, které se na skládkách vyskytují ve velkém množství (např. styren-butadienový kaučuk, polyvinylchlorid) nebo ty, které při hoření produkují zvláště toxické zplodiny (např. polytetrafluorethylen, nitril-butadienový kaučuk).

V posledních letech došlo na území ČR k několika významným požárům, kde příslušníci HZS ČR museli řešit ohrožení obyvatel a životního prostředí v souvislosti se vznikem zplodin hoření. Do tohoto problému byly zapojeny téměř všechny složky integrovaného záchranného systému. V souvislosti s produkty hoření se zde vyskytly některé základní otázky:

- Jaké látky obsahují zplodiny hoření skládek komunálních a průmyslových odpadů, zejména při hoření syntetických materiálů (plasty, pryže, textilie)?
- Jsou tyto látky nebezpečné pro blízké obyvatele, zasahující jednotky a životní prostředí?
- Jak se tyto látky šíří do životního prostředí (vzduch, voda, půda)?
- Jakým způsobem tyto požáry hasit? Nedochozí u některých metod ještě k větší kontaminaci životního prostředí?
- Jaké nebezpečí představuje místo požáru po jeho uhašení?

Do monitorování, odběrů vzorků a analýz zplodin hoření byly zapojeny především chemické laboratoře HZS ČR, které pro tyto události splňují 24 h pohotovost s časem výjezdu do 45 min a disponují potřebným vybavením. Přesto i zde se vyskytly některé otázky:

- Jak přesně postupovat při monitorování, odběrů vzorků a jejich analýze?
- Jaké přístroje jsou nejvhodnější pro analýzu zplodin hoření?
- Na jaké látky je potřeba se prioritně zaměřit?

Při těchto událostech často dochází k jistým nesrovnalostem. Zatímco laboratorní expertízy jasně prokazují, že při hoření těchto materiálů vzniká velké množství zplodin, v médiích je často prezentováno, že v blízkém okolí požáru nebyly naměřeny žádné škodlivé látky nebo pouze ve stopových koncentracích. Ohledně průniku produktů hoření do vodních zdrojů nebo půdy je velmi málo poskytovaných informací.

## 4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Hlavní záměr této práce byl odběr vzorků z reálných požárů na území Západočeského kraje v období 2007 – 2011 a jejich analýza. Pozornost byla věnována velkým otevřeným požárům, zejména skládek odpadů a pneumatik. Všechny události byly obvykle vyhlášeny v třetím poplachovém stupni a likvidace trvala až několik dnů. V Příloze 18 jsou vyznačeny hlavní skládky Plzeňského kraje. V některých došlo v minulých letech k požárům skládek komunálního odpadu (např. Vysoká 2007, Černošín 2008). V Příloze 19 je pak popsáno orientační složení komunálního odpadu v plzeňském kraji.

Pro monitorování zplodin hoření v okolí, včasný odběr a rychlou přepravu vzorků byla využívána mobilní laboratoř IVECO CHL HZSPK Třeboňská. Vozidlo je vybaveno jednoduchými přenosnými prostředky pro základní analýzu a soupravami pro odběr vzorků vzduchu, vody a půdy. Vybavení, které bylo nejčastěji použito k analýze a odběrů vzorků zplodin hoření, je uvedeno v Příloze 1. V rámci připravenosti k výjezdům k těmto událostem byla držena 24h pohotovost havarijní výjezdové skupiny chemické laboratoře HZSPK Třeboňská s časem výjezdu do 45 minut po ohlášení události. V souvislosti s časem monitorování a odběru vzorku je třeba podotknout, že nebezpečná situace byla často vyhlášována s několikahodinovým zpožděním po započetí hasebních prací, proto ne vždy bylo možné odebrat všechny potřebné vzorky.

### 4.1 Měřicí zařízení a přístroje

- Zařízení pro přípravu a extrakci vzorků,
  - předvážky Scout SC2020,
  - analytické váhy ABS 120,4,
  - sušárna Binder APT ED 53,
  - odpařovač/koncentrátor (dusík) „mini-vap“,
  - externí pyrolyzér.
- Automatický dávkovač CTC Combi PAL,
  - pec pro kondicionaci SPME vlákna,
  - agitátor pro míchání a ohřev vzorků.
- GC/MS systém TruTOF (LECO Instrumente, USA) s plynovým chromatografem Agilent 7890A s hmotnostním spektrometrem,
  - kolona SGE BPX-5, délka 30 m, průměr 0,25 mm, film 0,25  $\mu\text{m}$ ,
  - kolona SGE BPX-50, délka 30 m, průměr 0,25 mm, film 0,25  $\mu\text{m}$ ,
  - kolona Supelco SLB-5ms, délka 30 m, průměr 0,25 mm, film 0,25  $\mu\text{m}$
  - kolona Rt-Alumina BOND/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , délka 30 m, průměr 0,25 mm, film 4  $\mu\text{m}$ ,
  - nosný plyn helium, čistota 6.0 nebo 6.7,
  - software – ChromaTOF v 4.24,
  - nástřik děličový (split), bezděličový (splitless) nebo s programovanou teplotou (PTV chlazený  $\text{CO}_2$ ).
- Hmotnostní detektor TruTOF,
  - elektronová ionizace (EI),
  - analyzátor doby letu.
- Knihovna spekter NIST 05.

- Termodesorpce UNITY II,
  - sorpční trubičky,
    - Tenax TA, 60/80 mesh, 50 – 54 mg,
    - carboxen 564, 20/45 mesh, 40 mg,
  - cold trap,
    - grafitizovaný uhlík C<sub>4/5</sub> – C<sub>30/32</sub>,
    - Tenax TA,
    - 5 mm skleněná vata, 18 mm Tenax TA, 18 mm Carbograph, 18 mm Carboxen 100.
- Plynový chromatograf Voyager s detektorem elektronového záchyty (ECD) a fotoionizačním detektorem (PID).

## 4.2 Chemikálie

- Aceton (pro organickou stopovou analýzu),
- n-hexan (pro organickou stopovou analýzu),
- destilovaná voda,
- síran sodný bezvodý p.a., (aktivace po dobu 4 h při teplotě 650 °C),
- silikagel p.a. 0,2 – 0,3 mm, (aktivace při 150 °C po dobu dvou hodin),
- florisil, mesh 60 – 100, 0,15 – 0,25 mm, (aktivace po dobu 4 h při teplotě 650 °C),
- dusík (> 99,999 %),
- vodík (> 99,9999 %),
- standard – Supelco 5-06559 “625 Semivolatile Calibration Mix, 1000 µl/ml in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:benzene (3:1)”.

## 4.3 Případová studie 1: Charakterizace produktů pyrolýzy syntetických polymerů

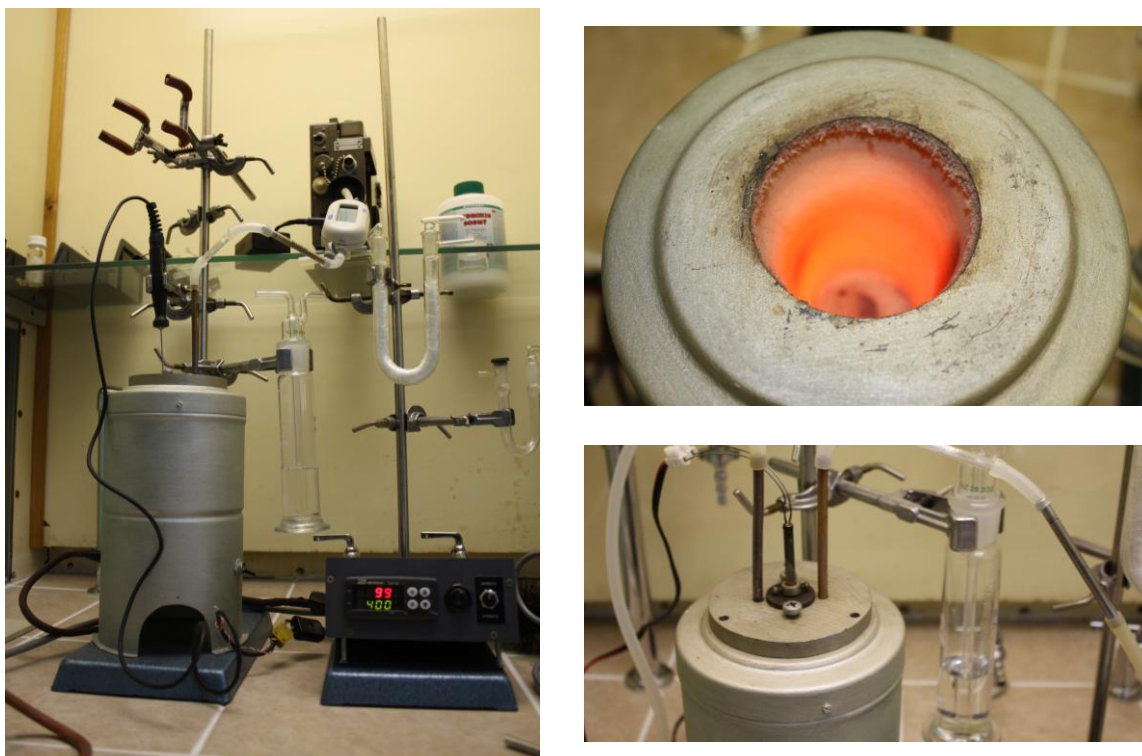
Nejprve byly nejdříve analyzovány vzorky polymerů a pryží v laboratorních podmínkách. K tomuto účelu byly použity různé typy komerčně dostupných materiálů. Z halogenovaných polymerů se jednalo o polvinylchlorid (PVC), polytetrafluorethylen (PTFE) a polyvinylidenfluorid (PVDF). Významnou zkoumanou skupinou byly pryže. Největší pozornost byla zaměřena na styren-butadienovou pryž (SBR) z opotřebovaných pneumatik a textilní vlákna, která jsou jejich součástí. Z dalších pryží se jednalo pěnový neoprén (CR) a fluorouhlíkový kaučuk (FPM), komerčně známý jako Viton. Z materiálů obsahujících nitrilovou skupinu byl zvolen nitril-butadienový kaučuk (NBR).

### 4.3.1 Pyrolýza vzorků

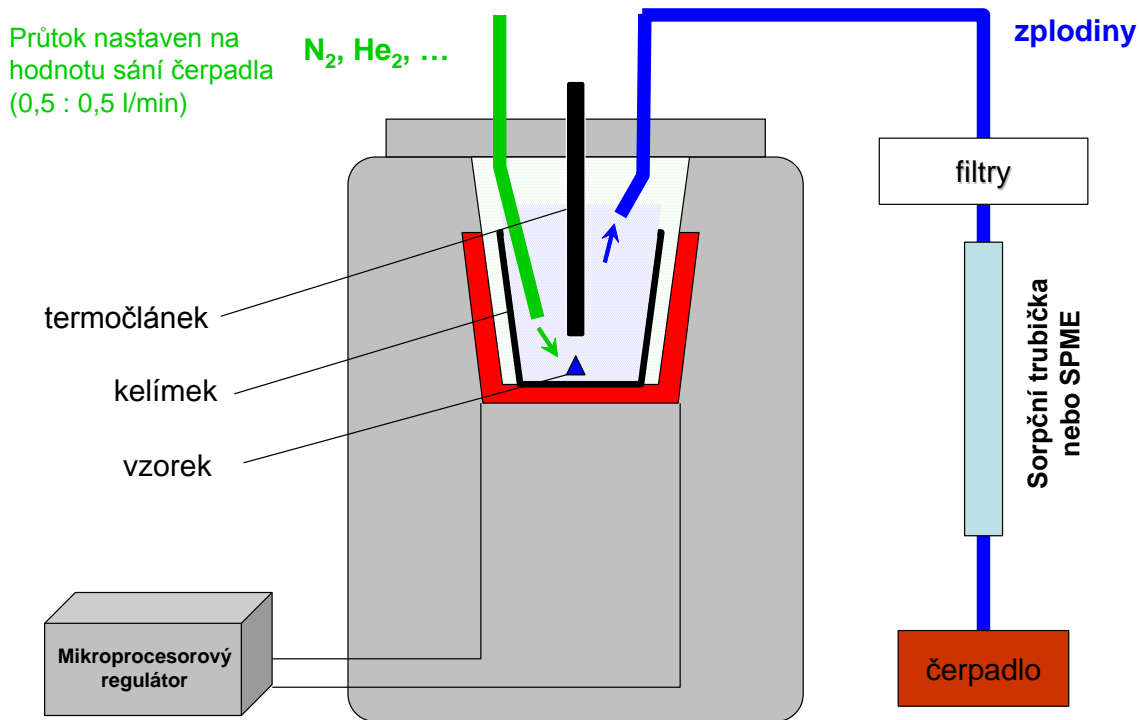
Spalování vzorků bylo prováděno dvěma odlišnými způsoby. V prvním případě byl vzorek spalován běžným zapálením malého množství vzorku za přítomnosti vzduchu. Po dostatečném rozhoření byl hořící vzorek převeden do vialky a uzavřen. Současně došlo k uhasnutí plamene a vývinu zplodin. Takto připravený vzorek nejlépe odpovídal reálnému hoření, ale lze jej jen obtížně reprodukovat, jelikož složení zplodin je ovlivněno různými faktory, jako množství vzduchu, teplota hoření, ad.

Druhý způsob pyrolýzy byl prováděn v externím pyrolyzáru za definovaných podmínek (Obr. 20). Jednalo se o sestavu pece s vnitřním prostorem 150 cm<sup>3</sup> a ohřevem až na teplotu 900 °C. Teplota při spalování byla konstantní nebo postupně rostoucí v daném intervalu.

Teplota byla snímána termočlánkem GOF500 NiCr-Ni (typ K) s měřicím rozsahem - 65 až 500 °C a pro vysoké teploty GTF 1200/300 NiCr-Ni (typ K) s rozsahem - 200 až 1150 °C. K regulaci teploty byl použit digitální mikroprocesorový regulátor s optimalizační funkcí TLK 39. Materiál byl spalován v atmosféře dusíku nebo vzduchu. Přítok dusíku do pyrolyzáru byl obvykle nastaven na 0,6 l.min<sup>-1</sup> a na výstupu se sorpční trubičkou 0,3 – 0,5 l.min<sup>-1</sup>. Tyto průtoky byl regulovány průtokoměrem TSI 4140 D. Mírným navýšením přítoku bylo zabráněno nežádoucímu vstupu vzduchu (kyslíku) do pyrolyzáru, který by ovlivňoval výsledky analýzy. Takto spalované vzorky byly již reprodukovatelné a bylo možné sledovat závislost složení zplodin na měnících se podmínkách pyrolýzy. Vzniklé zplodiny byly filtrovány a zachyceny na SMPE vláknu nebo v sorpční trubičce. Průtok byl nastaven na 0,3 – 0,5 l.min<sup>-1</sup>. Schéma je znázorněno na Obr. 21.

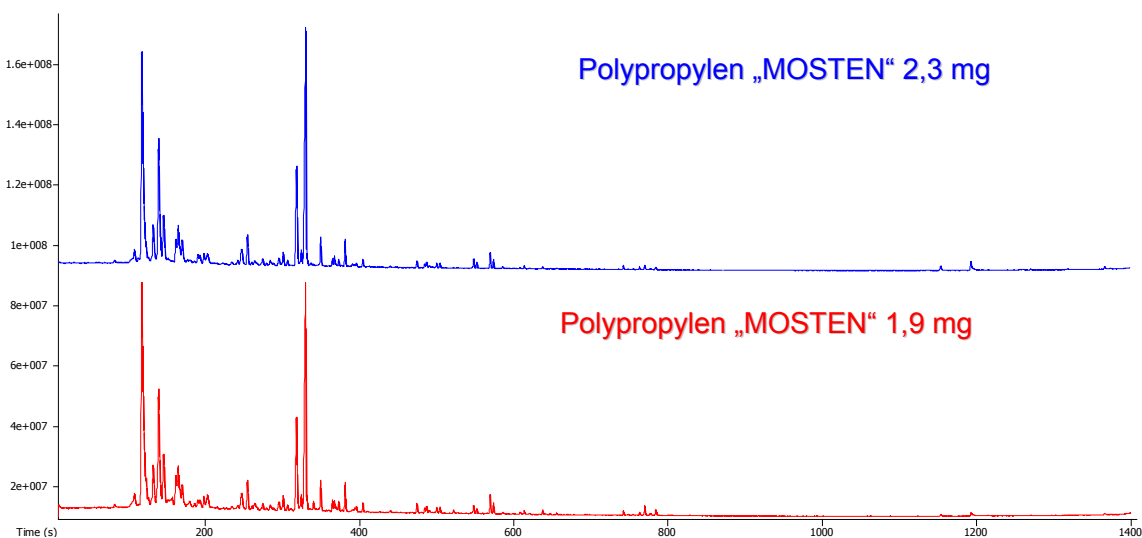


Obr. 20: Externí pyrolyzáru



Obr. 21: Schéma pyrolyzéru

Pro zkoušku opakovatelnosti (Obr. 22) byl použit polypropylen s obchodním označením MOSTEN, výrobce Chemopetrol Litvínov, PND-33-301, 3183200 (Ústav chemie materiálů, FCH VUT v Brně). Navážka 1,9 a 2,3 mg zcela postačovala pro záchyt zplodin na tenaxovou sorpční trubičku po dobu 1 minuty při průtoku 0,5 l/min a následnou analýzu na GC/MS. Opakovatelnost byla shledána jako dostatečná pro analýzu zkoumaných vzorků. Po každé pyrolýze bylo víčko odkryto a pec vyhřátá na maximum (900 °C) po dobu minimálně 30 min., aby došlo k odstranění případných nespálených zbytků. Uhlíkové zbytky byly odstraněny manuálně.

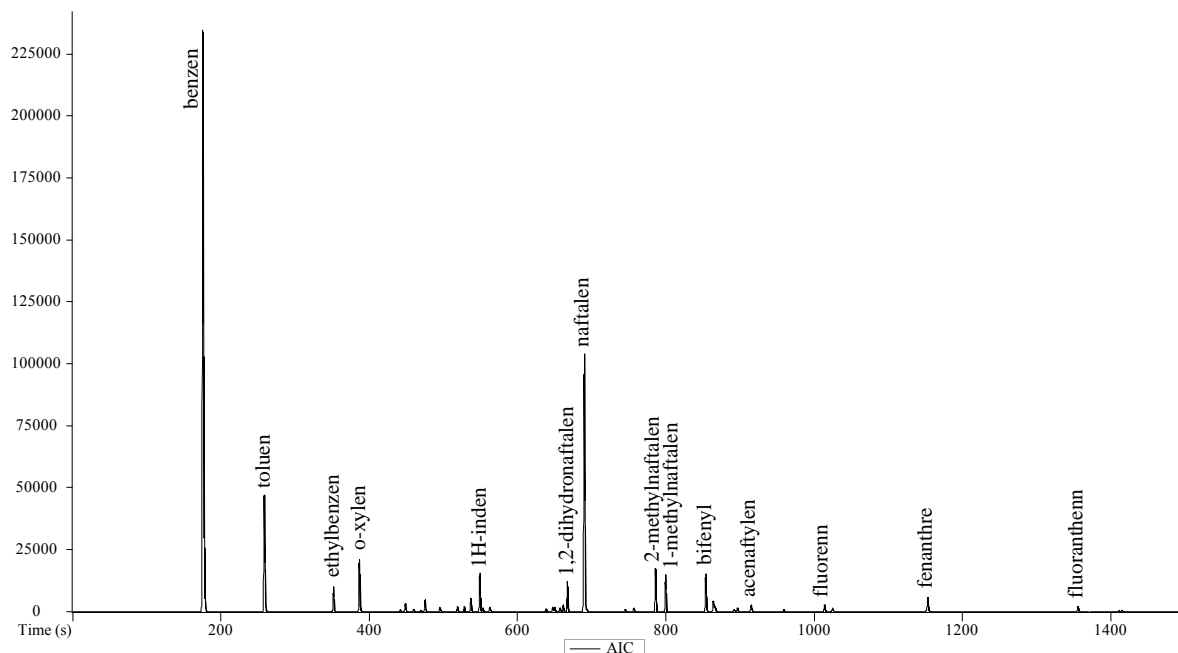


Obr. 22: Test opakovatelnosti



### 4.3.2 Pyrolýza polyvinylchloridu

Pyrolýza byla aplikována na práškový PVC „FATRA“ (Ústav chemie materiálů, FCH). Charakteristický chromatogram produktů pyrolýzy při 500 °C je znázorněn na Obr. 23. Tab. 8 následně uvádí přehled hlavních produktů hoření PVC. Současně byly použity reálné vzorky z nelegálních skládek nalezených v obci Doubí a Milhostov, okres Cheb, ze dne 10. 12. 2009. Jednalo se o práškové materiály nebo granuláty na bázi polyethylenu, polypropylenu, polyesteru a polyvinylchloridu, pravděpodobně dovezené z Německa. V minulosti docházelo u těchto odpadů k úmyslným požárům, proto jsou tyto skládky potencionálním místem požáru se vznikem velkého množství škodlivých produktů hoření.



Obr. 23: Charakteristický chromatogram produktů pyrolýzy polyvinylchloridu

Tab. 8: Přehled hlavních produktů hoření polyvinylchloridu při 500 °C

Název	Zastoupení
chlorovodík	+++
benzen	+++
naftalen	+++
toluen	++
styren	++
xyleny	++
ethylbenzen	++
1H-inden	++
1,2-dihydronaftalen	++
2-methylnaftalen	++
1-methylnaftalen	++
bifényl	++
PAHs	+
chlorbenzen	+

#### Parametry pyrolýzy:

- plyn: dusík, průtok 0,6 l/min,
- teplota: 500 °C,
- navážka: 1 – 3 mg.

#### Parametry termodesorpce:

- sorpční trubičky: Tenax TA,
- kondicionace trubičky: 335 °C po 20 min,
- doba sorpce: 3 min,
- průtok plynu: 0,5 l/min,
- teplota systému: 200 °C,
- primární desorpce: 5 min při 280 °C,
- coldtrap: grafitizovaný uhlík C<sub>4/5</sub> – C<sub>30/32</sub>,
- teplota coldtrap: -10 °C,
- sekundární desorpce: 3 min při 300 °C,
- dělicí poměr: 1:40.

#### Parametry GC analýzy:

- konstantní průtok nosného plynu: 1 ml/min,
- teplotní režim kolon: 40 °C (2 min), 10 °C/min do 250 °C, 20 °C/min do 320 °C (2 min).

#### Parametry registrace hmotnostních spekter:

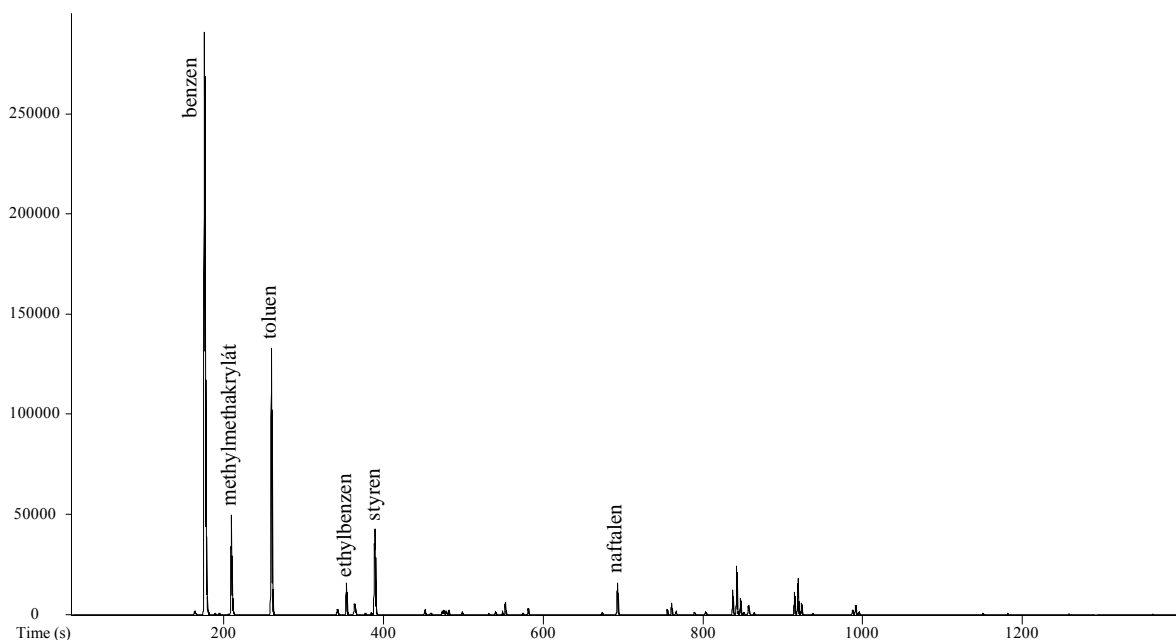
- teplota transferline: 250 °C,
- teplota iontového zdroje: 250 °C,
- ionizace: EI,
- energie elektronů: 70 eV,
- rozsah hmot: 43 – 1000 u,
- frekvence snímání spekter: 10 spekter/s.

Pyrolýzou vzorků došlo ke vzniku charakteristických produktů hoření pro PVC. Dominantní je zde byl chlorovodík, který působí agresivně ve zplodinách hoření a následně zvyšuje koncentraci chloridů ve vodě a půdě. Tuto skutečnost můžeme demonstrovat na případu z praxe ze dne 14.1.2011 v Roudnici nad Labem, kde došlo k požáru místní trafostanice. U příslušníků HZS, kteří v této době podíleli na hašení požáru, došlo k silnému poškození kompletního vybavení. Jak se ukázalo, příčinou byla izolace elektrických kabelů na bázi PVC, která při hoření uvolňovala značné množství chlorovodíku.



*Obr. 24: Požár trafostanice 14. 1. 2011 v Roudnici nad Labem.*

Z organických látek byl v produktech hoření identifikován především benzen. Z dalších aromatických uhlovodíků byl přítomen toluen, ethylbenzen a styren (Obr. 25). Z chlorovaných uhlovodíků byl nalezen především chlorbenzen. Někteří autoři zmiňují přítomnost malého množství fosgenu, ten ale ve výsledných chromatogramech nebyl zaznamenán. Na přítomnost polychlorovaných dibenzo-*p*-dioxinů a dibenzofuranů nebyly tyto analýzy zaměřeny. Obdobné produkty hoření byly identifikovány i u vzorků pro zjišťování příčin požáru, zejména tam, kde došlo k hoření materiálů na bázi PVC, nejčastěji podlahové krytiny (linoleum). V produktech hoření byl nalezen ještě methylmethakrylát, z čehož lze usuzovat, že tento odpad nebyl čistý PVC, ale obsahoval ještě polymethylmethakrylát. Obecně bylo pozorováno, že na skládkách komunálních odpadů, stejně tak v domácnostech, se nachází značné množství výrobků z měkčeného nebo tvrzeného PVC.



Obr. 25: Pyrolýzní produkty odpadů na bázi polyvinylchloridu při 500 °C.

Z dalších reálných vzorků PVC byla pro analýzy použita izolace elektrických kabelů dodaná z Hasičského záchranného sboru Jihočeského kraje, stanice České Budějovice. Vzorky byly odebrány na skleněné tenaxové sorpční trubičky a předány k analýze do laboratoře HZSPK Třemošná.

Častým problémem u příslušníků HZS je špatný postup při odběru vzorků, ke kterému došlo i v tomto případě. Při odběru vzorku na sorpční trubičku je obvykle nastaven příliš velký průtok, dlouhý čas sorpce a vzorkování přímo z centra vzniku zplodin (vysoká koncentrace). Dochází tak k extrémnímu přehlcení sorpční trubičky. Unikátnost vzorků a jejich důležitost pro následné vyhodnocení možného rizika nutí analytiky k jejich náročnému zpracování.

V této souvislosti byl vypracován návrh nového postupu odběru plyných vzorků na sorpční trubičky koncipovaného pro přístroje UNITY II, které jsou součástí laboratoří HZS ČR. Tento návrh byl předán do Institutu ochrany obyvatelstva Lázně Bohdaneč pro vytvoření nové metodiky v rámci „Řádu chemické služby Hasičského záchranného sboru České republiky“. V tomto případě byla skleněná tenaxová trubička rozbita, nečistoty odstraněny a část čistého sorbentu (z výstupního konce) použita k analýze. Tento vzorek musel být ještě značně ředěn na samotném desorbéru.

Parametry termální desorpce:

- sorpční trubičky: Tenax TA,
- kondicionace trubičky: 335 °C po 20 min,
- doba sorpce: 2 min,
- průtok čerpadla: 0,5 l/min,
- teplota systému: 200 °C,
- primární desorpce: 10 min při 300 °C,
- teplota coldtrap: -10 °C,
- sekundární desorpce: 3 min při 320 °C,
- dělicí poměr: 1:40.

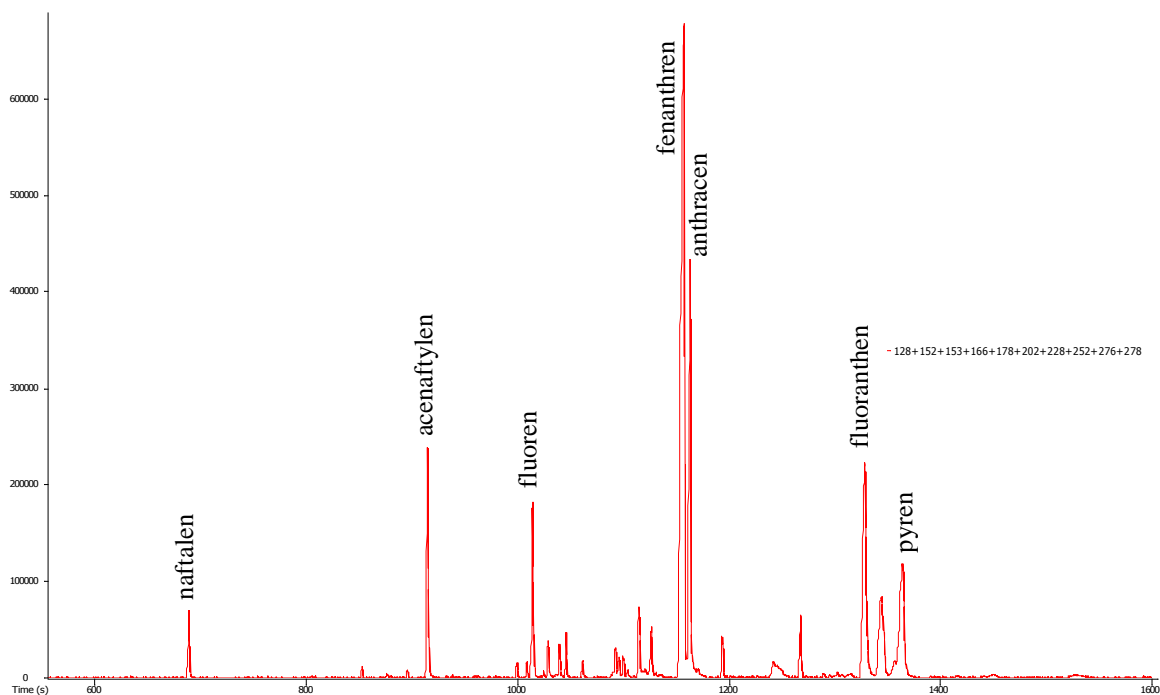
Parametry GC analýzy:

- konstantní průtok nosného plynu: 1 ml/min,
- teplotní režim kolony: 40 °C (2min), 10 °C/min do 340 °C (2 min).

Parametry registrace hmotnostních spekter:

- teplota transferline: 250 °C,
- teplota iontového zdroje: 250 °C,
- ionizace: EI,
- energie elektronů: 70 eV,
- rozsah hmot: 45 – 1000 u,
- frekvence snímání spekter: 10 spekter/s.

V tomto případě byla následkem špatného vzorkování absence těkavých látek, naopak se značně zvýšila koncentrace látek semivolatilních. Na přiloženém chromatogramu (Obr. 26) můžeme vidět značné zastoupení PAHs. Důvodem je zejména přítomnost sazí v sorpční trubičce, které tak potvrzují, že jsou nosičem PAHs. Kvantitativní analýza u takto odebraných vzorků je v těchto případech značně obtížná a nepřesná.



Obr. 26: Chromatogram produktů pyrolýzy polyvinylchloridu - PAHs

Z toxikologického hlediska můžeme pak produkty hoření PVC rozdělit do čtyř skupin:

- chlorovodík
- benzen a ostatní lehké aromatické uhlovodíky
- PAHs
- polychlorované dibenzo-*p*-dioxiny a polychlorované dibenzofurany

Chlorovodík můžeme zařadit jako prvotní nebezpečí zplodin, zejména díky jeho agresivnímu účinku. Zvýšené množství chloridů ve vodě a půdě má negativní účinky na životní prostředí. Benzen je charakteristický svými karcinogenními účinky a chronickou toxicitou, naštěstí při vzniku zplodin obvykle nedochází k dlouhodobé expozici vysokými koncentracemi. PAHs sice vznikají při hoření v menší koncentraci, mají ale schopnost

přetrvávat v životním prostředí dlouhou dobu. PCDDs a PCDFs vznikají v malé koncentraci pouze za určitých podmínek, ale jejich toxicita patří k nejvyšším.

### 4.3.3 Pyrolýza teflonu

K pyrolýze byly použity vzorky technického teflonu (bílý) odebrané z tyče o průměru 30 mm od firmy Tribon. Podle výrobce má tento materiál tepelnou odolnost do 260 °C a bod tání 327 °C. Do teplot 380 °C jsou tepelné ztráty zanedbatelné.

V úvodu byla věnována pozornost odběru a úpravě vzorků pro následnou analýzu na GC/MS. Teflon je v tomto ohledu jeden z nejproblematictějších materiálů, jelikož při tepelné degradaci uvolňuje značné množství fluorovodíků, které mohou narušit nebo poškodit samotné zařízení pro pyrolýzu vzorku nebo skleněné součásti. V případě, kdy byly použity silikonové hadičky nebo skelná vata pro filtraci, docházelo ke vzniku silanů, především tetrafluorsilanu, který je sám značně toxický. Tento poznatek je nutno vzít v úvahu, jelikož v reálných podmínkách při hoření PTFE může docházet k reakci fluorovodíku s ostatními materiály na zmiňované silany. Další negativním účinkem fluorovodíku je reakce se samotným sorbentem v sorpčních trubičkách - např. Tenax TA (poly(2,6-difenyl-p-fenylen oxid), nebo se sorbentem na SPME vláknech. Stejně tak samotný materiál kapilárních kolon a stacionární fáze jsou velmi citlivé na přítomnost fluorovodíku.

Pro odstranění fluorovodíku byly experimentálně testovány různé metody - „U“ trubice naplněná skleněnou vatou nebo pecičkami NaOH, promývačka s destilovanou vodou, s roztokem NaOH nebo KOH, suché filtry proti kyselým parám atd.

Parametry termální desorpce:

- sorpční trubičky: Tenax TA,
- kondicionace trubičky: 335 °C po 20 min,
- doba sorpce: 5 min,
- průtok plynu: 0,5 l/min,
- teplota systému: 200 °C,
- primární desorpce: 10 min při 300 °C,
- teplota coldtrap: -10 °C,
- sekundární desorpce: 3 min při 320 °C,
- dělení toku: 1:40.

Parametry GC analýzy:

- konstantní průtok nosného plynu: 1 ml/min,
- teplotní režim kolony: 40 °C (2 min), 10 °C/min do 280 °C (2 min).

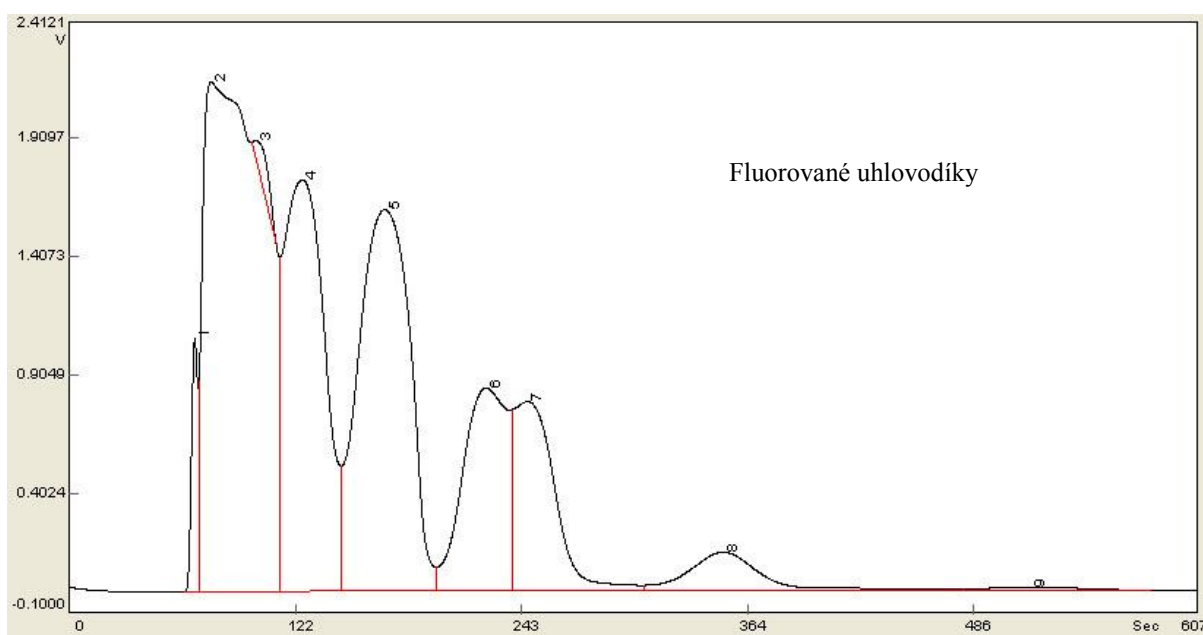
Parametry registrace hmotnostních spekter:

- teplota transferline: 250 °C,
- teplota iontového zdroje: 250 °C,
- ionizace: EI,
- energie elektronů: 70 eV,
- rozsah hmot: 33 – 1000 u.

Analýza zplodin hoření teflonu se ukázala jako značně problematická, jelikož použité metody se nedaly dobře reprodukovat. Jako finální byl zvolen postup, kdy vzorek PTFE (10 mg) byl spalován při teplotách 450, 600 a 850 °C a zplodiny byly filtrovány přes jemný

kuličkový NaOH s následným záchytem na sorpční trubičku naplněnou Carboxenem o zrnitosti 20/45. Carboxen je oproti Tenaxu silnější sorbent, lépe zachycuje plyny a těžké látky (fluorované uhlovodíky) a vykazuje lepší stabilitu. Použité parametry GC/MS nebyly ale pro tuto analýzu zcela vhodné. Ve výsledném chromatogramu je patrná silná koeluce několika fluorovaných uhlovodíků. Pro jejich lepší separaci by bylo potřeba použít jinou kolonu. Ve zplodinách teflonu byly prokázány zejména fluorované uhlovodíky, především tetrafluorethylen a hexafluorpropen. Při změně teploty jsou viditelné v chromatogramu změny poměrů jednotlivých píků. V některých vzorcích byly nalezeny fluorované aromatické uhlovodíky, především benzeny. Ty se vyskytovaly zejména tehdy, pokud byl teflon spalován na vzduchu za viditelného hoření plamenem.

Vzorek byl dodatečně analyzován na plynovém chromatogramu Voyager s detektorem elektronového záchytu (ECD) a fotoionizačním detektorem (PID), který je určen především pro plyny a těžké látky. Vzorek plyných zplodin byl nadávkován automatickým čerpadlem po dobu 10 s. Zatímco na PID detektoru byl pozorován jeden dominantní pík, obdobně jako u MS detektoru, na ECD detektoru lze pozorovat až 10 píků. Tento chromatogram (Obr. 27) svědčí o přítomnosti několika fluorovaných uhlovodíků, které nebyly blíže identifikovány z důvodu absence potřebných standardů.



Obr. 27: Chromatogram zplodin teflonu na detektoru elektronového záchytu - fluorované uhlovodíky

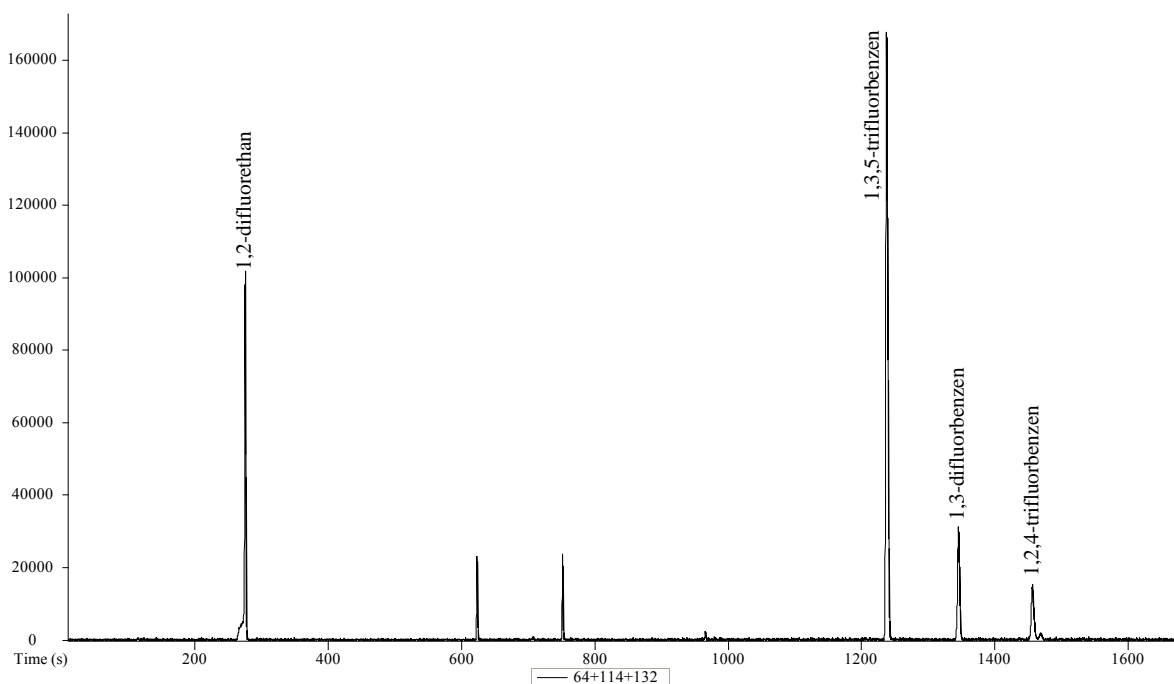
### Parametry analýzy:

Teplota injektoru: 60 °C,  
 Tlak: 8 psi,  
 Doba nasávání: 20 s,  
 Doba nástřiku: 2 s,  
 Kolona: 15 m x 0,32 mm x 12 µm,  
 Stacionární fáze: polydimethylsiloxan,  
 Teplota kolony: 60 °C,  
 Detektor: ECD, Ni<sup>63</sup>.

Zplodiny teflonu byly dále analyzovány na plynovém chromatografu s hmotnostním detektorem s využitím kolony Rt-Alumina BOND/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (30 m, 0,25 mm ID, 4 μm df) pro plyny a vysoce těkavé látky. Tato kolona byla zvolena z důvodu předpokládané lepší separace a tím odstranění původních koelucí. Vzorek teflonu byl tepelně degradován v atmosféře dusíku při 600, 700 a 800 °C. Zplodiny byly filtrovány přes skleněnou vatu a zachytávány na sorpční trubičce naplněné carboxenem. Náplň coldtrap u termální desorpce byla kombinovaná, tenax-carbograph-carboxen. Z výsledků vyplynulo, že při nižších teplotách pyrolýzy (600 °C) byl dominantní produktem tetrafluorethylen a perfluorocyklobutan. Při vyšších teplotách docházelo ke vzniku perfluorpropenu, triflorethylenu a dalších fluorovaných uhlovodíků.

#### 4.3.4 Pyrolýza polyvinylidenfluoridu

K pyrolýze byly použity vzorky technického polyvinylidenfluoridu (PVDF 1000) odebrané z tyče o průměru 30 mm od firmy Tribon. Pyrolýza byla provedena při 600 a 700 °C v atmosféře dusíku. Zplodiny byly filtrovány přes skleněnou vatu a zachytávány na sorpční trubičce naplněné carboxenem. Náplň coldtrap u termální desorpce byla kombinovaná, tenat-carbograph-carboxen. Pro separaci byla zvolena kolona Rt-Alumina BOND/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (30 m, 0,25 mmID, 4 μm df) pro plyny a vysoce těkavé látky. Z výsledků vyplynulo, že dominantním produktem je zde 1,2-difluorethan. Se zvyšující teplotou narůstá přítomnost dalších fluorovaných uhlovodíků, zejména fluorovaných benzenů (Obr. 28).



Obr. 28: Chromatogram produktů pyrolýzy 2,8 mg polyvinylidenfluoridu při 700 °C

#### 4.3.5 Pyrolýza styren-butadienové pryže (pneumatiky)

K pyrolýze vzorku byly použity vzorky hrubého granulátu drcené pryže (Obr. 29) odebrané z areálu firmy GRP pro zpracování pneumatik v Tušimicích dne 20. 4. 2009



(viz. str. 71). Jednalo se tak o směsný vzorek různých typů opotřebovaných pneumatik s odstraněním kovových částí a textilních vláken.

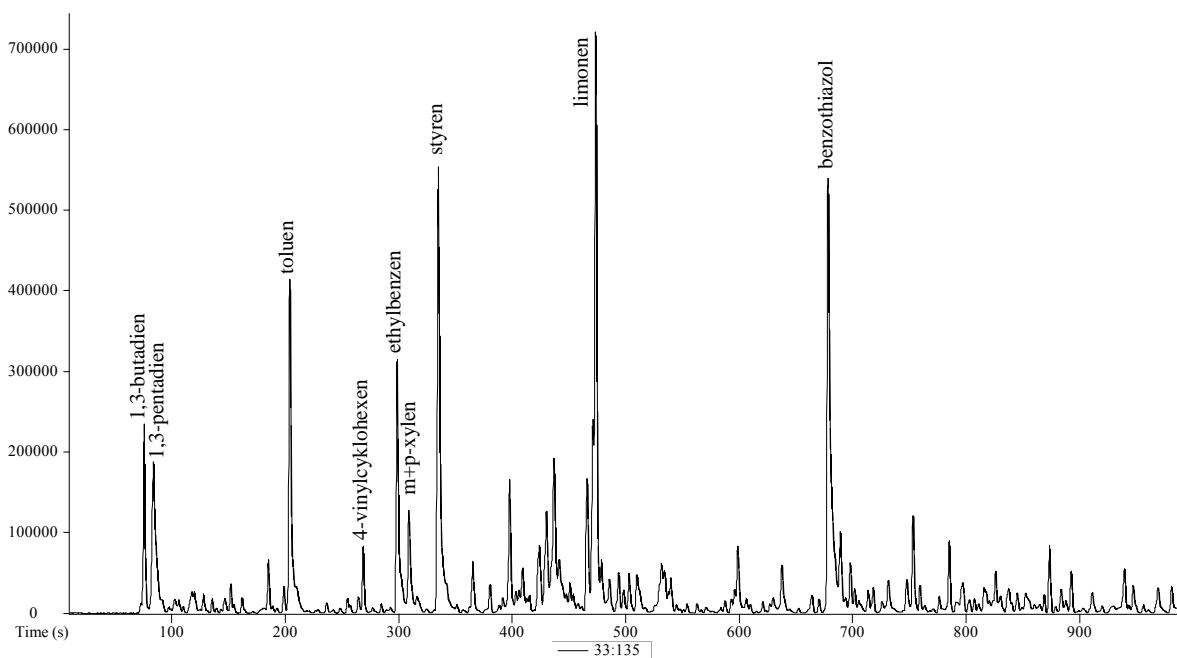


*Obr. 29: Vzorky jemného a hrubého granulátu drcené pryže*

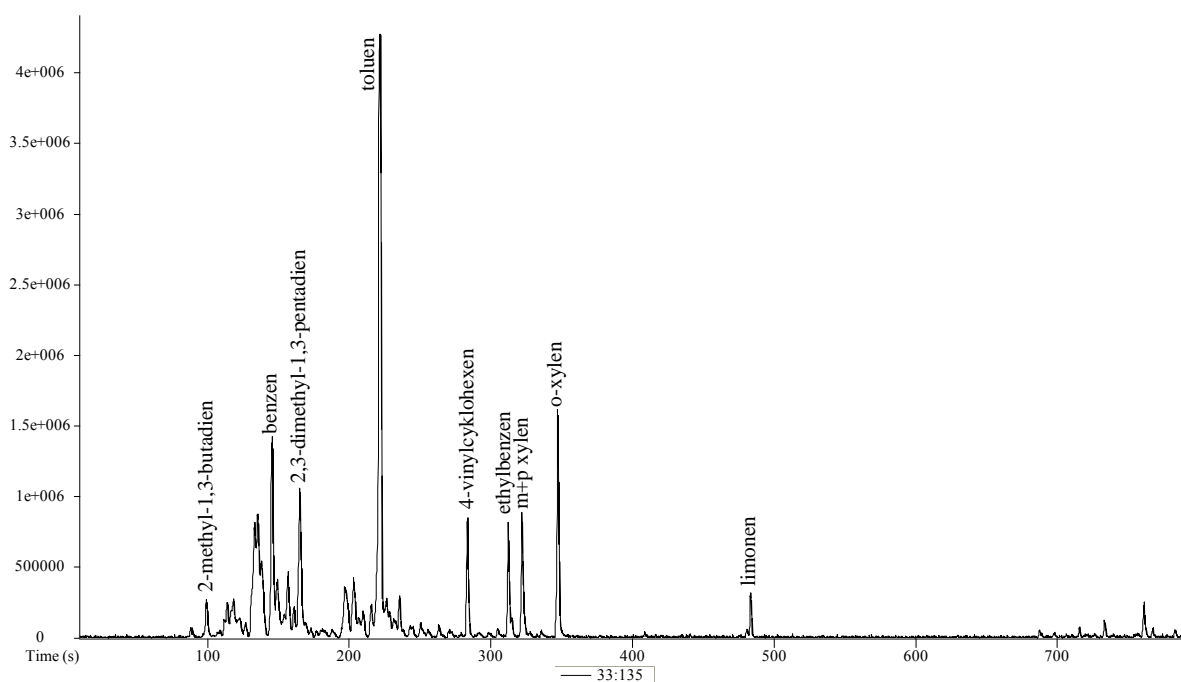
V prvním experimentu byly 3 g pryže zahřívány ve skleněné zkumavce až do teploty vznícení a dále byl vzorek ještě zahříván až do intenzivního hoření. Následně byl plamen uhašen, zkumavka uzavřena a z tohoto prostředí byl odebrán vzorek mikroextrakcí na tuhou fázi po dobu 30 min s využitím vlákna CAR/PDMS (Obr. 30). V druhém experimentu bylo naváženo 10 mg pryže, která byla spálena v pyrolyzátoru v atmosféře dusíku při teplotě 500 °C. Zplodiny byly zachycovány na tenaxovou sorpční trubičku po dobu 2 minut (Obr. 31).

Jako hlavní produkty hoření byly identifikovány alkeny a alkadieny, především 1,3-butadien a 1,3-pentadien. Ve vzorcích byly přítomny vždy jednoduché aromatické uhlovodíky jako benzen, toluen, ethylbenzen, xyleny. Vyšších koncentrací zde dosahoval styren jako část původního monomeru. Z dalších substituovaných benzenů můžeme jmenovat isopropylbenzen,  $\alpha$ -methylstyren, trimethylbenzeny. Z netypických látek pro SBR byly nalezeny např. fenoly, kresoly a anilin. Jejich původ můžeme pravděpodobně hledat v přísadách při vulkanizaci. V produktech hoření byly přítomny i bifenyly. Z antioxidantů byla v produktech hoření prokázána přítomnost 2-fenylnaftylaminu, zatímco novodobě používaný *p*-difenylamin se nevyskytoval. Byl identifikován i 4-(1,3-dimethylbutyl)amino-difenylamin, což je antioxidant známý pod obchodním názvem Antizonan PD-2. Charakteristickou látkou v chromatogramu byl limonen, obvykle jako nejvyšší pík, doprovázený malým píkem 4-isopropyl-1-methyl-1-cyklohexenu (menthen) nebo 4-isopropyl-1-methylbenzenu (cymen). Další charakteristickou látkou pro SBR je benzothiazol, jehož zdrojem jsou vulkanizační přísady, konkrétně deriváty benzothiazolu.

Po porovnání obou chromatogramů nelze pozorovat nějaký zásadní rozdíl. Složení zplodin je v základu stejné, liší se především ve vzájemném kvantitativním poměru. U vzorku spáleného v otevřeném prostoru byla zvýšená koncentrace alkandienů, limonenu a benzothiazolu. U druhého vzorku byla zvýšená koncentrace 4-vinylcyklohexenu, aromatických a vyšších uhlovodíků.



Obr. 30: Chromatogram zplodin hoření styren-butadienové pryže v AIC módu – otevřený plamen



Obr. 31: Chromatogram zplodin hoření styren-butadienové pryže v TIC módu – pyrolyzér

Mezi významné látky z toxikologického hlediska patří oxid siřičitý, který se projevuje dráždivými účinky na okolní obyvatele a zasahující jednotky při požáru a je fytotoxický. Produkty hoření pneumatik obsahují celou řadu karcinogenních látek jako je 1,3-butadien, benzen, PAHs, atd. V menším množství se vyskytují i další škodlivé látky jako fenol, kresol, anilin, které představují potencionální riziko při úniku do vodních toků. Pyrolýzní olej má zase obdobné vlastnosti jako ropné látky a může tak způsobit silné znečištění půdy a vody. Celkový přehled hlavních produktů hoření pneumatik uvádí Tab. 9.

Tab. 9: Přehled hlavních produktů hoření pneumatik při 500 °C

Název	Zastoupení
limonen	+++
1,3-butadien	++
1,3-pentadien	++
2-methyl-1,3-butadien (isopren)	++
4-vinylcyklohexen	++
styren	++
benzen	++
toluen	++
ethylbenzen	++
styren	++
benzothiazol	++
xyleny	++
ostatní substituované benzeny	++
trimethylbenzeny	++
$\alpha$ -methylstyren	++
PAHs	+
ostatní sirné látky	+
ostatní dusíkaté látky	+

### ***Dvoudimenzionální plynová chromatografie***

Pro lepší separaci vzorku byla pro analýzu použita dvojdimenzionální chromatografie. Jednalo se o přístroj Pegasus<sup>®</sup> 4D GCxGC-TOFMS společnosti Leco, aplikační laboratoře v Praze. K pyrolýze vzorku byly použity opět vzorky hrubého granulátu drcené pryže (Obr. 29) odebrané z areálu firmy GRP pro zpracování pneumatik v Tušimicích dne 20. 4. 2009 (viz. str. 71). Po spálení malého množství vzorku v kelímku byl proveden odběr těkavých látek nad zuhelnatělými zbytky metodou mikroextrakce na tuhou fázi.

### ***Parametry analýzy:***

#### **SPME:**

- typ vlákna: 50/30  $\mu\text{m}$  DVB/CAR/PDMS (gray),
- čas a teplota sorpce: 20 min, 60 °C,
- čas a teplota desorpce: 2 min, 250 °C.

#### **Parametry GC analýzy:**

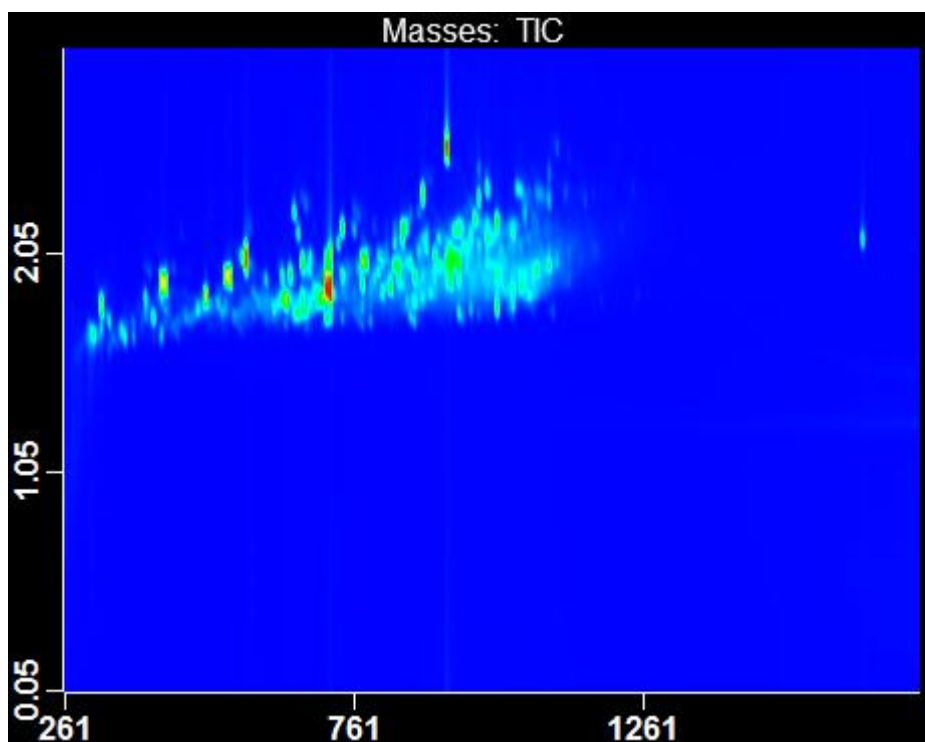
- primární kolona: BPX-5 (30 m x 0,25 mm, x 0,25  $\mu\text{m}$ ),
- sekundární kolona: BPX-50 (1,7 m x 0,1 mm x 0,1  $\mu\text{m}$ ),
- nosný plyn a průtok: He, 1 ml/min (konstantní průtok),
- nástřik: děličový, dělicí poměr 1:15,
- teplota nástřikového bloku: 250 °C,
- teplotní režim kolony: 40 °C (2 min) 10 °C/min do 300 °C (1 min),
- teplota sekundární kolony: 5 °C nad teplotou primární kolony,
- teplota modulátoru: 30 °C nad teplotou primární kolony,
- modulační perioda: 3 s,

- teplota transferline: 280 °C.

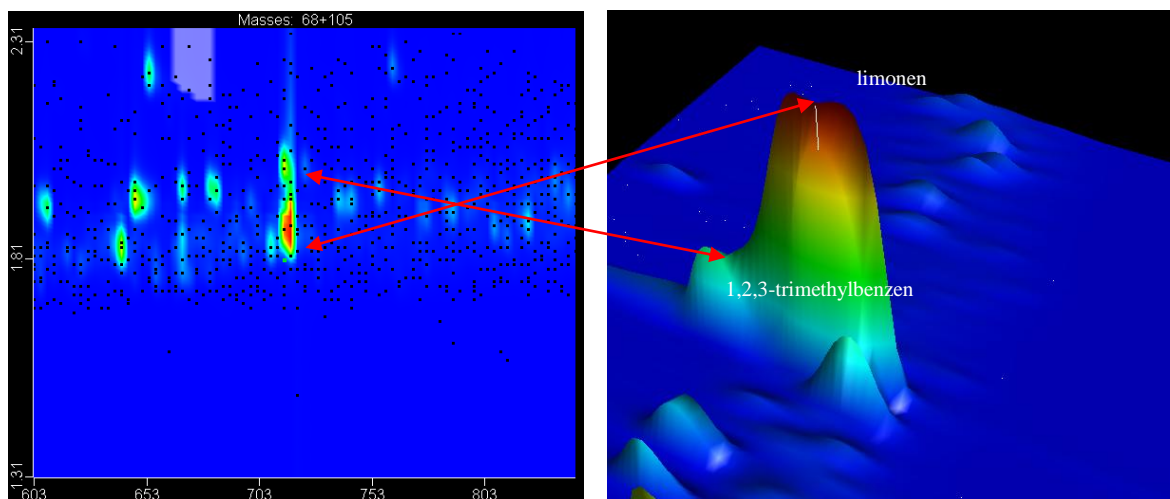
Parametry hmotnostního spektrometru:

- teplota iontového zdroje: 250 °C,
- ionizace: EI,
- energie elektronů: 70 eV,
- rozsah hmot: 35 – 500 u,
- frekvence záznamu spekter: 10 spekter/s,
- napětí detektoru: -1450 V,
- čas analýzy: 66 min.

Na následujícím obrázku Obr. 32 je znázorněn výsledný chromatogram v TIC módu. Tyto výsledky pomohly lépe rozseparovat a identifikovat některé látky, jak je uvedeno na Obr. 33 v příkladu 1,2,3-trimethylbenzenu a limonenu. Tyto experimenty zároveň sloužily pro rozlišení zplodin hoření pneumatik a automobilového benzínu v rámci vyšetřování příčin požáru. Z výsledků vyplynulo, že automobilový benzín nemá charakteristické látky, kterými by se dala jednoznačně prokázat jeho přítomnost ve vzorcích z požářiště pneumatik.



Obr. 32: 2D chromatogram produktů hoření granulátu drcené pryže



Obr. 33: 2D píky 1,2,3-trimethylbenzenu a limonenu

#### 4.3.5.1 Textilní vlákna

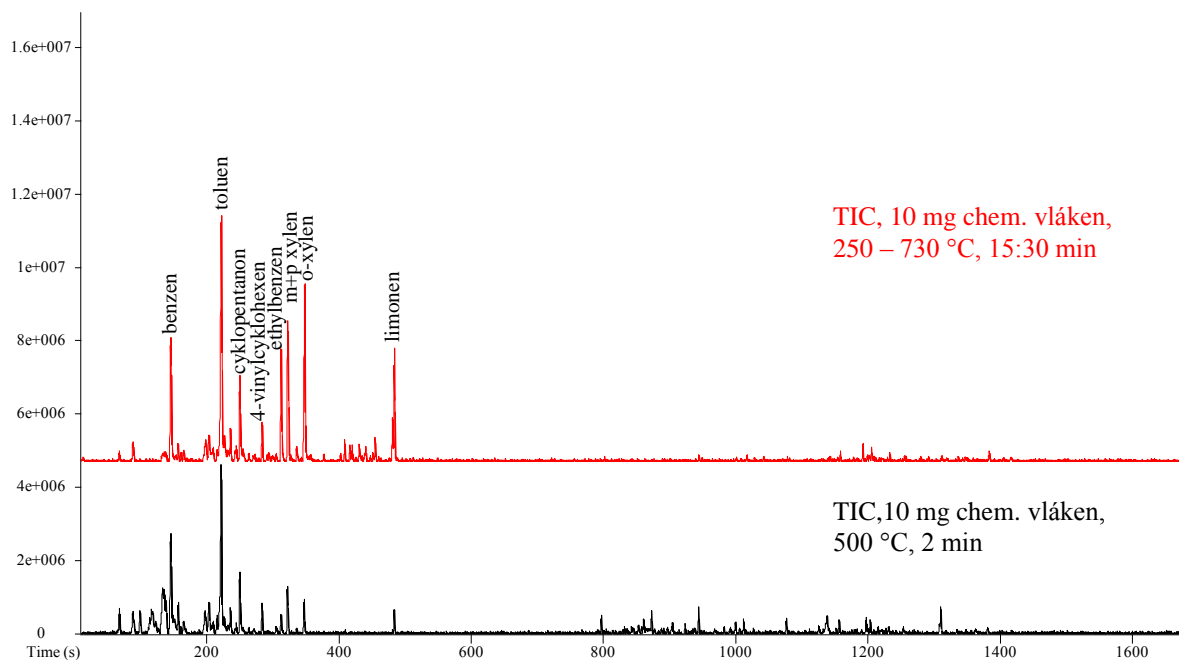
K pyrolýze byly použity vzorky textilních vláken odebrané z areálu firmy GRP pro zpracování pneumatik v Tušimicích dne 20. 4. 2009 (viz str. 71). Kromě vláken vzorek obsahoval ještě zbytky pryže. Tato vlákna mají nízkou teplotu vzplanutí a vznícení, proto jsou častou příčinou požáru. K pyrolýze bylo naváženo 10 mg vzorku, které byly tepelně degradovány v atmosféře dusíku. Vzorky byly zabaleny do hliníkové fólie, aby nedošlo k vzplanutí dřívě, než dojde k uzavření víka a zaplnění spalovacího prostoru dusíkem. Kromě samotného složení zplodin byl sledován i vliv teploty. V zaznamenaném chromatogramu (Obr. 35) jsou znázorněny dva postupy tepelné degradace a odběru vzorků zplodin. V prvním případě byla textilní vlákna tepelně degradována při konstantní teplotě 500 °C a záchyt zplodin na sorpční tenaxovou trubičku probíhal po dobu 2 minut. V druhém případě byla teplota postupně zvyšována od 250 do 730 °C po dobu 15 minut se současným sorbováním.



Obr. 34: Vzorky směsi nylon-pryž I a II

Po porovnání obou naměřených chromatogramů lze pozorovat jen malé odlišnosti. Vzorek spálený při postupném navyšování teploty vykazuje poměrově větší koncentraci aromatických uhlovodíků, zejména benzen, toluen, ethylbenzen a xyleny. Vyšší zastoupení má i limonen. U vzorku spalovaného při konstantní teplotě je zvýšená přítomnost vyšších uhlovodíků, zejména alkenů. Při srovnání výsledku pyrolýzy textilních vláken a samotné pryže nejsou

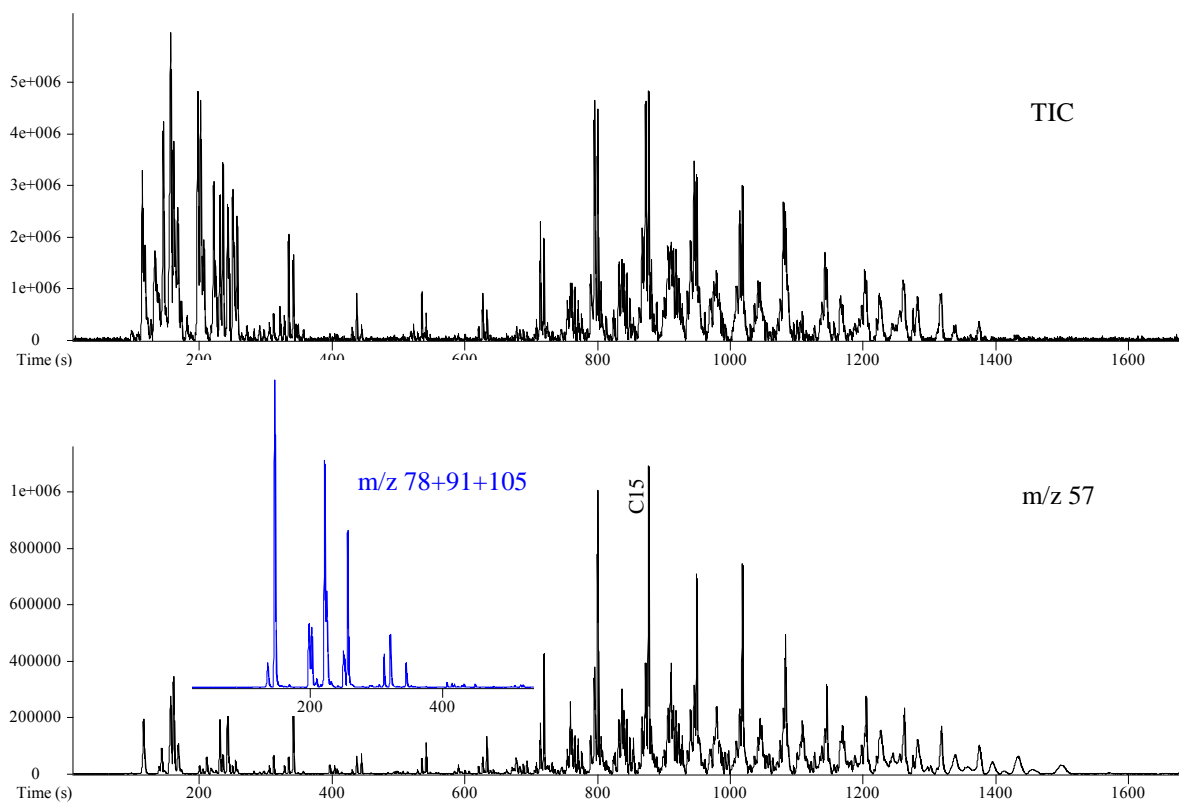
patrné výrazné odlišnosti. Příčina je zřejmě v navažování vzorku, kdy pryž má výrazně vyšší hmotnost než samotná textilní vlákna. Při podrobnějším zkoumání byly ale v chromatogramu produktů pyrolýzy textilních vláken nalezeny některé dusíkaté látky, např. benzonitril, které se u pyrolýzy čisté pryže prakticky nevyskytovaly.



Obr. 35: Chromatogramy produktů pyrolýzy textilních vláken

#### 4.3.6 Pyrolýza ethylen-propylen-dienové pryže

Pro pyrolýzu ethylen-propylen-dienové pryže (EPDM) byl použit vzorek komerčně dostupné pryže pod označením EPDM 70. K pyrolýze bylo odváženo 17 mg tohoto materiálu a spáleno při konstantní teplotě 500 °C v atmosféře dusíku. Zplodiny byly odvedeny na tenaxovou sorpční trubičku. Z výsledků je patrné, že produkty hoření obsahovaly především alifatické uhlovodíky, které jsou zvýrazněny v chromatogramu na Obr. 36 fragmentogramem pro  $m/z$  57. Zbylou část tvořily především typické aromatické uhlovodíky, jak je vidět na fragmentogramu pro  $m/z$  78 + 91 + 105.

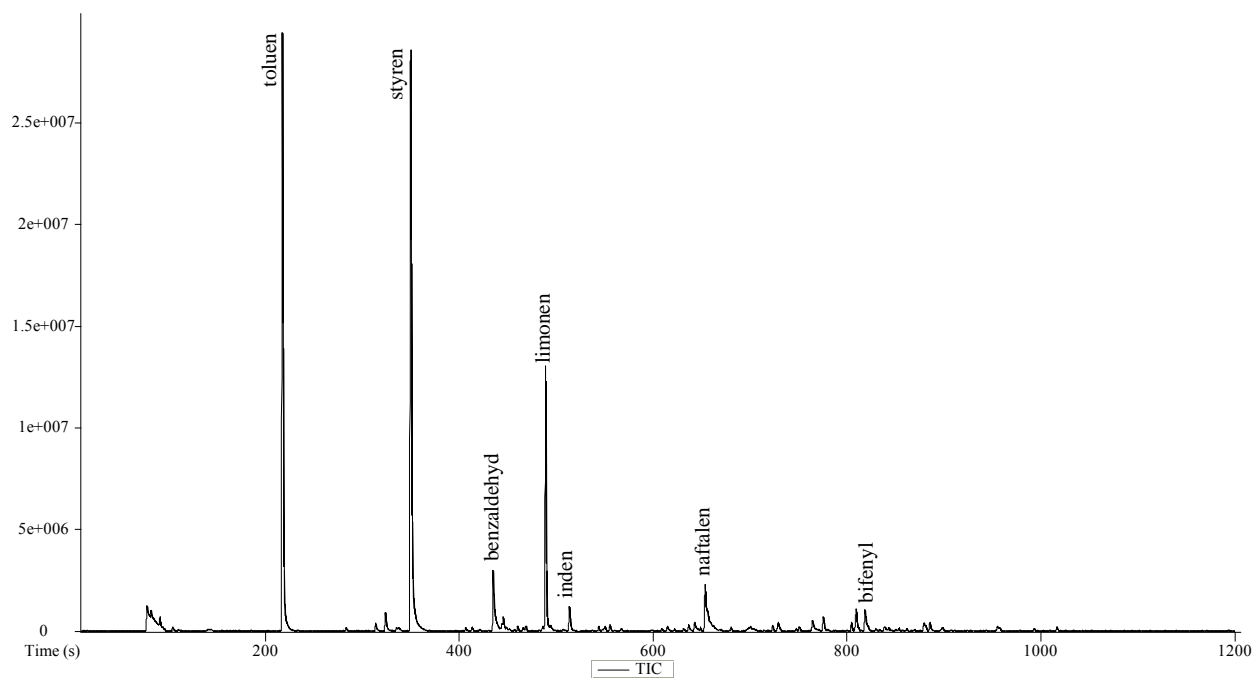


*Obr. 36: Chromatogramy produktů pyrolýzy ethylenpropylenový kaučuku v TIC módu a fragmentogramy pro m/z 57 a 78+91+105*

#### 4.3.7 Pyrolýza pěnového neoprenu

K pyrolýze byl použit vzorek materiálu komerčně dostupného pod názvem „pěnový neopren“. V úvodu byl vzorek spálen v atmosféře vzduchu a zplodiny odebrány pomocí mikroextrakce na tuhou fázi s využitím vlákna CAR/PDMS a dobou sorpce 20 minut.

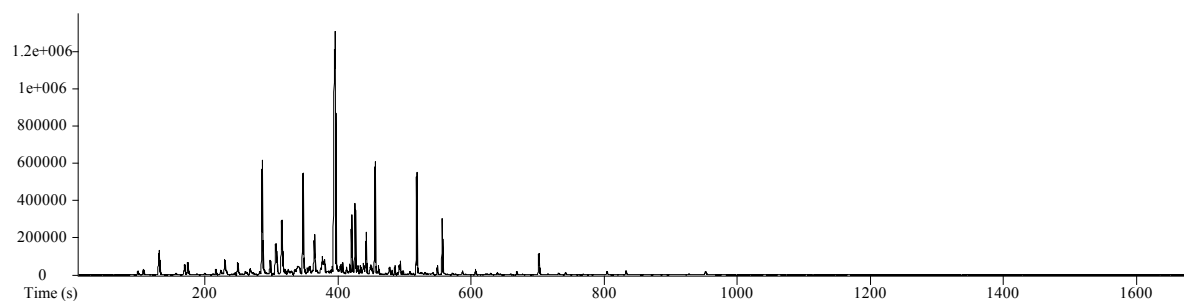
V chromatogramu (Obr. 37) jsou viditelné charakteristické produkty hoření pryže s převahou aromatických uhlovodíků a PAHs. Chlorované uhlovodíky nebyly ve vzorku nalezeny. Dodatečně bylo ještě provedeno měření na přítomnost chlorovodíku ve zplodinách, pH však bylo neutrální. Tyto výsledky se neshodují s hodnotami uvedenými v kapitole 2.4.3.4, lze tedy usuzovat, že se nejedná chloropren, ale pravděpodobně o pryž na bázi SBR.



Obr. 37: Chromatogram produktů pyrolýzy „pěnového neoprenu“

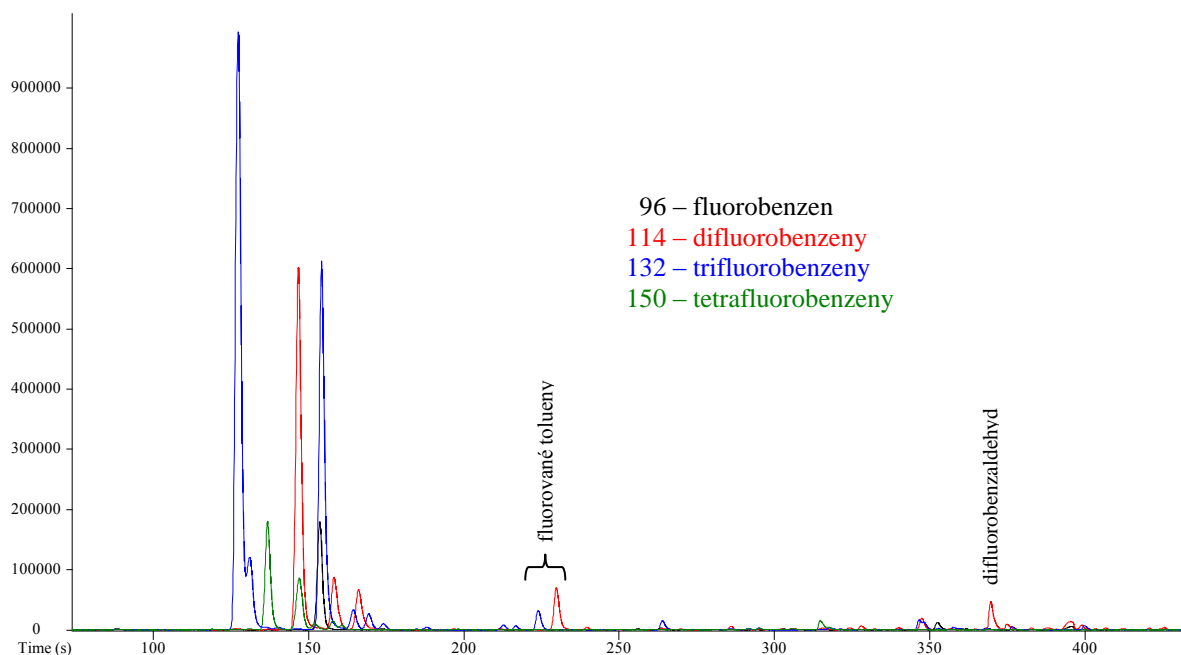
#### 4.3.8 Pyrolýza fluorouhlíkového kaučuku

K pyrolýze vzorku byl použit fluorouhlíkový kaučuk pod zkratkou „FPM 75“. Vzorek byl spalován při teplotě 600 °C a uvolněné produkty byly zachycovány na sorpční trubičku po dobu 3 min. Ve výsledném chromatogramu jsou přítomny látky, které podle hmotnostního spektra nešlo jednoznačně přiřadit ke standardům v databázi NIST 05. Na  $m/z$  163 (Obr. 38) můžeme pozorovat významnou část látek, které se nejvíce svým MS spektrem shodují s ftaláty. Ty se velmi často používají u těchto materiálů jako změkčovadla. V nízkých retenčních časech byly opět přítomné fluorované uhlovodíky, obdobně jako u PTFE (kapitola 4.3.3). Ty jsou dobře viditelné při použití Carboxenu a současně je vhodné provést separaci na jiném typu kolony (např. RT – Alumina BOND). Největší pozornost byla věnována fluorovaným benzenům. Ty jsou zobrazeny v chromatogramu na Obr. 39. Jsou zde přítomné typické kongenery, zejména fluorbenzeny, difluorbenzeny, trifluorbenzeny a tetrafluorbenzeny. Z obdobných látek může jmenovat i fluorované tolueny nebo fluorované benzaldehydy.



Obr. 38: Chromatogram produktů pyrolýzy 26 mg fluorouhlíkového kaučuku – fragmentogram pro  $m/z$  163





Obr. 39: Chromatogram produktů pyrolýzy fluorouhlikového kaučuku - fragmentogramy pro  $m/z$  96, 114, 132, 150

#### 4.3.9 Pyrolýza nitrilbutadienového kaučuku

K pyrolýze byl použit materiál pod obchodní zkratkou „NBR 70“. Po zapálení malého množství materiálu byl plamen uhašen a vzorek převeden do 20 ml vialky. Následně byla provedena mikroextrakce na tuhou fázi plynu a těkavých látek zachycených ve vialce.

SPME:

- typ vlákna: CAR/PDMS,
- kondicionace vlákna: 30 min při 280 °C,
- teplota sorpce: 20 °C,
- doba desorpce: 5 min,

Parametry GC analýzy:

- konstantní průtok nosného plynu: 1 ml/min,
- metoda nástřiku: s dělením toku, dělicí poměr 1:50,
- teplota injektoru: 260 °C,
- teplotní režim kolony: 40 °C (2 min), 10 °C/min do 280 °C (5 min).

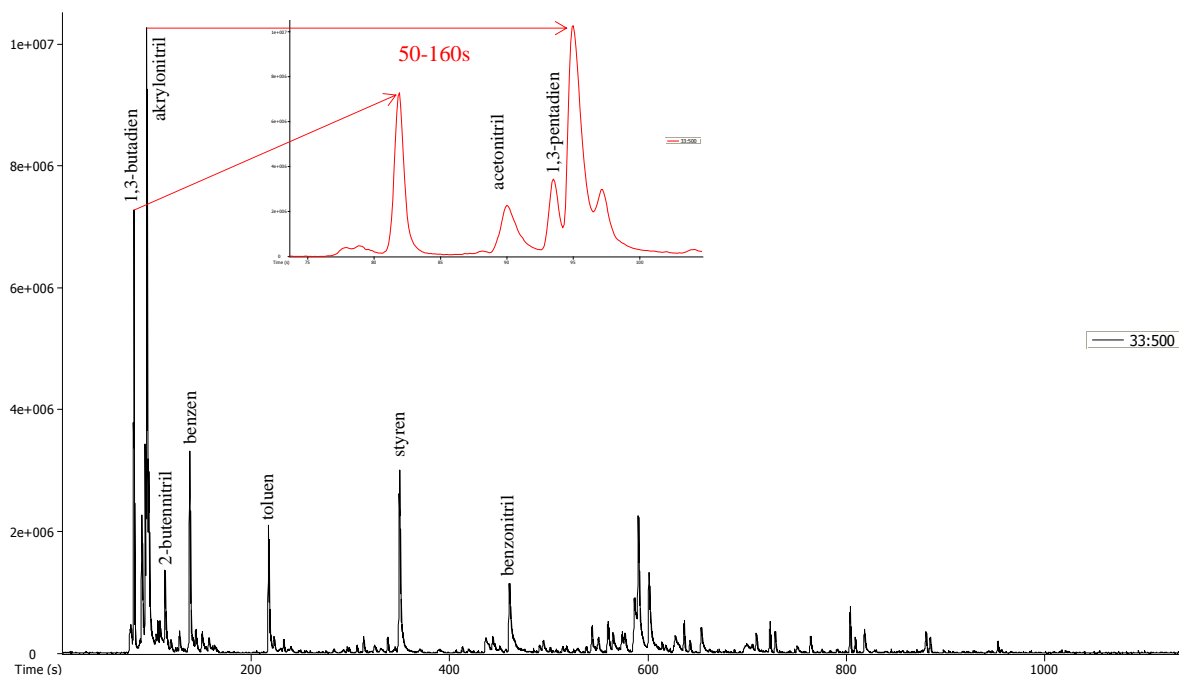
Parametry registrace hmotnostních spekter:

- teplota transferline: 250 °C,
- teplota iontového zdroje: 220 °C,
- ionizace: EI,
- energie elektronů: 70 eV,
- rozsah hmot: 33 – 500 u.

V chromatogramu (Obr. 40) jsou přítomny dvě charakteristické skupiny látek, nitrily a aromatické uhlovodíky. Z nitrilů se jedná zejména o acetonitril, akrylonitril, 2-butennitril a zmiňovaný 2,4-hexadiennitril, 3-cyklohexenkarbonitril a benzonitril (kapitola 2.4.3.6). Typickými aromatickými uhlovodíky jsou benzen, toluen, styren a dále naftaleny. Z dalších

produktů hoření může zmínit dieny, především 1,3-butadien a 1,3-pentadien. Indoly nebyly ve vzorcích nalezeny.

Obdobné měření bylo provedeno s odvětráním plynných zplodin pomocí dusíku. Vialka byla následně ohřata na 60 °C po dobu 10 min. V takto extrahovaném vzorku došlo k eliminaci nebo snížení koncentrace par těkavých látek (do styrenu) a zvýšení koncentrace semivolatilních látek (např. naftaleny).



Obr. 40: Chromatogram produktů pyrolýzy 15,7 mg nitril-butadienového kaučuku v TIC módu

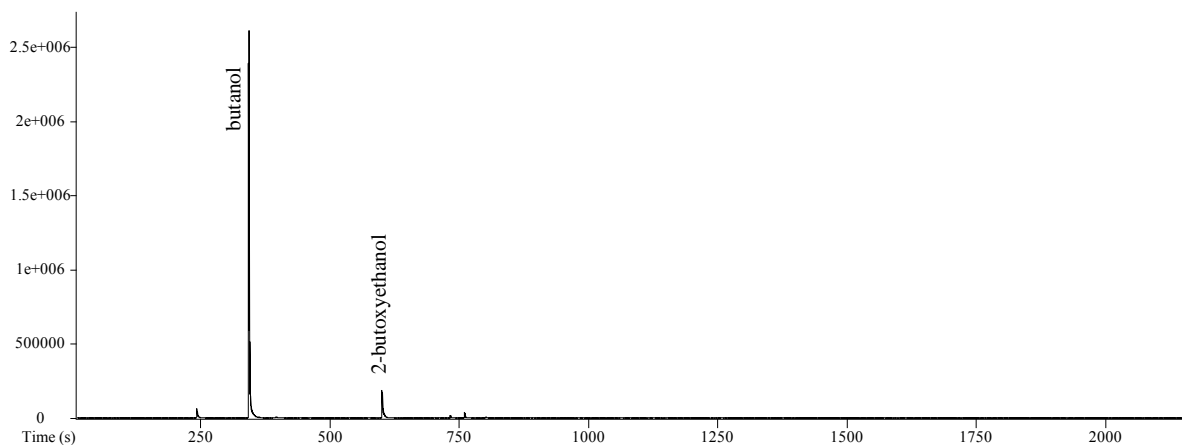
Z hlediska toxicity produktů hoření, kromě látek zmiňovaných např. u SBR, zde mají významné postavení organické nitrily. Vyznačují se toxickými (kyanidovými) účinky, dráždí kůži a sliznice a působí narkoticky. Při hoření NBR dochází i k uvolňování kyanovodíku, který byl detekován průkazníkovými trubičkami a jednoduchými detekčními prostředky. Kvantitativní výsledky nelze ale u těchto měření jednoznačně prezentovat v důsledku rušivých vlivů ostatních nitrilů.

#### 4.3.10 Analýza hasiv

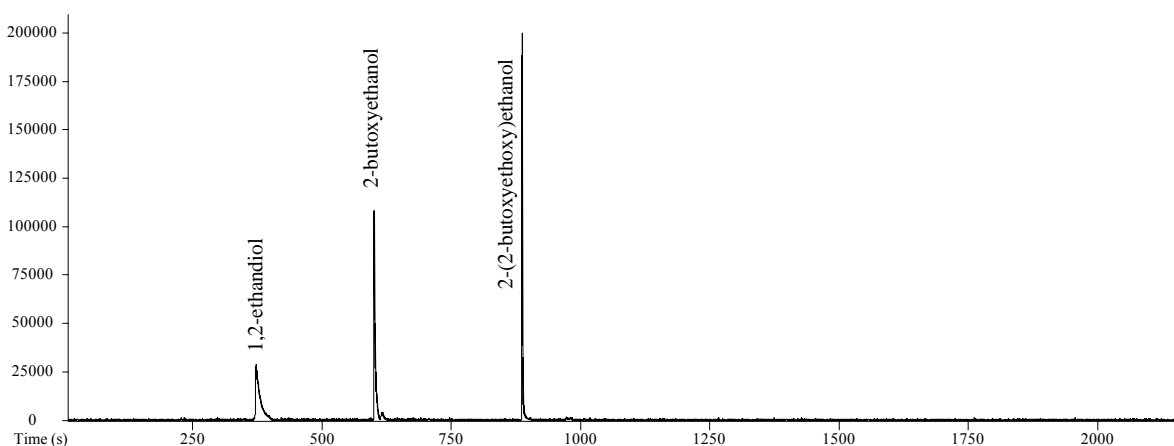
Z předchozích výsledků se ukázalo, že hasiva mají značný vliv na kontaminaci složek životního prostředí, zejména pak půdy a vody. V souvislosti s hašením požárů materiálů na bázi pryže a halogenovaných polymerů jsou nejčastěji využívána syntetická pěnidla, u HZS ČR obvykle hasivo pod obchodním názvem „Pyrocool“. Z tohoto důvodu byla provedena dodatečná analýza tohoto přípravku metodou SPME s odběrem vzorku z plynné fáze nad povrchem kapaliny. Současně byla provedena i analýza hasiva Expyrol A3F/AV 3 – 6 %, používaného u HZS Plzeňského kraje. Jedná se o syntetické pěnidlo, které tvoří vodní i polymerní film.

Z výsledků analýz hasiv pomocí SMPE byla potvrzena přítomnost těkavých složek. V hasivu „Pyrocool B“ byl hlavní složkou butanol a 2-butoxyethanol (Obr. 41). U hasiva „Expyrol“ se jednalo o 1,2-ethandiol, 2-butoxyethanol a 2-(2-butoxyethoxy)ethanol (Obr. 42).

Lze tak potvrdit, že jednou ze složek hasiv jsou alkoholy, dioly, nebo alkoxyalkoholy, jak je uvedeno v Příloze 11, 12 a 13.



Obr. 41: Chromatogram těkavých látek hasícího prostředku PYROCOOL B



Obr. 42: Chromatogram těkavých látek hasícího prostředku Expyrol A3F/AV 3 – 6 %

#### 4.4 Případová studie 2: Hodnocení dopadu řízeného požáru na životní prostředí

Ve dnech 30. 3. – 2. 4. 2008 proběhlo ve vojenském prostoru Brdy cvičení za účelem seznámení se s problematikou hoření plastových přepravních obalů na láhve. Cílem tohoto cvičení bylo sledování parametrů rozvoje požáru, jeho následná likvidace a vyhodnocení následků. Současně bylo sledováno šíření produktů hoření do životního prostředí. Přepravky pro pивní láhve jsou vyrobeny z tvrdého polyethylenu, označovaného zkratkou HDPE (Příloha 14). Na místě byly sestaveny dva stohy složené ze 36 palet, což představuje 1440 přepravek o celkové hmotnosti 2900 kg HDPE (Příloha 15). V prvním byly použity prázdné přepravky a v druhém přepravky naplněné láhvemi. Z hlediska produktů hoření můžeme říci, že při hoření tohoto polymeru vznikají nejméně škodlivé látky. Hlavním cílem bylo sledování cest šíření vzniklých produktů hoření do okolního prostředí, především vzduchu, vody a půdy.



*Obr. 43: Odběr vzorku SPME 5 m nad úrovní terénu [54]*



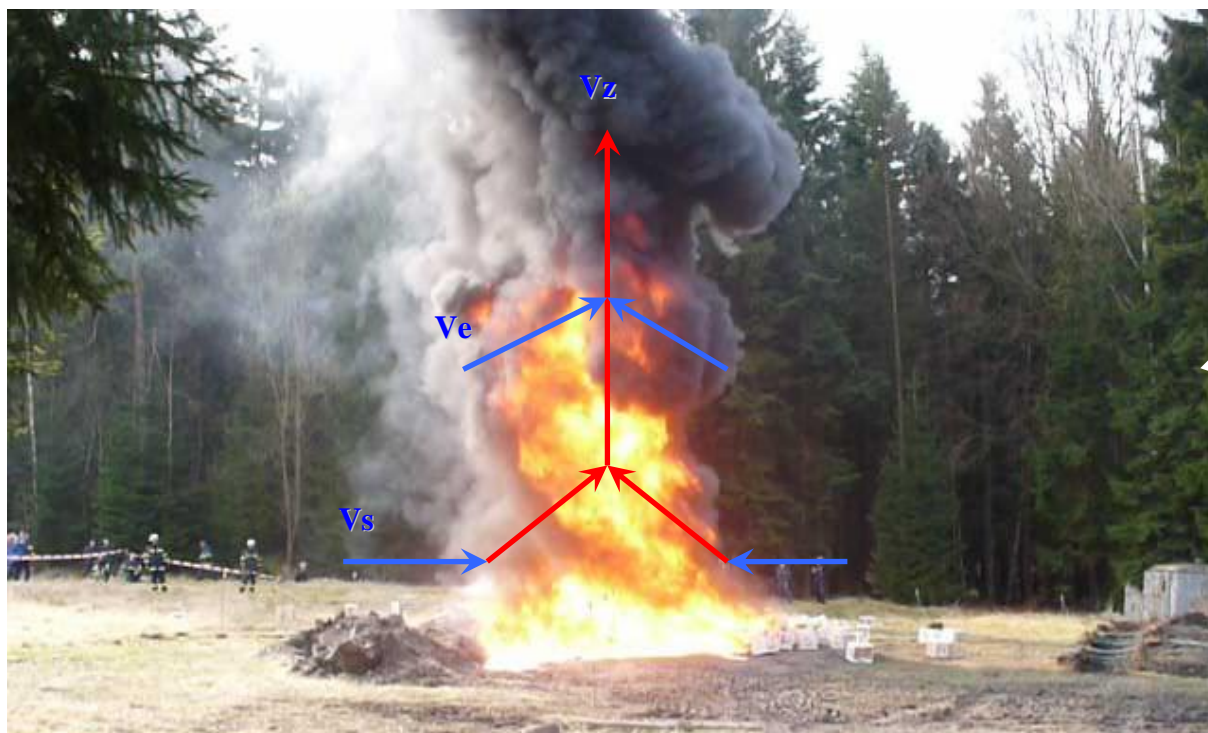
*Obr. 44: Odběr plyných zplodin do tedlarových vaků [54]*

Před zahájením měření byly nejprve odebrány vzorky půdy před požárem a vzorky vody následně použité k hašení požáru. V průběhu hoření plastových přepravek byly měřeny koncentrace základních škodlivin v ovzduší a zároveň odebírány vzorky vzduchu do tedlarových odběrových vaků o objemu 3 litry. V době plného rozvoje požáru byla již teplota okolí tak vysoká, že nebylo možné provést odběr zplodin z bezprostřední blízkosti, ani přímo nad místem hoření, kde se očekávaly nejvyšší koncentrace. Vzorky vzduchu byly rovněž odebrány 20 m od požáru z výšky 5 m metodou mikroextrakce na tuhou fázi Carboxen/PDMS. Po uhašení došlo ke ztvrdnutí roztaveného polyethylenu a vznikla tak nad půdou nepropustná vrstva, pod kterou ještě po určitou dobu probíhal termodegradační proces.

Po vychladnutí byly z centra odebrány vzorky půdy a vody po hašení. Přehled jednotlivých odebraných vzorků je popsán v Příloze 16 a 17.

#### 4.4.1 Výsledky projektu „Strašice“

Dráha a směr šíření zplodin hoření do ovzduší byly na tomto projektu demonstrovány na Obr. 45. Přestože se vzorek nad centrem požáru nepovedlo odebrat, vzorky SPME ve výšce 2 m a 5 m (v lehkém kouři) se od sebe kvantitativně výrazně lišily. Koncentrace ve výšce 5 m byly 4krát až 10krát vyšší, v závislosti na aktuální síle a směru větru.



Obr. 45: Směr a dráha šíření zplodiny hoření do ovzduší, Strašice 30. 3. – 2. 4. 2008;  $V_s$  – vzduch pro spalování,  $V_e$  – vzduch strhávaný ejekčním účinkem,  $V_z$  – směs vzduchu a zplodin

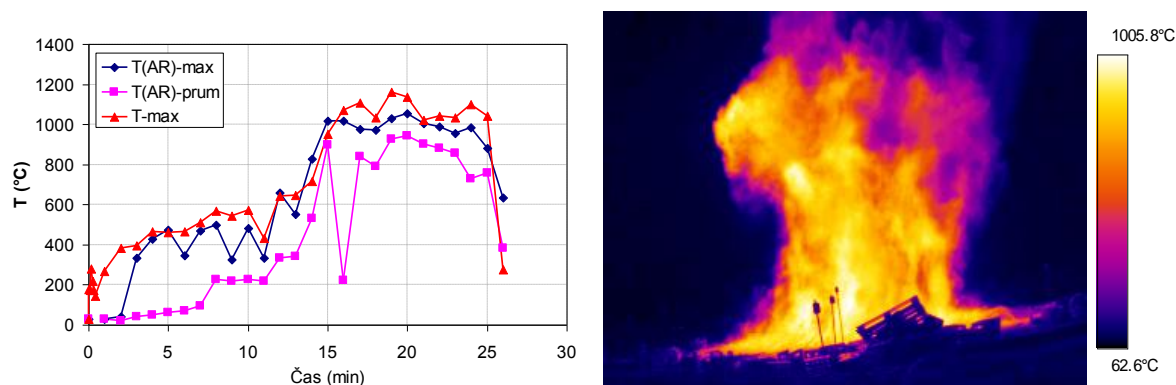
Pro analýzy vzorků v místě události bylo použito především jednoduchých přenosných detekčních prostředků a mobilního plynového chromatografu Voyager. Vzorky převezené do laboratoře byly podrobeny analýze především na GC/MS-TOF. Vzorky vzduchu z tedlarových vaků byly sorbovány na SPME vlákno CAR/PDMS, vzorky půdy byly extrahovány hexanem pomocí Soxhletova extraktoru. Těkavé látky ve vzorcích vody byly analyzovány metodou mikroextrakce tuhou fází se vzorkováním z rovnovážné plynné fáze (Head-Space SMPE). Celá analýza byla zaměřena na přítomnost organických polutantů, především alifatických uhlovodíků. Přítomnost zplodin hoření byla potvrzena ve všech analyzovaných vzorcích. Ve vzduchu přímo v místě události byly přítomny především alkany, 1-alkeny, 1,n-alkadieny, aromatické uhlovodíky a alkylnaftaleny. Ve vzorcích vody odebraných po hašení byly identifikovány především složky použitého hasiva a termooxidační degradační produkty HDPE. Největší část představovaly vyšší alkoholy, ethery, estery a fenoly. Vzorky půdy byly extrahovány hexanem a následně porovnány s extraktem půdy před požárem (Obr. 46). Již z vizuálního srovnání je patrná přítomnost

velkého množství termodegradačních produktů uvolněných během požáru a hašení do půdy. V případě HDPE se jedná zejména o vyšší alifatické uhlovodíky.



Obr. 46: Hexanový extrakt zeminy před a po požáru

Sledováním teplot v průběhu požáru bylo zjištěno, že při hoření prázdných přepravek teplota dosáhne 600 °C po 12 minutách, po zborcení stohu roste intenzita hoření, maximální teploty dosahují až 1200 °C, průměrná teplota oblasti uvnitř požáru je 800 – 900 °C až do uhašení v 26 min. Teploty ve finální fázi jsou znázorněny na Obr. 47 [60]. Tyto hodnoty byly použity pro nastavení teplot v laboratorních podmínkách.



Obr. 47: Změna teploty v čase a finální termovize [60]

#### 4.5 Případová studie 3: Požár skládky pneumatik, Vřesová

Dne 19. dubna 2009 v 17:40 hod. došlo k požáru pneumatik určených k recyklaci na skládce v obci Vřesová. Ve třetím poplachovém stupni bylo na místo povoláno celkem 45 zásahových automobilů k likvidaci požáru (Obr. 48). K hašení bylo dovezeno 1000 litrů pěnidla ze stanice Slavkov, 6000 litrů ze stanice Košutka-Plzeň a další tisíce litrů pak z ostatních stanic. Okolí bylo zamořeno hustým dýmem a hasiči museli zasahovat v dýchacích přístrojích.

Nakonec bylo rozhodnuto ponechat zasaženou skládku vyhořet a soustředit se na záchranu objektů, ve kterých se nacházela recyklační technologie. O události byli informováni

starostové okolních obcí a orgány odboru životního prostředí. Zásah byl ukončen až po více než dvou dnech. K požáru byla také povolána výjezdová havarijní skupina CHL Třemošná, která po celou noc a v průběhu následujícího rána monitorovala stav ovzduší ve směru postupujícího kouře. Současně byly odebrány vzorky ovzduší a vody k analýze v laboratoři.



*Obr. 48: Požár skladu pneumatik, Vřesová, 19. 4. 2009*

#### **4.5.1 Odebrané vzorky**

##### Sorpční trubičky Tenax TA

Čerpadlo CHP-71, průtok 0,5 l/min.

1. Požářiště západní strana, 20 m od požáru, doba prosávání 3 min, 20. 4. 2009 0:55 h.
2. U požářiště západní strana, 20 m od požáru, doba prosávání 20 min., 20. 4. 2009 1:15 h.
3. Kopec směr západ, 5 km od požáru, doba prosávání 30 min, 20. 4. 2009 6:30 h.
4. Prostor uhelny, 500 m od požáru, doba prosávání 30 min, 20. 4. 2009 7:40 h.

##### Vzorky odpadních vod z požářiště:

V průběhu požáru:

5. Voda odtékající příkopem podél silnice, 20. 4. 2009 1:00 h.
6. Voda cca 10 m od požářiště, 20. 4. 2009 1:05 h.
7. Zachycený nános cca 5 m od požářiště, 20. 4. 2009 1:10 h.



*Obr. 49: Voda odtékající z požářiště vzorek č. 9*

Po uhašení požáru:

8. Spálené zbytky, 20. 4. 2009 9:25 h.

9. Voda odtékající z požářiště, 20. 4. 2009 9:30 h (*Obr. 49*).

Vzorky pro laboratorní zkoušky (pyrolýzní chromatografie):

10. Hrubý granulát drcené pryže, 20. 4. 2009, 9:05 h (*Obr. 29*).

11. Jemný granulát drcené pryže, 20. 4. 2009 9:10 h (*Obr. 29*).

12. Směs nylon-pryž I, 20. 4. 2009 9:15 h.

13. Směs nylon-pryž II, 20. 4. 2009 9:20 h.

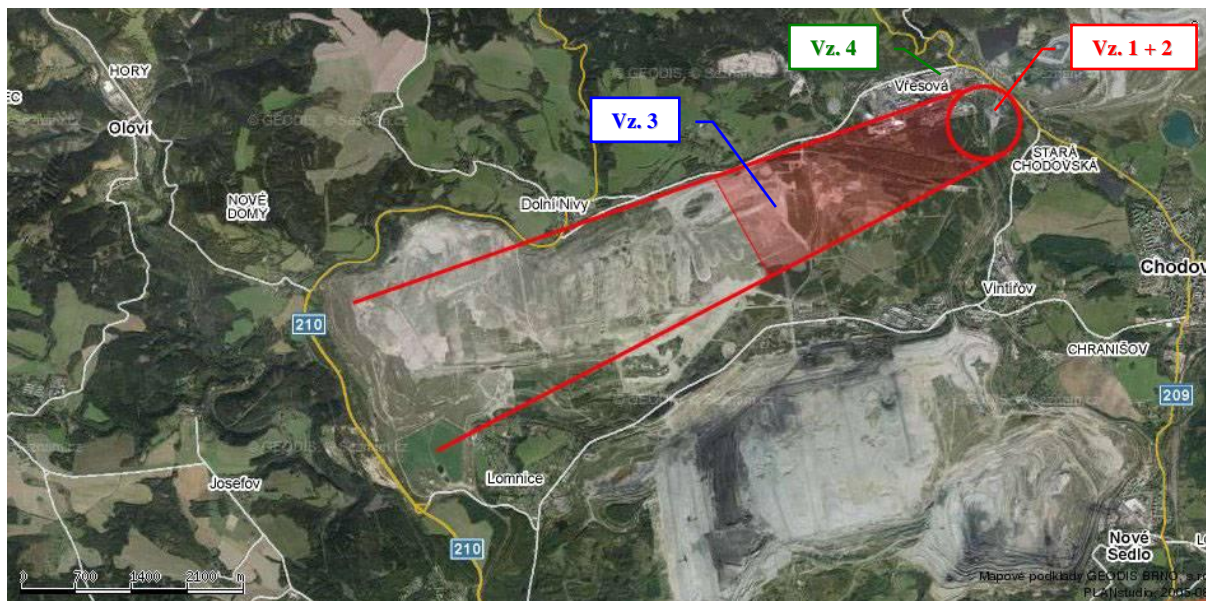
#### **4.5.2 Analýza vzorků**

Na místě byly odebrány vzorky ovzduší na tenaxové sorpční trubičky (*Obr. 50*). Vzorek č. 2 byl odebrán v blízkosti skládky s dobou sorpce 20 min při průtoku 0,5 l/min a následně analyzován při dělicím poměru 1:40. V chromatogramu jsou patrné charakteristické produkty hoření pneumatik. Ty se dále šířily ve směru větru a postupně jejich koncentrace klesala. Vzorek č. 3 byl odebrán na kopci 5 km od skládky s dobou sorpce 30 min, při stejném průtoku a následné analýze při dělicím poměru 1:20. Koncentrace výrazně poklesla, avšak v chromatogramu jsou nadále patrné obdobné zachycené látky jako u prvního vzorku (*Obr. 51*).

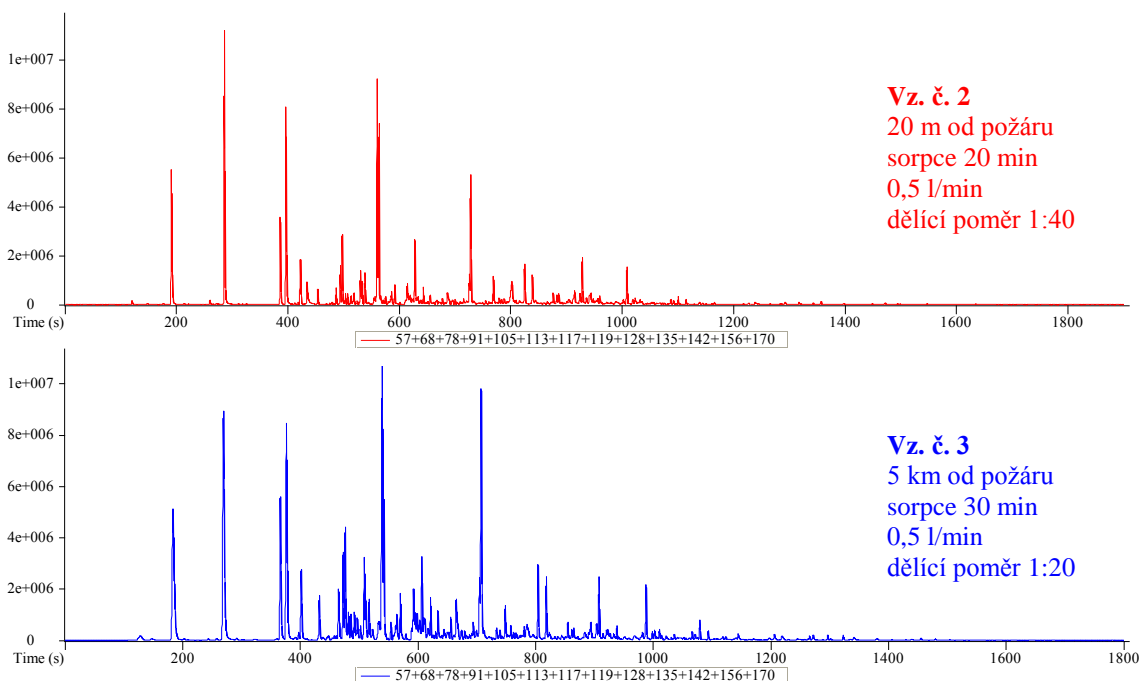


Parametry termodesorpce:

- teplota transferline: 200 °C,
- minimální tlak nosného plynu: 5 psi,
- čas předčištění: 1 min,
- čas desorpce: 5 min,
- teplota desorpce: 280 °C,
- předčištění coldtrap: 1 min,
- teplota coldtrap: -10 °C,
- teplota coldtrap: 300 °C.



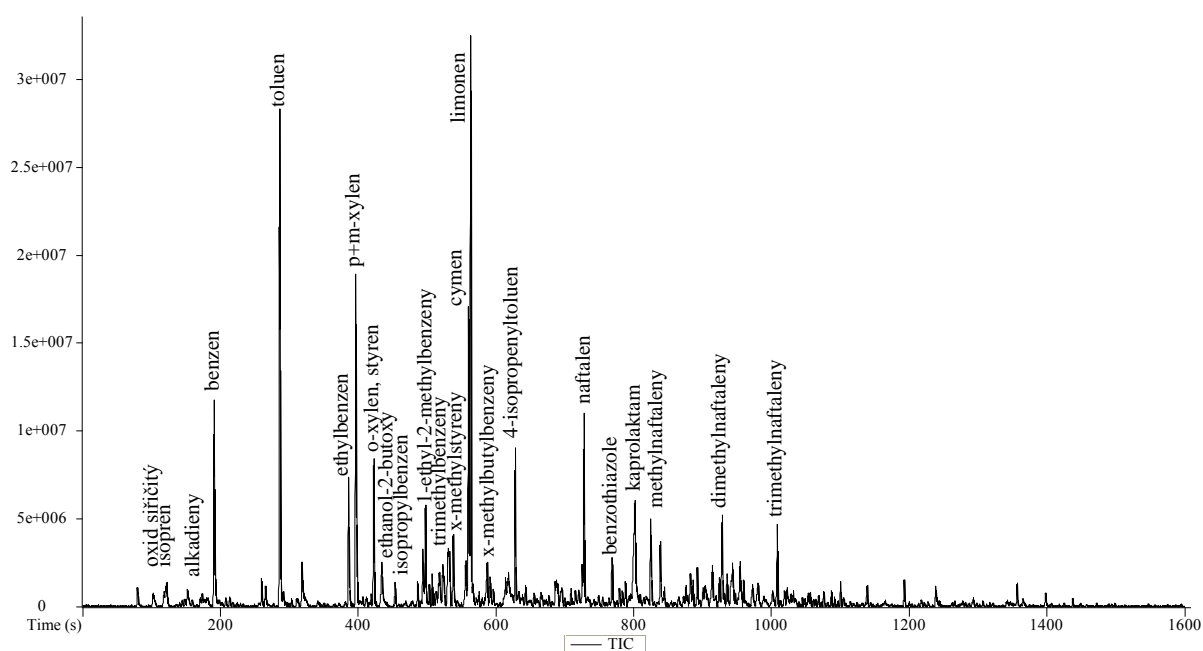
Obr. 50: Místa odběrů vzorků a směr šíření zplodin hoření



Obr. 51: Chromatogramy vzorků ovzduší odebraných na tenaxové sorpční trubičky

Pokud se podíváme na podrobnější složení zplodin (Obr. 52), můžeme tyto látky rozdělit do několika skupin. První tvoří jednoduché aromatické uhlovodíky typu benzen, toluen, ethylbenzen, xyleny, styren a další substituované benzeny. Z velmi těžkých látek je zde viditelný isopren, 1,3-pentadien a další alkadieny. Lze ale očekávat, že v průběhu velkého otevřeného požáru se těžké látky rychle ohřívají a jejich páry jsou unášeny vzhůru. V přízemních vrstvách jsou proto koncentrace menší než u aromatických uhlovodíků a ostatních semivolatilních látek. Plynný butadien již nebyl ve vzorcích nalezen. V chromatogramu je viditelný ještě pík oxidu siřičitého, ten byl ale pozitivně identifikován jinými přístroji. Z charakteristických látek pro hoření pneumatik můžeme zmínit cymen, limonen a benzothiazol. Zatímco cymen a limonen jsou termodegradační produkty, benzothiazol je původní přísada při výrobě, konkrétně stabilizátor. Jelikož pneumatiky obsahují textilní vlákna, která byla přítomna na skládce i samostatně, lze pozorovat ve zplodinách i dusíkaté látky. Mezi nejtypičtější patří benzonitril a kaprolaktam, které nasvědčují přítomnosti vláken na bázi polyamidů. V chromatogramu je pak celá řada malých píků dalších nitrilů. Ze sirných látek můžeme nalézt především thiofeny.

V malé míře jsou ve vzorku přítomny i fenoly. Látka 4-*t*-butylfenol patrně pochází z 4-*t*-butylfenol-formaldehydových pryskyřic, které se používají jako adhezivum, lepidla, nebo je součástí neoprenu. Vyznačuje se dráždivými a alergickými reakcemi.



Obr. 52: Chromatogram vzorku č. 2

Vzorek č. 8 představoval směs ohořelých zbytků textilních vláken a pneumatik odebraných z povrchu požářiště. V tomto místě byla původně vysoká teplota a dostatečný přístup vzduchu. Při hašení následně došlo k proplachu značným množstvím vody. Analýza odebraného vzorku byla provedena pomocí SPME na vlákno CAR/PDMS z plynné fáze nad povrchem materiálu. V chromatogramu byly nalezeny zejména aromatické uhlovodíky (substituované benzeny) a alifatické uhlovodíky. Obdobné výsledky byly u analýzy vzorku č. 7 stejnou metodou. Zde ovšem byly dominantní píky limonenu a cymenu.

### 4.5.3 Vliv hasiv na kontaminaci životního prostředí

U velkých otevřených požárů skládek odpadů jsou téměř vždy použita hasiva ve formě pěn nebo smáčedel, jelikož hašení samotnou vodou je velmi málo účinné. Ve výše uvedených případech byl proto proveden odběr vzorků čistých hasiv nebo vzorků vody odtékající z požářiště, často s viditelnou silnou pěnovitostí (Obr. 53). Tyto vzorky byly vedle zkoumání produktů hoření podrobeny i analýze na přítomnost hasiv, a to konkrétně jejich těkavých složek.



Obr. 53: Použití pěnidel, dohašování skládky Vřesová

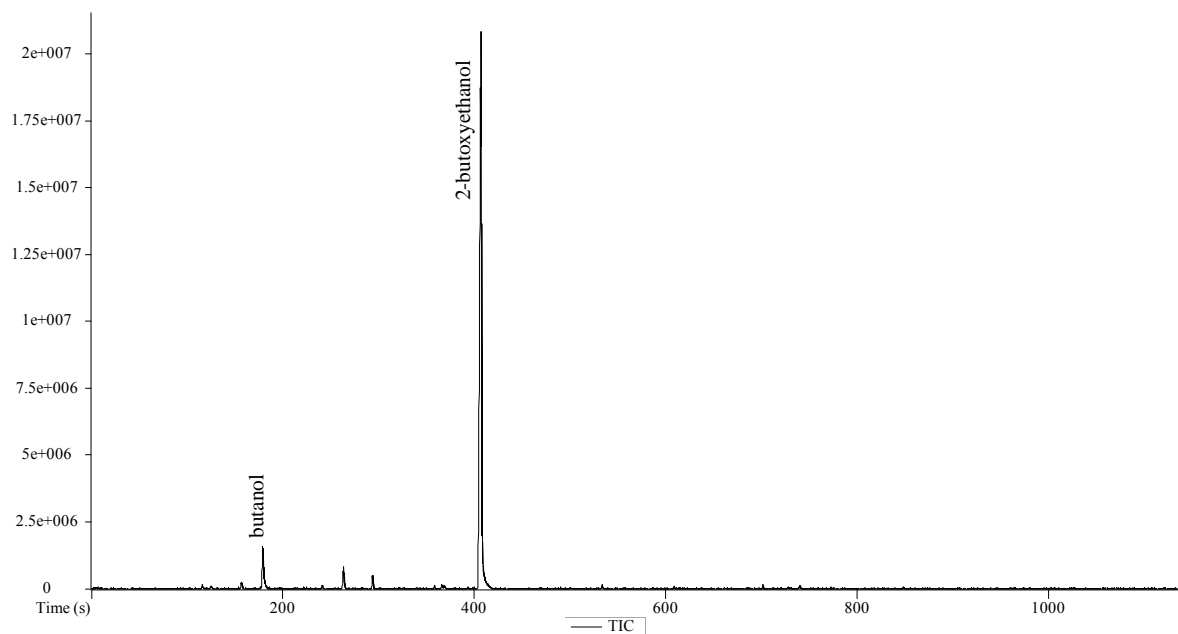
Následující chromatogram (Obr. 54) představuje analýzu vzorku vody č. 5 (příkop) odebraného v době hašení požáru pneumatik ve Vřesové (Obr. 55). K analýze byla zvolena metoda SPME ponořením 100  $\mu\text{m}$  PDMS vlákna do vody nebo se sorpcí látek z plynné fáze nad kapalinou. Výsledky ale nebyly příliš uspokojivé, proto byla následně použita metoda analýzy pomocí sorpčních trubiček Tenax TA. Vzorek vody z požářiště o objemu 10 ml byl vložen do impingeru, který byl vytemperován v agitátoru na 60  $^{\circ}\text{C}$ . Na vstup impingeru byla vložena trubička s aktivním uhlím. Odpařené látky byly sorbovány na tenaxovou sorpční trubičku po dobu 5 min a průtoku 0,5 l/min. Ve výsledném chromatogramu můžeme pozorovat dva charakteristické píky, 2-butoxyethanol a butanol. Tyto dvě látky jsou pro obdobné vzorky z jiných události charakteristické, jelikož jsou součástí pěnidla Pyrocool B, které je nejpoužívanější u HZS ČR. Kromě těchto látek jsou v chromatogramu píky toluenu, cyklopentanonu, xylenů, limonenu, benzothiazolu ad.

Výrobce udává, že Pyrocool B má toxicitu pro vodní organismy 48 h LC50 15,8  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  a biologickou rozložitelnost 95,91 % za 20 dní. Doporučené ředění je 0,4 % což znamená, že pokud tento roztok následně zředíme ještě stonásobně, koncentrace bude nadále převyšovat LC50 48 h. Voda z požářiště odtéká obvykle do nejbližších vodních toků, kde se hasiva

postupně ředí a odbourávají. Přesto může mít v prvotní fázi negativní dopad zejména na vodní živočichy. Toxický účinek je dále zesílen produkty hoření a výluhy ze skládky. Ve Vřesové bylo použito několik tisíc litrů hasiva, odhadem cca 8000 l.

Parametry termodesorpce:

- teplota transferline: 200 °C,
- minimální tlak nosného plynu: 5 psi,
- čas předčištění: 1 min,
- čas desorpce: 5 min,
- teplota desorpce: 280 °C,
- předčištění coldtrap: 1 min,
- teplota coldtrap: -10 °C,
- nárůst teploty: MAX °C/s,
- nejvyšší teplota coldtrap: 300 °C,
- dělicí poměr: 1:40.



Obr. 54: Chromatogram těkavých látek ze vzorku č. 5



*Obr. 55: Místo odběru vzorků vody č. 5*

#### **4.6 Případová studie 4: Požár skládky pneumatik, Tušimice**

Dne 17. 6. 2010 došlo k požáru pneumatik na skládce firmy pro recyklaci pneumatik v průmyslové zóně v Kadani – Tušimicích (Obr. 56). Pneumatiky byly proloženy textilními vlákny a celou hromadu pravděpodobně zapálila jiskra od vysokozdvizného vozíku. Plameny se nejprve likvidovaly vodou a následně se požářiště o rozloze 200 x 200 metrů se zahrnovalo zeminou. Následující den musela být evakuována přibližně stovka obyvatel z blízkých domů kvůli hustému kouři.

Z místa likvidace požáru uniklo množství vody do Lužického potoka a rybníku poblíž přehrady Nechranice, kde následně uhynulo menší množství ryb (Obr. 57, Příloha 20). Voda silně zapáchala po spálených pneumatikách a vykazovala vysokou pěnivost. S největší pravděpodobností došlo k překročení toxicity pro vodní organismy vlivem přítomnosti produktů hoření a použitých hasiv. Po odčerpání vody z rybníku byly na hladině vody pozorovány barevné skvrny typické pro ropné látky (Příloha 22). Při spektrofotometrickém stanovení fenolů vykazovala voda z rybníku po přidání činidla lehké zakalení (vznik sraženiny), což je často zapříčiněno vedlejší reakcí některých složek hasiv. U vzorků č. 4 a 6 bylo pak toto zakalení již velmi výrazné. Voda se z Lužického potoka dostala i do přehrady, ale zde k úhynu ryb nedošlo.



*Obr. 56: Požár skladu pneumatik, 17. – 20. 6. 2012, Tušimice*



*Obr. 57: Odčerpání kontaminované vody z rybníku poblíž přehrady Nechranice*

Oblak vzniklého kouře se šířil západním směrem. V době požáru byl v oblasti Karlovarského kraje cítit zápach spálených pneumatik. Na žádost HZSKV bylo provedeno měření imise škodlivin ve vytipovaných lokalitách v Krušných horách v obcích Boží Dar, Jáchymov a Klínovec. Monitoring byl prováděn v nočních hodinách ze dne 17. 6. na 18. 6. detektorem plynu GDA 2. Byly naměřeny zvýšené koncentrace oxidu uhelnatého a oxidu

siřičitého. Nejvyšší koncentrace se nacházely ve vyšších polohách (Klínovec 1244 m), kde byl ve večerních hodinách silně zapáchající smog. V této době vál silný nárazový vítr, místy přšelo, což vedlo k rozptýlení škodlivin. Vzdálenost Klínovce od místa události je 25 km. Mírný zápach byl cítit i v Karlových Varech.

Přestože byla skládka zavezena hlinou, docházelo v ní dále k doutnání a občasnému vyšlehnutí plamenů. Po prvotním požáru zasahovali hasiči opět v červnu, dvakrát v říjnu a třikrát v roce 2013. Začátkem února tam plameny vyšlehávaly takřka každý den. Lidé, kteří obývají poblíž dva tušimické panelové domy ve vzdálenosti pouhých desítek metrů od skládky, si na situaci opakovaně stěžovali.



*Obr. 58: Skládka v Tušimicích po sedmi měsících od požáru.*

#### **4.6.1 Odběr vzorků**

Odběr vzorků byl proveden dne 20. 6. 2010 z míst označených v Příloze 21. Vzorky byly odebrány do skleněných nádob, uloženy v chladicím boxu a převezeny do laboratoře, kde byly skladovány v temnu a za snížené teploty. Současně byly odebrány vzorky vody z odčerpaného nedalekého rybníka, kde došlo k masivnímu úhynu ryb (Příloha 22).

Odebrané vzorky:

1. Spálená pneumatika, 14:25 (Obr. 59).
2. Drť jemná, 14:30.
3. Ohořelé textilní vlákna s pryží, 14:30.
4. Voda odtékající z místa požáru (u drtírny), 14:35.
5. Pyrolýzní olej (pod požářištěm), 14:40.
6. Voda odtékající z místa požáru s nánosem spálených pneumatik, 14:45 (Obr. 59).
7. Vzorek půdy (spálená pneumatika zasypaná zeminou), 14:50.

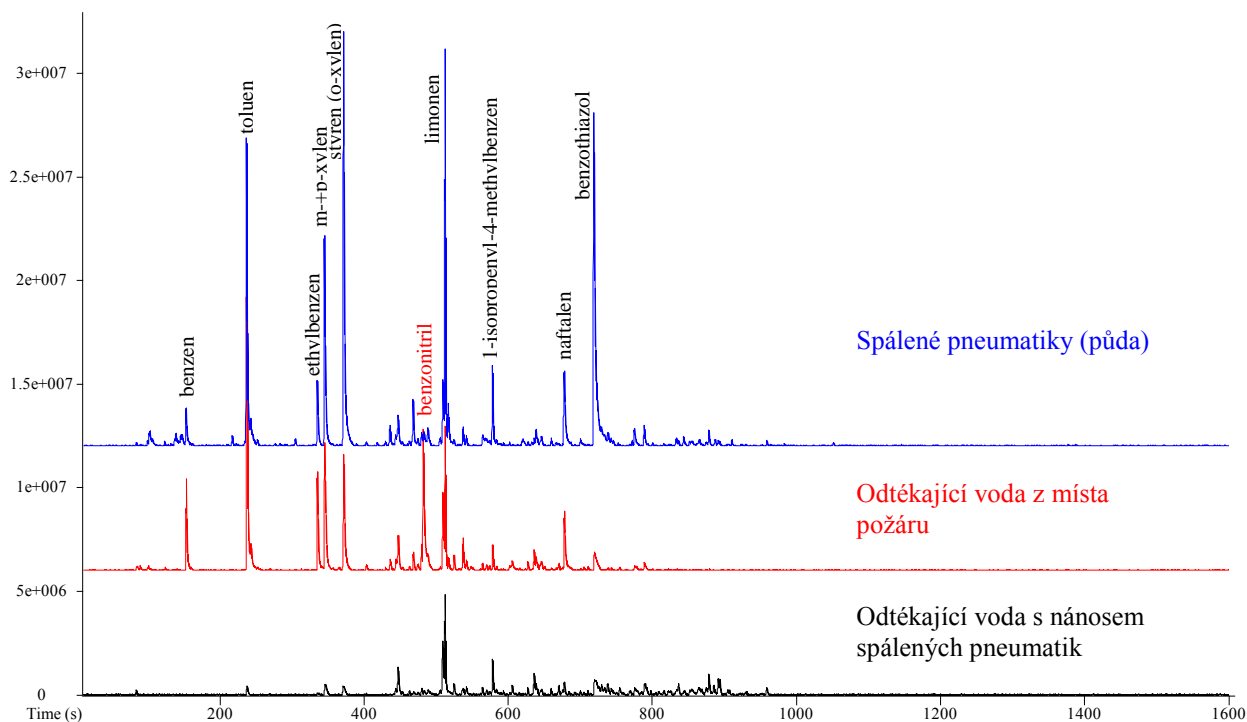


*Obr. 59: Místa odběru vzorků č. 1 a 6*

#### **4.6.2 Analýza vzorků pomocí SPME**

Účelem tohoto měření byla analýza těkavých organických látek ve vzorcích a jejich vzájemné porovnání. Množství použitého vzorku bylo 100 g (vz. č. 1) nebo 100 ml (vz. č. 4 a 6). K analýze byla použita metoda mikroextrakce na tuhou fázi s využitím vlákna CAR/PDMS 75  $\mu\text{m}$ . Vzorky byly inkubovány při teplotě 60 °C po dobu 10 minut a následně extrahovány na vlákno po dobu 30 minut. Výsledné chromatogramy jsou znázorněny na Obr. 60.





Obr. 60: Chromatogramy vzorků č. 1, 4 a 6

#### 4.6.3 Analýza vzorku spálené pneumatiky

Vzorek č. 1 představoval černé zuhelnatělé zbytky pneumatik (Obr. 63). Pro identifikaci hlavních složek byl vzorek o hmotnosti 20 g extrahován 100 ml hexanu v Soxhletově extraktoru po dobu 3 hodin. Následně byl extrakt přečištěn adsorpční kolonovou chromatografií s 2 g florisilu a 2 g bezvodého síranu sodného, zahuštěn a uchován v mrazicím boxu. Vzorky byly analyzovány na GC/MS při následujících podmínkách:

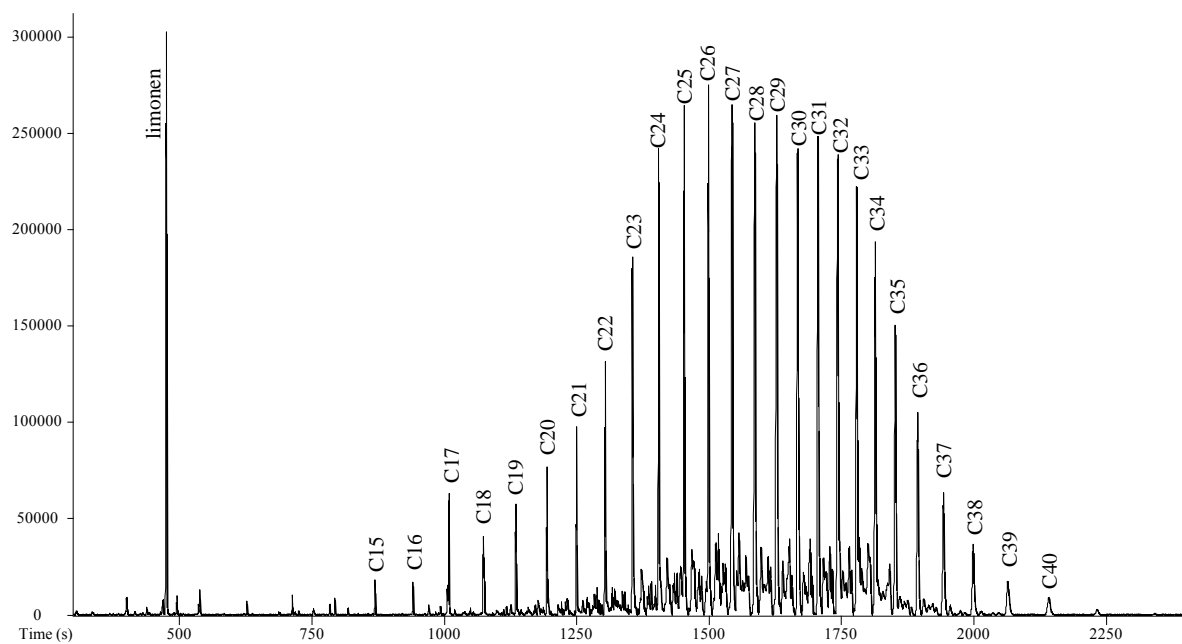
Parametry GC analýzy:

- konstantní průtok nosného plynu: 1 ml/min,
- metoda nástřiku: bezděličová, doba uzavření děliče 30 s,
- teplota nástřiku: 300 °C,
- teplota kolony: 40 °C (2 min), 10 °C/min do 320 °C (10 min).

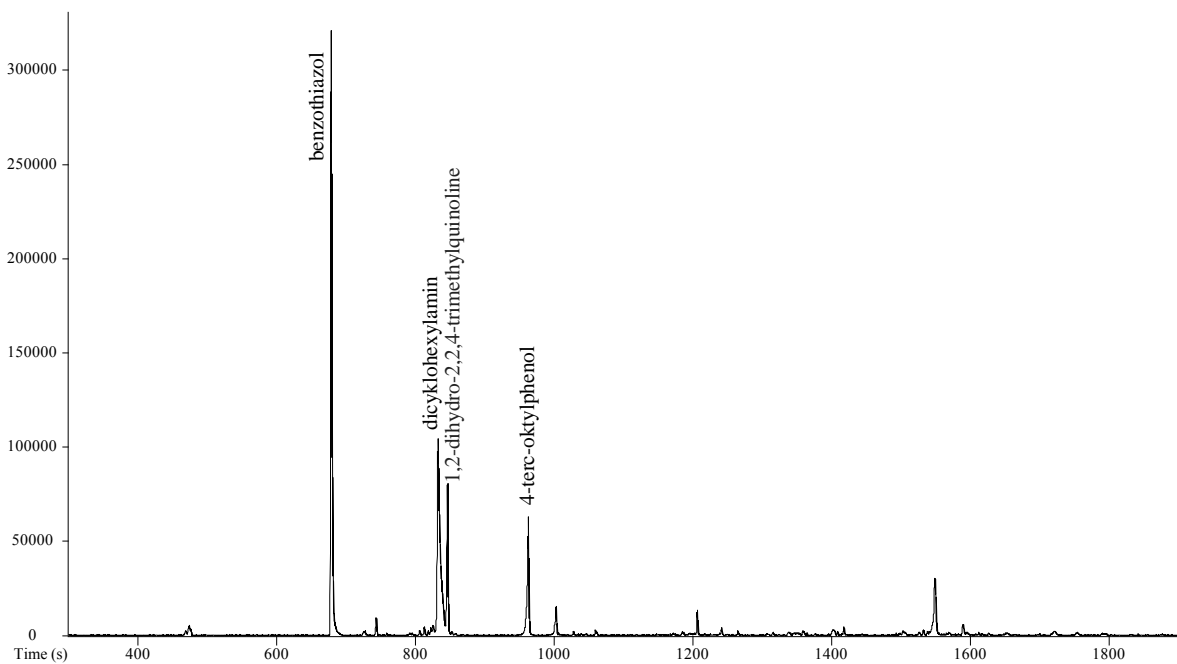
Parametry registrace hmotnostních spekter:

- teplota transferline: 280 °C,
- teplota iontového zdroje: 230 °C,
- ionizace: elektronová,
- energie elektronů: 70 eV,
- rozsah hmot: 29 – 570.

V chromatogramu je charakteristický pík limonenu a dále uhlovodíky, zejména  $C_{17}$  –  $C_{40}$ . Dodatečně byla ještě provedena analýza nepřečištěného vzorku. V chromatogramu lze pozorovat některé látky, které byly původně adsorpční kolonovou chromatografií odstraněny, např. benzothiazol, dicyklohexylamin (vulkanizační urychlovač), 1,2-dihydro-2,2,4-trimethylchinolin (který je známý také pod názvem Vulkanox) a 4-terc-oktylfenol.



Obr. 61: Chromatogram extraktu vz. č. 1 (spálená pneumatika)



Obr. 62: Chromatogram nepřечиštěného extraktu – fragmentogram pro  $m/z$  135+138+158 v čase 400 – 1800 s



*Obr. 63: Spálená pneumatika, vz. č. 1*

#### **4.6.4 Analýza půdy**

Vzorek půdy odebraný z místa požáru dne 20. 6. 2010 (Obr. 64) byl podroben analýze se zaměřením na semivolatilní organické látky. Jako výchozí byla použita metodika ČSN EN 15527 „Charakterizace odpadů – Stanovení polycyklických aromatických uhlovodíků (PAHs) v odpadech plynovou chromatografií s hmotnostním spektrometrem (GC/MS)“.

##### **4.6.4.1 Stanovení sušiny**

Navážka 20 g vzorku byla sušena při teplotě 105 °C po dobu 6 hodin do konstantní hmotnosti. Sušina je udávána v procentech. Po vysušení byla hmotnost zeminy 12,39 g. V přepočtu na procenta je výsledná hodnota 61,95 %.



*Obr. 64: Místo odběru vzorků půdy*

#### 4.6.4.2 Extrakce vzorku

Polotěkavé látky byly izolovány ze vzorku extrakcí pomocí Soxhletova extraktoru. K provedení extrakce bylo naváženo 20 g vzorku a vloženo do extrakční patrony. Extrakčním činidlem byla směs acetonu a hexanu v poměru 1:1. Vzorek byl extrahován po dobu 6 h (přes 100 cyklů). Extrakt byl třikrát vytřepán s 200 ml destilované vody a následně byla organická fáze vysušena bezvodým síranem sodným.

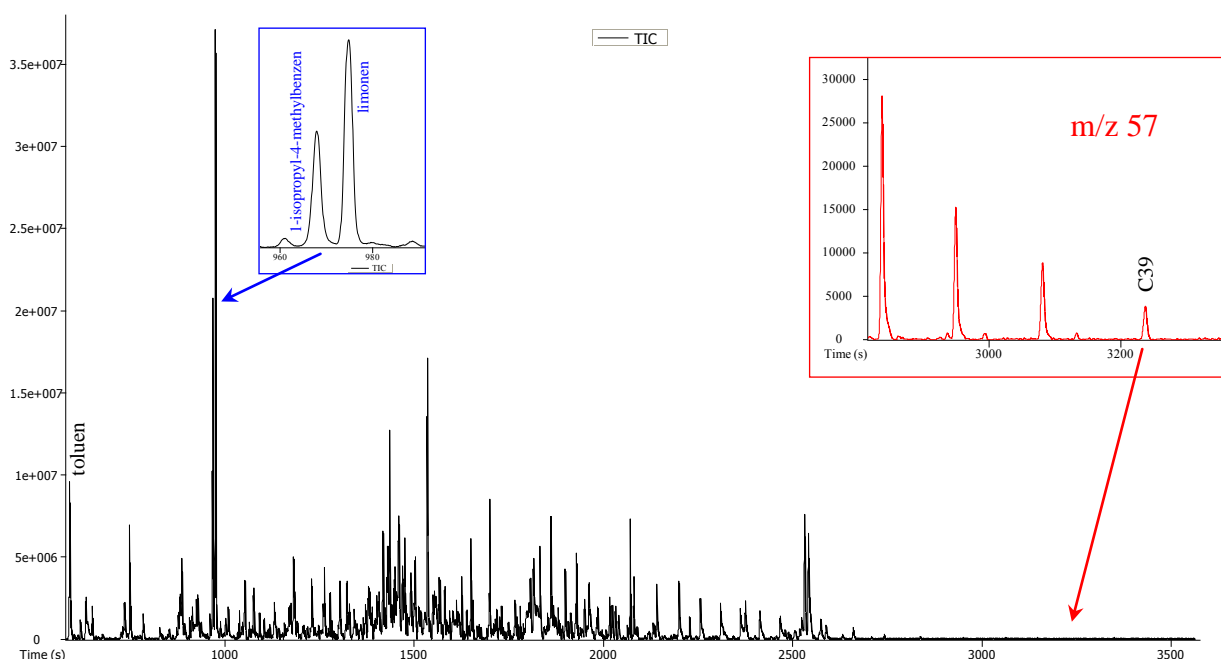
#### 4.6.4.3 Čištění extraktu

Upravený extrakt byl přečištěn adsorpční kolonovou chromatografií. Sloupec byl složen z 2 g bezvodého síranu sodného (spodní vrstva), 2 g florisilu (střední vrstva) a 2 g silikagelu (horní vrstva). Kolona byla nejprve promyta n-hexanem, následně přidán extrakt a na konci ještě eluováno 10 ml n-hexanu. Vzniklý eluát byl odpařen pod dusíkem na objem 10 ml, převeden do vialky a uchován v mrazícím boxu pro následnou analýzu.

#### 4.6.4.4 Optimalizace GC-MS

Před zahájením finální analýzy byly nejdříve hledány vhodné podmínky a parametry GS/MS systému. Po prvotním nástřiku vzorku bylo zjištěno, že chromatogramu obsahuje velké množství píků, které často koelují a jsou tak obtížně kvalitativně i kvantitativně vyhodnotitelné. Z tohoto důvodu byla pro analýzu použita 60 m kolona vytvořená spojením kolon BPX-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu$ m, SGE) a SLB-5 ms (30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu$ m, Supelco). Prodloužením kolony došlo k lepší separaci.

Na konci chromatogramu byly viditelné alifatické uhlovodíky až do C<sub>38</sub>. Teplotní program kolony byl proto upraven až do teploty 320 °C. Byly tak eliminovány neočekávané píky (ghost peaks). Takto získaný chromatogram (Obr. 65) byl již použitelný k vyhodnocení. První pík na chromatogramu je toluen, poslední (RT okolo 3237 s) je C<sub>38</sub>.



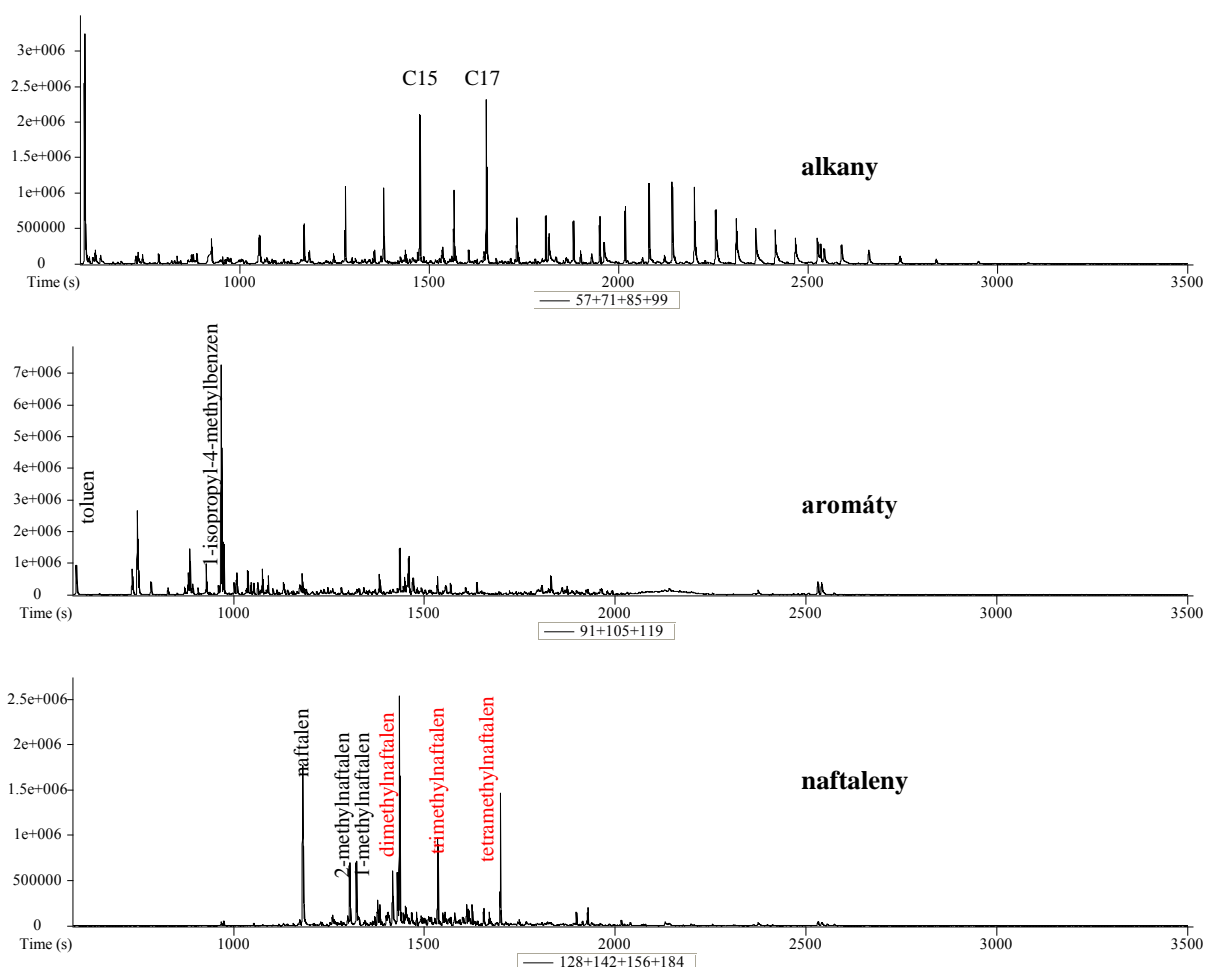
Obr. 65: Chromatogram extraktu pudy

#### 4.6.4.5 Výsledky analýz

Na chromatogramech (Obr. 66) jsou zvýrazněny jednotlivé skupiny látek přítomných ve vzorku. Alkany na  $m/z$  57 + 71 + 85 + 99 jsou zde přítomny v rozmezí  $C_7$  až  $C_{38}$ . Nejvyšší píky má pentadekan a heptadekan.

Aromatické uhlovodíky jsou ve vzorku přítomny v největší míře. Mezi toluenem a dominantním píkem 1-isopropyl-4-methylbenzenu můžeme najít ethylbenzen, xyleny, isopropylbenzen a ethylmethylbenzeny. V pozdějším retenčním čase jsou benzeny se substituentem  $C_3$  a vyšším, nebo více substituované benzeny.

Výrazné zastoupení mají ve vzorku i substituované naftaleny s jedním až čtyřmi substituenty. Dále následují PAHs s třemi a více cykly, které jsou podrobněji rozebrány v následující kapitole.



Obr. 66: Zastoupení jednotlivých skupin v extraktu půdy

#### 4.6.4.6 Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs)

Kvantitativní analýza byla zaměřena na polycyklické aromatické uhlovodíky. K tomuto účelu byl použitý standard „625 Semivolatile Calibration Mix“ o koncentraci 1000  $\mu\text{g/ml}$  každého analytu ve směsi dichlormethanu a benzenu v poměru 3:1. Z tohoto standardu byly připraveny roztoky o koncentraci 1, 2, 5, 10, 20, 50 a 100  $\mu\text{g/ml}$  a podle potřeby použity na vytvoření kalibrační závislosti. Pro každý analyt byla vytvořena samostatná vícebodová kalibrační přímka na základě plochy píků. Pro kvalitativní analýzu byly porovnávány retenční

časy píků reálných vzorků s retenčními časy použitých standardů. Koncentrace jednotlivých analytů byly vyjádřeny na základě srovnání s individuálními standardy metodou externí kalibrace a následně přepočítány na objem zahuštěného extraktu, navážené množství zeminy a 1 kg sušiny. V následujícím chromatogramu (Obr. 67) jsou znázorněny píky identifikovaných PAHs. Z karcinogenů skupiny 2A byly přítomny zejména benzo[a]anthracen a benzo[a]pyren. Dibenzo[ah]anthracen nebyl nalezen. Ze skupiny 2B byly identifikovány benzo[b]fluoranthen, benzo[k]fluoranthen, benzo[j]fluoranthen, indeno[1,2,3-cd]pyren. V Tab. 10 jsou seřazeny hledané PAHs podle retenčního času včetně plochy píků, výšky píků, charakteristické m/z a zjištěné koncentrace vztažené ke standardu. V Tab. 11 jsou pak výsledné koncentrace přepočítané na celý objem extraktu, navážku vzorku a podílu sušiny. Současně jsou doplněny limity PAHs pro půdy a odpady podle vyhlášek MŽP uvedených pod tabulkou.

### Přepočet

$$C = \frac{c_1 \cdot r \cdot v_2}{v_1 \cdot m \cdot s} \cdot 100 \text{ [mg/kg] sušiny (1)}$$

$c_1$  = zjištěná koncentrace z kalibrační křivky vůči standardu

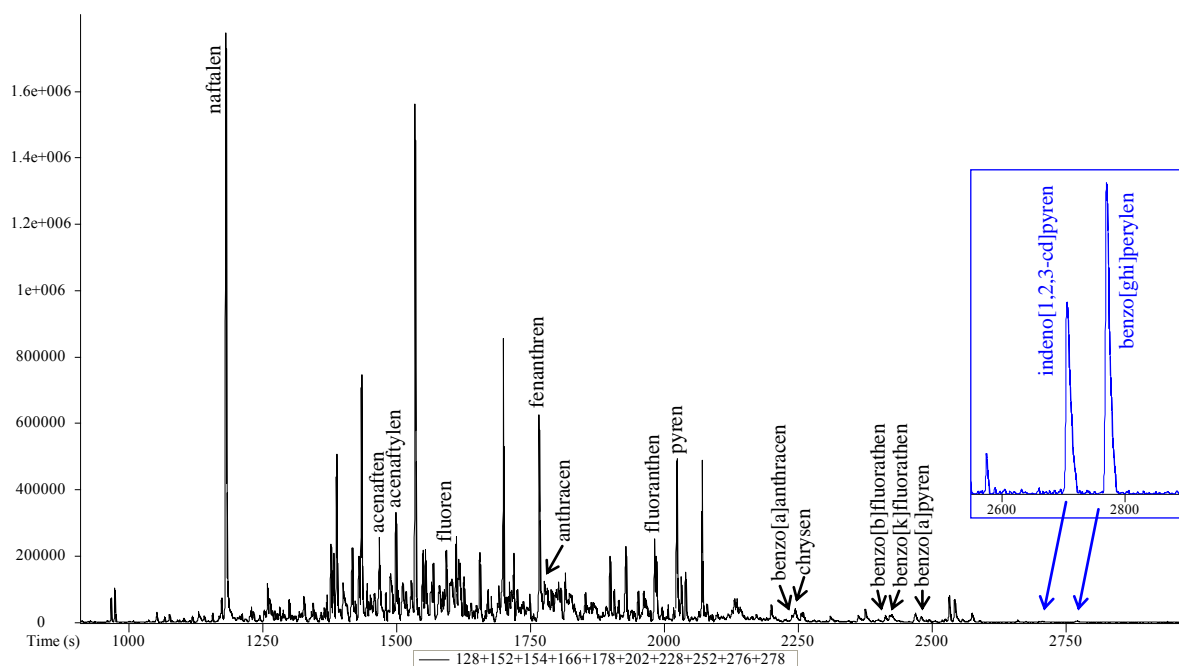
$r$  = faktor ředění zahuštěného extraktu

$v_1$  = objem zahuštěného extraktu

$v_2$  = objem extraktu

$m$  = navážka vzorku půdy pro extrakci

$s$  = podíl sušiny



Obr. 67: Chromatogram kvantifikovaných PAHs.

Tab. 10: PAHs nalezené ve vzorku

Pík	Název	Vzorec	RT [s]	Konc. [ $\mu$ /ml]	Plocha	Výška	m/z
292	naftalen	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	1181,9	11,58	41657058	1754637	128
612	acenaftylen	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	1468,3	5,00	4858715	201954	152
649	acenaften	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	1499,2	4,61	2974705	130641	152
761	fluoren	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	1593,0	4,64	3492977	120005	166
958	fenanthren	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	1766,8	7,29	11670783	488610	178
968	anthracen	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	1776,5	4,56	1628211	65380	178
1203	fluoranthen	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	1982,1	5,81	5524509	220617	202
1247	pyren	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	2023,6	7,17	10455288	432561	202
1421	benzo[a]anthracen	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	2238,3	4,98	544321	18735	228
1424	chrysen	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	2244,7	4,69	1117199	28778	228
1479	benzo[b]fluoranthen	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	2419,7	4,58	551351	11773	252
1480	benzo[k]fluoranthen	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	2424,7	4,62	1137014	21788	252
1488	benzo[a]pyren	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	2478,9	5,34	745986	14537	252
1520	indeno[1,2,3-cd]pyren	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	2705,1	5,59	160984	2382,9	276
1522	benzo[ghi]perylene	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	2769,7	5,58	350680	3955,1	276

Tab. 11: Výsledné množství PAHs na 1 kg zeminy a 1 kg sušiny

Název	mg/kg zeminy	mg/kg sušiny	Limit*	Limit**	Limit***
acenaften	4,61	7,44	–	–	–
acenaftylen	5,00	8,07	–	–	–
anthracen	4,56	7,36	0,01	*	*
benzo[a]anthracen	4,98	8,04	1,0	*	*
benzo[a]pyren	5,34	8,62	0,1	*	*
benzo[b]fluoranthen	4,58	7,39	–	*	*
benzo[ghi]perylene	5,58	9,01	–	*	*
benzo[k]fluoranthen	4,62	7,46	–	*	*
dibenzo[a,h]anthracen	neidentifikovaný	neidentifikovaný	–	–	–
fenanthren	7,29	11,77	0,1	*	*
fluoranthen	5,81	9,38	0,1	*	*
fluoren	4,64	7,49	–	–	–
chrysen	4,69	7,57	0,01	*	*
indeno[1,2,3-cd]pyren	5,59	9,02	–	*	*
naftalen	11,58	18,69	0,1	*	*
pyren	7,17	11,57	–	*	*
<b>Celkem limit</b>	–	–	<b>1.0</b>	<b>6</b>	<b>80</b>
<b>Celkem ve vzorku</b>	<b>86,04</b>	<b>138,88</b>	<b>71,43</b>	<b>115,88</b>	<b>115,88</b>

\* Vyhláška č.13/1994 Sb. Příloha č. 2, limit pro půdy náležejícího do zemědělského půdního fondu v mg/kg sušiny.

\*\* Vyhláška MŽP č. 294/2005 Sb. stanovuje v příloze č.10 požadavek na obsah PAHs pro obsah škodlivin v odpadech využívaných na povrchu terénu ve výši 6 mg/kg suš.

*Polycyklické aromatické uhlovodíky jsou definovány jako suma anthracenu, benzo[a]anthracenu, benzo[a]pyrenu, benzo[b]fluoranthenu, benzo[ghi]perylenu, benzo[k]fluoranthenu, fluoranthenu, fenanthrenu, chrysenu, indeno[1,2,3-c,d]pyrenu, naftalenu a pyrenu.*

*\*\*\* Vyhláška MŽP č. 294/2005 Sb. stanovuje v příloze č.4 limit pro sumu PAHs, které lze uložit na skládku inertního odpadu ve výši 80 mg/kg suš.*

*Polycyklické aromatické uhlovodíky jsou definovány jako suma anthracenu, benzo[a]anthracenu, benzo[a]pyrenu, benzo[b]fluoranthenu, benzo[ghi]perylenu, benzo[k]fluoranthenu, fluoranthenu, fenanthrenu, chrysenu, indeno[1,2,3-c,d]pyrenu, naftalenu a pyrenu.*

#### **4.6.5 Pyrolýzní olej**

Při požáru skládky pneumatik v Tušimicích došlo ke vzniku velkého množství pyrolýzního oleje (Obr. 68). Příčinou bylo zřejmě hašení metodou zasypání zeminou. Jednalo se o černou kapalinu husté konzistence, podobnou oleji, silně zapáchající po spálené pneumatice. V tenkém filmu vytvářela jasné barevné pruhy způsobené interferencí světla a poukazovala tak na přítomnost ropných látek. Jednalo se o velmi komplikovanou matici, tvořenou směsí vody, sazí, anorganických i organických látek včetně produktů hoření polárního i nepolárního charakteru, obsahující rovněž směs hasiv, výluhů z půdy apod.



*Obr. 68: Místo odběru vzorku (pyrolýzní olej)*

Zpracování těchto vzorků bylo velmi komplikované. Filtrace je značně obtížná i za využití vakua, jelikož kapalina je velmi hustá, viskózní až lepivá. Při použití řídkých filtrů nedochází k oddělení jemných částic od kapaliny. Další nevýhodou je znehodnocení použitého



materiálu (laboratorního skla), které je špatně čistitelné i v organických rozpouštědlech a kyselině chromsírové.

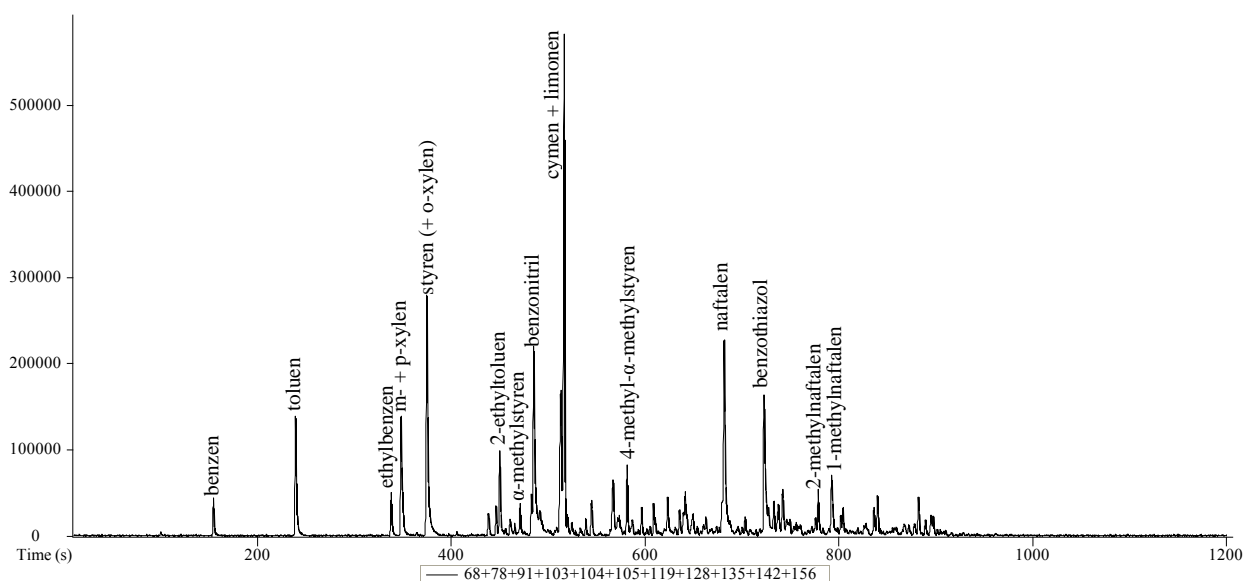
Jako nejvhodnější se osvědčila extrakce sonikací, kdy určité malé množství oleje bylo rozpuštěno ve vhodném organickém rozpouštědle a vloženo do ultrazvukové lázně. V případě použití směsi aceton:hexan v poměru 1:1 následovalo vytřepání extraktu v dělicí nálevce s vodou. Tento extrakt bylo nutné dále pročistit kolonovou chromatografií. Náplň kolony byla opět složena z 2 g bezvodého síranu sodného (spodní vrstva), 2 g florisilu (střední vrstva) a 2 g silikagelu (horní vrstva).

Nejsnadnější metodou analýzy je mikroextrakce na tuhou fázi (SPME) metodou sorpce z plynné fáze nad povrchem materiálu. Tu však můžeme aplikovat jen pro těkavé látky. Pro analýzu byly použity především vlákna CAR/PDMS. Výsledný chromatogram můžeme vidět na Obr. 69. Z výsledků lze konstatovat, že hlavní zastoupení mají zde lehké aromatické uhlovodíky, jak bylo uvedeno jinými autory v Příloze 2.

Parametry analýzy:

SPME: CAR/PDMS

- doba sorpce: 40 min,
- injektor: PTV,
- metoda nástřiku: děličový, dělicí poměr 1:20,
- teplota injektoru: 260 °C,
- teplota kolony: 40 °C (2 min), 10 °C/1 min, 280 °C (2 min),
- teplota transferline: 220 °C,
- rozsah skenovaných hmot: m/z 33 – 500,
- frekvence záznamu spekter: 10 spekter/s,
- ionizace: elektronová,
- energie elektronů: 70 eV,
- teplota iontového zdroje: 200 °C.

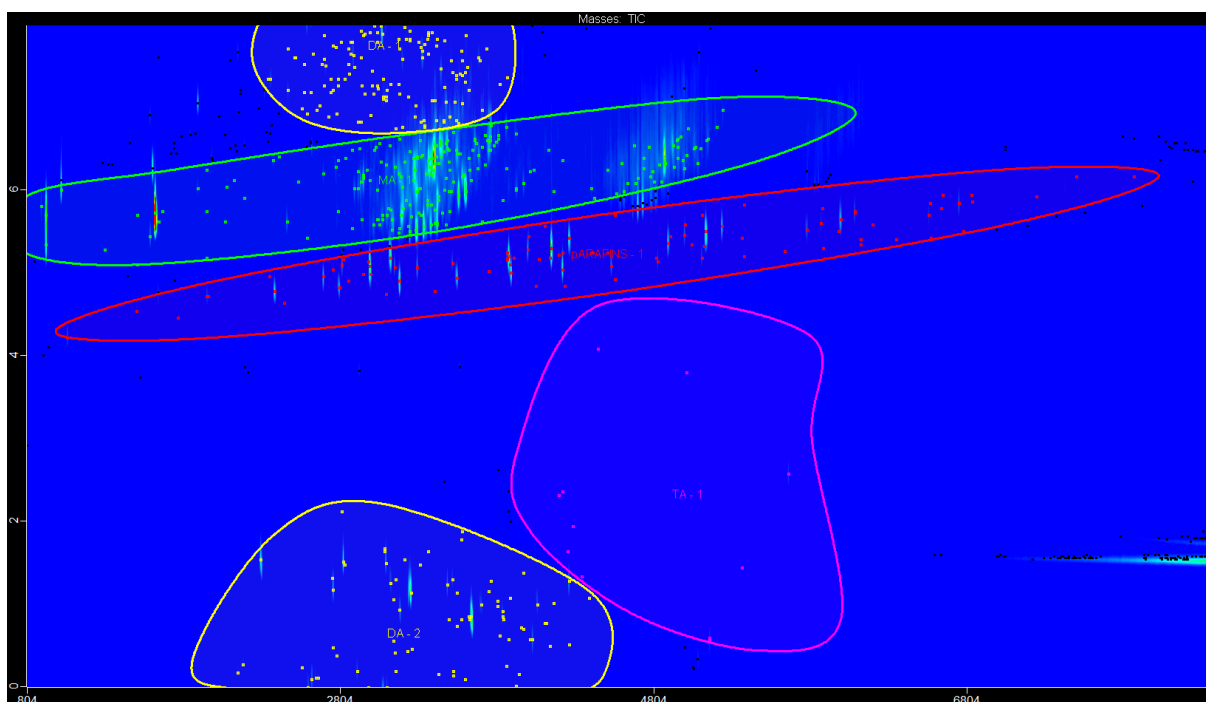


Obr. 69: Chromatogram těkavých látek z pyrolýzního oleje izolovaných pomocí SPME.

Pyrolýzní olej se ukázal jako velmi složitá matrice, obtížná na zpracování a následnou analýzu. Obsahuje velmi širokou škálu organických látek, které se obtížně separují na

chromatografické koloně. Analýzou zpracovaného extraktu bylo zjištěno, že ve vzorku se nachází za píkem limonenu velké množství dalších organických látek. Jedná se především o alifatické a aromatické uhlovodíky, PAHs, ale také ostatní látky obsahující kyslík, síru a dusík. Pro tuto analýzu je vhodné použít dvoudimenzionální plynovou chromatografii Obr. 70.

V dvoudimenzionálním chromatogramu jsou identifikované látky rozděleny do několika skupin. Nejčetnější skupina “MA – monoaromáty” obsahuje zejména alkylnaftaleny a terpeny (limonen). Skupina DA – diaromáty je zastoupená především alkylnaftaleny, indeny a bifenyly. Třetí skupinu “TA – triaromáty” reprezentují některé PAHs jako acenaften, fluoren, fenantren, pyren ad. Významnou skupinou jsou “parafiny”, které obsahují látky s dlouhými řetězci, zejména alifatické uhlovodíky (alkany, alkeny).



Obr. 70: Chromatogram pyrolyzního oleje ve dvoudimenzionálním chromatografu.  
 MA – monoaromatické uhlovodíky, DA-1, DA-2 – diaromatické uhlovodíky,  
 TA – triaromatické uhlovodíky

#### 4.7 Případová studie 5: Požár výrobní haly Stod

Toxicitu zplodin hoření můžeme demonstrovat na následující události: Dne 19. 6. 2009 krátce před šestou hodinou ráno došlo k požáru ve firmě na výrobu elektronických součástí ve městě Stod. Jednalo se o zahoření pece na vypalování elektrických transformátorů. Po ukončení zásahu byly z vyhořelých místností odebrány vzorky pro zjištění míry kontaminace vzniklými produkty hoření, určení toxicity a návrh dalšího postupu na jejich odstranění.

Zástupce firmy předložil bezpečnostní list chemického přípravku používaného při vypalování elektrických transformátorů. Jednalo se o syntetický pryskyřicový lak s následujícími rozpouštědly: vinyltoluen (m-, p-) 25 – 35 %, solventní nafta 0,2 – 0,25 % (z toho benzen < 0,1 %), 1,2,4-trimethylbenzen 0,1 – 0,2 %, benzofenon 0,1 – 0,2 % a dále ředidlo 90 – 100 % m-/p-vinyltoluen. O dalších látkách používaných v místě požáru nebyly poskytnuty další informace.

Místnost, kde došlo k požáru, a přilehlé prostory byly silně cítit „polyamidovým“ zápachem. Po 10 minutách bylo možno pociťovat dráždění dýchacích cest a očí. Na místě bylo provedeno základní měření těkavých organických látek detektorem GDA2, který signalizoval již při nejvyšším ředění (50x) přítomnost těkavých látek. Dále byly odebrány tři vzorky na tenaxové sorpční trubičky pro následnou analýzu v laboratoři na plynovém chromatografu s hmotnostním detektorem. Z místnosti byl rovněž odebrán vzorek mastných černých sazí usazených na podlaze (Obr. 71). Současně byly zajištěny vzorky chemikálií používané při procesu vypalování transformátorů. Jednalo se o pryskyřicový lak a ředidlo na bázi m-/p-vinyltoluenu. Po ukončení práce v objektu byl ještě odebrán vzorek vydechovaného vzduchu.



*Obr. 71: Odběr vzorku z podlahy*

Podmínky odběru vzorků ovzduší na sorpční tenaxové trubičky:

1. Hlavní místnost, průtok 0,5 l/min, doba sorpce 5 min.
2. Hlavní místnost, průtok 0,5 l/min, doba sorpce 1 min.
3. Vedlejší místnost, průtok 0,5 l/min, doba sorpce 1 min.

Pevné vzorky produktů hoření:

4. Černé mastné saze usazené na podlaze (Obr. 71).

Vzorky chemikálií:

5. Pryskyřicový lak.
6. Ředidlo.

Vydechovaný vzduch:

7. Tenaxová sorpční trubička, 2 litry vzduchu.

Analýzou jednoduchými přenosnými přístroji nebylo možné přesně určit koncentraci a složení vzniklých produktů hoření. Příčinou byla přítomnost směsi různých látek se střední nebo malou těkavostí. Samotný vinyltoluen (ředidlo nebo složka laku) je zdraví škodlivý, způsobuje dráždění očí, dýchacích orgánů a kůže. Při jeho hoření vznikají zejména aromatické uhlovodíky a PAHs, které mají zdraví škodlivé účinky a při dlouhodobé expozici jsou rovněž karcinogenní.

Vzorek černých mastných sazí usazených na podlaze byl analyzován dvěma způsoby. V prvním případě bylo vzorkování těkavých látek provedeno metodou vzorkování rovnovážné plynné fáze na sorpční tenaxovou trubičku (Obr. 72). V druhém případě byl vzorek sazí rozpuštěn v toluenu, sonikován v ultrazvukové lázni a následně přefiltrován (Obr. 73). Hlavní produkty hoření z těchto analýz jsou uvedeny v Tab. 12, včetně retenčního času, m/z a hlavního nebezpečného účinku. Látky označené šedě jsou charakteristické pouze pro tento požár a byly proto vzaty jako markery pro další analýzy. Jedná se především o m- a p-vinyltoluen (ředidlo), nitrily a imidy. Ostatní látky lze označit jako běžné produkty hoření.

Analýzou vzorků odebraných na sorpční trubičky byla zjištěna přítomnost zejména aromatických uhlovodíků, fenolů, nitrilů a imidů (Obr. 72). Tyto látky mohou vznikat při hoření materiálů na bázi pryže, fenolformaldehydových pryskyřic, polyamidů a již zmiňovaného vinyltoluenu. Jako nejpravděpodobnější se ovšem jeví přítomnost polyamidu, který je často používán v elektrotechnickém průmyslu.

## **Parametry analýzy -Headspace**

Vzorkování:

- metoda: headspace, pasivní,
- sorpční trubičky: Tenax TA,
- kondicionace trubičky: 20 min při 335 °C,
- inkubace: 60 °C,
- doba sorpce: 20 min.

Parametry termální desorpce:

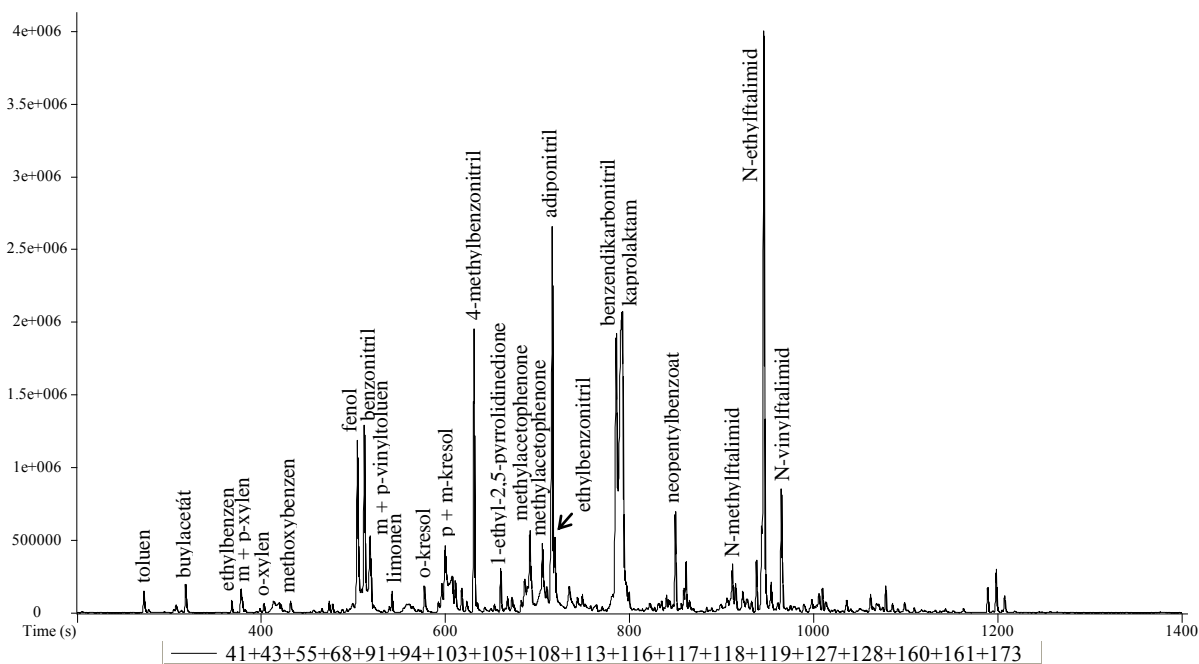
- teplota systému: 200 °C,
- primární desorpce: 5 min/280 °C,
- teplota coldtrap: -10 °C,
- sekundární desorpce: 3 min/300 °C,
- dělicí poměr: 1:40.

Parametry GC analýzy:

- kolona: BPX-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm),
- nosný plyn a průtok: He, 1 ml/min (konstantní průtok),
- teplotní režim kolony: 40 °C (2 min) 10 °C/min do 280 °C (2 min),
- teplota transferline: 220 °C.

Parametry hmotnostního spektrometru:

- teplota iontového zdroje: 200 °C,
- ionizace: EI,
- energie elektronů: 70 eV,
- rozsah hmot: 33 – 1000 u,
- frekvence záznamu spekter: 10 spekter/s.



Obr. 72: Chromatogram vzorku č. 4 – sorpční tenaxová trubička (headspace)

Metodou extrakce vzorku do toluenu došlo k zvýraznění nitrilů a imidů (Obr. 73). Současně byly identifikovány některé málo těkavé látky, např. tributylacetylitrát, známý také pod označením UNIPLEX 84, který se používá jako plastifikátor.

### Parametry analýzy - Extrakce

#### Vzorkování:

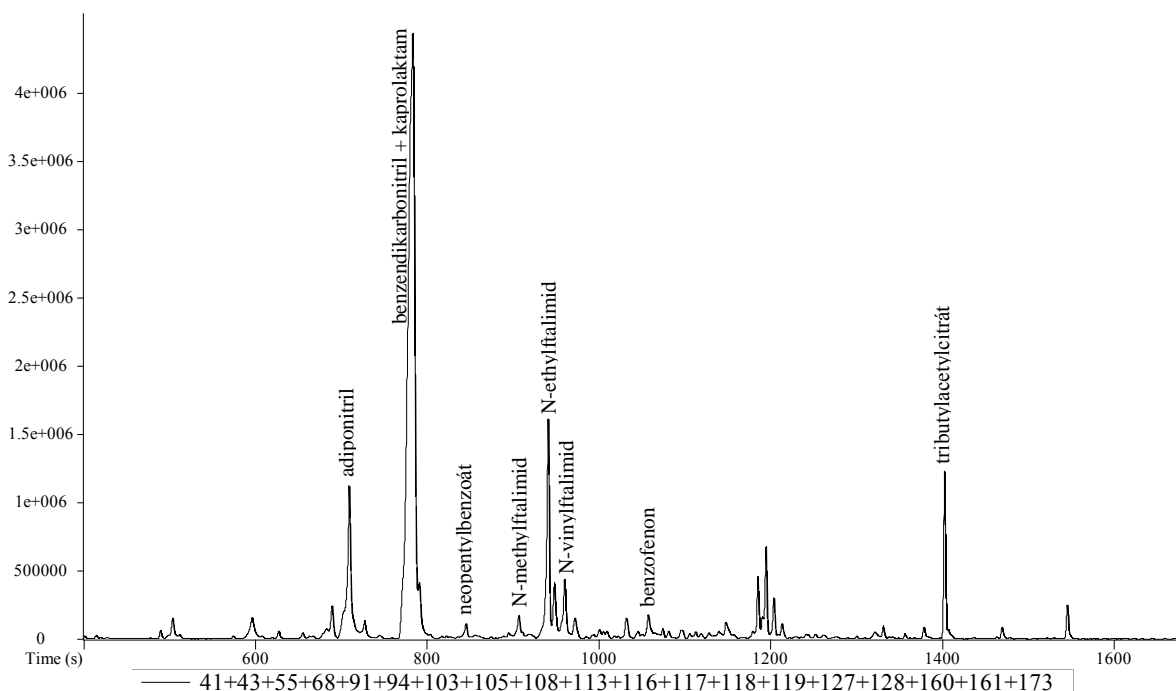
- navážka vzorku:  $\pm 20$  mg,
- extrakce: toluen,
- sonikace: 5 min,
- filtrace: stříkačkový filtr, PTFE, 0,45  $\mu$ m, 25 mm.

#### Parametry GC analýzy:

- nástřík: PTV, solvent vent, 70 s, 110 °C, 100 ml/min, 720 °C/min do 280 °C,
- objem nástříku: 10  $\mu$ l,
- kolona: BPX-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu$ m),
- nosný plyn a průtok: He, 1 ml/min (konstantní průtok),
- teplotní režim kolony: 40 °C (2 min) 10 °C/min do 280 °C (2 min),
- teplota transferline: 270 °C.

#### Parametry hmotnostního spektrometru:

- teplota iontového zdroje: 250 °C,
- ionizace: EI,
- energie elektronů: 70 eV,
- rozsah hmot: 45 – 1000 u,
- frekvence záznamu spekter: 20 spekter/s.



Obr. 73: Chromatogram vzorku č. 4 – extrakt v toluenu

Tab. 12: Hlavní produkty hoření

Č.	Název	RT[s]	m/z	Prioritní nebezpečný účinek*
1.	toluen	272,8	91	F, Xn, T
2.	butylacetát	318,0	43	–
3.	ethylbenzen	368,1	91	F+, Xn, Xi, F, T
4.	xyleny	378,0; 379,0; 403,0	91	Xn, F
5.	methoxybenzen	431,9	108	Xn
6.	fenol	504,5	94	T, C, F, Xn
7.	benzonitril	512,1	103	Xn
8.	vinyltolueny	512,5; 517,9	118	Xn
9.	limonen	542,2	68	Xi, N
10.	kresoly	577,4; 599,9	108	T
11.	4-methylbenzonitril	631,1	117	Xi
12.	1-ethyl-2,5-pyrrolidindion	660,1	127	Xn
13.	methylacetofenony	692,1; 705,7	119	Xn
14.	adiponitril	716,4	41	T
15.	ethylbenzonitril	719,2;	116	Xi
16.	benzendikarbonitril	785,6	128	T
17.	kaprolaktam	792,4	113	Xn
18.	neopentylbenzoát	850,0	105	–
19.	N-methylftalimid	911,9	161	Xi
20.	N-ethylftalimid	946,3	160	Xi
21.	N-vinylftalimid	965,0	173	Xi

\*C - korozivní, F – hořlavý, F+ - extrémně hořlavý, Xn – zdraví škodlivý, Xi – dráždivý, N – nebezpečný pro životní prostředí, T - toxický

Vzorky ovzduší vykazovaly obdobné složení jako stěr z podlahy, jen koncentrace těkavých látek byla vyšší oproti méně těkavějším (Obr. 74).

### **Parametry analýzy**

Vzorkování:

- sorpční trubičky: Tenax TA,
- kondicionace trubičky: 20 min při 335 °C,
- průtok 0,5 l.min<sup>-1</sup>
- doba sorpce: 1 min.

*Ostatní parametry jsou shodné pro vzorek č. 2, č. 7 a oděv.*

Parametry termální desorpce:

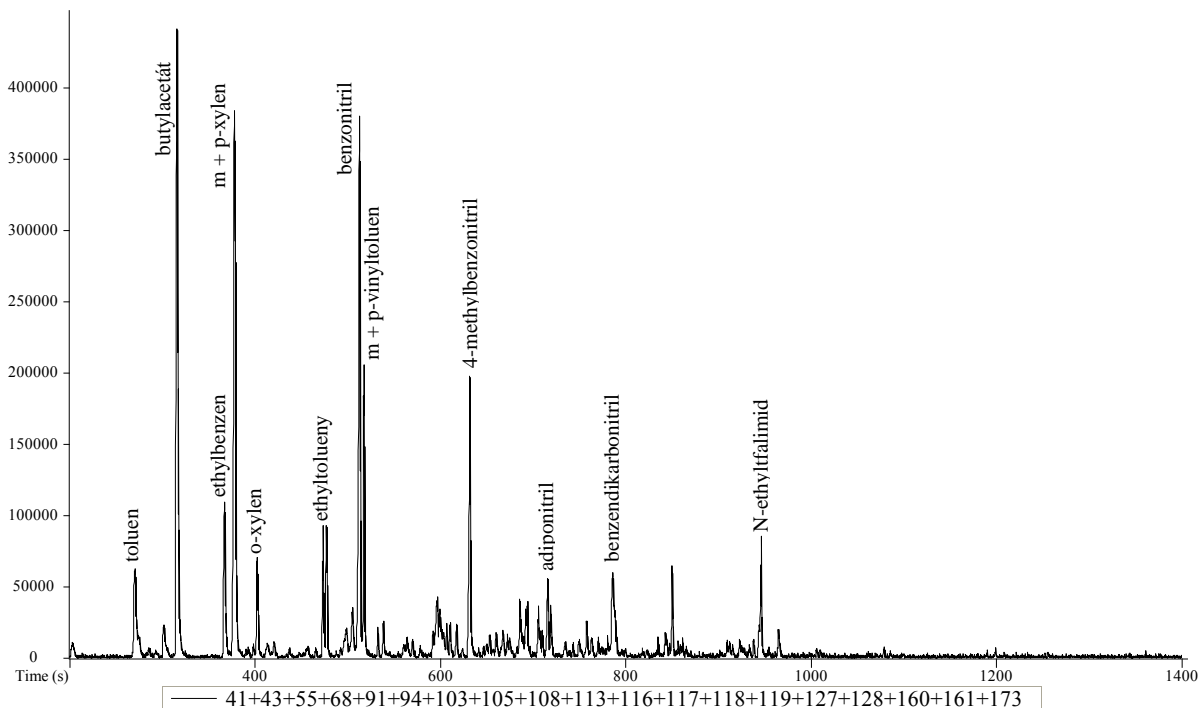
- teplota systému: 200 °C,
- primární desorpce: 5 min/280 °C,
- teplota coldtrap: -10 °C,
- sekundární desorpce: 3 min/300 °C,
- dělicí poměr: 1:20.

Parametry GC analýzy:

- kolona: BPX-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm),
- nosný plyn a průtok: He, 1 ml/min (konstantní průtok),
- teplotní režim kolony: 40 °C (2 min) 10 °C/min do 340 °C (2 min),
- teplota transferline: 270 °C.

Parametry hmotnostního spektrometru:

- teplota iontového zdroje: 250 °C,
- ionizace: EI,
- energie elektronů: 70 eV,
- rozsah hmot: 33 – 1000 u,
- frekvence záznamu spekter: 10 spekter/s.



Obr. 74: Chromatogram vzorku č. 2 – ovzduší v hlavní místnosti

Krátce po opuštění místa požáru (cca 10 min) byl proveden ještě odběr vydechovaného vzduchu. Tedlarový vak o objemu 2 litry byl pomalu nafouknut přes tenaxovou sorpční trubičku. Analýza sorpční trubičky na GC/MS byla provedena o čtyři hodiny později. Složení látek bylo odlišnější oproti vzorku ovzduší, než se očekávalo. Vydechovaný vzduch obsahoval především těkavé aromatické uhlovodíky ethylbenzen, xyleny, styren, ad. (Obr. 75). Kromě těchto látek byly přítomny i dichlorbenzen, jehož přítomnost nebyla objasněna. Z charakteristických látek, které byly identifikovány ve vzorku stěru nebo ovzduší, byly přítomny v malé koncentraci některé nitrily a imidy. Tyto látky pravděpodobně způsobovaly zmiňovanou dráždivost.

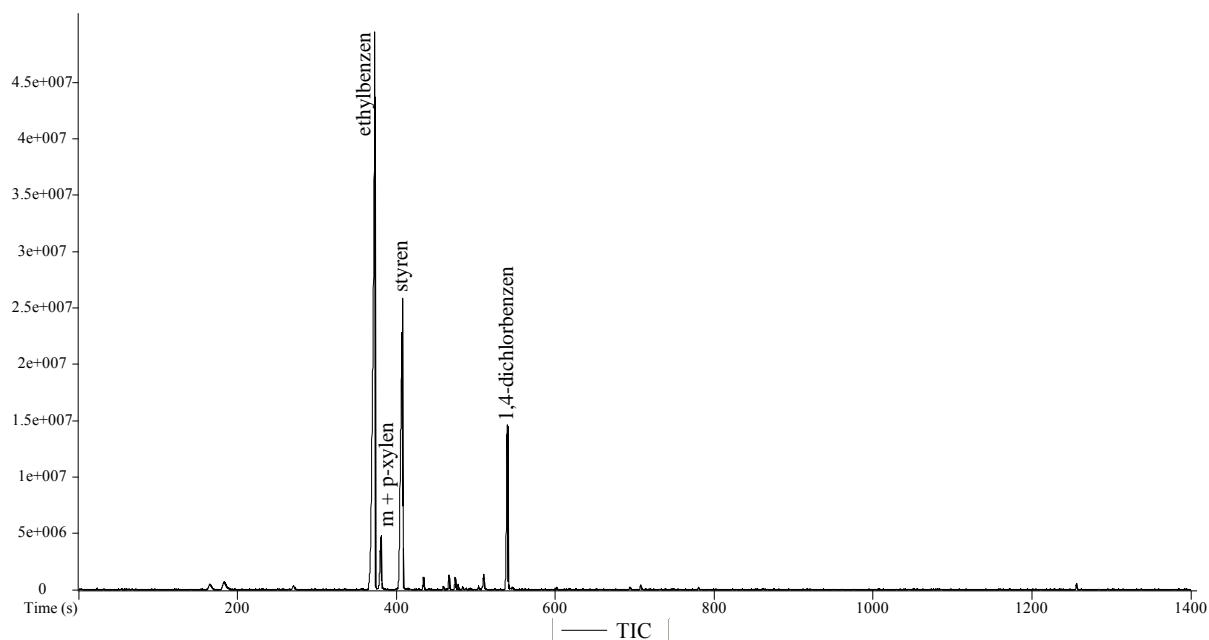
### Parametry analýzy

Vzorkování:

- sorpční trubičky: Tenax TA,
- kondicionace trubičky: 20 min při 335 °C,
- průtok – nestanoven
- objem prosátého vzduchu: 2 litry.

Ostatní parametry jsou uvedeny na str. 87.





Obr. 75: Chromatogram vzorku č. 7 - vydechovaný vzduch

Některé produkty hoření mají těžký a mastný charakter, jak tomu bylo i v tomto případě. Velmi snadno se pak zachycují na povrchu oděvu nebo kůže. Jejich přítomnost se projevuje silným zápachem ještě dlouho po expozici. Při odběru vzorků ve Stodu nebyl použit protichemický oděv ani dýchací přístroj. Dodatečně byla proto ještě provedena analýza látek z textilie exponované oděvu po dobu okolo 0,5 h, přibližně 8 hodin po opuštění místa události (Obr. 76). Jelikož sorpce nebyla prováděna v atmosféře inertního plynu, pozornost byla zaměřena pouze na vybrané látky z předchozích analýz. V chromatogramu (Obr. 77) jsou patrné především vinyltolueny (ředidlo), v menší koncentraci opět některé nitrily a imidy. Obecně lze říci, že na textilních vláknech se zachytávají zejména semivolatilní látky. Pro stanovení netěkavých látek (např. PAHs) by bylo vhodné provést extrakci části textilie, což v tomto případě nebylo možné.

## Parametry analýzy

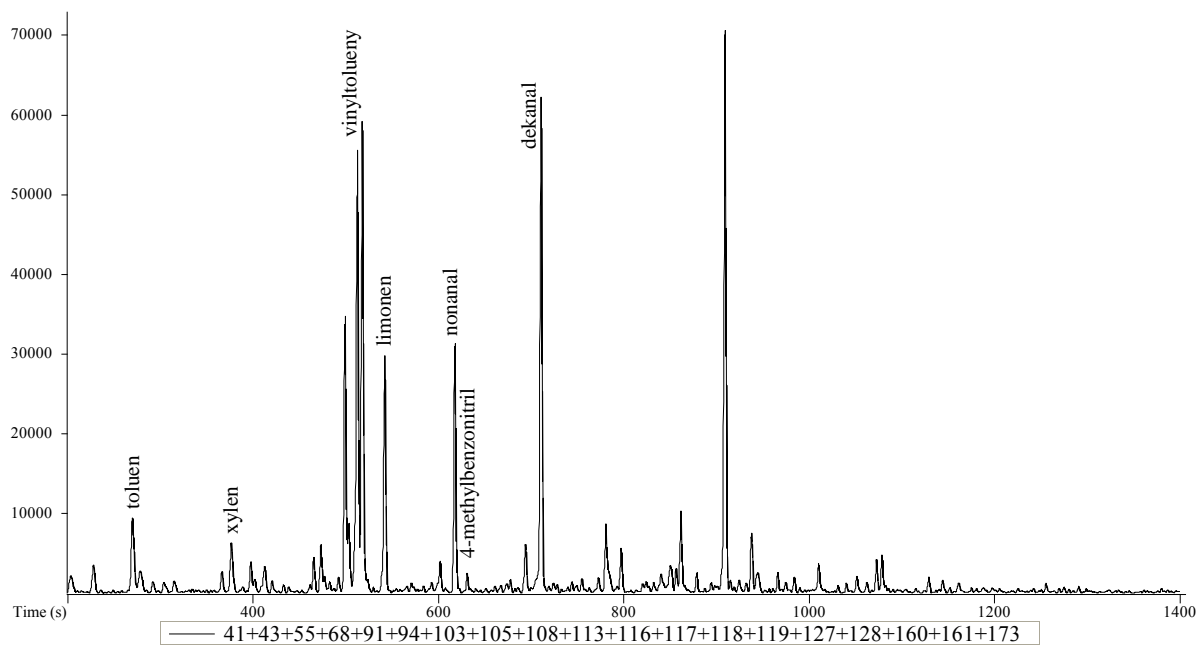
Vzorkování:

- sorpční trubičky: Tenax TA,
- kondicionace trubičky: 20 min při 335 °C,
- průtok – 0,5 l.min<sup>-1</sup>,
- doba sorpce: 10 min.

Ostatní parametry jsou uvedeny na str. 87.



Obr. 76: Odběr látek uvolňovaných z textilie na tenaxovou sorpční trubičku



Obr. 77: Chromatogram produktů hoření zachycených na oděvu

## 5. ZÁVĚR

Hlavním cílem této práce bylo přiblížit a objasnit problematiku zplodin hoření se zaměřením na skládky komunálních a průmyslových odpadů a usnadnit tak jednotkám HZS řešení krizových situací spojených se vznikem nebezpečných zplodin hoření. Analýzou produktů hoření byla potvrzena hypotéza, že při spalování vybraných materiálů dochází ke vzniku velkého množství látek, přičemž některé z nich vykazují výrazné toxické vlastnosti pro člověka i životní prostředí.

Po stránce materiálové byla pozornost věnována kaučukům a halogenovaným polymerům. Z této oblasti byly vybrány především ty, které se na skládkách vyskytují ve velkém množství (např. styren-butadienový kaučuk, polyvinylchlorid) nebo ty, které při hoření produkují zvlášť toxické zplodiny hoření (např. polytetrafluorethylen, nitril-butadienový kaučuk).

Při kontrolovaném požáru ve Strašicích bylo potvrzeno, že produkty hoření se šíří do životního prostředí třemi hlavními cestami: do ovzduší, vodních toků a půdy. Při velkých otevřených požárech byl ověřen důležitý proces, že velmi intenzivní požár a vysoké teploty způsobují přísávání okolního vzduchu do centra požáru. Uvolněné zplodiny hoření a saze jsou pak prouděním vzduchu a rozdílem teplot prudce unášeny vzhůru. Tento fakt způsobuje, že v blízkém okolí v úrovni do 2 m nad povrchem se nacházejí velmi nízké koncentrace zplodin hoření. Výjimka nastává při inverzní vertikální stálosti atmosféry. Ve vyšších vrstvách nad zemí koncentrace narůstá. Velmi vysoké koncentrace zplodin lze naměřit pouze přímo v kouři nebo nad centrem požáru, to je ale obvykle nedostupné místo pro vzorkování. Bylo však potvrzeno, že zplodiny se mohou šířit do značných vzdáleností (obvykle ve vyšších vrstvách), jak tomu došlo při požáru v Tušimicích.

Z toxických vlastností jednotlivých látek bylo zjištěno, že zplodiny mohou vyvolat nejrůznější zdravotní komplikace, závislé především na velikosti expozice a typu spalovaného materiálu. Jedná se především o účinky dráždivé, narkotické, dusivé a při dlouhodobé expozici i karcinogenní. Analýzou produktů hoření v laboratorních podmínkách byly podrobně stanoveny jednotlivé látky, které mohou představovat riziko pro člověka a životní prostředí.

V případě všech halogenovaných polymerů a pryží jsou v prvotní fázi nebezpečnou vznikající látkou halogenovodíky. U polyvinylchloridu je pak dominantním produktem hoření benzen a lehké aromatické uhlovodíky. V menším množství vznikají i PAHs.

Fluorované polymery a pryže (polytetrafluorethylen, polyvinylidenfluorid a fluorouhlíkový kaučuk) můžeme řadit k materiálům, při jejichž hoření dochází ke vzniku nejtoxičtějších zplodin. Prvotní látkou je zde fluorovodík, z toxických látek jsou to především fluorované uhlovodíky, z nichž nejtoxičtější je perfluorisobuten. Za určitých podmínek vznikají i fluorované benzeny.

Pyrolýzou styren-butadienového kaučuku (pneumatik) a následnou analýzou vzniklých produktů byly identifikovány alkeny, alkadieny, aromatické uhlovodíky, některé charakteristické látky jako limonen, benzothiazol a 4-vinylcyklohexen.

Z dalších materiálů byly analyzovány produkty hoření ethylen-propylen-dienové pryže (EPDM), chloroprenu a nitril-butadienového kaučuku (NBR). Zatímco u EPDM byla zjištěna zejména přítomnost alifatických a aromatických uhlovodíků, u NBR se jednalo o organické nitrily.

Některé složky, které byly v laboratorních podmínkách prokázány v hasivech, byly potvrzeny i ve vzorcích vod z reálných požárů. Při velkých požárech, kde se aplikují hasiva

v množství tisíců litrů, dochází k sekundární kontaminaci vodních toků a k úhynu vodních živočichů.

Některé metody analýzy se ukázaly jako nedostačující. Jednoduché detekční prostředky s elektrochemickými čidly jsou ve většině případů nevhodné, jelikož vykazují značné křížové vazby. Jejich využití je možné jen v případě zplodin hoření s převahou jedné látky, jako je např. chlorovodík u polyvinylchloridu, nebo oxid siřičitý u pneumatik. Nevhodné jsou i některé analyzátoři s citlivými detektory, určené pro nízké a stabilní koncentrace čistých látek, jakým je např. přenosný detektor nebezpečných plynů GDA2. Obdobně infračervené mobilní spektrometry nedokážou identifikovat jednotlivé látky ze zplodin hoření. Výjimku tvoří polymery, které přednostně degradují na monomery, příkladem může být polymethylmethakrylát. Detekční trubičky mohou vykazovat rušivé vlivy jiných látek, jako třeba nitrily při použití detekční trubičky na kyanovodík. Pro těkavé organické látky se osvědčily fotoionizační detektory, které je ale potřeba chránit vstupním filtrem před kontaminací. Jako nejlepší pro analýzu produktů hoření se osvědčila metoda plynové chromatografie a hmotnostní spektrometrie. Pro odběr plynných a těkavých vzorků je vhodné použití sorpčních trubiček s následnou termální desorpcí. Sorbenty u trubiček a typy vláken u mikroextrakce tuhou fází (SPME) je potřeba volit podle charakteru zplodin hoření a sledovaných látek. Pro sorpční trubičky se osvědčil sorbent Tenax TA pro nejširší škálu zplodin hoření a Carboxen pro vzorkování plynných vzorků s nízkou koncentrací. U SPME byl nejčastěji používán typ vláken carboxen/polydimethylsiloxan (CAR/PDMS) a u polárních látek polydimethylsiloxan/divinylbenzen (PDMS/DVB).

Zvolení vhodné metody hašení je značně závislé na podmínkách celé události. Aplikace pěnidel se jeví jako velmi účinná, přesto při velkých požárech, především opotřebovaných pneumatik, nedokáže obvykle zastavit hoření. Výsledkem je únik až tisíců litrů hasiv do životního prostředí, sekundární kontaminace a úhyn vodních živočichů. Použití, množství a typ hasiva je proto nutné vždy optimalizovat s ohledem na co nejmenší následky jak materiální, tak v oblasti dopadů na životní prostředí. Hašení metodou zasypání hořícího materiálu zeminou nebo inertním materiálem se jeví jako nejúčinnější, ale dopady na životní prostředí jsou vysoké. Při zasypání dojde k zastavení šíření plamenů, ale dochází k pyrolýze materiálu bez přístupu kyslíku. Vzniklý pyrolýzní olej způsobuje následně silnou kontaminaci půdy, případně i vody, když je postupně vyplavován. Metoda, kdy se místo požáru nechá vyhořet, může být v ojedinělých případech k životnímu prostředí nejšetrnější. Díky dostatečnému přísunu kyslíku dojde z větší části k přeměně materiálu na oxidy uhlíku, které jsou společně s ostatními produkty hoření jsou rozptýleny do ovzduší. V tomto případě jsou následky kontaminace vody a půdy minimalizovány.

Místa požářišť jsou mnohdy ponechána svému osudu bez jakékoliv sanace, přestože půda na této ploše je silně kontaminovaná. V těchto případech je vhodné postupovat obdobně jako při kontaminaci půdy ropnými látkami.

## 6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

1. VOŠTOVÁ, V., FRIES, J.: *Zpracování pevných odpadů*. Vyd. 1. Praha: Vydavatelství ČVUT, 2003, 157 s. ISBN 80-010-2672-8.
2. KAFKA, Z.: *Základy ochrany životního prostředí*. [cit. 2013-01-11]. Dostupné z: [www.vscht.cz/uchop/udalosti/skripta/ZOZP/skriptaZOP.doc](http://www.vscht.cz/uchop/udalosti/skripta/ZOZP/skriptaZOP.doc).
3. MINISTERSTVO VNITRA – GENERÁLNÍ ŘEDITELSTVÍ HASIČSKÉHO ZÁCHRANNÉHO SBORU ČESKÉ REPUBLIKY. *Bojový řád jednotek požární ochrany - taktické postupy zásahu, Metodický list číslo 26 P: Požáry skládek tuhých odpadů*. 2004, 3 s. Dostupné z: <http://www.hzscr.cz/soubor/p-26-skladky-pdf.aspx>.
4. WILLIAMS, P.T., BOTTRILL, R.P., CUNLIFFE, A.M.: *Combustion of Tyre Pyrolysis Oil*. Process Safety and Environmental Protection. 1998, roč. 76, č. 4, s. 291-301. ISSN 09575820. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095758209870761X>.
5. CUNLIFFE, A. M., WILLIAMS, T. P.: *Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 1998, roč. 44, č. 2, s. 131-152. ISSN 01652370. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237097000855>.
6. MASAŘÍK, I.: *Plasty a jejich požární nebezpečí*. 1. vyd. Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 2003, 183 s. ISBN 80-866-3416-7.
7. CHRYSIKOU, L., GEMENETZIS, P., KOURAS, A., MANOLI, E., TERZI, E. a SAMARA C.: *Distribution of persistent organic pollutants, polycyclic aromatic hydrocarbons and trace elements in soil and vegetation following a large scale landfill fire in northern Greece*. Environment International. 2008, roč. 34, č. 2, s. 210 – 225. ISSN 01604120. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412007001481>.
8. STAUFFER, E.: *Identification and characterization of interferony products in fire debris analysis*. Miami, 2001. Master's thesis. International Forensic Research Institute, Florida International University.
9. U.S. FIRE ADMINISTRATION TOPICAL FIRE RESEARCH SERIES: *Landfill Fires*. 2001, roč. 1, č. 18. Dostupné z: <http://www.usfa.fema.gov/downloads/pdf/statistics/v1i18-508.pdf>.
10. HORÁLEK, J., ŠIMEČEK, P.: *Požáry skládek pevného komunálního odpadu v Jihočeském kraji*. 112: odborný časopis požární ochrany, integrovaného záchranného systému a ochrany obyvatelstva. Praha: MV-generální ředitelství HZS ČR, 2008, roč. 7, č. 11. ISSN 1213-7057. Dostupné z: <http://www.hzscr.cz/clanek/casopis-112-rocnik-vii-cislo-11-2008-915740.aspx?q=Y2hudW09Mg%3D%3D>.
11. SIKORA, H.: *Problematika produktů hoření a jejich analýza metodou GC/MS*. In: Analýza organických látek v životním prostředí. Český Těšín: 2Theta, 2008, 201 – 210. ISBN 978-80-86380-45-2.
12. WANG, Z., LI, K., LAMBERT, P., YANG, C.: *Identification, characterization and quantitation of pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons and other organic compounds in tire fire products*. Journal of Chromatography A. 2007, roč. 1139, č. 1, s. 14 – 26. ISSN 00219673. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967306020930>.

13. HOLOUBEK, I.: *Chemie životního prostředí III, Vybrané typy environmentálních polutantů: Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs)*. Masarykova univerzita: RECOTOX [online]. Brno, 2008 [cit. 2013-01-15]. Dostupné z: [http://www.recetox.muni.cz/res/file/prednasky/holoubek/chzp-III-2008/CH%C5%BDP\\_III\\_05\\_PAHs\\_01.pdf](http://www.recetox.muni.cz/res/file/prednasky/holoubek/chzp-III-2008/CH%C5%BDP_III_05_PAHs_01.pdf).
14. HOLOUBEK, I.: *Chemie životního prostředí II, Znečištění složek prostředí, Atmosféra: Tělavé organické látky (VOCs)*. Masarykova univerzita: RECOTOX [online]. Brno, 2008 [cit. 2013-01-15]. Dostupné z: <http://www.recetox.muni.cz/ivan-holoubek/res/file/prednasky/chzp2-znecisteni-slozek-prostredi-atmosfera-tekave-organicke-latky.pdf>.
15. SLAUGHTER, R., THALHAMER, T., SPERLING, T.: *Landfill fires: Their magnitude, characteristic, and mitigation*. Federal Emergency Management Agency, United States Fire Administration, National Fire Data Center. U. S. Fire Administration [online]. 2002 [cit. 2013-01-21]. Dostupné z: <http://www.usfa.fema.gov/downloads/pdf/statistics/fa-225.pdf>.
16. SIKORA, H.: *Studium vlivu požárů skládek komunálních a průmyslových odpadů na kontaminaci životního prostředí: Produkty hoření pryže a halogenovaných polymerů*. Acta environmentalia Universitatis Comenianae. Bratislava: Univerzita Komenského v Bratislavě, 2011, 313 – 317. 19. ISSN 1335-0285.
17. MAILAIR, G., SIMONSON, M., GANN R. G.: *Environmental concerns of fire: Facts, figures, questions and new challenges for the future* [online]. 2004 [cit. 2013-01-16]. Dostupné z: <http://www.fire.nist.gov/bfrlpubs/fire04/PDF/f04038.pdf>.
18. EN ISO 13943:2000. *Fire safety – Vocabulary*. Brusel: Evropský výbor pro normalizaci, 2000.
19. LEVIN, B. C.: *A summary of the NBS literature reviews on the chemical nature and toxicity of the pyrolysis and combustion products from seven plastics: Acrylonitrile-butadiene-styrenes (ABS), nylons, polyesters, polyethylenes, polystyrenes, poly(vinyl chlorides) and rigid polyurethane foams*. Fire and Materials. 1987, roč. 11, č. 3, 143 – 157. ISSN 0308-0501. DOI: 10.1002/fam.810110304. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/fam.810110304>.
20. GARCÍA, A. N., VICIANO N., FONT, R.: *Products obtained in the fuel-rich combustion of PTFE at high temperature*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2007, roč. 80, č. 1, 85 – 91. ISSN 01652370. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237007000083>.
21. MARK, H., KROSCWITZ, J. I.: *Encyclopedia of polymer science and engineering*. 2nd ed. New York: Wiley, c1985-c1990, v. <1-17 >. ISBN 04718954071.
22. BRYSON, C.: *The fluoride deception*. Seven Stories Press 1st ed. New York: Seven Stories, 2006, 400 s. ISBN 15-832-2700-8.
23. BHADURY, P. S., SINGH, S., SHARMA, M., PALIT, M.: *Flash pyrolysis of polytetrafluoroethylene (teflon) in a quartz assembly*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2007, roč. 78, č. 2, s. 288-290. ISSN 01652370. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237006000933>.
24. WARITZ, R. S.: *An industrial approach to evaluation of pyrolysis and combustion hazards*. Environ Health Perspect. 1975, č. 11. PMID: PMC1475183.
25. DUCHÁČEK, V.: *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006, 278 s. ISBN 80-708-0617-6.

26. BAUER J., KOČÍ, T., MINAŘÍK, T., PERNICA, R., PILAŘ, J., SVOBODA, T., TUŽINA, P., VOJÍK, V.: *Pneumatiky* [online]. 1997 [cit. 2013-01-16]. Dostupné z: <http://old.mssch.cz/1997-1999/ocs/cefic/oc/index.html>.
27. MARK, J. E., ERMAN, B.: *Science and technology of rubber*. 3rd ed. Boston: Elsevier Academic Press, 2005, 321 – 366. ISBN 0124647863.
28. LEE, Y. S., LEE, W-K., CHO, S-G., KIM I., HA, C-S.: *Quantitative analysis of unknown compositions in ternary polymer blends: A model study on NR/SBR/BR system*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2007, roč. 78, č. 1, 85 – 94. ISSN 01652370. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237006000623>.
29. CALIFORNIA TIRE FIRE COUNCIL. *Response Guide for Tire Fires* [online]. 2005 [cit. 2013-01-16]. Dostupné z: <http://osfm.fire.ca.gov/codedevelopment/pdf/tirefire/quickreference.pdf>.
30. LARESGOITI, M. F., CABALLERO, B. M., MARCO, I., TORRES, A., CABRERO, M. A., CHOMÓN, M. J.: *Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2004, roč. 71, č. 2, s. 917 – 934. ISSN 01652370. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237003001852>.
31. CHOI, S-S.: *Characteristics of the pyrolysis patterns of styrene-butadiene rubbers with differing microstructures*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2002, roč. 62, č. 2, 319 – 330. ISSN 01652370. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237001001280>.
32. OFFICE OF THE STATE FIRE MARSHAL. *Rings of fire: Tire fire prevention and suppression* [online]. [cit. 2013-01-16]. Dostupné z: <http://osfm.fire.ca.gov/codedevelopment/pdf/tirefire/StudentManual.pdf>.
33. REISMAN, J. I.: *Air emissions from scrap tire combustion*. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. US Environmental Protection Agency [online]. 1997 [cit. 2013-01-21]. Dostupné z: [http://www.epa.gov/ttn/catc/dir1/tire\\_eng.pdf](http://www.epa.gov/ttn/catc/dir1/tire_eng.pdf).
34. MOLDOVEANU, S. C.: *Analytical pyrolysis of synthetic organic polymers*. 1. vyd. Amsterdam: Elsevier, 2005. ISBN 04-445-1292-6.
35. SIKORA, H.: *Toxikologie zplodin hoření pneumatik. 112: Odborný časopis požární ochrany, integrovaného záchranného systému a ochrany obyvatelstva*. Praha: MV-generální ředitelství HZS ČR, 2007, VI, č. 10, 6 – 7. ISSN 1213-7057.
36. FUH, M-R., WANG, G-Y.: *Quantitative analysis of nitrile rubber/chloroprene by pyrolysis/gas chromatography/mass spectrometry*. Analytica Chimica Acta. 1998, roč. 371, č. 1, 89 – 96. ISSN 00032670. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267098003146>.
37. KAMINSKY, W., MENNERICH, C., ANDERSSON, J. T., GÖTTING, S.: *Pyrolysis of polychloroprene rubber in a fluidised-bed reactor – product composition with focus on chlorinated aromatic compounds*. Polymer Degradation and Stability. 2000, roč. 71, č. 1, 39 – 51. ISSN 01413910. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391000001476>.
38. HILTZ, J. A.: *Pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry identification of poly(butadiene-acrylonitrile) rubbers*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2000, roč. 55, č. 2, 135 – 150. ISSN 01652370. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016523709900090X>.

39. BALOG, K.: *Základy toxikologie*. 1. vyd. Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 1998, 107 s. ISBN 80-861-1129-6.
40. BERNARDO, M., LAPA, N., GONÇALVES, M., BARBOSA, R., MENDES, B., PINTO, F., GULYURTLU, I.: *Toxicity of char residues produced in the co-pyrolysis of different wastes*. Waste Management. 2010, roč. 30, č. 4, s. 628-635. ISSN 0956053x. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X09004632>.
41. ISO TR 9122-2:1990. *Toxicity testing of fire effluents: Part 2: Guidelines for biological assays to determine the acute inhalation toxicity of fire effluents (basic principles, criteria and methodology)*. S.I.: Bsi, 1996.
42. PURSER, D.: *Toxicity assessment of combustion products*. SFPE handbook of fire protection engineering. 1<sup>st</sup> ed. Boston, Massachusetts: Society of Fire Protection Engineers, 1988, 200 – 245. ISBN 08-776-5353-4.
43. BARDODĚJ, Z.: *Úvod do chemické toxikologie*. 1. vyd. Praha: Karolinum, 1999, 73 s. ISBN 80-718-4978-2.
44. 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*. Applied Occupational and Environmental Hygiene. 2002, roč. 17, č. 5, 379 – 386. ISSN 1047-322x. DOI: 10.1080/10473220252864987, PMID: 12018402. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10473220252864987>.
45. BUCHANCOVÁ, J.: *Pracovní lékařství a toxikologie*. 1. vyd. Martin: Vydavatelství Osveta, 2003, 1133 s. ISBN 80-806-3113-1.
46. MARHOLD, J.: *Přehled průmyslové toxikologie: Organické látky. Svazek 1 a 2*. 1. vyd. Praha: Avicenum, 1986, 760 s. ISBN 08-059-86.
47. MIZERSKI, A., SOBOLEWSKI, M., KRÓL, B.: *Hasicí pěny*. 1. vyd. V Ostravě: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 2009, 181 s. Spektrum (Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství). ISBN 978-80-7385-075-3.
48. CROMPTON, T.: *Analýza plastů*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1989, 734 s. ISBN 80-030-0162-5. Přeloženo z anglického originálu „The Analysis of Plastics“.
49. BALOG, K.: *Hasiace látky a jejich technologie*. 1. vyd. Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 2004, 171 s. ISBN 80-866-3449-3.
50. PAVLÍKOVÁ, D.: *Ekotoxikologie*. 2., dopl. a přeprac. vyd. V Praze: Česká zemědělská univerzita, Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů, 2008, 171 s. ISBN 978-80-213-1843-4.
51. ORLÍKOVÁ, K.: *Hasiva klasická a moderní*. 1. vyd. Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 2002, 92 s. ISBN 80-861-1193-8.
52. COULSON, S. A., MORGAN-SMITH R. K., NOBLE, D.: *The effect of compressed air foam on the detection of hydrocarbon fuels in fire debris samples*. Science. 2000, roč. 40, č. 4, s. 257-260. ISSN 13550306. DOI: 10.1016/S1355-0306(00)71995-2. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1355030600719952>.
53. McGEE, E., LANG, T. L.: *A study of the effects of a micelle encapsulator fire suppression agent on dynamic headspace analysis of fire debris samples*. Journal of Forensic Sciences. 2002, roč. 47, č. 2, 267 – 274. ISSN 1556-4029. Dostupné z: [http://library-resources.cqu.edu.au/JFS/PDF/vol\\_47/iss\\_2/JFS4720267.pdf](http://library-resources.cqu.edu.au/JFS/PDF/vol_47/iss_2/JFS4720267.pdf).
54. ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI. *Měření tepelných toků a přestupů tepla: Měření tepelných toků požárů [přednáška]*. 2009.



55. HOLOUBEK, I., FALANDYSZ, J., PŘIBYLOVÁ, P., HAJŠLOVÁ, J., KALLENBORN, R.: *Chemie životního prostředí II, Vybrané typy environmentálních polutantů: Další typy POPs – PCNs, SCCPs, PBDEs, PFCs*. Masarykova univerzita: RECOTOX [online]. Brno, 2008 [cit. 2013-01-15]. Dostupné z: [http://www.recetox.muni.cz/res/file/prednasky/holoubek/chzp-III-2008/CH%C5%BDP\\_III\\_10\\_PCNs,%20SCCPs,%20PBDEs,%20PFOS.pdf](http://www.recetox.muni.cz/res/file/prednasky/holoubek/chzp-III-2008/CH%C5%BDP_III_10_PCNs,%20SCCPs,%20PBDEs,%20PFOS.pdf).
56. WIT, C. A.: *An overview of brominated flame retardants in the environment*. Chemosphere. 2002, roč. 46, č. 5, 583 – 624. ISSN 00456535. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653501002259>.
57. SANCHEZ-PRADO, L., LLOMPART, M., LORES, M., GARCIA-JARES, C., CELA, R.: *Investigation of photodegradation products generated after UV-irradiation of five polybrominated diphenyl ethers using photo solid-phase microextraction*. Journal of Chromatography A: 27th International Symposium on Capillary Chromatography RIVA 2004. 2005, roč. 1071, 1 – 2, 85 – 92. ISSN 00219673. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967304019272>.
58. AGRELL, C., SCHURE A. F. H., SVEDER, J., BOKENSTRAND, A., LARSSON, P., ZEGERS, B. N.: *Polybrominated diphenyl ethers (PBDES) at a solid waste incineration plant I: Atmospheric concentrations*. Atmospheric environment. 2004, roč. 38, č. 30, 5139 – 5148. ISSN 13522310. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231004005059>.
59. RAHMAN, F., LANGFORD, K. H., SCRIMSHAW, M. D., LESTER, J. N.: *Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants*. Science of the Total Environment. 2001, roč. 275, 1–3, 1 – 17. ISSN 00489697. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004896970100852X>.
60. ŠVANTNER, M.: *Velký test hoření přepravek na pivní láhve*. Západočeská univerzita v Plzni. 2008. Zpráva č.: NTC 04 – 08/03.
61. POUZAR, M.: *Toxikologie organických látek* [online]. Univerzita Pardubice, 2001 [cit. 2013-01-21]. Dostupné z: <http://www.mpouzar.net/prednasky/organika.ppt>.
62. TESAŘOVÁ, J. et al.: *Ročenka o stavu životního prostředí v Plzeňském kraji v roce 2004*. Ministerstvo životního prostředí, Krajský úřad Plzeňského kraje. Dostupné z: <http://www.plzensky-kraj.cz/cs/article/rocenka-o-stavu-zivotniho-prostredi-v-plzenskem-kraji-v-roce-2004?sekce=all>.

## 7. SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

ABS	akrylo-butadien-styren
AIC	„analytical ion chromatogram“
BR	butadienový kaučuk (Butadiene Rubber)
CR	neopren, chloropren, poly(2-chloro-1,3-butadiene)
dsk	1 dsk je 1 hmotnostní díl přísady na 100 hmotnostních dílů použitého kaučuku
ECD	detektor elektronového záchytu (Electron Capture Detektor)
EPA	Agentura ochrany životního prostředí (Environmental Protection Agency)
EPM, EPDM	ethylenpropylenový kaučuk
FPM	fluoruhlíkový kaučuk
EVA	ethylvinylacetát
GC	plynová chromatografie (Gas Chromatography)
GC/MS	plynová chromatografie/hmotnostní spektrometrie (Gas Chromatography/Mass Spectrometry)
GMF	chinondioxim
HDPE	tvrzený polyethylen (High Density Polyethylen)
HFP	hexafluorpropylen
HZS	Hasičský záchranný sbor
HZSPK	Hasičský záchranný sbor Plzeňského kraje
IARC	Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny (International Agency for Research on Cancer)
LC <sub>50</sub>	koncentrace způsobující úhyn 50 % testovaných organismů
LEL	spodní hranice výbušnosti (Lower Explosive Limit)
NBR	nitril-butadienový kaučuk
NIST MS	knihovna hmotnostních spekter Národního institutu standardů a technologie (National Institute of Standards and Technology)
NR	přírodní kaučuk (Natural Rubber)
PA	polyamid
PAHs	polycyklické aromatické uhlovodíky (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon)
PAN	polyakrylonitril
PCDDs	polychlorované dibenzo- <i>p</i> -dioxiny
PCDFs	polychlorované dibenzofurany
PDMS	polydimethylsiloxan

PE	polyethylen
PES	polyester
PET	polyethylentereftalát
PFIB	perfluorisobuten
PID	fotoionizační detektor (Photoionization Detector)
POM	polyoxymethylen
PP	polypropylen
ppm	jednotka vyjadřující počet miliontin (Parts Per Milion)
PS	polystyren
PTFE	polytetrafluorethylen
PVC	polyvinylchlorid
PVDF	polyvinylidenfluorid
RT	retenční čas
SBR	styren-butadienový kaučuk (Styrene-Butadiene Rubber)
SPME	mikroextrakce tuhou fází (Solid Phase Microextraction)
SVOC	polotěkavé organické látky
VDF, VF2	vinyliden fluorid
TIC	celkový iontový chromatogram (Total Ion Chromatogram)
TFE	tetrafluorethylen
US EPA	Agentura pro ochranu životního prostředí Spojených států amerických (U. S. Environmental Protection Agency)
VOC	těkavé organické látky (Volatile Organic Compounds)
TVOC	celkové těkavé organické látky (Total Volatile Organic Compounds)

## 8. SEZNAM PŘÍLOH

- Příloha 1: Přehled vybavení mobilní laboratoře
- Příloha 2: Závislost koncentrace vybraných lehkých aromatických uhlovodíků v pyrolyzním oleji na teplotě pyrolýzy [5]
- Příloha 3: Závislost koncentrace PAHs v pyrolyzním oleji na teplotě pyrolýzy [5]
- Příloha 4: Relativní reaktivity uhlovodíků s CO a OH radikálem [14]
- Příloha 5: Relativní spotřeba nejběžněji používaných kaučuků [25]
- Příloha 6: Maximální přípustné koncentrace vybraných organických látek v půdě podle vyhlášky č. 13/94 Sb. ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )
- Příloha 7: Vlastnosti a toxické účinky prioritních VOCs
- Příloha 8: Klasifikace karcinogenních látek podle IARC
- Příloha 9: Klasifikace karcinogenních látek podle DFG
- Příloha 10: Prioritní PAU [61]
- Příloha 11: Obecné složení pěnidel [47]
- Příloha 12: Přehled aktuálně používaných tenzidů u jednotek HZSČR [47]
- Příloha 13: Složení vybraných pěnidel
- Příloha 14: Základní vlastnosti HDPE
- Příloha 15: Projekt Strašice
- Příloha 16: Vzorky z požáru pivních přepravek (HDPE) 1.4.2008 Strašice
- Příloha 17: Vzorky z požáru pivních přepravek (HDPE) 2.4.2008 Strašice
- Příloha 18: Přehled skládek odpadů v Plzeňském kraji
- Příloha 19: Skladba komunálního odpadu v Plzeňském kraji v tunách
- Příloha 20: Tušimice – místo požáru a kontaminovaný rybník
- Příloha 21: Tušimice – místa odběrů vzorků, 17. – 20. 6. 2012
- Příloha 22: Tušimice – odběr vzorků vody z odčerpaného rybníka po masivním úhynu ryb (detail – přítomnost ropných látek)

## PŘÍLOHY

### Příloha 1: Přehled vybavení mobilní laboratoře

#### *Vzorky vzduchu*

- tedlarové vaky se zakončením pro SPME o objemu 3 a 5 l (Chromservis)
- sorpční trubičky pro termální desorpci UNITY II
  - k odběru zplodin hoření byly použity sorbenty Tenax TA nebo Carboxen
  - trubičky byly kondicionovány podle příslušných sorbetů
    - Tenax TA – 30 min, 335 °C
    - Carboxen 564 – 30 min, 360 °C
  - po kondicionaci ihned zataveny do skleněné trubičky
- čerpadlo CHP-71
- čerpadlo SKC PCXR4 s kuličkovým průtokoměrem

#### *Vzorky vody*

- skleněné a plastové vzorkovnice pro odběr kapalných vzorků
- žanety pro odsávání kapalných vzorků
- souprava AQUANAL pro spektrofotometrickou kvantitativní analýzu aniontů a kationtů

#### *Vzorky půdy a pevného materiálu*

- skleněné a plastové vzorkovnice pro odběr pevných a sypkých vzorků
- souprava pro chemický průzkum půd do hloubky 5 m (Ekotechnika spol. s.r.o.)

#### *Přístroje*

- GasAlertMAX – O<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>S, LEL
- Oldham MX-21 Plus
- Dräger Pac III – HCl
- Dräger X-am® 7000 – NO, NO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, COCl<sub>2</sub>, HCN
- fotoionizační detektor plynů a par MiniRAE Lite s UV výbojkou 10.6 eV
- detektor hořlavých a výbušných plynů PD-6
- detektor plynů GDA-2
- pH metr Piccolo ATC
- kontaktní teploměr GMH 3250
  - termočlánek GTF1200/300 NiCr-Ni (typ K) -200 až 1150 °C
  - termočlánek GOF500 NiCr-Ni (typ K) -65 až 500 °C
- Mobilní plynový chromatograf Voyager (Photovac Inc.)
  - operační teplota 5 – 80 °C
  - detektory
    - fotoionizační detektor s UV 10.6 eV (standard)
    - detektor elektronového záhytu Ni<sup>63</sup>
  - Dávkování vzorku
    - dávkovací smyčka
    - nástřík
- analyzátor plynů Gasmeter FT-IR DX 4015 (Gasmeter Technologies Inc.)
- mrazící box pro přepravu a konzervaci vzorků

**Příloha 2: Závislost koncentrace vybraných lehkých aromatických uhlovdíků v pyrolýzním oleji na teplotě pyrolýzy (ppm) [5]**

Těkavé uhlovdíky	Teploty pyrolýzy pneumatiky (°C)					
	450	475	500	525	560	600
Benzen	< 5	55	770	2950	70	605
Toluen	2250	3200	6095	17740	7770	5070
Ethylbenzen	250	235	120	405	370	190
1,2-dimethylbenzen	2780	3190	3345	5710	5875	3530
1,4-dimethylbenzen	2750	2665	3620	6880	8350	3120
Styren	1205	1705	1950	3545	3635	1915
1,3-dimethylbenzen	920	1020	1325	2450	2570	1040
Trimethylbenzen	840	825	1255	1085	1285	820
Trimethylbenzen	1050	1265	1670	1240	1530	1200
Trimethylbenzen	1550	1350	2370	2320	3210	1450
Methylstyren	730	570	1090	1145	1590	715
Methylstyren	730	570	1090	1145	1590	715
Methylstyren	6020	6025	7630	8865	9030	6950
Limonen	31320	30330	29010	28965	24590	25130
Inden	2190	2630	3175	3090	3105	15620

**Příloha 3: Závislost koncentrace PAHs v pyrolýzním oleji na teplotě pyrolýzy (ppm) [5]**

PAH	Tyre pyrolysis temperature (°C)					
	450	475	500	525	560	600
Naphthalene	465	420	725	1115	665	1630
2-Methylnaphthalene	650	570	730	770	1005	2365
1-Methylnaphthalene	460	490	625	645	895	1570
Biphenyl	1030	1040	1630	885	1320	3000
1-Ethyl-naphthalene	430	510	690	830	745	1335
2,6-Dimethylnaphthalene	565	565	855	755	995	1990
1,7-Dimethylnaphthalene	550	440	365	1020	700	560
1,6-Dimethylnaphthalene	275	600	595	715	485	1085
1,5-Dimethylnaphthalene	190	305	375	1440	635	880
1,2-Dimethylnaphthalene	770	405	600	450	460	1385
Acenaphthene	560	580	635	700	620	1070
Trimethylnaphthalene	765	470	670	1050	605	825
Trimethylnaphthalene	665	515	425	330	830	1570
Trimethylnaphthalene	155	175	220	695	430	710
Fluorene	280	210	325	290	295	605
Methylfluorene	65	180	135	90	240	585
2-Methylfluorene	115	245	220	175	335	745
1-Methylfluorene	260	340	370	310	450	555
Methylfluorene	135	200	170	320	195	280
Phenanthrene	95	230	200	125	195	315
Anthracene	85	160	125	135	225	295
Dimethylfluorene	215	425	425	165	320	465
2-Methylphenanthrene	595	495	315	470	815	1240
2-Methylanthracene	455	640	500	1010	720	1140
4-Methylphenanthrene	355	200	140	275	605	730
1-Methylphenanthrene	595	890	470	585	600	555
Dimethylphenanthrene	745	1200	520	650	760	1290
2,7-Dimethylphenanthrene	1255	1300	1740	525	1060	1075
Dimethylphenanthrene	105	120	455	350	1260	540
Fluoranthene	120	325	325	355	790	1100
Dimethylphenanthrene	730	< 5	490	445	1490	1210
Dimethylphenanthrene	440	385	305	615	5195	370
Pyrene	530	105	120	425	225	115
Trimethylphenanthrene	530	400	600	470	520	940
Tetramethylphenanthrene	30	35	65	35	30	150
Chrysene	30	15	35	< 5	30	60
Total wt. % PAHs	1.53	1.52	1.72	1.92	2.67	3.43

**Příloha 4: Relativní reaktivity uhlovodíků s CO a OH• radikálem [14]**

<b>Třída reaktivity</b>	<b>Rozsah reaktivity</b>	<b>Přibližný poločas života v atmosféře</b>	<b>Sloučeniny podle rostoucí reaktivity</b>
I	< 10	> 10 dnů	methan
II	10 – 100	24 h – 10 d	CO, ethan
III	100 – 1000	2,4 h – 24 h	benzen, propan, n-butan, isopentan, methylethylketon, 2-methylpentan, toluen, n-propylbenzen, isopropylbenzen, ethen, n-hexan, 3-methylpentan, ethylbenzen
IV	1000 – 10 000	15 min – 2,4 h	p-xylen, p-ethyltoluen, o-ethyltoluen, o-xylen, methylisobutylketon, m-ethyltoluen, m-xylen, 1,2,3-trimethylbenzen, cis-2-buten, b-pinen, 1,3-butadien
V	> 10 000	< 15 min	2-methyl-2-buten, 2,4-dimethylbuten, d-limonen

**Příloha 5: Relativní spotřeba nejběžněji používaných kaučuků [25]**

<b>Zkratka</b>	<b>Název</b>	<b>Spotřeba [%]</b>
NR	přírodní kaučuk	32
IR	izoprenový kaučuk	3
SBR	butadienstyrenový kaučuk	37
BR	butadienový kaučuk	10
EPM, EPDM	ethylenpropylenový kaučuk	7
IIR	butylkaučuk	3
CR	chloroprenový kaučuk	3
NBR	butadienakrylonitrilový kaučuk	3
ACM	akrylátový kaučuk	0,5
OT	polysulfidový kaučuk	0,1
MQ	silikonový kaučuk	0,1
FPM	fluoruhlíkový kaučuk	0,1



**Příloha 6: Maximální přípustné koncentrace vybraných organických látek v půdě podle vyhlášky č. 13/94 Sb. (mg.kg<sup>-1</sup>)**

Látka	Přípustná koncentrace (mg.kg <sup>-1</sup> suš.)
a) aromatické uhlovodíky a jejich deriváty	
benzen	0,05
ethyl benzen	0,05
fenol	0,05
xyleny	0,05
aromáty celkem	0,3
b) polycyklické aromatické uhlovodíky	
anthracen	0,01
benzo[a]anthracen	1,0
benzo[a]pyren	0,1
fenanthren	0,1
fluoranthren	0,1
chrysen	0,01
naftalen	0,1
polycyklické aromatické uhlovodíky celkem	1,0
c) chlorované uhlovodíky	
alifatické (jednotlivé)	0,1
alifatické (celkem)	0,1
chlorobenzeny (jednotlivé)	0,01
chlorofenoly (jednotlivé)	0,01
PCB	0,01
EOCl (extrahovatelný organicky vázaný chlor)	0,1
e) ostatní látky	
cyklohexanol	0,1
pyridin	0,1
styren	0,1
nepolární uhlovodíky (celkem)	50

**Příloha 7: Vlastnosti a toxické účinky prioritních VOCs**

Sloučenina	Karcinogenita			Jiné účinky	Směrné hodnoty WHO	
	IARC	DFG	Jednotka rizika		[mg.m <sup>-3</sup> ]	čas
Formaldehyd	2A	B		R=oči, HCD	100	30 min
Acetaldehyd	2B	B				
Akrolein	3	NC				
Akrylamid	2B	A2		T=neurotox.		
Benzen	2B	A2	4E-06 Leukémie	T=neurotox.		
Xyleny	3	NC		R=porucha vestibul. ap. R=oči, HCD		
Styren	2b	NC		T= disf. CNS R=DCD	70 zápach 800	24 hod.
Toluen	3	NC		T=disf.CNS R=dráž. oči	100 zápach 8000	30 min. 24 hod.
Methanol	NC	NC		T=CNS, zrak R=dráž slizn.		
Ethanol	NC	NC		T=CNS		
Aceton	NC	NC		T=neurotox., gastritis R=oči, HCD		
Vinylchlorid	1	A1		T=CNS, játra		
Dichlormethan	2B	B		T=tvorba COHb		
Chloroform	2B	B		T=CNS, játra, ledviny, kard. syst.		
Tetrachlormethan	NC	B		T=CNS, játra R=oči, HCD		
1,1,1-trichlorethan	3	NC		T=CNS, enz. změny játra		
Trichlorethen	3	B		T=CNS, játra, ledviny	1000	24 hod.
Tetrachlorethen	2B	B		T=CNS, játra	8000 zápach 5000	30 min. 24 hod.

## Příloha 8: Klasifikace karcinogenních látek podle IARC

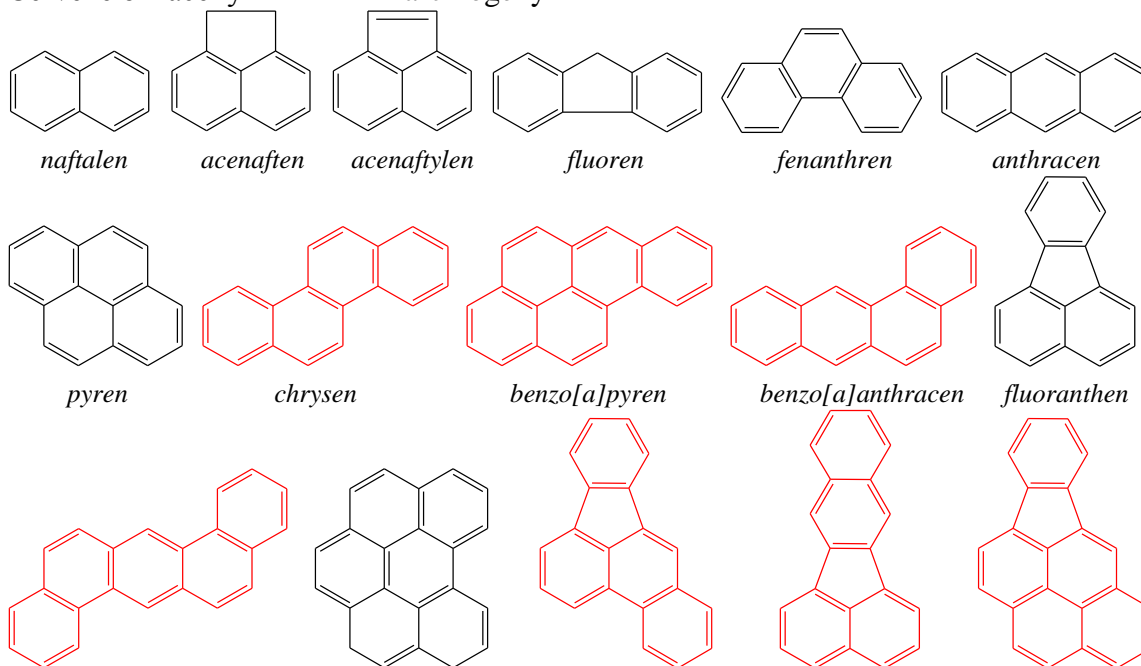
Skupina	Účinek látky
1	Karcinogenní pro člověka
2A	Pravděpodobně karcinogenní pro člověka
2B	Potenciálně karcinogenní pro člověka
3	Neklasifikovaný jako karcinogen pro člověka
4	Pravděpodobně nekarcinogenní pro člověka

## Příloha 9: Klasifikace karcinogenních látek podle DFG

A	Jednoznačně prokázaný karcinogen v pracovním prostředí
A1	Podle zkušeností způsobuje zhoubné nádory
A2	Dosud při experimentech se zvířaty za podmínek srovnatelných s pracovní expozicí jednoznačně prokázané karcinogenní účinky
B	Podezřelý karcinogenní potenciál

## Příloha 10: Prioritní PAHs [61]

Červeně označeny – EPA B2 karcinogeny

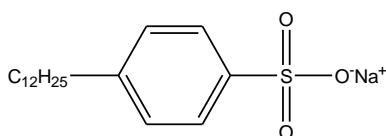


## Příloha 11: Obecné složení pěnidel [47]

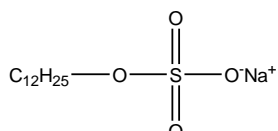
- Povrchově aktivní látky (PAL) – tenzory:
  - alkyarylsulfonáty (dodecylbenzensulfonan sodný),
  - alkylsírany (dodecylsírán sodný),
  - alkansulfonáty (pentadekansulfonan sodný),
  - sírany oxyethylovaných alkoholů (sírán oxyethylovaného dodekanolu),
  - deriváty kyseliny sulfojantarové (diizooktylsulfojantaran sodný),
  - neiontové povrchově aktivní látky (Triton X-100 – ze skupiny oxyethylovaných alkyfenolů),
  - amfolytické povrchově aktivní látky (betain karboxylový se skupinou laurylamidovou),
  - povrchově aktivní látky s perfluorovanými uhlíkovými řetězci (sulfofluor perfluor-n-oktyl, tenzidy s fluorem v uhlíkatém řetězci).
- Polypeptidy.
- Organická rozpouštědla (ethanol, n-propylalkohol, isopropylalkohol, 1-butanol, isobutanol, diethylenglykolmonobutylether, ethylenglykolmonobutylether.
- Stabilizátory pěn (hexylenglykol, dodekanol, močovina)
- Inhibitory koroze (deriváty kys. fosforečné, benzotriazol, chroman cyklohexylaminu)
- Konzervační přísady (benzoát sodný, soli zinku a mědi, fenol, krezol, chromany, dichromany, dusitany, chroman cyklohexylamin, bezotriazol, aminy, alkylamidy)
- Látky snižující teplotu tuhnutí (ethylenglykol, propylenglykol, ethylendiamin)
- Jiné přísady

## Příloha 12: Přehled aktuálně používaných tenzidů u jednotek HZSČR [47]

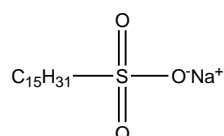
ALKYLARYLSULFONÁTY  
Dodecylbenzensulfonansodný



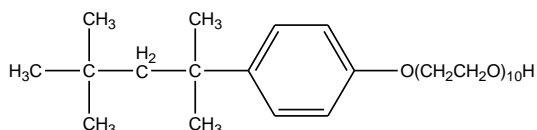
ALKYLSÍRANY  
Dodecylsírán sodný



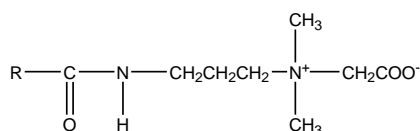
ALKANSULFONÁTY  
Pentadecansulfonan sodný



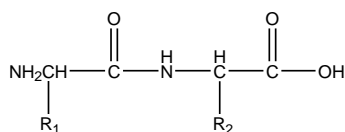
NEIONTOVÉ POVRCHOVĚ AKTIVNÍ LÁTKY  
Triton X-100 – ze skupiny oxyethylovaných alkylfenolů



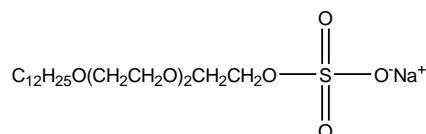
AMFOLYTICKÉ POVRCHOVĚ AKTIVNÍ LÁTKY  
Betain karboxylovýse skupinou laurylamidovou



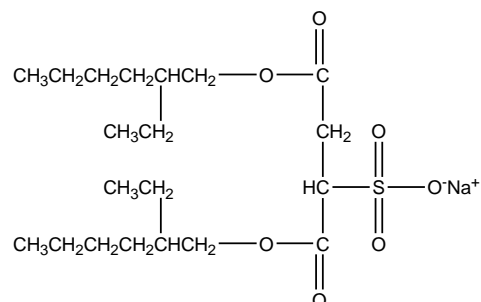
POLYPEPTIDY



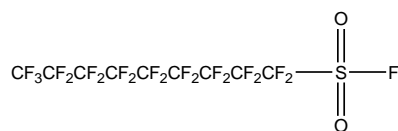
SÍRANY OXYETHYLOVANÝCH ALKOHOLŮ  
Sírán oxyethylovaného alkoholu



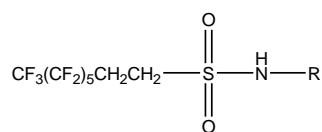
DERIVÁTY KYSELINY SULFOJANTAROVÉ  
Diizooktylsolfojantaran sodný



POVRCHOVĚ AKTIVNÍ LÁTKY S PERFLUOROVANÝMI  
UHLIKOVÝMI ŘETĚZCI  
Sulfofluor perfluor-n-oktyl



Tenzid s fluorem v uhlíkatém řetězci



### **Příloha 13: Složení vybraných pěnidel**

STHAMEX F-15 (LUING PYREX, spol. s r. o.)

- 1,2-ethandiol < 25 %
- 2-butoxyethanol < 25 %
- Syntetické tenzidy < 20 %
- Pěnový stabilizátor < 5 %

MOUSSOL APS F-15 (LUING PYREX, spol. s r. o.)

- 1,2 Ethandiol < 25 %
- 2-(2-Butoxyethoxy)etanol < 15 %
- syntetický tenzid < 5 %
- fluorovaný tenzid <10 %

ONE-SEVEN (Dresden, Schmitz GmbH)

- diethylenglykol-monobutyl-éter < 25 %
- povrchově aktivní látky na bázi uhlovodíkové < 30 %

EXPYROL F-15, 3 % (LUING PYREX, spol. s r. o.)

- 2-butoxyethanol
- ethylenglykolmonobutylether
- butyl-2-hydroxyethylether
- glykol-n-butylether
- 2-hydroxyethylbutylether

### **Příloha 14: Základní vlastnosti HDPE**

Veličina	Jednotka	HDPE
Teplota měknutí	°C	125
Pracovní teplota	°C	-73 až 82
Teplota vzplanutí	°C	340
Teplota vznícení	°C	390

## Příloha 15: Projekt Strašice



*Řízený požár pивních přepravek*



*Finální fáze požáru po 26 minutách*



*Analýza plyných zplodin hoření v průběhu požáru*

**Příloha 16: Vzorok z požáru pivních přepravek (HDPE) 1.4.2008 Strašice**

Vzorek č. 1: Nekontaminovaná zemina před požárem.

Vzorek č. 2: Plyné zplodiny hoření z výšky cca 3 m, odebrané do vaku.

Vzorek č. 3: Plyné zplodiny hoření z výšky cca 5 m, odebrané na SPME Carboxen, doba sorpce 5 min. Analýza na GC/MS (kvadrupol) laboratoř HZS Moravskoslezského kraje Frenštát pod Radhoštěm.

Vzorek č. 4: Plyné zplodiny hoření při hašení (bílý dým), odebrané do vaku.

Vzorek č. 5: Kontaminovaná voda po hašení.



Vzorek č. 6: Zemina v centru požáru po odsekání roztavené vrstvy HDPE.



Vzorek č. 7: Zbytky neshořelého sypkého HDPE v místě požáru.



Vzorek č. 8: Spečená černá zemina na rozhraní vrstvy roztaveného HDPE a okolní půdy.



Vzorek č. 9: Pěnidlo použité k hašení.

### **Příloha 17: Vzorky z požáru pivních přepravek (HDPE) 2.4.2008 Strašice**

#### ***Před požárem***

Vzorek č. 1:

Vzorek zeminy v těsné blízkosti přepravek, bez hrubých částí.

#### ***V průběhu požáru***

Vzorek č. 2:

Odběr plyných zplodin hoření do vaku. Odběr proveden na konci požáru přímo z černého dýmu, pomocí sondy.

Vzorek č. 3:

Odběr plyných zplodin hoření na adsorpční trubičku ORBO-32 s pomocí CHP-71. Provedeno na konci požáru přímo z černého dýmu.

#### ***Po uhašení***

Vzorek č. 4:

Odběr kontaminované vody po hašení v blízkosti centra požáru. V době odběru byla voda horká.

#### ***Po vychladnutí a zmizení pěny***

Vzorek č. 5:

Odběr vzorku zeminy v centru požáru (v místě, kde byl odebrán první vzorek před požárem).  
Vrstva roztaveného HDPE byla odsekána a vzorek odebrán pod ní.

Vzorek č. 6:

Odběr vzorku neshořelého materiálu (neshořelý HDPE + sklo).

Vzorek č. 7:

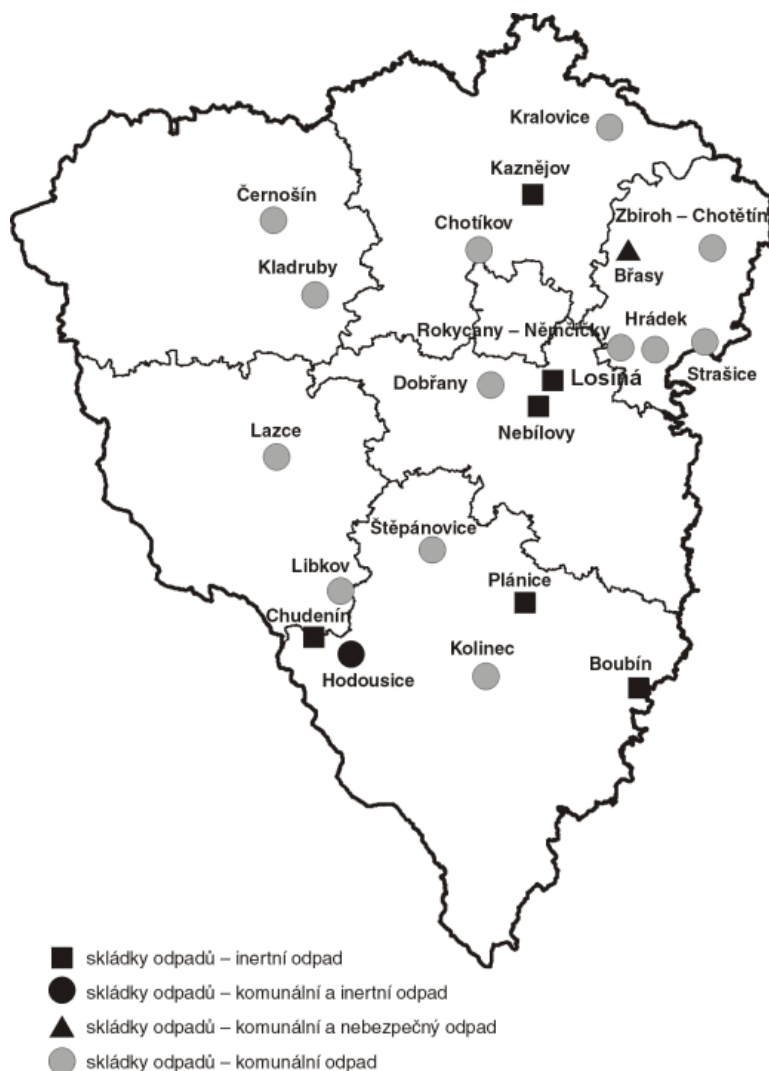
Mezi neshořelým roztaveným HDPE a zeminou pás černé ztvrdlé zeminy.

Vzorek č. 8:

Pěnidlo použité k hašení (Pyrocool).

Všechny vzorky byly označeny těsně uzavřeny do skleněných vzorkovnic a uskladněny v mrazicím boxu (-4 °C).

### Příloha 18: Přehled skládek odpadů v Plzeňském kraji [62]

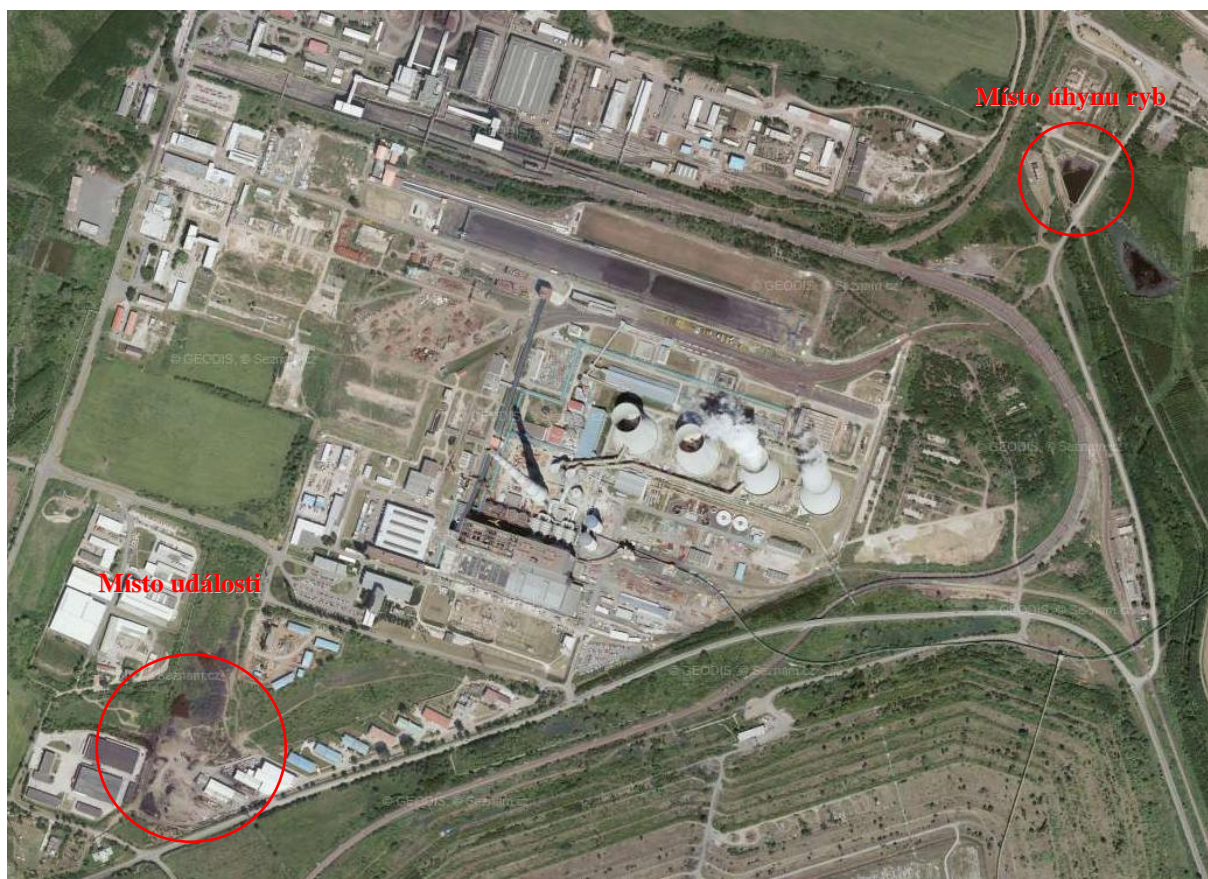


Název skládky (obec)	Provozovatel skládky	Majitel skládky	Skupina skládky
Plzeň – sever			
Chotíkov	Depona s.r.o.	Sdružení obcí Plzeň, Město Touškov, Chotíkov	S-OO
Kralovice	Město Kralovice	Město Kralovice	S-OO
Plzeň – jih			
Vysoká	INGEOTRADE a.s.	Marius Pedersen a.s.	S-OO
Losina	Obec Losiná	Obec Losiná	S-IO
Nebílový	Obec Nebílový	Obec Nebílový	S-IO
Rokycany			
Břasy – Flóra	Lidrone, spol. s.r.o.	Obec Břasy	S-NO
Němčičky	Rumpold-R Rokycany s.r.o.	Rumpold-R Rokycany s.r.o.	S-OO
Zbiroh-Chotětín	Zbirožská skládka s.r.o.	Zbirožská skládka s.r.o.	S-OO
Tachov			
Černošín	EKODEPON s.r.o.	EKODEPON s.r.o.	S-OO
Kladruby	K+G EKOMA s.r.o.	OÚ Kladruby	S-OO
Domažlice			
Lazce	LAZCE-GIS, spol. s.r.o.	LAZCE-GIS, spol. s.r.o.	S-OO
Klatovy			
Štěpánovice	Odep. Hospodářství m. Klatovy	Město Klatovy	S-OO
Boubín	Teraso Horažďovice, s.r.o.	Teraso Horažďovice, s.r.o.	S-IO

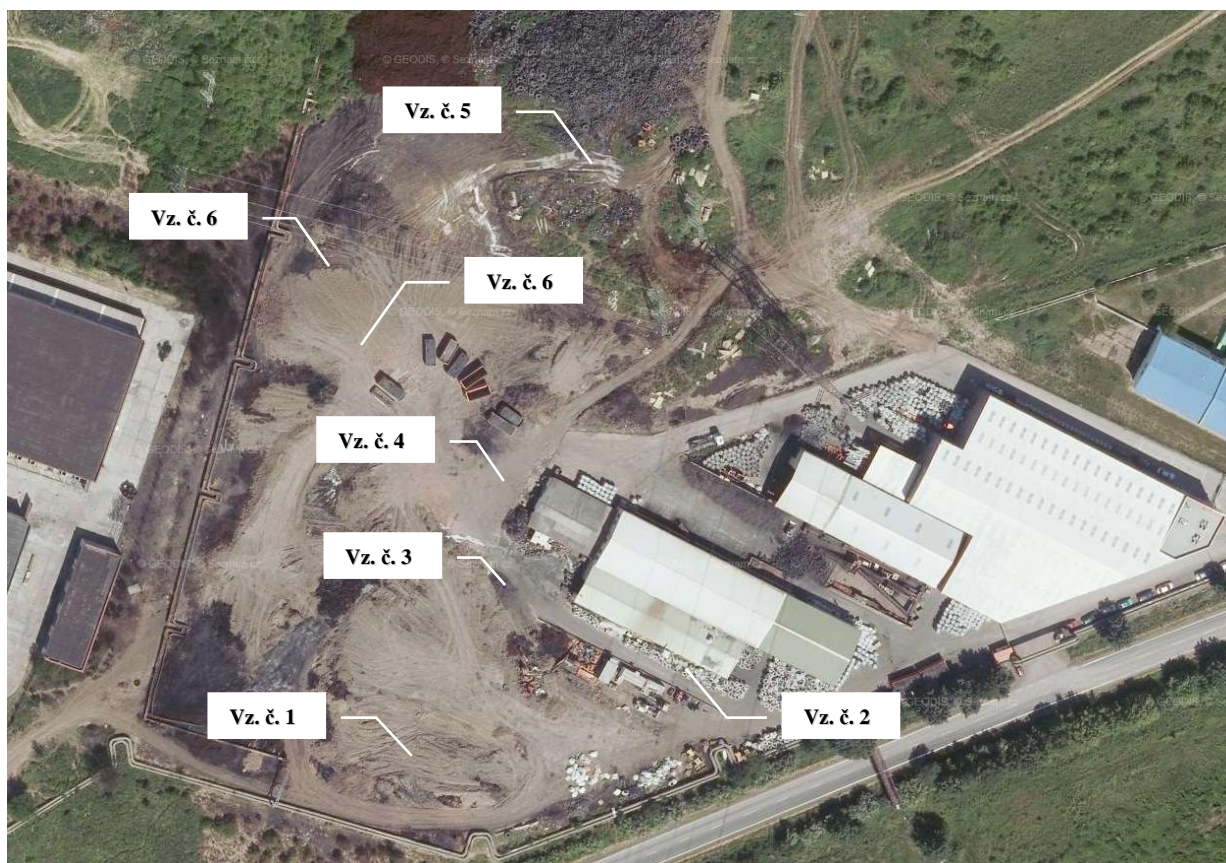
**Příloha 19: Skladba komunálního odpadu v Plzeňském kraji v tunách**

<b>Druh odpadu</b>	<b>Tuny</b>
Separovaný odpad	24 117,80
• <i>Papír a lepenka</i>	8 055,34
• <i>Sklo</i>	5 380,08
• <i>Biologický rozložitelný odpad z kuchyní a stravoven</i>	482,26
• <i>Textilní materiály, oděvy</i>	1 087,76
• <i>Dřevo</i>	657,21
• <i>Plasty</i>	2 356,04
• <i>Kovy</i>	3 495,20
• <i>Biologický rozložitelný odpad</i>	2 639,91
Směsný komunální odpad + objemný odpad	150 774,11
• <i>Papír a lepenka</i>	25 918,07
• <i>Plasty</i>	19 630,79
• <i>Sklo</i>	12 304,72
• <i>Kovy</i>	5 638,95
• <i>Bioodpad</i>	20 203,73
• <i>Textil</i>	6 392,82
• <i>Minerální odpad</i>	4 085,98
• <i>Nebezpečný odpad</i>	814,18
• <i>Spalitelný odpad</i>	12 469,02
• <i>Jemný podíl</i>	43 015,85
Odpad z tržišť	863,28
Ostatní odpad jinde neuvedený	15 383,72
Kal ze septiků a žump	35 570,62
Komunální a jemu podobný odpad celkem	226 709,53

## Příloha 20: Tušimice – místo požáru a kontaminovaný rybník



**Příloha 21: Tušimice – místa odběrů vzorků, 17. – 20. 6. 2012**



**Příloha 22: Tušimice – odběr vzorků vody z odčerpaného rybníka po masivním úhynu ryb (detail – přítomnost ropných látek)**

