

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta životního prostředí

Katedra aplikované ekologie



BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Zdravotní a ekologická rizika formaldehydu

Health and environmental risks of formaldehyde

Vedoucí bakalářské práce: Cidlinová Anna, Ing.

Autor práce: Hana Kováčová

Praha 2014

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Katedra aplikované ekologie

Fakulta životního prostředí

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Kováčová Hana

Aplikovaná ekologie

Název práce

Zdravotní a ekologická rizika formaldehydu

Anglický název

Health and environmental risks of formaldehyde

Cíle práce

Cílem BP je popsat zdravotní a ekologická rizika formaldehydu dle současných poznatků formou literární rešerše.

Metodika

Bakalářská práce bude zpracována formou literární rešerše, svým zpracováním musí odpovídat „Metodickým pokynům pro zpracování bakalářské práce na FŽP na ČZU“.

Harmonogram zpracování

září 2013: vyhledání podkladových materiálů, sumarizace literatury
říjen 2013: zpracování daného tématu – úvod, cíle práce, obsah apod.
prosinec 2013: zpracování literární rešerše
leden 2014: zpracování závěru BP
únor 2014: předložení 1. verze práce
březen 2014: zpracování konečné verze BP
duben 2014: odevzdání BP

Rozsah textové části

cca 40 stran

Klíčová slova

formaldehyd, zdravotní rizika, karcinogenita

Doporučené zdroje informací

FERUS, M., CIHELKA, J., CIVIŠ, S.: Formaldehyd v životním prostředí – stanovení formaldehydu metodou laserové a fotoakustické detekce, Chemické listy 102, 2008, str. 417 – 426

IPCS INCHEM: FORMALDEHYDE - Concise International Chemical Assessment Document 40, World Health Organization, Geneva, 2002

WHO: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Formaldehyde, 2-Butoxyethanol and 1-tert-Butoxypropan-2-ol, IARC Summary & Evaluation, Volume 88, 2006.

ATSDR (1999) Toxicological profile for formaldehyde. Atlanta, GA, US Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

Vedoucí práce

Cidlinová Anna, Ing.

Elektronicky schváleno dne 19.11.2013

prof. Ing. Jan Vymazal, CSc.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 18.12.2013

prof. Ing. Petr Sklenička, CSc.

Děkan fakulty

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma „Zdravotní a ekologická rizika formaldehydu“ vypracovala samostatně a s použitím odborné literatury uvedené v seznamu, který je součástí této práce.

V Praze 17.3.2014

Hana Kováčová

.....

Poděkování

Touto cestou bych chtěla poděkovat Ing. Rollovi za poskytnutí dat a Ing. Cidlinové za vedení bakalářské práce.

V Praze 17.3.2014

Abstrakt

Formaldehyd je součástí řady průmyslových výrobků a zároveň představuje především zdravotní rizika pro člověka. Bakalářská práce shrnuje zdravotní a ekologická rizika formaldehydu a dále se zabývá obsahem formaldehydu v dřevotřískových deskách, ze kterých se vyrábí zejména nábytek do domácností. Porovnává obsah formaldehydu stanovený plynovou metodou u laminovaných desek a perforátorovou metodou u surových desek. Výsledky poskytl za celý rok 2012 významný výrobce DDL. Byly prokázány rozdíly mezi jednotlivými emisními třídami, nebyly ovšem překročeny stanovené limity. Povrchovou úpravou laminace surové desky se rapidně sníží rozdíl mezi emisními třídami E1/2 a E1.

Klíčová slova:

formaldehyd, zdravotní rizika, karcinogenita

Abstract

Formaldehyde is part of a series of industrial products and also represents mainly health risks for humans. Bachelor thesis contain the health and environmental risks of formaldehyde. It describes the amount of formaldehyde in melamine plates, from which manufactures particularly furniture for homes. Compares the content of formaldehyde determined by gas method for laminated boards and perforator method for raw boards. Results provided for the whole of 2012 major producer of DDL. Differences were shown between the emission classes, however, were not exceeded specified limits. Coating lamination rough slabs rapidly reduce the difference between emission class E1/2 and E1.

Keywords:

formaldehyde, health risks, carcinogenicity

Obsah:

1. Úvod	11
2. Cíle práce.....	12
3. Literární rešerše.....	13
3.1 Fyzikální a chemické vlastnosti formaldehydu.....	13
3.2 Zdroje formaldehydu.....	13
3.3 Výroba formaldehydu.....	15
3.4 Použití formaldehydu.....	15
3.5 Limity pro formaldehyd	15
3.6 Stanovení formaldehydu přímou metodou	18
3.7 Stanovení formaldehydu nepřímou metodou	19
3.7.1 Spektrofotometrické metody	19
3.7.2 Fluorimetrické metody.....	20
3.7.3 Chemiluminiscenční metody.....	20
3.7.4 Chromatografické metody.....	20
3.7.5 Kapilární elektroforéza	21
3.8 Ekologická rizika formaldehydu.....	21
3.8.1 Atmosféra	21
3.8.2 Voda	23
3.8.3 Půda	23
3.9 Hodnocení zdravotních rizik formaldehydu.....	23
3.9.1 Vstupy formaldehydu do těla	25
3.9.2 Vliv na člověka.....	26
3.9.3 Biotransformace formaldehydu	28
3.9.4 Vylučování formaldehydu.....	29
3.9.5 Zjišťování toxicity formaldehydu- testy in vitro.....	29
3.9.6 Zjišťování toxicity formaldehydu- testy in vivo.....	29

3.10	Metody měření formaldehydu.....	31
3.10.1	Měření formaldehydu plynovou analýzou.....	31
3.10.2	Měření formaldehydu perforátorovou metodou.....	35
4.	Metodika.....	37
5.	Výsledky.....	38
5.1	Plynová metoda	38
5.2	Perforátorová metoda.....	40
6.	Diskuse.....	43
7.	Závěr	45
8.	Přehled literatury a použitých zdrojů.....	46
9.	Přílohy.....	49

Seznam zkratek

CO	oxid uhelnatý
DDL	3,5-diacetyl-2,6-dimethyl-1,4-dihydropyridinu
DNA	deoxyribonukleová kyselina
DOAS	diferenční optická absorpční spektroskopie
EPA	Americká agentura pro ochranu životního prostředí
HCO·	hydroperoxylový radikál
HCHO	funkční vzorec formaldehydu
CH₂O	molekulový vzorec formaldehydu
CH₃OH	methanol
IARC	Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny
LC₅₀	používá se pro plynné látky, koncentrace při které uhynie 50% pokusných zvířat
LD₅₀	dávka při které uhynie 50% pokusných zvířat
LOAEL	je nejnižší dávka, při které byl pozorován škodlivý účinek
LPG	zkapalněný ropný plyn
MBTH.HCl	metyl-2,3-dibenzothiazol-2-on-hydrazon-hydrochloridem
NAD⁺	nikotinamidadeninukleotid
NADH	dehydrogenáza
NOAEL	je dávka , při které ještě nebyl pozorován škodlivý účinek látky
OH·	hydroxylový radikál
RNA	ribonukleová kyselina
WHO	Světová zdravotnická organizace

1. Úvod

Tuto práci jsem si vybrala z důvodu, že formaldehyd je toxická látka s negativními účinky na lidské zdraví. Zároveň je to však i nepostradatelná průmyslová surovina, obsažená v celé řadě výrobků. Z toho vyplývají určitá rizika pro lidské zdraví. Do prostředí se formaldehyd dostává i z přirozených zdrojů a to ve větším množství než lidskou činností (Milne 2005).

Antropogenní činností se formaldehyd do prostředí dostává ze spalovacích procesů motorů i kotlů. Je obsažen v močovinoformaldehydových pryskyřicích, které jsou součástí dřevotřískových desek, ze kterých se vyrábí nábytek. Dále se využívá při výrobě lepidel, papíru, hnojiv nebo impregnací (Josten et al. 2010) .

Tato práce se zaměřuje kromě obecných informací o formaldehydu i na analytické metody pro zjištění jeho koncentrací na obsah formaldehydu v dřevotřískových deskách. Formaldehyd je v nich obsažen v močovinoformaldehydovém lepidle, které tvoří pojidlo mezi dřevěnými třískami. Jeho monitoring spočívá v analýzách vzorků výrobků (plynová a perforátorová metoda) a v kontrole nejvyšších přípustných limitů stanovených normou (Zíbarová 2004). Výsledky za rok 2012 poskytl významný výrobce dřevotřískových i MDF desek Dřevozpracující družstvo Lukavec. Byly mezi sebou porovnávány různé emisní třídy výrobků a jednotlivé analytické metody.

Zdravotní stav člověka ovlivňuje formaldehyd především v plynné formě v uzavřených prostorech. Závažnost účinku formaldehydu na člověka záleží na jeho koncentraci a časovému vystavení (délce) expozice. Při expozici lidského organismu formaldehydu při jeho nižších koncentracích dochází k podráždění oční sliznice a dýchacích cest a k suché kůži. Při vysokých koncentracích dochází k poškození sliznic, dýchacích cest, očí nebo vzniku rakoviny (Tang et al. 2009).

2. Cíle práce

1. Zpracování rešerše zdravotních a ekologických rizik formaldehydu dle současných poznatků, popis plynové a perforátorové metody.
2. Vyhodnotit data z výroby dřevotřískových desek obsahují formaldehyd.
3. Porovnání dat s příslušnými limity podle normy EN 120 pro stanovení formaldehydu perforátorovou metodou a normy EN 717-2 pro stanovení uvolnitelného formaldehydu pomocí plynové analýzy.

3. Literární řešerše

3.1 Fyzikální a chemické vlastnosti formaldehydu

Formaldehyd je nejjednodušším aldehydem. Je nejvíce zastoupenou karbonylovou sloučeninou v atmosféře. Molekulový vzorec je CH_2O , funkční HCHO a triviální název formalín, methanal, methylaldehyd nebo oxomethan. Za normálních podmínek je hořlavý, bezbarvý, reaktivní plyn, štiplavý, dusivý a zapáchá. Snadno podléhá polymerizaci. Methanal má dezinfekční a baktericidní účinky. Jeho teplota varu je $-19,2^\circ\text{C}$, teplota tání 118°C a hustota 1400 kg/m^3 . Spalné teplo pro plynný formaldehyd je $4,47 \text{ kcal/g}$. Za teploty větší než 150°C se rozkládá na kyselinu mravenčí a oxid uhelnatý. Páry formaldehydu jsou hořlavé, výbušné, silně dráždí oči, sliznici a dýchací cesty. Z tohoto důvodu se řadí mezi těkavé organické látky. Snadno se rozpouští ve vodě, alkoholech a dalších polárních rozpouštědlech. Nejčastější koncentrace v komerčně dostupných roztocích bývá okolo 37% a obvykle ještě obsahuje 0,5%-15% methanolu, který slouží jako stabilizátor. Formaldehyd se může skladovat v pevné formě jako cyklický trimertrioxan nebo jako polymer paraformaldehyd. Čistý plyn se získává z vodného roztoku nebo pevného formaldehydu zahřátím. V potravinářství má označení E240, ale v České republice je jeho používání zakázáno (IRZ 2013, Lüllmann et al.2004, Milne 2005).

3.2 Zdroje formaldehydu

V přírodním prostředí je formaldehyd meziproduktem v methanovém cyklu. Formaldehyd je produktem živých buněk, základním metabolickým meziproduktem buněk savců, je součástí metabolismu aminokyselin jako je serin, glycin, methionin a cholin. Přirozeně se dostává do ovzduší přes lesní požáry. Velké množství vzniká sekundárně v ovzduší oxidací přirozených i antropogenních organických sloučenin. Přirozená koncentrace ve vzduchu je průměrně $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Odhaduje se, že přirozené a sekundární emise jsou vyšší než přímé antropogenní emise. (Naya&Nakanishi 2005, IRZ 2013).

Antropogenní zdroje zahrnují přímé emise z provozů výroby, zpracování a využívání formaldehydu. Dále vzniká při nedokonalém spalování organických látek a mezi významné zdroje patří spalovací motory automobilů, kde je formaldehyd produkován radikálovými reakcemi (Naya&Nakanishi 2005).

V průměru 11,2 mg formaldehydu na 1kg paliva produkují průmyslové kotle na LPG (zkapalněný ropný plyn), kotle na zemní plyn 8,8 mg kg⁻¹ a naftové kotle 4,12 mg kg⁻¹. Zdrojem formaldehydu je též cigaretový kouř, který obsahuje až 130 μg.m⁻³ formaldehydu. Dalším zdrojem formaldehydu v životním prostředí je automobilová doprava, kde automobily emitují mezi 16,5-115,2 mg formaldehydu za 1 km jízdy. Formaldehyd je meziproduktem fotochemických reakcí v atmosféře, kde je fotolyzován při 320 nm za vzniku oxidu uhelnatého. V městských oblastech byl prokázán i ve sněhu. Vyskytuje se i v emisích ze spaloven odpadů, tepláren, rafinérií ropy a tepelných elektráren. Do ovzduší se dostane i při použití desinfekčního a sterilizačního činidla. Také se uvolňuje z výrobků, které formaldehyd obsahují jako jsou koberce, papíry, překližky, čisticí prostředky, izolační materiál, nábytek, textil a prostředky na konzervaci dřeva. Hlavním zdrojem formaldehydu ve vnitřních prostorech jsou dřevěné materiály, zejména dřevotřísky a překližky. Při jejich výrobě se používají pojivka na bázi formaldehydu (Ferus et al. 2008).

V potravinářství má označení E240, ale v České republice je jeho používání zakázáno. Formaldehyd se vyskytuje v některých druzích syrové stravy (maso, ovoce, zelenina), může docházet i k náhodné kontaminaci potravin v důsledku fumigace např. obilí. Dalším zdrojem může být proces vaření nebo uzení potravin. Formaldehyd také vzniká po smrti enzymatickou redukcí trimethylamin-N-oxidu v tkáních korýšů a mořských ryb, které bývají určeny pro konzumaci. Podle Agentury pro ochranu přírody hluboce zmražená treska obsahuje 4-10 mg.kg⁻¹ formaldehydu, zmražená makrela a doma uchovávaná po dobu 2 měsíců obsahuje 10,1 mg.kg⁻¹, sardinka 6mg.kg⁻¹, pstruh 3,5 mg.kg⁻¹ formaldehydu. Byl také stanoven v alkoholických nápojích ve množství 0,27-3,01 mg.l⁻¹ ve španělské brandy. Ve vysokých koncentracích okolo 494mg.kg⁻¹ byl nalezen v houbách shiitake (Naya&Nakanishi 2005, Ferus et al. 2008).

3.3 Výroba formaldehydu

Roční světová produkce formaldehydu je 21 mil. tun. Formaldehyd se vyrábí oxidací methanolu, kde se při reakci používá atomární kyslík



Také se může připravit za přítomnosti katalyzátorů ze syntézního plynu, kde oxid uhelnatý reaguje s vodíkem.



3.4 Použití formaldehydu

Převážná část se používá na výrobu polymeru a chemikálií jako např. pentaerythritol, který se používá k výrobě nátěrů a výbušnin. Difenyl diisokyanát tvoří složku polyuretanových nátěrů a pěn. Hexamethylentetraamin slouží k výrobě fenol-formaldehydových pryskyřic a výbušnin. Formaldehydové polymery se používají na výrobu hnojiv, papíru, překližek, izolací, dřevotřískových desek a dalších spotřebních produktů. Formaldehyd se používá jako reakční komponent pro výrobu laků, lepidel a impregnaci textilu. Formaldehydové pryskyřice se používají jako lepidlo pro překližky a koberce. Methanal se dále používá ve fotografickém průmyslu a při elektropokovování, jako inhibitor koroze kovu. Používá se jako stabilizátor benzínu a prostředek ke konzervaci dřeva. Slouží také k výrobě barviv a laků. Formaldehyd zabíjí většinu baterií, proto se používá jako konzervační prostředek pro některé potraviny a kosmetiku. V zemědělství slouží k desinfekci půdy a semen, dále jako insekticid a fungicid. Využití má i v lékařství, vodný roztok se používá ke konzervaci biologického materiálu a k balzamování lidských těl. (Josten et al. 2010, WHO 2002).

3.5 Limity pro formaldehyd

Limity pro formaldehyd jsou stanoveny pro dlouhodobý pobyt řádově v desítkách $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Pro kratší expozice bývají ve stovkách $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Světová zdravotnická organizace (WHO) připouští třicetiminutový limit koncentrace formaldehydu $108 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Americká rada vládních hygieniků pro průmysl doporučuje pro krátkodobý

limit $375 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Americký národní institut pro pracovní bezpečnost a zdraví patnáctiminutový limit $125 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ a dlouhodobě $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Ferus et al. 2008).

Podle vyhlášky Ministerstva zdravotnictví č. 6/2003 Sb. kterou se stanoví hygienické limity chemických, fyzikálních a biologických ukazatelů pro vnitřní prostředí pobytových místností některých staveb stanovuje limit pro hodinovou koncentraci formaldehydu v místnostech $60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Nařízení vlády č. 178/2001 Sb., kterým se stanoví podmínky ochrany zdraví zaměstnanců při práci. Udává přípustný expoziční limit pro osmihodinovou směnu $0,5 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ a nejvyšší mezní přípustná koncentrace je $1 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, tato vyhláška je stanovena pro pracoviště.

Podle vyhlášky Ministerstva zdravotnictví č. 376/2000 Sb, kterou se stanoví požadavky na pitnou vodu a rozsah a četnost její kontroly, udává limit pro formaldehyd v pitné vodě $0,9 \text{ mg/l}$.

Vyhláška Ministerstva životního prostředí č. 356/2002 Sb., kterou se stanoví seznam znečišťujících látek, obecné emisní limity, způsob předávání zpráv a informací, zjišťování množství vypouštěných znečišťujících látek, tmavosti kouře, přípustné míry obtěžování zápachem a intenzity prachů, podmínky autorizace osob, požadavky na vedení provozní evidence, udává obecný emisní limit pro 1,2-dichlorethylen, acetaldehyd (ethanal), akrylová (propenová) kyselina, diethylamin, dimethylamin, ethylakrylát (akrylan ethylnatý), formaldehyd, estery kyseliny akrylové, methylakrylát, methylamin, kyselina mravenčí, nitrotolueny, pyridin a sirouhlík při hmotnostním toku emisí všech těchto znečišťujících látek vyšším než $0,1 \text{ kg/h}$ nesmí být překročena hmotnostní koncentrace 20 mg/m^3 těchto znečišťujících látek v odpadním plynu.

Vyhláška č. 26/2001 Sb. o hygienických požadavcích na kosmetické prostředky, o náležitostech žádosti o neuvedení ingredience na obalu kosmetického prostředku a o požadavcích na vzdělání a praxi fyzické osoby odpovědné za výrobu kosmetického prostředku, zakazuje používání formaldehydu jako potravinářského aditiva E240, povoleno je množství do 5% v kosmetických přípravcích na tvrzení nehtů.

Norma EN 120 se používá ke stanovení obsahu formaldehydu perforátorovou metodou tedy bez laminace a bez povrchové úpravy desek na bázi dřeva. K určení klasifikace uvolnění formaldehydu se používá označení E1 nebo E2 . Tato norma spolu s třemi částmi normy EN 717 tvoří řadu , která určuje metody pro stanovení formaldehydu v deskách na bázi dřeva a jeho uvolňování. Limit pro E1 je $\leq 8\text{mg}/100\text{g}$ suché desky, E1/2 $\leq 4\text{ mg}/100\text{g}$ suché desky a E2 $>8 \leq 30\text{ mg}/100\text{g}$ suché desky.

Dle normy EN 717-2, která se používá pro stanovení uvolnitelného formaldehydu pomocí plynové analýzy. Limit pro klasifikaci úniku formaldehydu E1, E1/2 $\leq 3,5\text{ mg}/\text{m}^2.\text{h}$ a pro E2 $>3,5 \leq 8\text{ mg}/\text{m}^2.\text{h}$.

Všechny limity jsou pro přehlednost uvedeny v tabulce č. 1

Zdroj	Upřesnění	Limit
Světová zdravotnická organizace	30 minut v místnosti	$108\ \mu\text{g}.\text{m}^{-3}$
Americký národní institut pro bezpečnost a zdraví	15 minut v místnosti	$125\ \mu\text{g}.\text{m}^{-3}$
Vyhláška ministerstva zdravotnictví 6/2000 Sb.	60 minut v místnosti	$60\ \mu\text{g}.\text{m}^{-3}$
Nařízení vlády 178/2001Sb.	8 hodin v místnosti	$0.5\ \text{mg}.\text{m}^{-3}$
Vyhláška ministerstva zdravotnictví 376/2000 Sb.	limit v pité vodě	$0.9\ \text{mg}/\text{l}$
Vyhláška 26/ 2001 Sb.	v kosmetice	do 5%
Dřevotřískové desky EN 120 (perforátorová metoda)	emisní třída E1	$\leq 8\text{mg}/100\text{g}$ d.w.(suché desky)
	emisní třída E1/2	$\leq 4\text{ mg}/100\text{g}$ d.w.(suché desky)
	emisní třída E2	$>8 \leq 30\text{mg}/100\text{g}$ d.w.(suché desky)
Dřevotřískové desky EN 717-2 (plynová metoda)	emisní třída E1 a E1/2	$\leq 3.5\ \text{mg}/\text{m}^2.\text{h}$
	emisní třída E2	$>3,5 \leq 8\text{mg}/\text{m}^2.\text{h}$

Tab. č. 1: Limity pro formaldehyd

3.6 Stanovení formaldehydu přímou metodou

Ke stanovení formaldehydu přímou metodou lze použít čtyři spektroskopické techniky. První technikou je diferenční optická absorpční spektroskopie neboli DOAS, která se používá k identifikaci formaldehydu o vlnových délkách 326,1, 329,7 a 339 nm. Xenonová lampa je používána jako zdroj záření a absorpční spektra vzorku vzduchu jsou zaznamenávány v rozmezí 323-348nm. Pokud je optická dráha dlouhá 10 km je mez detekce HCHO $0,15 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Druhou metodou je infračervená spektroskopie s využitím Fourierovy transformace. Při této spektroskopii paprsek prochází infračerveným zářením detekční celou se vzorkem analyzovaného vzduchu po 2 km dlouhé dráze realizované mnohonásobným odrazem. Detekce formaldehydu probíhá při 2779 a 2781,5 cm^{-1} . Mez detekce je $5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Laserem indukovaná fluorescenční spektroskopie se používá k excitaci molekul formaldehydu laditelným laserem v rozmezí 320-345 nm. Mez detekce je $61,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Motyka & Mikuška 2005).

Předposlední metodou je absorpční spektroskopie s laditelným diodovým laserem. Její velká výhoda je vysoká citlivost, která umožňuje sledování formaldehydu ve venkovním ovzduší. Tato metoda je vysoce selektivní a umožňuje měření koncentrací HCHO téměř v reálném čase. Laserový paprsek mnohonásobně prochází Whiteovou celou, kde optická dráha je 150m a dochází v ní k absorpci záření molekulami formaldehydu při 1740 cm^{-1} . Mez detekce HCHO je $0,3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. (Motyka & Mikuška 2005).

Poslední metoda využívá ke stanovení formaldehydu enzym formiátdehydrogenasu. Enzym se společně s kofaktory naváže na piezoelektrický krystal. Plynný formaldehyd poté reaguje s kofaktorem a enzymem a sníží frekvenci vibrací oscilujícího krystalu způsobenou změnou hmotnosti krystalu po vzniku reakčních produktů, která je úměrná koncentraci HCHO. Mez detekce se pohybuje v jednotkách $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Tato metoda se tedy nedá použít pro měření koncentrací formaldehydu ve volném ovzduší (Motyka & Mikuška 2005).

3.7 Stanovení formaldehydu nepřímou metodou

Pro tyto metody musí být plynný formaldehyd a karbonylové sloučeniny převedeny do roztoku, kde zachycený formaldehyd bývá detekován, nebo zkoncentrování karbonylových sloučenin na tuhém sorbentu a následnou desorpcí analytickým stanovením (Motyka & Mikuška 2005).

3.7.1 Spektrofotometrické metody

Nejnámější metoda využívá reakci formaldehydu s kyselinou chromotropovou (4,5-di-hydroxynaftalen-2,7-disulfonovou) v přítomnosti kyseliny sírové na vodném prostředí. Při reakci dochází ke vzniku charakteristicky fialově zbarvené látky. Intenzita zbarvení bývá měřena při vlnové délce 580 nm. Formaldehyd bývá zachytáván na kapilárovém absorbéru a 20 ml absorpčního roztoku při průtoku 1 l.min⁻¹, který bývá naplněn vodou, roztokem hydrogensířičitanu nebo roztokem činidla. Zde byly zjištěny interference fenolu, dusičnanů, dusitanů, ale interference ostatních aldehydů a alkoholů nejsou nějak významné. Tato metoda má mez detekce 81 μg.m⁻³ HCHO ve vzduchu (Motyka & Mikuška 2005).

Další metoda je modifikovaná pararosalinová metoda, která bývá založena na reakci pararosalinu, formaldehydu a siřičitanu. Při této reakci vzniká pupurově zbarvená látka, která silně absorbuje světlo o vlnové délce 570 nm. Pro uchycení formaldehydu se používá impinger naplněný deionizovanou vodou nebo roztokem siřičitanu. Dále také bylo zjištěno, že nízkomolekulární aldehydy pozitivně interferují. Siřičitany, oxid siřičitý a kyanidy negativně interferují. Tento vliv se dá eliminovat použitím pararosalinové metody, kde zmíněné látky reagují s rtuťnatými ionty nebo přidáním hydroxidu sodného. V přítomnosti tohoto hydroxidu se rozkládá hydroxymethansulfonát. Další možností je přidavek kovů, které s kyanidy tvoří komplexní sloučeniny. Mez této metody bývá 31 μg.m⁻³ karbonylových sloučenin ve vzduchu. K záchytu formaldehydu se uplatňuje sorpční trubice s molekulovým sítem. Pro tuto metodu bývá typická reakce aldehydu s 3-methyl-2,3-dibenzothiazol-2-on-hydrazon-hydrochloridem (MBTH.HCl) poskytující v přítomnosti oxidačního činidla modré tetraazapentamethincyaninové barvivo. Tato metoda se používá ke stanovení formaldehydu pouze tehdy, nejsou-li ve vzorku přítomné jiné aldehydy.

Formaldehyd je zachytáván v impingeru s 0,05% vodným roztokem MBHT. Mez detekce je $37 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Motyka & Mikuška 2005).

Na závěr lze říci, že spektrofotometrické metody používané ke stanovení karbonylových sloučenin nejsou příliš citlivé. Nevýhodou jsou inference látek, které se běžně vyskytují ve vzduchu (Motyka & Mikuška 2005).

3.7.2 Fluorimetrické metody

Fluorimetrické metody jsou založeny na Hantzschově reakci, kde se cyklizuje β -diketon a formaldehyd v přítomnosti amonných iontů a vzniká derivát dihydropyridinu. Nejvíce používaný β -diketon je acetylaceton, který reaguje s formaldehydem a amonnými ionty za vzniku 3,5-diacetyl-2,6-dimethyl-1,4-dihydropyridinu (DDL). Molekuly, které vzniknou DDL jsou excitovány zářením o vlnové délce 410 nm. nebo 254 nm. Použije-li se excitační záření o vlnové délce 254 nm., tak se čtyřikrát zvětší citlivost. K zachycení plynného formaldehydu bývá používán skleněný spirálovitý absorbér, kde absorpční kapalina stéká souprůdně s analyzovaným vzduchem. Jako absorpční kapalina se používá kyselina sírová o molární koncentraci 0,05 mol/l (Motyka & Mikuška 2005).

3.7.3 Chemiluminiscenční metody

Metody, které se používají pro stanovení formaldehydu ve vzduchu na základě Trautz-Schoriginově reakci. Reakce formaldehydu a kyseliny gallové s peroxidem vodíku v silně alkalickém prostředí. Při této reakci vzniká chemiluminiscenční záření s emisními pásy o vlnových délkách 643 nm, 702 nm a 762 nm. Reakce plynového formaldehydu s roztokem činidel probíhají ve speciální reakční cele a mez detekce činí $12,3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Nevýhodou této metody je nízká citlivost a tedy nevhodné měření ve volném ovzduší (Motyka et al. 2006).

3.7.4 Chromatografické metody

Plynová chromatografie se používá při nízké citlivosti detektorů k detekci karbonylových sloučenin. Nejdříve musí být karbonylové sloučeniny zakoncentrovány adsorbci na vhodném sorbentu a k zakoncentrování formaldehydu

se používá molekulové síto. Zakoncentrovaný analyt je poté termicky nebo destilovanou vodou desorbován a pak detekován. Ke stanovení nízkomolekulárních karbonylových sloučenin bývá použit kryogenní záchyt a následné stanovení dvourozměrnou plynovou chromatografií. Výtěžnost vzorkování kryogenním záchytem byla vyšší než 92%. Tato metoda je velmi vysoce citlivá, ale je instrumentálně náročná (Motyka & Mikuška 2005).

3.7.5 Kapilární elektroforéza

Metodu kapilární elektroforézy lze využít pro detekci formaldehydu (aldehydů) ve dvou modifikacích. Jedná se zejména o kapilární zónovou elektroforézu, jejíž principem je smíchání vzorku s fosfátovým pufrem v kapiláře a následně dochází k elektroforetické separaci na kationty a anionty. Detekce probíhá spektrofotometricky nebo indukovanou fluorescencí. Druhou možností je využití micelární elektrokinetické chromatografie, která analyzuje produkty aldehydů s deriváty uhlovodíků pomocí spektrofotometrické detekce. Obě metody nabízejí vysokou citlivost, ale vzorkování vyžaduje v obou případech dlouhou dobu a v případě kapilární zónové elektroforézy je i složitá (Motyka & Mikuška 2005).

3.8 Ekologická rizika formaldehydu

Formaldehyd se dostává do jednotlivých složek životního prostředí z různých zdrojů (přírodních či antropogenních) a dále podstupuje transformační procesy čistě chemického i biochemického charakteru (WHO 2002).

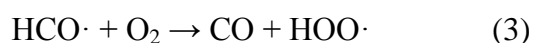
3.8.1 Atmosféra

Formaldehyd reaguje v atmosféře (troposféře) především s hydroxylovými radikály nebo dochází k přímé fotolýze. Hydroxylové radikály ($\text{OH}\cdot$) jsou generovány UV zářením v oblasti vlnových délek 290-360 nm. Nejdříve se fotolyticky rozštěpí ozon (O_3), jehož produktem je atomární kyslík a kyslík v excitovaném stavu. Reakcí kyslíku v excitovaném stavu s vodní párou vzniká hydroxylový radikál dle rovnice 1 (Veden 2005):

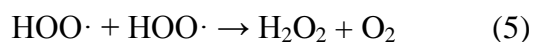
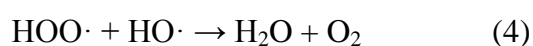


Při 50% relativní vlhkosti reaguje tímto způsobem přibližně 4,5% atomů kyslíku v excitovaném stavu. Doba jeho životnosti je cca 1 sekunda. Vznik hydroxylových radikálů probíhá i fotolýzou kyseliny dusité, oxidem uhelnatým, oxidem siřičitým, peroxidu vodíku aj. Tyto reakce jsou ovšem mnohem méně významné než vznik z fotolyticky rozštěpeného ozonu (INCHEM 2002).

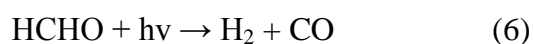
Reakcí formaldehydu s hydroxylovým radikálem dle reakce 2 vzniká formylový radikál $\text{HCO}\cdot$, který dále reaguje s O_2 dle rovnice 3 za vzniku hydroperoxylového radikálu (Veden 2005).

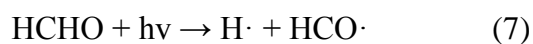


K zániku hydroperoxylového radikálu může dojít reakcí s hydroxylovým radikálem za vzniku vody a kyslíku (rov. 4) nebo reakcí dvou hydroperoxylových radikálů za vzniku peroxidu vodíku a kyslíku (rov. 5) (Veden 2005).

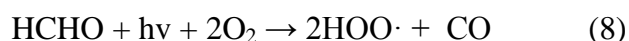


Druhou hlavní možností rozkladu formaldehydu v atmosféře je přímá fotolýza dle rov. 6 za vzniku stabilních produktů H_2 a CO nebo dle rovnice 7 za vzniku radikálu vodíku a hydroperoxylového radikálu (Skybalová 2007, Veden 2005).





V případě vzniku radikálů oba reagují s kyslíkem za vzniku dvou hydroperoxylových radikálů $\text{HOO}\cdot$. Celkově lze rovnici zapsat dle reakce 8 (Veden 2005).



Za slunečných dní probíhá 45 % katalytických reakcí dle rovnice 8 a 55 % podle rovnice 6. Malá část formaldehydu se také rozpustí v kapalných srážkách a tím dochází k atmosférické depozici (INCHEM 2002).

3.8.2 Voda

Formaldehyd je vodě velmi dobře rozpustný. Ve vodním prostředí je poté biologicky degradován mikrobiálními kulturami ze sedimentů nebo z odpadních vod. K biodegradaci zředěných množství dochází v povrchových aerobních vodách přibližně za 30 hodin při 20°C, v podzemních vodách při anoxických nebo anaerobních podmínkách za 48 hodin. Formaldehyd se tedy relativně rychle ve vodním prostředí rozkládá. Zároveň nevstupuje do potravních řetězců a v ekosystému nemá kumulační schopnosti ani v biomase organismů ani sorbováním na sediment dna (INCHEM 2002).

3.8.3 Půda

Nepředpokládá se adsorpce formaldehydu na povrch půdních částic. Vlivem půdní vlhkosti nebo gravitační vody dochází k rozpouštění formaldehydu a ten v této formě může migrovat do podzemních vod. V závislosti na aerobních podmínkách je poločas rozpadu pomocí mikroorganismů odhadován na 48 – 168 hodin (INCHEM 2002).

3.9 Hodnocení zdravotních rizik formaldehydu

Dle zákona č. 258/2000 sb. je definováno hodnocení zdravotních rizik jako posouzení míry závažnosti zátěže populace vystavené rizikovým faktorům životních a pracovních podmínek a způsobu života. Pro hodnocení zdravotních rizik je

důležitým podkladem kvalitativní a kvantitativní odhad rizika. Výsledek hodnocení slouží jako podklad pro řízení zdravotních rizik.

Metodické postupy hodnocení zdravotních rizik byly vypracovány zejména Americkou agenturou pro ochranu životního prostředí (EPA) a Světovou zdravotnickou organizací (WHO). Tyto postupy jsou celosvětově využívány jako podklad k hodnocení závažnosti zdravotního rizika. Metodické postupy byly původně určeny k hodnocení rizika chemických látek z prostředí, ale dnes jsou používány v hodnocení rizika fyzikálních nebo biologických faktorů prostředí. Postup při hodnocení zdravotních rizik zahrnuje čtyři základní kroky. Jako první je identifikace nebezpečnosti, která zahrnuje sběr a vyhodnocení dat. Udává jakým způsobem a za jakých podmínek mohou nepříznivě ovlivnit lidské zdraví. Charakterizace nebezpečnosti je druhým krokem, jejím úkolem je objasnit kvantitativní vztah mezi dávkou dané škodliviny a mírou jejího účinku, to slouží k určení odhadu míry rizika. V zásadě se rozlišují dva typy účinků chemických látek. V poškození různých systémů v organismu tzv. prahový účinek, se projevuje po překročení kapacity fyziologických detoxikačních a reparačních obraných mechanismů. Bezprahový účinek bývá u látek podezřelých z karcinogenity a mutagenity. Je to vztah mezi dávkou a účinkem. Třetím krokem je hodnocení expozice na základě znalosti dané situace a výsledků měření koncentrací škodlivých látek v prostředí. Také udává jakými cestami a v jaké intenzitě a množství je populace vystavena škodlivé látce. Čtvrtou etapou je charakterizace rizika, pomocí které se snažíme dospět k popisu reálného a konkrétního zdravotního rizika. Popisuje kvantitativní vztah mezi dávkou a rozsahem nepříznivého účinku. V tomto kroku jsou dva typy extrapolací. První je extrapolace mezidruhová, kde je vztah mezi člověkem a pokusným zvířetem a extrapolace do oblasti nízkých dávek (Centrum preventivního lékařství 2003, Věstník 2011).

3.9.1 Vstupy formaldehydu do těla

Vstup inhalací

Do těla se dostává formaldehyd v podobě plynu přes dýchací cesty. V horních cestách dýchacích se část plynu může zadržovat a ty se rozpouští ve vlhkém povrchu sliznice. Zbytek plynu se dostává do plicních sklípků, alveolů a poté do krve (Horák et al. 2004).

Vstup požitím

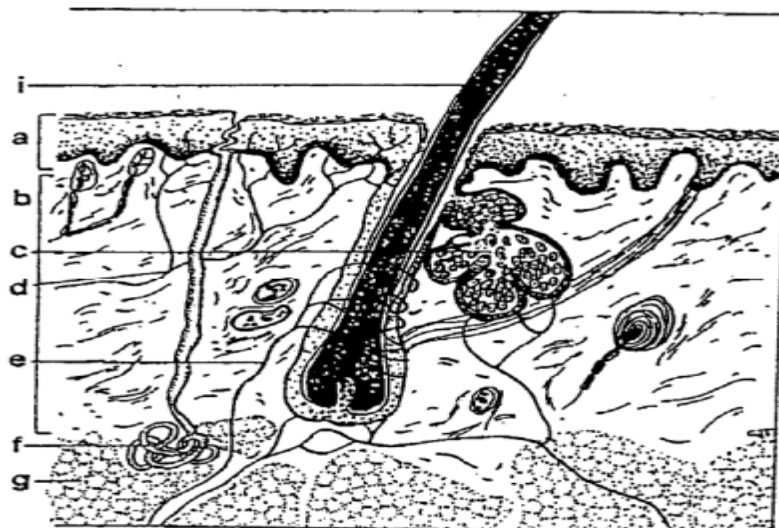
Vstup formaldehydu do těla přes zažívací trakt. Začíná vstupem látky přes ústní dutinu a končí konečníkem. Formaldehyd je absorbován do krve, při vstřebávání v tenkém střevě, kde se velmi snadno vstřebává (Horák et al. 2004, Kolská 2007).

Vstup přes oči

Při vstupu formaldehydu přes oči se rychle vstřebává a následně vyvolává podráždění očí, zarudnutí až záněty oční sliznice (IRZ 2013).

Vstup přes kůži

Pokud je lidská kůže nepoškozená, tak tvoří bariéru proti škodlivým látkám. Na povrchu kůže je tenká vrstva keratinizovaných buněk a pod ní se nachází epidermis a dermis. Po absorpci kůží se látka dostává do krevního oběhu a pomocí krve je rozvedená do celého těla. Vyvolává na kůži dva účinky a to buď lokální nebo systémový. Při lokálním účinku dochází k podráždění kůže a u systémového účinku se látka vstřebává. Škodlivé látky procházejí kanálky potních a mazových žláz. Velkou roli ve vstřebávání hrají tyto faktory: věk, vlhkost kůže a teplota. Pokud je kůže narušená, tak umožní průchod formaldehydu kůži snadněji (Horák et al. 2004, Kolská 2007).



Obr. č. 1: Průřez lidskou kůží

a) epidermis, b) dermis, c) mazová žláza, d) kapilára, e) nervové vlákno, g) tuková tkáň, i) vlas

(zdroj: Horák et al. 2004).

3.9.2 Vliv na člověka

Podráždění

Nízká koncentrace formaldehydu u člověka vyvolává dráždění očí a sliznic. Příznaky podráždění očí byly hlášeny při koncentraci 0,05ppm. Často dochází k slzení očí, kýčání a k suché kůži. Se zvyšující se koncentrací roste závažnost onemocnění. Zápach formaldehydu je vnímán okolo 1 ppm. Při zvýšené koncentraci dochází k pocitu žízně, dostávají se závratě, bolesti hlavy, únava, zánět spojivek, nemoci hltanu, nosní onemocnění a poruchy spánku. Pokud koncentrace je větší než 50 ppm dochází k vážnému poškození plic, včetně zápalu a někdy s následkem smrti (Tang et al. 2009, The National Resarch Council 1980).

Podráždění formaldehydem bylo testováno na myších při dávce 0,5 ppm po dobu tří hodin denně bylo pozorováno slzení. Při inhalaci 40 až 70 ppm formaldehydu po dobu deseti dnů bylo slzení zpozorováno u králíků a morčat (Naya & Nakanishi 2005).

Astma

Je onemocnění dýchacích cest, při němž dochází k zánětu sliznic v dýchacím ústrojí. Bylo zjištěno že astma se zvyšuje přímo úměrně s vnitřní koncentrací formaldehydu, pokud je koncentrace vyšší než 0,12 mg/m³ (Tang et al. 2009).

Kožní alergie

Jedná se o nepřiměřenou reakci našeho imunitního systému. Vzniká při opakovaném kontaktu s alergenem, který vyvolává reakci mezi alergenem a protilátkou. Dochází k dermatitidě a vzniku červených skvrn, otoků, podráždění a pálení. Většinou při koncentraci formaldehydu 0,6 – 23 mg/m³ (Tang et al. 2009).

Genotoxický účinek

Jedná se o účinek poškozující strukturu DNA (deoxyribonukleové kyseliny), mění informační obsah genomu a přenos informací, ovlivňují segregaci DNA. Formaldehyd je genotoxický při vysokých koncentracích v bakteriálních i savčích buňkách. V současné době se genotoxicita testuje nejméně dvěma testy. První test určuje genové mutace na bakteriální úrovni. Druhý test určuje chromozomové změny na savčích buňkách (INCHEM 2003).

Karcinogenní účinek

Formaldehyd se řadí se mezi karcinogeny 1. skupiny. Do této kategorie patří chemické látky, které Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny (IARC) zařadila jako prokázaný karcinogen pro člověka. Napadené buňky ztrácí své specifické vlastnosti a začnou se nekontrolovatelně množit. Poté dochází k tvorbě zhoubných nádorů, které postupně rostou a rozrušuje jejich obklopující tkáň. Některé rakovinné buňky se mohou odpoutat z primárního nádoru a pak přes krevní nebo lymfatické cesty pronikají do jiných částí těla a vytváří sekundární nádory tzv. metastázy. Rakovinné buňky se dále nekontrolovatelně množí, nestárnou a mnohokrát se mohou dělit. Ty jsou pak nejčastější příčinou smrti (Vavruch 1993).

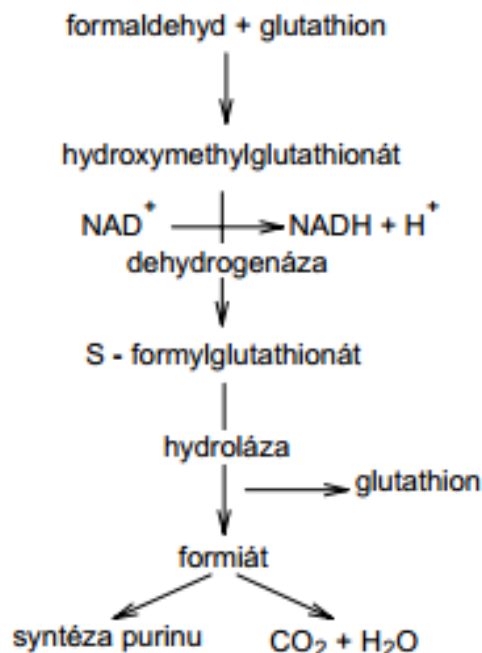
Mutagenní účinky

Tyto účinky vytváří trvalou změnu vlastností organismu podmíněnou genovou změnou buňky. Za přetváření buněčné DNA jsou zodpovědné takzvané mutageny

(v našem případě molekuly formaldehydu). Rozlišujeme dva druhy mutace. Záleží zda mutace vznikla v pohlavních buňkách nebo v buňkách ostatních tkání. Pokud došlo ke vzniku v pohlavních buňkách nazýváme mutaci gametickou, to znamená že mutace se přenáší na potomstvo. Gametické mutace způsobují samovolné potraty a snižují plodnost. Dále vedou k duševním a tělesným poruchám. Ovlivňují nepříznivě vývoj postižených potomků jedná se většinou o vrozené poruchy metabolismu, snížení životaschopnosti, výskyt některých onemocnění – cukrovka a vysoký krevní tlak. Jestliže došlo k mutaci v ostatních buňkách říkáme této mutaci somatická, při které dochází ke vzniku buněčného klonu s pozměněnou genetickou informací. Somatické mutace mohou iniciovat nádorový proces. Při mutacích, které vedou k zániku buněk, dochází i ke snížení funkce orgánů a tkání (Speit et al. 2013).

3.9.3 Biotransformace formaldehydu

Formaldehyd může reagovat s molekulami DNA a RNA (ribonukleová kyselina), jedná se o elektrofilní sloučeninu. Po vstupu do organismu formaldehyd podléhá chemickým přeměnám (Horák et al. 2004).



Obr. č. 2: Schématické znázornění odbourávání formaldehydu v organismu (zdroj: Ferus et al. 2008).

3.9.4 Vylučování formaldehydu

Formaldehyd se z těla vylučuje zejména močí, stolicí a ve vydechovaném vzduchu. V menším množství je také vylučován potem a slinami. Dostává se z krevní plasmy přes ledviny do močových cest (Horák et al. 2004).

3.9.5 Zjišťování toxicity formaldehydu- testy in vitro

Zkoumají se toxické účinky látek na živých systémech, jedná se o jednoduché živé systémy in vitro, tedy ve skle. Mohou to být jednoduché organismy např. bičíkovci, prvoci, řasy, sinice, bakterie nebo klíčící semena. Nebo se jedná o buněčné preparáty např. jaterní buňky, červené krvinky, bílé krvinky, jaterní plátky nebo nádorové buňky (Horák et al. 2004, Lu et al. 2013).

Tímto způsobem byly zaznamenány toxické účinky na vodní organismy. Nejcitlivější účinky byly pozorovány u mořských řas. Koncentrace formaldehydu byla 0,1 a 1 mg na 1 litr vody. Po 96 hodinách byla úmrtnost 40-50%. K úplné úmrtnosti tedy 100% došlo při expozici do 100 mg/l za 24 hodin a 10 mg/l za 96 hodin. Sladkovodní řasy jsou tolerantnější k formaldehydu než mořské (INCHEM 2003).

3.9.6 Zjišťování toxicity formaldehydu- testy in vivo

Záznamy o škodlivých účincích pochází převážně z testování na živých zvířatech. Zvířata jsou součástí živé přírody a tím jsou dokonalým modelem pro určení škodlivosti látky. Nejčastěji se používají drobní hlodavci a v menší míře i další savci. Dochází i k testování na vyšlechtěných drobných formách prasat, kteří mají podobný metabolismus jako člověk (Horák et al. 2004).

Akutní testy

Pomocí akutních testů se zjišťují účinky, které se projeví za krátkou dobu po jednorázovém podání látky. Stanovuje se úmrtnost jako LD50 nebo LC 50. LD 50 je dávka při které uhynie 50% pokusných zvířat a LC 50 se používá pro plynné látky a páry kapalin, koncentrace při které uhynie 50% pokusných zvířat. Podávají se nejméně 4 dávky nebo koncentrace. Každá dávka se podává skupině cca 10 pokusných zvířat a sleduje se kolik jich v dané skupině uhynie. Jelikož některé látky

mohou působit opožděně, tak je potřeba zvířata pozorovat dva týdny a poté se určit LD50 (Horák et al. 2004).

Pokus byl prováděn u 10 samců potkanů kmene Wistar, které byly vystaveny koncentraci formaldehydu 0, 6, nebo 12 mg/m³ dýchaného ovzduší po dobu 8 hodin denně. Dále byly vystaveny 12 a 24 mg /m³ formaldehydu po dobu osmi třiceti minutových obdobích expozice, které byly odděleny po třiceti minutových intervalech po dobu 5 dnů v týdnu v délce 4 týdnů. Byly zaznamenány histopatologické účinky a zvýšené bujení buněk v nosní dutině. U zvířat se stejnou denní kumulativní expozicí formaldehydu, byly zjištěny vyšší účinky u zvířat vystavených přerušované vyšší koncentraci formaldehydu (INCHEM 2002).

Skupiny tří samců opic byly vystaveny koncentraci formaldehydu 0 nebo 7,2 mg/m³. Expozice trvala 6 hodin denně po dobu 5 dnů v týdnu. Byly zjištěny histopatologické účinky a zvýšené bujení buněk v nosní dutině a horní části dýchacích cest. Expozice formaldehydu neměla žádný vliv na plíce a ani na ostatní orgány. Nejnižší dávka při které byl pozorován škodlivý účinek byla 4,2 mg/m³ (INCHEM 2002).

Subakutní testy

Tyto testy trvají 28-90 dnů při nichž jsou pokusná zvířata opakovaně vystavována koncentracím škodlivé látky jednou denně. Zvířata jsou rozdělena nejméně do dvou stejných skupin. Stejnou skupinou se rozumí aby byl stejný věk, pohlaví, tělesná hmotnost a dieta. Jedna z těchto skupin je kontrolní, se kterou musí být stejně zacházeno jako se skupinou, která je vystavována škodlivým vlivům. Této skupině se ovšem nepodávají škodlivé látky. Tímto byly vyloučeny vlivy prostředí, např. způsob chovu, teplota, světlo, krmění atd.. V průběhu experimentu se zvířata pozorují a zaznamenávají jejich biochemické reakce. Po ukončení experimentu jsou zvířata pitvána a zjišťuje se účinek na orgány. Tento test slouží k získání hodnot NOAEL a LOAEL. NOAEL je dávka , při které ještě nebyl pozorován škodlivý účinek látky a LOAEL je nejnižší dávka, při které byl pozorován škodlivý účinek (Horák et al. 2004).

Skupina 10 samců a samic krys Wistar byly vystaveny koncentracím formaldehydu 0 , 1,2 , 11,6 , a 23,8 mg/m³ po dobu 6 hodin denně a 5 dnů v týdnu , po celkovou dobu 13 týdnů . Hodnota NOAEL byla 1,2 mg/m³ a LOAEL 11,6 mg/m³. Histopatologické účinky byly zaznamenány v nosní dutině. U Samců, kteří byli vystaveny koncentraci 23,8 mg/m³ byl zjištěn výrazný nárůst výskytu histopatologických účinků na hrtanu (INCHEM 2002).

Chronické testy

U chronických testů jsou zvířata vystavována škodlivé látky dlouhodobě, u potkanů je to cca 2 roky. V pravidelných intervalech se zvířatům podává škodlivá látka a jsou sledované patologické změny (úbytek hmotnosti, biochemické ukazatele). Opět musí být k dispozici kontrolní skupina, která musí být stejně početná jako skupina pokusných zvířat. Uhynulá zvířata jsou pitvána, aby se zjistila příčina smrti a jedinci, kteří přežijí jsou utracena a také podrobena pitně, aby byly zjištěny patologické změny na orgánech . Chronické testy slouží pro určení hodnot NOAEL a LOAEL a také slouží k testování látek, kterým jsou lidé vystaveny dlouhodobě (Horák et al. 2004).

Pokus byl prováděn u skupiny 6 opic rodu *Cynomolgus*, u krys v počtu 20 samic a 20 samců a křečků v počtu 10 samic a 10 samců. Všichni byly vystaveny koncentracím formaldehydu 0 , 0,24 , 1,2 , a 3,6 mg/m³ po dobu 22 hodin denně , 7 dní v týdnu po celkovou dobu 26 týdnů . Hodnota NOAEL byla 1,2 mg/m³ a LOAEL 3,6 mg/m³. Byly zjištěny histopatologické účinky v nosní dutině u opic a krys. Tyto histopatologické změny byly u obou druhů srovnatelné, u křečků při těchto expozicích ke změnám nedošlo (INCHEM 2002).

3.10 Metody měření formaldehydu

3.10.1 Měření formaldehydu plynovou analýzou

Postup je dle normy ČSN EN 717-2.

Tato metoda se používá při stanovení uvolnitelného formaldehydu v dřevotřískových i MDF deskách s povrchovou úpravou laminace nebo dýhování.

Pomůcky: Analytické váhy, sušárna, hliníková folie, odměrné baňky, pipety, destilovaná voda, silikagel, spektrometr

Činidla: acetyl-acetonový roztok, amoniumacetátový roztok, koncentrovaný roztok formaldehydu (CH_2O , 36-38%), roztok jódu (KI, c- 0,05mol/l), hydroxid sodný (NaOH, c -1mol/l), kyselina sírová (H_2SO_4 , c-1mol/l), thiosíran sodný (Na , c- 0,1mol/l).

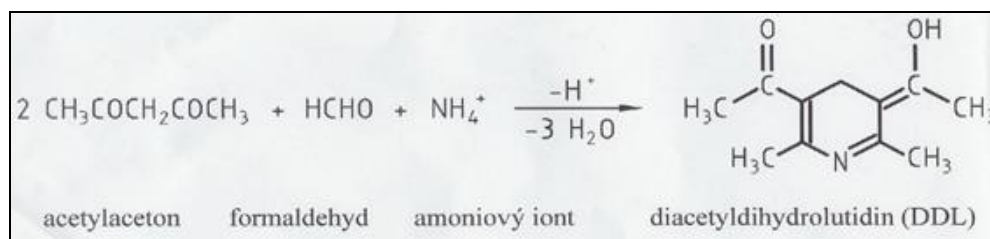
Při měření vlhkosti vzorků, šířky a délky vzorků se v prvním kroku na analytických váhách zváží vzorek o rozměrech 25*25*tloušťka (mm). Poté se vzorek vloží do sušárny. Po šesti hodinách se vyndá a zváží. Poté se vypočítá příslušná vlhkost. U vzorku se změří délka, šířka a tloušťka (m). Poté se boky vzorku obalí hliníkovou folií (na bocích při řezání vzorku není povrchová úprava laminátu nebo dýha) a délka přesahů této folie přes hrany vzorku se odečte od původních hodnot (Zíbarová 2004).

Příprava plynové komory

Po spuštění plynové komory se vymění destilovaná voda a silikagel. Dvojice za sebou řazených promývacích lahví obsahují 20 až 30ml destilované vody a pomocí ohebných hadic se připojí k výstupu jednotlivých magnetických ventilů. Po aktivaci přístroje se čeká až dosáhne teploty 60°C. Po dovršení teploty se vloží do příslušného otvoru připravený vzorek a po dvou minutách se zapisuje počáteční teplota, tlak (musí mít 1000-1200 Pa, pokud není tak se nastaví), průtok vzduchu (musí být 60l/h). Hodnoty se zapisují každou hodinu. Cyklus je ukončen po čtyřech hodinách. Po ukončení se vypne přístroj a vzorky se kvantitativně převedou do odměrných baněk a doplní destilovanou vodou na 250 ml, obsah se důkladně promíchá (Zíbarová 2004).

Stanovení formaldehydu

Stanovení je založeno na Hantzschého reakci (obr. č.3), při které formaldehyd ve vodném roztoku reaguje za přítomnosti amoniových iontů s acetylacetonem za vzniku diacetyldihydrolutidinu (DDL). DDL má absorpční maximum při 412 nm (Zíbarová 2004).



Obr. č.3: Hantzschého reakce (zdroj:Zíbarová 2004).

Kalibrační křivka

Kalibrační křivka je sestavena pomocí standardního roztoku formaldehydu, jehož koncentrace se stanoví jodometrickou titrací (Zíbarová 2004).

Příprava standardního roztoku formaldehydu

Standardní roztok se připravuje z koncentrovaného roztoku formaldehydu (36-38%). Do baňky o objemu 1000 ml je odpipetován 1ml roztoku formaldehydu a objem se doplní po rysku destilovanou vodou (Zíbarová 2004).

Jodometrická titrace

Do titrační baňky se odpipetuje 20 ml standardního roztoku formaldehydu a 25 ml roztoku jódu (KI, c- 0,05 mol/l) a 10 ml hydroxidu sodného (c -1mol/l). Roztok se promíchá, uzavře zátkou a umístí do temna na 15 minut. Po uplynutí této doby se přidá 15 ml kyseliny sírové (c-1mol/l) a uvolněný jód je titrován roztokem thiosíranu sodného (c- 0,1mol/l). Před koncem titrace se přidá několik kapek škrobového roztoku a titruje se do zmizení modrého zbarvení. Spotřeba se odečte na byretě a zapíše. Ze standardního roztoku KI se odpipetuje do 100 ml odměrných baněk 0- 1- 2,5-5-7,5-10 ml tohoto roztoku, objem se doplní po rysku destilovanou vodou a promíchá. Na spektrofotometru se nastaví funkce absorbance a vlnová délka 412 nm. Dále se sestaví kalibrační řada a vypočítá přesná koncentrace standardního roztoku formaldehydu pro kalibrační řadu při stanovení koncentrace v samotném vzorku (Zíbarová 2004).

Stanovení spektrofotometricky

Z odměrné baňky 250 ml se odpipetuje 10 ml zkoumaného roztoku do suché odměrné baňky 50 ml, pak je přidáno 10 ml acetyl acetonového roztoku, 10 ml

amoniumacetátového roztoku. Souběžně se provádí slepý pokus s destilovanou vodou místo vzorku. Baňky jsou uzavřeny, protřepány a umístěny do vodní lázně o teplotě 40°C na 15 minut. Poté jsou vzorky umístěny na jednu hodinu do temna a následně ochlazeny na teplotu 20°C. Vlastní analýza se provádí na spektrometru. Kde je nastavena funkce pro měření absorbance a vlnové délky při 412 nm. Do levé části přístroje se vloží kyveta s destilovanou vodou a jako první se změří slepý vzorek, poté vzorky ostatní. Po ustálení jsou hodnoty absorbance zapsány (Zíbarová 2004).

Výpočet výsledků

Obvykle je obsah formaldehydu v roztoku v první hodině nižší a postupně se zvyšuje. Výsledky měření z každé hodiny (měření probíhá 4 hodiny) jsou vloženy do počítače, kde v programu MS Excel výsledná koncentrace spočítá.

$$G_i = \frac{(A_S - A_B) \times f \times V}{F} \quad (\text{mg} / \text{m}^2 \cdot \text{h})$$

G_i – je obsah formaldehydu v roztoku z každé zkušební hodiny v mg děleno emitujícím povrchem (mg / m² / hod.)

i - je první, druhá, třetí a čtvrtá hodina

f - je směrnice kalibrační přímky standardního roztoku formaldehydu (mg / ml)

A_S - je extinkce roztoku z promývacích lahví

A_B - je extinkce analýzy s destilovanou vodou

F - je emitující povrch zkušebního tělesa (m²)

V - je objem odměrné baňky v (ml)

V první hodině nedosahuje teplota 60°C, proto jsou naměřené hodnoty formaldehydu nižší než v dalších hodinách. V tom případě se číslo plynové analýzy počítá z obsahů druhé až čtvrté hodiny. Pokud obsah formaldehydu dosahuje v první hodině maxima, k výpočtu se používají všechny čtyři hodnoty. Potom se průměrné číslo plynové analýzy G_m zkušebního tělesa vypočte podle vhodné rovnice :

$$G_m = \frac{G_2 + G_3 + G_4}{3} \qquad G_m = \frac{G_1 + G_2 + G_3 + G_4}{4}$$

G_m je průměrné číslo plynové analýzy zkušebního tělesa v mg / m² . h.

(Zíbarová 2004).

3.10.2 Měření formaldehydu perforátorovou metodou

Podle norem ČSN EN 120. Tato metoda se používá při stanovení obsahu formaldehydu ze surových desek (dřevotřískových i MDF) bez povrchové úpravy.

Postup

Odebrané vzorky jsou zváženy a umístí se na 6 hodin do větrané sušárny a po uplynutí této doby se vzorky opět zváží. Z rozdílu hodnot se vypočítá vlhkost vzorku. Poté se naváží 110 g vzorku a vloží do varné baňky a kulatým dnem. Přidá se 600 ml toulenu, dále se nasadí redukce a umístí do topného hnízda. Následně je nasazen perforátor a upevněna frita. Do perforátoru se nalije destilovaná voda tak, aby nedošlo k zanesení do varné baňky. Mezi hladinou vody a výtokovým otvorem je vzdálenost 20 až 30mm. Poté se připojí chladič a pohlcovač plynů. Po zapnutí zahřívání a chlazení se zkontroluje nastavení regulátoru (70-90 kapek/minutu, to odpovídá 20 – 30 minutám od začátku). Extrakce probíhá dvě hodiny. Po ukončení se vypne chladič i topné hnízdo. Po ochlazení na okolní teplotu je voda odpuštěna do odměrné baňky a chladič následně propláchnut 200 ml destilované vody. Všechny vodné roztoky se kvantitativně převedou do baňky o objemu 2000 ml a doplní po rysku destilovanou vodou. Do dvou 50 ml baněk se odpipetuje 10 ml zkoumaného roztoku, 10 ml acetylacetonového roztoku, 10 ml amoniumacetátového roztoku. Společně se vzorky se připraví i slepý pokus. Roztoky se promíchají a na 15 minut jsou vloženy do vodní lázně o teplotě 40°C. Poté jsou vzorky vloženy na hodinu do temna a ochlazeny na teplotu 20°C. Proměření vzorků probíhá na spektrometru stejným způsobem jako u plynové analýzy, vlnová délka je nastavena na 420 nm (Zíbarová 2004).

Výpočet perforátorové číslo

Obsah formaldehydu, tzv. perforátorové číslo, je vyjádřené v mg Fd /100g absolutně suché desky, výpočet se provádí podle vzorce:

$$\text{Perforátové číslo} = \frac{x \cdot (100 + H)}{m_H}$$

perfor.číslo	- je obsah formaldehydu	(mg) Fd /100 g
a.s. x	- je obsah formaldehydu, vypočítaný na základě známých koncentrací, extinkcí a objemů	(mg)
m_H	- je navážka vzorku podstupujícího extrakci	(g)
H	- je vlhkost stanovovaného vzorku	(%)

Pokud má vlhkost jinou hodnotu než 6,5 %, perforátorové číslo se musí přepočítat na tuto vlhkost podle vzorce:

$$\text{Perforátorové číslo při 6,5 \%} = \text{Perf.číslo} \cdot (1,86 - 0,133 \cdot H)$$

Pokud se v dřevotřískových deskách nachází povolené množství formaldehydu, splňuje stanovené normy a může být uvedena na trh. Množství uvolnitelného formaldehydu povoluje norma ČSN EN 120 (Zíbarová 2004).

4. Metodika

S daty, které mi byly poskytnuty jsem provedla základní statistické operace v programu R. Použila jsem Shapiro-Wilkův test pro ověření normality dat a následně jsem použila dvouvýběrový t-test, abych zjistila zda se data z materiálu o emisní třídě E1 a E1/2 mezi sebou liší. Na konec jsem data z plnové metody i perforátorové analýzy porovnávala s příslušnými limity v Excelu.

Data z plynové metody z materiálu o emisní třídě E1 a E1/2 byly porovnány s normou EN 717-2, která připouští maximální limit 3,5 mg/m².h. Výsledky z perforátorové analýzy z materiálu o emisní třídě E1 a E1/2 byly porovnány s normou EN 120, která připouští maximální limit uvolnitelného formaldehydu pro E1 8 mg/100g suché desky a pro E1/2 4mg/100g suché desky.

5. Výsledky

5.1 Plynová metoda

Výsledky uvedené v příloze č. 1 a v příloze č. 2 jsou hodnoty ze zkoušky plynové metody, která vyhodnocuje množství uvolnitelného formaldehydu dřevotřískové desky s povrchovou úpravou laminace.

Mezi sebou byly porovnány výsledky z materiálu o emisní třídě E1/2 a E1. K analýze byl použit dvouvýběrový t-test na hladině významnosti 0,05 pro $n=24$, $m=24$ a byl vyhotoven v programu R.

Byly testovány hypotézy:

H0: hodnoty emisní třídy E1/2 se neliší od hodnot emisní třídy E1

H1: hodnoty emisní třídy E1/2 se liší od hodnot emisní třídy E1

Výsledek dvouvýběrového t-testu: $t = 2,6128$ na hladině významnosti 0,05.

Hodnota byla porovnána s tabulkovou hodnotou pro $t_{(n+m-2)} = 2,013$.

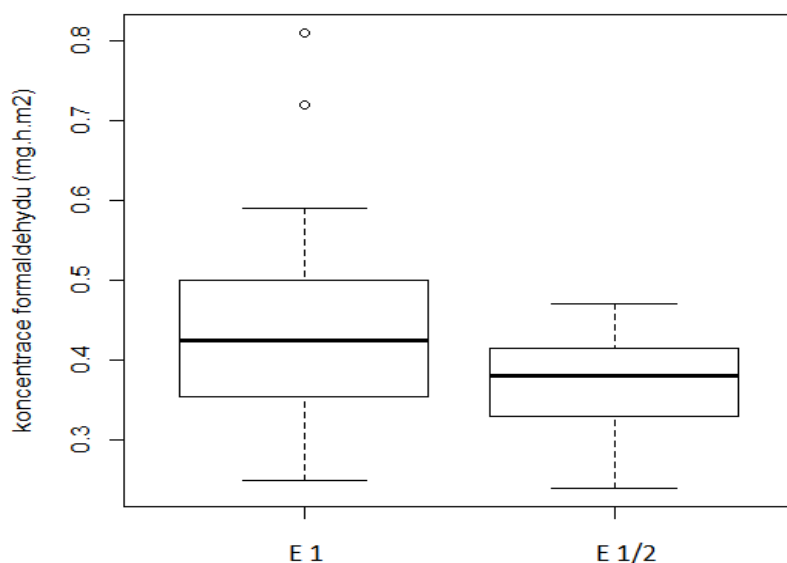
$t = 2,6128 > 2,013 t_{(46)}$ **H0 se zamítá na hladině významnosti 0,05.**

Hodnoty emisní třídy E1 jsou statisticky vyšší než naměřené hodnoty z emisní třídy E1/2. Porovnání statistických ukazatelů míry polohy E1 a E1/2 z programu R jsou uvedeny v tab. č.2.

	E1/2	E1
Min.	0.24	0.25
1st Qu.	0.33	0.36
Median	0.38	0.43
Mean	0.38	0.45
3rd Qu.	0.41	0.50
Max.	0.47	0.81

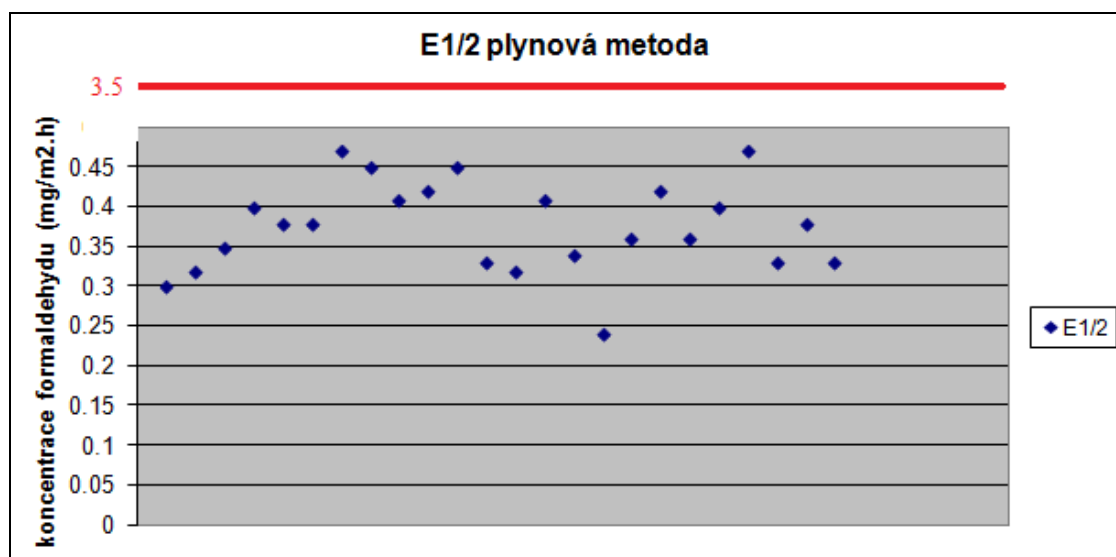
Tab.č. 2: Porovnání výsledků plynové analýzy pro materiál E1/2 a E1.

Graf č.1 zobrazuje rozptyl hodnot pro obě emisní třídy. Emisní třída E1 má větší rozptyl než emisní třída E1/2.

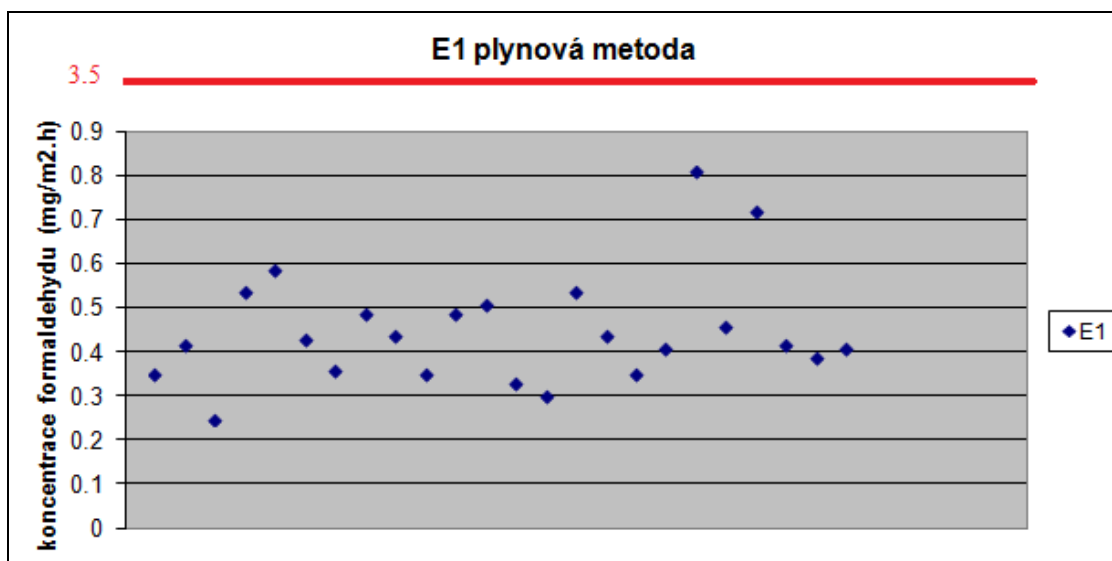


Graf č.1: Grafické znázornění rozptylu dat. Hodnoty emisní třídy E1 mají větší rozptyl.

Grafy č. 2 a č. 3 zobrazují naměřené hodnoty jednotlivých emisních tříd s porovnáním se stanoveným limitem z EN717-2. U grafu č. 2 a č. 3 se naměřené hodnoty formaldehydu pro emisní třídu E 1/2 a E1 pohybují hluboce pod limitem, který je 3,5 mg/m².h.



Graf č. 2: hodnoty formaldehydu laminované dřevotřískové desky E1/2.



Graf č.3: Hodnoty formaldehydu laminované dřevotřískové desky E1.

5.2 Perforátorová metoda

Data uvedená v příloze č.3 jsou z měření obsahu formaldehydu pro E1 a E1/2 perforátorovou metodou. Základní statistické vyhodnocení je v tabulce č.5. Průměr emisní třídy E1 je 5,967 a pro emisní třídu E1/2 je průměr 2,746.

E1	E1/2
Min. :3.630	Min. :1.900
1st Qu.:5.395	1st Qu.:2.550
Median :6.075	Median :2.730
Mean :5.967	Mean :2.746
3rd Qu.:6.590	3rd Qu.:2.960
Max. :7.990	Max. :3.400

Tab.č.5: Porovnání výsledků z perforátorové metody pro materiál E1/2 a E1.

Soubory dat byly porovnány dvouvýběrovým t-testem na hladině významnosti 0,05.

Byly testovány hypotézy:

H0: hodnoty emisní třídy E1/2 se neliší od hodnot emisní třídy E1

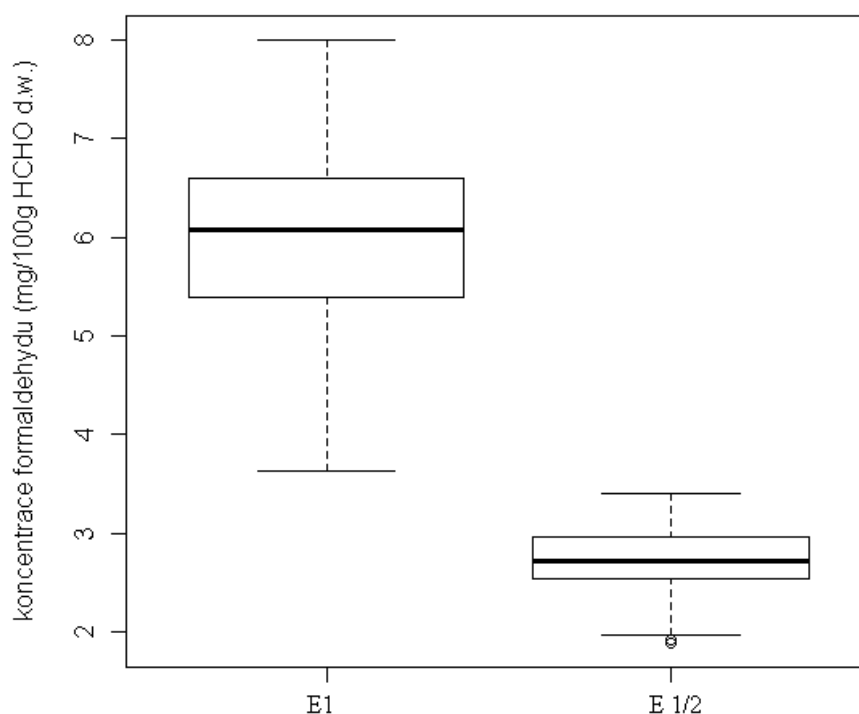
H1: hodnoty emisní třídy E1/2 se liší od hodnot emisní třídy E1

Výsledek dvouvýběrového t-testu: $t = 55,3516$ na hladině významnosti 0,05.

Hodnota byla porovnána s tabulkovou hodnotou pro $t_{(n+m-2)} = 1,963$

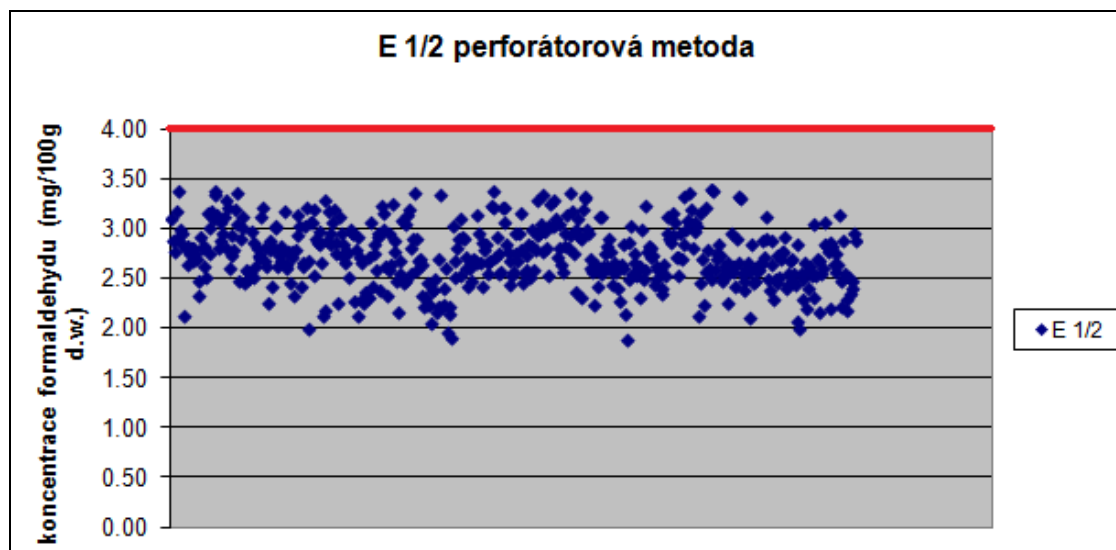
$t = 55,3516 > 1,963 t_{(724)}$ **H0 se zamítá na hladině významnosti 0,05.**

Graf č. 4 zobrazuje rozptyl hodnot E1 a E1/2. Na grafu je zřejmé že rozptyl u emisní třídy E1 je větší než u emisní třídy E1/2.

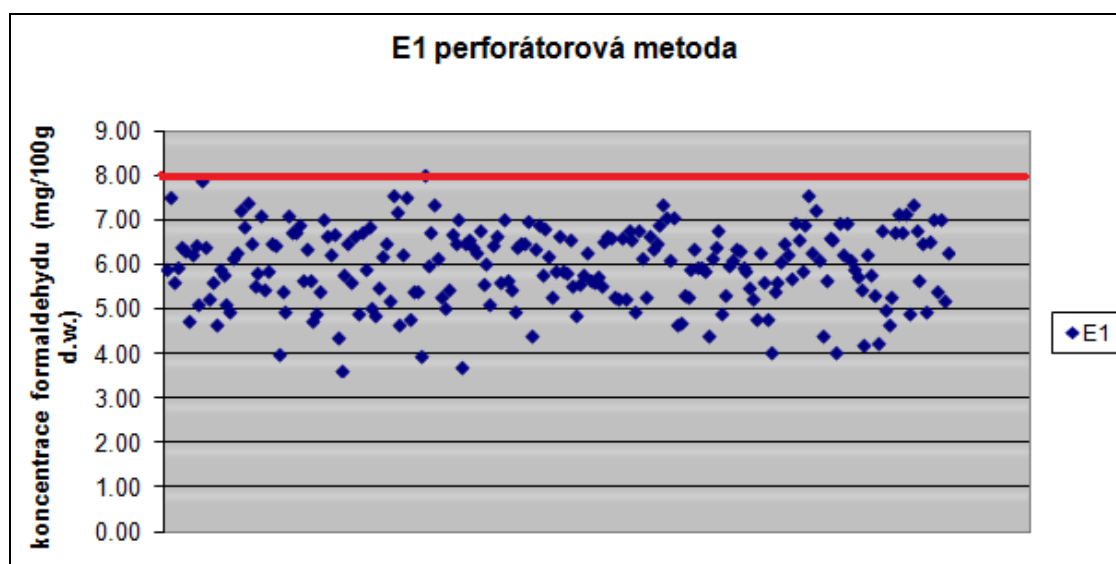


Graf č. 4: Rozptyl hodnot pro E1 a E1/2 pro perforátorovou metodu.

Grafy č. 5 a 6 zobrazují naměřené hodnoty jednotlivých emisních tříd s porovnáním se stanoveným limitem z EN 120. Pro emisní třídu E 1/2 u perforátorové metody je limit 4 mg/100g suché desky a u E1 je limit 8 mg/100 g suché desky. U grafu č. 5 je průměr hodnot 2,746 mg/100g suché desky a u grafu č. 6 je průměr naměřených hodnot 5,967 mg/100g suché desky.



Graf č. 5: Hodnoty formaldehydu dřevotřískové desky E1/2 (perforátorová metoda).



Graf č. 6: Hodnoty formaldehydu z dřevotřískové desky E1 (perforátorová metoda).

6. Diskuse

Z důvodu dobrého a relativně rychlého rozkladu molekul formaldehydu chemicko-fyzikálními nebo biologickými pochody nepředstavuje pro životní prostředí významnou zátěž nebo zásadnější ovlivňování ekosystémů. Největší množství formaldehydu produkovaného lidskou činností uniká do atmosféry v podobě emisí ze spalovacích procesů. Tam se chemicko-fyzikálními procesy rozkládá na oxid uhelnatý, vodík a hydroxoperoxilové radikály. Kromě antropogenních zdrojů se v přírodě vyskytuje i přirozeně v metabolismu savců a do prostředí se dostává oxidací organických sloučenin. Bilančně se dle Naya & Nakanishi (2005) dostane do prostředí větší podíl formaldehydu z přirozených zdrojů a jeho průměrná běžná koncentrace v ovzduší se pohybuje kolem $0,5 \mu\text{m}^3$. Z hlediska plošného vlivu na ekosystémy nelze formaldehyd zařadit k významným negativním polutantům z důvodu dobrého rozkladu a neschopnosti se kumulovat v životním prostředí.

Škodlivost formaldehydu a jeho rizika se projevují zejména na vlivu na zdraví člověka v uzavřených prostorách nebo obecně při zvýšené expozici. Jedná se o prokázaný karcinogen, dále je to mutagení, genotoxická látka způsobující podráždění sliznic i kůže. Expozice formaldehydu ohrožující život musí být vysoké, v běžném životě se lze s takovým nebezpečím setkat jen těžko. Každý se ovšem setkává s výrobkem obsahující formaldehyd. Je součástí nátěrů, hnojiv, izolací, formaldehydových pryskyřic a dalších výrobků průmyslového odvětví. Tato práce je zaměřena na obsah formaldehydu v dřevotřískových deskách, ze kterých se vyrábí převážná část nábytku a které právě formaldehydové pryskyřice obsahují. Potencionální zdroj formaldehydu má tak téměř každý doma. Tento zdroj v žádném případě nemůže způsobit akutní účinky popisované výše. Obsah formaldehydu v dřevotřískových deskách je sledován dle EN 120 a hodnoty pro E1 perforátorovou metodu musí být $\leq 8 \text{ mg}/100\text{g}$ úplně suché desky, pro E1/2 $\leq 4 \text{ mg}/100\text{g}$ úplně suché desky. Pro laminované desky, kde se obsah formaldehydu stanovuje plynovou metodou, uvádí EN 717-2 limit $\leq 3,5 \text{ mg}/\text{m}^2\cdot\text{h}$. Tento limit je shodný pro obě emisní třídy. Z porovnání hodnot získaných plynovou metodou z laminované dřevotřísky vyplynul prokázaný rozdíl mezi emisní třídou E1/2 a E1. Průměrná hodnota u E1/2 byla $0,38 \text{ mg}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ a u E1 $0,45 \text{ mg}/\text{m}^2\cdot\text{h}$. Tyto hodnoty jsou hluboko pod limitem $3,5 \text{ mg}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ z EN 717-2. Porovnáním hodnot získaných perforátorovou metodou z E1/2

a E1 vyplynul jasný statistický rozdíl mezi E1/2 a E1. Průměrná hodnota u E1/2 byla 2,746 mg/100g d.w. u emisní třídy E1 5,967 mg/100g d.w. Maximální naměřená hodnota u výrobce desek v roce 2012 byla u E1/2 3,4 mg/100 g d.w., přičemž limit je stanoven na 4 mg/100g d.w. Maximální naměřená hodnota u E1 byla 7,990 mg/100g d.w. Všechny výsledky tak stanovený limit 8 mg/100g vysušeného vzorku splňují. Porovnáním rozptylu dat vyplynul větší rozptyl u emisní třídy E1 a to u laminovaných desek (plynová metoda) i bez povrchové úpravy (perforátorová metoda). Pokud porovnáme průměrnou hodnotu u surové desky mezi emisními třídami, hodnota E1/2 je o 54% nižší. Pokud stejné srovnání provedeme u plynové metody u laminovaných desek, hodnota u E1/2 je nižší pouze o 12%. Procesem laminování se tak rozdíl mezi emisními třídami z pohledu uvolnitelného formaldehydu sníží, i když je nutno zohlednit rozdílné analytické metody při stanovení formaldehydu ze surové desky a laminované desky.

7. Závěr

Formaldehyd je nedílnou součástí celé řady průmyslových výrobků i součástí metabolismu savců. Jeho toxický účinek na člověka je závislý na velikosti expozice. Může způsobit podráždění sliznic až po vyvolání rakoviny. Pro životní prostředí nepředstavuje zásadní problém, protože je rozkládán fotochemicky i biologicky a navíc se neakumuluje v potravních řetězcích.

Hodnoty formaldehydu jsou při výrobě dřevotřískových desek sledovány a koncentrace musí splňovat limity stanovené v EN 120 pro perforátorovou metodu a to 4 mg/100g vysušeného vzorku pro emisní třídu E1/2 a 8 mg/100g vysušeného vzorku pro E1. Stanovený limit z plynové metody pro laminované desky je stanoven EN 717-2 na 3,5 mg/m².h a to pro obě emisní třídy. Rozdíl uvolnitelného formaldehydu mezi emisními třídami se výrazně projevil mezi surovými deskami stanovovanými perforátorovou metodou. Průměrná hodnota u emisní třídy je E1 je 6,7 mg/100g d.w., zatímco u E1/2 2,1 mg/100g d.w. U laminovaných desek byl také prokázán rozdíl mezi E1 a E1/2, rozdíl je ale mnohem menší. U E1 byla plynovou metodou naměřena hodnota 0,45 mg/m².h uvolnitelného formaldehydu a u E1/2 0,38 mg/m².h. Obě hodnoty jsou hluboko pod stanoveným limitem a proces laminace tak smazává mnohem větší rozdíl uvolnitelného formaldehydu u surových desek.

Práce obsahuje řešerši o zdravotních i ekologických rizicích formaldehydu a zhodnocuje vliv na životní prostředí i jeho zdravotní rizika. Dále byly vyhodnoceny výsledky uvolnitelného formaldehydu z dřevotřískových desek, poskytnuté Dřevozpracujícím družstvem Lukavec za celý rok 2012. Byly porovnávány hodnoty mezi emisní třídou E1 a E1/2 u surových desek a u laminovaných desek. Cíle práce tak byly splněny.

8. Přehled literatury a použitých zdrojů

Bezpečnostní list, 2010: Podle nařízení (ES) č. 1907/2006 a č.1272/2008, Mach chemikálie, online: http://www.ekonoviny.cz/EKO/Sem22_10_2013_854636/Praha2_23_10_2013/listy/5.pdf, cit. 10.3.2014.

Centrum preventivního lékařství, 2003: Základy hodnocení zdravotních rizik, Praha, online: <http://centrumprev.sweb.cz/MANUAL/MANUALVIII-1.htm>, cit. 1.1.2014.

Ferus M., Cihelka J., Civiš S., 2008: Formaldehyd v životním prostředí- stanovení formaldehydu metodou laserové a fotoakustické detekce, Praha, Chem.Listy 102,417-422.

Horák J., Linhart I., Klusoň P., 2004: Úvod do toxikologie a ekologie pro chemiky. Vysoká škola chemicko-technologická, Praha.

INCHEM, 2002: International Programme on Chemical Safety, Geneva, online: <http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad40.htm>, cit. 2.2.2014.

INCHEM, 2003: International Programme on Chemical Safety, France, online: (<http://www.inchem.org/documents/sids/sids/FORMALDEHYDE.pdf>), cit. 5.2.2014.

IRZ: Integrovaný registr znečišťování, Praha, online: 10.11.2013: <http://www.irz.cz/repository/latky/formaldehyd.pdf>, cit. 25.1.2014.

Josten E., Reiche T., Wittchen B., 2010: Dřevo a jeho obrábění. Grada publishing, a.s., Praha.

Kolská Z., 2007: Toxikologie. Univerzita Jana Evangelisty Purkyně, Ústí nad Labem.

Lu J., Miao J., Su T., Liu Y., He R., 2013: Formaldehyde induces hyperphosphorylation and polymerization of Tau protein both in vitro and in vivo. *Biochimica et Biophysica Acta* 1830, 4102-4116.

Lüllmann H., Mohr K., Wehling M., 2004: Farmakologie a toxikologie: 47 tabulek. Grada publishing, a.s., Praha.

Milne A., 2005: Gardeners commercially important chemicals synonyms, trade names, and properties. J. Wiley & Sons, New Jersey.

Motyka K., Mikuška P., 2005: Přehled stanovení formaldehydu a dalších karbonylových sloučenin v ovzduší. Chem. Listy 99, 13-20.

Motyka K., Mikuška P., Večeřa Z., 2006: Continuous chemiluminescence determination of formaldehyde in air based on Trautz-Schorigin reaction. Analytica Chimica Acta 562: 236-244.

Naya M. & Nakanishi J., 2005: Risk assessment of formaldehyde for the general population in Japan. Regulatory Toxicology and Pharmacology 43: 232-248.

Norma EN 120, 1994: Desky na bázi dřeva: Stanovení obsahu formaldehydu. Únik formaldehydu perforátorovou metodou. EU.

Norma EN 717-2, 1995: Desky na bázi dřeva: Stanovení obsahu formaldehydu. Únik formaldehydu metodou plynové analýzy. EU.

Speit G., Linsenmeyer R., Duong G., Bausinger J., 2013: Investigations on potential co-mutagenic effects of formaldehyde. Elsevier 760: 48-56.

Skybová M., 2007: Studium transportu a transformací troposférických polutantů. Masarykova univerzita v Brně, Brno.

Tang X., Bai Y., Duong A., Smith M., Li L., Zhang L., 2009: Formaldehyde in China: Production, consumption, exposure levels, and health effects. Environment International 35: 1210-1224.

The National Research Council, 1980: Formaldehyde - An Assessment of Its Health Effects. National academy of sciences, Washington, D.C.

Vavruch I., 1993: Rakovina a chemické karcinogeny. Chem. Listy 87, 504-y.

Veden I., 2005: Chemie ovzduší. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha.

Věstník, 2011: Metodické pokyny a návody. Ministerstvo životního prostředí, Praha.

Vládní nařízení č. 178/2001 Sb., kterým se stanoví podmínky ochrany zdraví zaměstnanců při práci.

Vyhláška č. 6/2003 Sb. kterou se stanoví hygienické limity chemických, fyzikálních a biologických ukazatelů pro vnitřní prostředí pobytových místností některých staveb, „v platném znění“.

Vyhláška č. 26/2001 Sb. Ministerstva zdravotnictví o hygienických požadavcích na kosmetické prostředky, o náležitostech žádosti o neuvedení ingredience na obalu kosmetického prostředku a o požadavcích na vzdělání a praxi fyzické osoby odpovědné za výrobu kosmetického prostředku.

Vyhláška č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou vodu a teplou vodu a četnosti a rozsah kontroly pitné vody, „v platném znění“.

Vyhláška č. 356/2002 Sb., Vyhláška Ministerstva životního prostředí, kterou se stanoví seznam znečišťujících látek, obecné emisní limity, způsob předávání zpráv a informací, zjišťování množství vypouštěných znečišťujících látek, tmavosti kouře, přípustné míry obtěžování zápachem a intenzity pachů, podmínky autorizace osob, požadavky na vedení provozní evidence zdrojů znečišťování ovzduší a podmínky jejich uplatňování.

WHO, 2002: World health organization, Geneva, online: <http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad40.htm>, cit.15.10.2013.

Zákon č. 258/2000 Sb. o ochraně veřejného zdraví a o změně některých souvisejících zákonů, „v platném znění“.

Zíbarová H., 2004: Manuál laboratoře DDL, Dep.:Dřevozpracující družstvo Lukavec.

9. Přílohy

Příloha č. 1: Výsledky uvolnitelného formaldehydu (mg/h.m^2) metodou plynové analýzy z materiálu emisní třídy E1/2.

EMISNÍ TŘÍDA E1/2					
datum	materiál	číslo palety	tloušťka [mm]	vlhkost [%]	mg/h.m^2
10.1.2012	DTD	3	16	5.62	0.30
24.1.2012	DTD	31	12	5.86	0.32
7.2.2012	DTD	73	16	5.22	0.35
22.2.2012	DTD	84	16	5.52	0.40
7.3.2012	DTD	110	12	5.88	0.38
13.3.2012	DTD	121	19	5.66	0.38
28.3.2012	DTD	148	18	5.36	0.47
5.4.2012	DTD	166	16	5.68	0.45
14.4.2012	DTD	187	12	5.75	0.41
26.4.2012	DTD	206	18	5.63	0.42
16.5.2012	DTD	252	16	5.73	0.45
24.5.2012	DTD	263	16	5.76	0.33
25.5.2012	DTD	278	16	5.73	0.32
7.6.2012	DTD	297	19	5.56	0.41
21.6.2012	DTD	320	22	6.06	0.34
5.9.2012	DTD	435	18	5.91	0.24
12.9.2012	DTD	444	16	5.26	0.36
24.9.2012	DTD	471	19	5.92	0.42
4.10.2012	DTD	479	18	5.96	0.36
26.10.2012	DTD	532	19	5.77	0.40
8.11.2012	DTD	546	12	4.92	0.47
20.11.2012	DTD	574	18	5.40	0.33
30.11.2012	DTD	583	18	5.61	0.38
12.12.2012	DTD	602	16	5.04	0.33

Příloha č. 2: Výsledky uvolnitelného formaldehydu (mg/h.m^2) metodou plynové analýzy z materiálu emisní třídy E1.

EMISNÍ TŘÍDA E1					
Datum	materiál	číslo palety	tloušťka [mm]	vlhkost [%]	mg/h.m^2
18.1.2012	DTD	14	16	5.67	0.35
27.1.2012	DTD	44	18	6.39	0.42
7.2.2012	DTD	62	16	6.12	0.25
29.2.2012	DTD	97	18	6.31	0.54
16.3.2012	DTD	139	18	6.56	0.59
12.4.2012	DTD	178	18	6.02	0.43
4.5.2012	DTD	228	16	6.54	0.36
10.5.2012	DTD	236	16	6.23	0.49
8.6.2012	DTD	304	18	6.35	0.44
28.6.2012	DTD	332	18	6.14	0.35
4.7.2012	DTD	349	18	6.73	0.49
12.7.2012	DTD	360	18	6.28	0.51
18.7.2012	DTD	369	18	6.44	0.33
24.7.2012	DTD	383	18	6.13	0.30
15.8.2012	DTD	400	16	6.05	0.54
21.8.2012	DTD	417	18	5.74	0.44
29.8.2012	DTD	424	18	6.07	0.35
14.9.2012	DTD	455	18	6.16	0.41
10.10.2012	DTD	491	15	5.94	0.81
17.10.2012	DTD	509	15	5.72	0.46
24.10.2012	DTD	521	18	6.59	0.72
13.11.2012	DTD	560	16	5.92	0.42
11.12.2012	DTD	612	18	6.13	0.39
14.12.2012	DTD	622	16	5.84	0.41

Příloha č. 3: Výsledky uvolnitelného formaldehydu (mg/100g suché desky) naměřené perforátorovou metodou pro emisní třídu E1 a E1/2.

DTD (LUKAPOL) EMISNÍ TŘÍDA E1			DTD (LUKAPOL) EMISNÍ TŘÍDA E1/2		
datum výroby	tloušťka [mm]	mg/100 g HCHO d.w.	datum výroby	tloušťka [mm]	mg/100 g HCHO d.w.
11.1.	10	5.91	11.5	8	3.11
22.3.	10	7.53	4.8	12	2.89
25.10.	10	5.59	17.8	12	2.78
25.2.	10	5.92	21.8	12	3.18
26.12.	10	6.38	31.8	12	2.91
27.4.	10	6.31	5.8	15	3.39
27.7.	10	4.73	6.8	15	3.01
3.3.	10	6.23	15.8	15	2.85
3.6.	10	6.45	23.8	15	2.96
6.10.	10	5.10	24.8	15	2.14
12.12.	15	7.86	29.8	15	2.82
17.8.	15	6.40	31.8	15	2.65
20.4.	15	5.21	6.1	16	2.84
20.9.	15	5.61	6.1	16	2.77
24.11.	15	4.64	10.1	16	2.82
24.8.	15	5.90	14.1	16	2.81
27.3.	15	5.77	19.2	16	2.68
3.8.	15	5.11	20.2	16	2.77
6.3.	15	4.95	25.3	16	2.71
7.3.	15	6.15	1.4	16	2.50
1.7.	15	6.28	26.4	16	2.34
1.8.	15	7.23	11.5	16	2.93
10.5.	15	6.84	1.6	16	2.82
11.7.	15	7.40	15.6	16	2.64
14.4.	15	6.47	22.6	16	2.83
14.9.	15	5.54	23.6	16	2.53

15.5.	15	5.82	23.7	16	3.17
16.10.	15	7.08	2.8	16	3.01
16.3.	15	5.42	3.8	16	2.76
16.5.	15	5.84	3.8	16	3.18
17.11.	15	6.47	3.8	16	3.12
17.12.	15	6.43	7.8	16	3.36
19.12.	15	4.00	7.8	16	3.39
19.2.	15	5.38	8.8	16	3.15
19.5.	15	4.93	11.8	16	2.82
19.7.	15	7.10	12.8	16	3.07
2.4.	15	6.74	14.8	16	2.90
2.7.	15	6.72	14.8	16	2.98
2.9.	15	6.87	15.8	16	3.14
21.8.	15	5.62	15.8	16	2.83
23.3.	15	6.36	18.8	16	3.30
23.5.	15	5.64	21.8	16	3.22
27.2.	15	4.73	21.8	16	2.62
27.4.	15	4.89	24.8	16	2.75
29.7.	15	5.39	28.8	16	2.95
3.1.	15	7.01	28.8	16	2.80
3.10.	15	6.63	30.8	16	3.20
3.3.	15	6.22	1.9	16	3.06
3.7.	15	6.68	2.9	16	3.38
30.11.	15	4.37	9.9	16	2.49
30.12.	15	3.63	12.9	16	2.92
30.3.	15	5.77	20.9	16	3.14
31.8.	15	6.48	9.10	16	3.02
4.1.	15	5.61	18.10	16	2.47
4.8.	15	6.64	21.10	16	2.59
4.9.	15	4.91	24.10	16	2.50
5.1.	15	6.71	24.10	16	2.58

6.10.	15	5.91	5.11	16	2.56
7.10.	15	6.86	7.11	16	2.98
7.4.	15	5.02	8.11	16	2.87
8.12.	15	4.87	15.11	16	2.53
9.11.	15	5.47	19.11	16	2.63
9.3.	15	6.18	25.11	16	2.82
9.9.	15	6.48	30.11	16	2.74
19.6.	15	5.19	9.12	16	2.74
9.8.	15	7.57	4.1	18	3.13
24.7.	15	7.18	19.1	18	3.23
29.8.	15	4.63	27.1	18	2.68
1.11.	16	6.22	17.2	18	2.81
10.9.	16	7.52	13.3	18	2.64
12.8.	16	4.77	7.4	18	2.26
14.6.	16	5.37	19.5	18	2.89
15.1.	16	5.41	28.6	18	2.81
15.2.	16	3.95	12.8	18	2.43
17.9.	16	7.99	16.8	18	2.83
18.10.	16	5.96	19.8	18	3.04
18.7.	16	6.74	22.8	18	3.03
19.8.	16	7.33	27.8	18	2.63
21.12.	16	6.12	31.8	18	2.75
22.1.	16	5.26	5.9	18	2.85
22.4.	16	5.03	8.9	18	2.69
24.4.	16	5.45	14.9	18	2.78
28.11.	16	6.67	1.10	18	3.19
28.8.	16	6.46	13.10	18	2.65
30.4.	16	7.01	24.10	18	2.62
30.9.	16	3.70	13.11	18	2.78
31.7.	16	6.47	19.11	18	2.48
5.7.	16	6.56	28.11	18	2.78

7.1.	16	6.39	16.8	19	2.73
7.5.	16	6.25	6.8	22	2.34
8.7.	16	6.76	13.8	22	2.80
9.11.	16	5.57	20.8	22	3.15
10.12.	16	6.02	14.8	24	2.94
13.7.	16	5.12	19.8	24	3.04
16.11.	16	6.44	3.8	28	2.44
26.6.	16	6.63	20.8	28	2.67
27.5.	16	5.58	16.11	10	2.64
3.10.	16	7.00	26.11	10	3.03
3.12.	16	5.65	10.1	12	3.22
30.5.	16	5.43	20.1	12	2.70
5.2.	16	4.92	31.1	12	2.02
6.9.	16	6.38	20.2	12	3.08
11.4.	16	6.49	1.3	12	3.07
2.5.	16	6.48	7.3	12	2.54
1.10.	18	6.96	24.3	12	3.20
1.2.	18	4.41	7.4	12	2.91
1.9.	18	6.33	13.4	12	2.88
10.11.	18	6.87	20.4	12	2.85
10.4.	18	5.76	27.4	12	2.99
10.7.	18	6.82	5.5	12	2.66
11.10.	18	6.18	12.5	12	2.14
11.3.	18	5.28	20.5	12	2.20
11.6.	18	5.83	4.6	12	3.30
11.9.	18	6.62	11.6	12	2.89
12.1.	18	5.87	15.6	12	3.19
12.5.	18	5.80	25.6	12	2.96
13.11.	18	6.56	1.7	12	2.85
14.12.	18	5.52	5.7	12	3.08
14.3.	18	4.87	18.7	12	3.20

14.5.	18	5.58	28.7	12	2.76
14.7.	18	5.78	8.9	12	2.88
15.10.	18	6.25	13.9	12	2.27
15.11.	18	5.65	24.9	12	3.13
15.5.	18	5.60	29.9	12	2.96
16.12.	18	5.74	30.9	12	2.75
16.4.	18	5.53	7.10	12	2.86
16.7.	18	6.52	15.10	12	2.67
16.7.	18	6.64	17.10	12	2.78
16.9.	18	6.59	26.10	12	2.77
17.3.	18	5.28	28.10	12	2.53
17.6.	18	5.23	7.11	12	3.01
17.7.	18	6.59	18.11	12	2.97
18.4.	18	5.22	20.11	12	2.97
18.6.	18	6.76	27.11	12	2.29
19.3.	18	6.54	8.12	12	2.81
19.8.	18	4.92	11.12	12	2.93
2.4.	18	6.75	20.1	13	2.14
20.7.	18	6.14	22.5	13	2.73
21.11.	18	5.28	16.1	15	2.67
21.12.	18	6.62	20.1	15	2.27
21.3.	18	6.37	31.1	15	2.33
21.7.	18	6.46	5.2	15	2.38
22.10.	18	6.89	16.2	15	2.33
22.5.	18	7.35	22.2	15	2.33
22.7.	18	7.07	25.2	15	2.73
23.1.	18	6.09	17.4	15	3.07
23.10.	18	7.03	21.4	15	2.43
23.4.	18	4.65	6.5	15	2.85
23.4.	18	4.70	17.5	15	2.76
24.2.	18	5.33	24.5	15	2.59

24.7.	18	5.26	11.6	15	2.93
25.1.	18	5.90	20.6	15	2.97
25.3.	18	6.34	24.6	15	2.40
25.5.	18	5.95	28.6	15	3.24
25.6.	18	5.94	16.7	15	3.17
26.10.	18	5.86	27.7	15	3.01
26.8.	18	4.41	4.9	15	2.64
27.11.	18	6.14	6.9	15	2.34
27.12.	18	6.39	17.9	15	2.96
28.2.	18	6.74	20.9	15	2.61
29.1.	18	4.89	30.9	15	2.65
29.6.	18	5.33	5.10	15	3.26
31.10.	18	5.96	14.10	15	2.79
31.3.	18	6.12	17.10	15	2.90
31.5.	18	6.35	21.10	15	2.49
4.12.	18	6.29	1.11	15	2.18
4.3.	18	5.94	13.11	15	2.69
4.4.	18	5.83	15.11	15	2.56
5.12.	18	5.47	30.11	15	3.10
5.5.	18	5.24	3.12	15	2.46
5.6.	18	4.75	26.12	15	2.50
5.8.	18	6.27	2.1	16	3.07
5.9.	18	5.61	3.1	16	3.16
6.2.	18	4.76	7.1	16	3.20
7.2.	18	4.03	7.1	16	2.55
7.8.	18	5.41	8.1	16	2.82
8.1.	18	5.62	10.1	16	2.92
8.11.	18	6.06	10.1	16	3.38
8.4.	18	6.46	15.1	16	2.91
9.12.	18	6.20	15.1	16	2.60
9.5.	18	5.67	15.1	16	2.68

1.5.	18	6.93	17.1	16	2.71
14.4.	18	6.57	22.1	16	2.65
2.3.	18	5.83	22.1	16	2.35
20.6.	18	6.90	23.1	16	2.24
23.3.	18	7.56	25.1	16	2.32
24.8.	18	6.25	25.1	16	2.47
26.6.	18	7.22	28.1	16	2.25
27.9.	18	6.12	28.1	16	2.24
30.10.	18	4.39	29.1	16	2.06
8.6.	18	5.65	29.1	16	2.40
9.7.	18	6.62	1.2	16	2.40
28.5.	19	6.56	3.2	16	2.51
20.11.	22	4.01	3.2	16	2.18
27.2.	22	6.93	3.2	16	2.71
10.2.	25	6.22	4.2	16	2.23
10.5.	25	6.94	6.2	16	3.36
11.11.	25	6.12	7.2	16	2.23
11.12.	25	5.90	8.2	16	2.42
13.4.	25	5.72	9.2	16	2.25
15.12.	25	5.44	12.2	16	2.61
15.7.	25	4.19	13.2	16	1.97
2.11.	25	6.24	13.2	16	2.23
20.1.	25	5.77	14.2	16	2.16
20.2.	25	5.31	15.2	16	1.92
23.6.	25	4.25	17.2	16	3.04
26.3.	25	6.74	18.2	16	2.52
29.4.	25	4.99	18.2	16	2.69
4.2.	25	4.65	21.2	16	2.82
5.11.	25	5.27	21.2	16	2.91
5.4.	25	6.73	22.2	16	2.54
6.12.	25	7.15	25.2	16	3.11

7.7.	25	6.71	26.2	16	2.93
7.8.	25	7.15	27.2	16	2.91
8.5.	25	4.88	27.2	16	2.62
26.7.	30	7.34	5.3	16	2.72
10.1.	32	6.78	6.3	16	2.43
18.8.	32	5.64	6.3	16	2.63
19.4.	32	6.48	6.3	16	2.67
25.1.	32	4.93	7.3	16	2.49
13.9.	36	6.53	11.3	16	2.70
15.3.	36	7.03	11.3	16	2.69
17.10.	36	5.41	14.3	16	2.68
3.7.	36	7.00	16.3	16	3.15
11.7.	38	5.20	16.3	16	2.97
13.6.	38	6.25	19.3	16	2.68
			19.3	16	2.88
			20.3	16	2.44
			21.3	16	2.80
			21.3	16	2.85
			25.3	16	2.56
			27.3	16	2.67
			27.3	16	2.70
			29.3	16	3.25
			29.3	16	3.23
			30.3	16	3.39
			2.4	16	2.72
			2.4	16	2.94
			4.4	16	2.57
			9.4	16	2.76
			9.4	16	2.58
			13.4	16	3.22
			15.4	16	3.23

16.4	16	3.08
16.4	16	2.86
22.4	16	2.78
23.4	16	2.69
26.4	16	2.46
29.4	16	2.54
29.4	16	2.59
2.5	16	2.76
4.5	16	2.96
7.5	16	2.69
7.5	16	2.96
8.5	16	2.80
9.5	16	3.17
12.5	16	2.47
14.5	16	2.56
14.5	16	2.74
15.5	16	2.60
21.5	16	2.86
21.5	16	2.52
22.5	16	2.84
27.5	16	3.00
27.5	16	2.59
28.5	16	2.80
29.5.512	16	2.95
29.5	16	3.29
31.5	16	2.97
2.6	16	3.07
3.6	16	2.77
5.6	16	3.36
5.6	16	2.98
6.6	16	2.81

8.6	16	2.55
8.6	16	3.05
10.6	16	3.26
11.6	16	3.04
19.6	16	3.04
19.6	16	3.30
22.6	16	3.11
23.6	16	2.73
26.6	16	2.81
1.7	16	3.06
6.7	16	2.66
7.7	16	2.59
13.7	16	2.98
13.7	16	2.84
13.7	16	3.16
14.7	16	2.82
27.6	16	3.38
29.7	16	2.95
16.9	16	3.19
22.9	16	2.77
23.9	16	2.38
23.9	16	2.99
24.9	16	3.12
26.9	16	2.93
26.9	16	2.33
30.9	16	2.91
30.9	16	3.21
3.10	16	3.33
5.10	16	3.31
5.10	16	3.00
6.10	16	2.96

14.10	16	2.70
15.10	16	2.63
22.10	16	2.58
27.10	16	2.26
28.10	16	2.66
28.10	16	2.59
28.10	16	2.43
30.10	16	3.13
4.11	16	3.13
4.11	16	2.57
5.11	16	2.63
6.11	16	2.76
12.11	16	2.64
18.11	16	2.83
25.11	16	2.92
26.11	16	2.79
27.11	16	2.58
3.12	16	2.44
4.12	16	2.67
10.12	16	2.58
11.12	16	2.63
17.12	16	2.41
17.1	18	2.28
17.1	18	2.66
24.1	18	2.61
24.1	18	2.85
1.2	18	2.16
9.2	18	1.90
11.2	18	2.87
15.2	18	2.51
24.2	18	3.03

1.3	18	2.56
2.3	18	2.76
11.3	18	2.67
13.3	18	2.54
18.3	18	2.60
21.3	18	2.64
30.3	18	2.32
30.3	18	3.00
5.4	18	2.50
8.4	18	2.59
12.4	18	3.24
13.4	18	2.79
18.4	18	2.83
19.4	18	2.73
21.4	18	2.82
24.4	18	2.75
24.4	18	2.44
25.4	18	2.63
25.4	18	2.51
1.5	18	2.60
9.5	18	2.60
18.5	18	2.36
18.5	18	2.41
23.5	18	2.66
31.5	18	2.55
7.6	18	2.98
11.6	18	3.13
17.6	18	2.91
7.7	18	2.88
8.7	18	2.94
18.7	18	3.17

23.7	18	3.08
24.7	18	2.73
9.9	18	2.54
9.9	18	2.72
16.9	18	2.96
24.9	18	2.71
26.9	18	2.86
3.10	18	3.33
8.10	18	3.00
9.10	18	3.10
10.10	18	3.38
11.10	18	3.08
11.10	18	3.21
28.10	18	2.81
30.10	18	2.99
8.11	18	3.08
14.11	18	3.03
14.11	18	2.13
22.11	18	3.17
23.11	18	2.47
23.11	18	2.71
2.12	18	2.25
7.12	18	3.22
7.12	18	2.58
10.12	18	2.80
13.12	18	2.62
13.12	18	2.51
18.12	18	3.40
18.12	18	3.38
19.12	18	2.60
20.12	18	2.71


24.12	18	2.76
25.12	18	2.85
25.12	18	2.74
25.12	18	2.54
31.12	18	2.49
1.3	19	2.64
14.3	19	2.54
1.5	19	2.68
25.5	19	2.26
17.6	19	2.58
29.6	19	2.97
10.7	19	2.63
1.9	19	2.57
8.9	19	2.43
13.9	19	2.91
19.9	19	2.66
28.9	19	3.33
9.10	19	3.33
15.10	19	2.56
25.10	19	2.39
30.11	19	2.49
30.12	19	2.62
8.1	22	2.67
12.2	22	2.11
24.2	22	2.58
10.3	22	2.86
30.3	22	2.47
14.4	22	2.61
20.4	22	2.49
22.4	22	2.60
4.5	22	2.59

2.6	22	2.67
7.6	22	2.66
13.6	22	2.89
16.6	22	2.72
29.6	22	2.92
27.7	22	3.12
14.9	22	2.50
20.9	22	2.40
22.9	22	2.90
29.9	22	2.66
20.10	22	2.30
7.11	22	2.50
19.11	22	2.74
14.12	22	2.47
30.12	22	2.53
24.6	24	2.70
27.10	24	2.79
5.1	25	2.78
14.1	25	2.93
2.3	25	2.42
14.3	25	2.56
20.4	25	2.46
11.5	25	2.69
13.6	25	2.71
29.9	25	2.49
18.10	25	2.56
1.12	25	2.46
29.12	25	2.87
20.1	28	2.08
26.1	28	2.02
5.2	28	2.57

24.2	28	2.31
30.3	28	2.50
13.4	28	2.67
29.4	28	2.22
4.5	28	2.42
30.5	28	2.60
24.7	28	2.64
2.9	28	2.55
14.9	28	3.06
27.9	28	2.32
25.10	28	2.54
6.11	28	2.70
27.11	28	2.17
11.1	32	2.68
27.1	32	2.57
6.2	32	2.62
17.2	32	2.86
23.2	32	3.08
19.3	32	2.83
4.4	32	2.78
20.4	32	2.87
19.5	32	2.22
7.6	32	2.84
14.6	32	2.65
5.9	32	2.58
19.9	32	2.77
25.10	32	2.65
6.11	32	3.15
20.11	32	2.24
28.11	32	2.48
18.7	36	2.90

20.9	36	2.55
2.2	38	2.19
24.4	38	2.31
27.9	38	2.52
13.10	38	2.36
18.10	38	2.42
27.10	38	2.48
9.4	8	2.97
27.11	8	2.89

Příloha č.4: Bezpečnostní list formaldehydu

	BEZPEČNOSTNÍ LIST	Datum vydání: 18.10.2010
	podle nařízení (ES) č. 1907/2006 a č.1272/2008	Strana: 1 / 7

Název výrobku: **FORMALDEHYD (36 - 38 % roztok)**

1. Identifikace látky nebo směsi a společnosti/podniku:

1.1 Chemický název látky/obchodní název přípravku:

formaldehyd, formalin

1.2 Identifikace firmy:

MACH CHEMIKÁLIE spol. s r.o.

711 00 Ostrava-Hrušov, Plechanovova 163/19

IČO: 25818104

e-mail: mach-chem@volny.cz

Telefon:

596 244 841

Fax:

596 244 841

1.3 Nouzové tel. číslo, adresa:

224919293,

Toxikologické informační středisko,

224914575,

Na Bojišti 1, 128 08 Praha 2

224915402

2. Identifikace nebezpečnosti:

Klasifikace látky nebo směsi

Podle nařízení (ES) č.1272/2008

Hořlavé kapaliny (Kategorie 3)

Akutní toxicita, Vdechnutí (Kategorie 3)

Akutní toxicita, Kožní (Kategorie 3)

Akutní toxicita, Orálně (Kategorie 3)

Žíravost pro kůži (Kategorie 1B)

Senzibilizace kůže (Kategorie 1)

Karcinogenita (Kategorie 2)

Toxicita pro specifické cílové orgány - jednorázová expozice (Kategorie 3)

Toxicita pro specifické cílové orgány - jednorázová expozice (Kategorie 1)

Podle evropské směrnice 67/548/EHS ve smyslu pozdějšího znění a doplňků.

Toxický při vdechování, styku s kůží a při požití. Toxický: nebezpečí velmi vážných nevratných účinků při vdechování, styku s kůží a při požití. Způsobuje poleptání. Podezření na karcinogenní účinky. Může vyvolat senzibilizaci při styku s kůží.

obsah štítku

Piktogram



Signálním slovem

Nebezpečí

Rizikové věty

H226 Hořlavá kapalina a páry.

H301 Toxický při požití.

H311 Toxický při styku s kůží.

H314 Způsobuje těžké poleptání kůže a poškození očí.

H317 Může vyvolat alergickou kožní reakci.

H331 Toxický při vdechování.

H335 Může způsobit podráždění dýchacích cest.

H351 Podezření na vyvolání rakoviny.

H370 Způsobuje poškození orgánů.

Bezpečnostní oznámení

P260 Nevdechujte prach/dýmy/plyn/mlhu/páry/rozprášenou tekutinu.

P261 Zamezte vdechování prachu/dýmu/plynu/mlhy/par/aerosolů.

<p>Název výrobku: FORMALDEHYD (36 - 38 % roztok)</p>
<p>P280 Používejte ochranné rukavice/ochranný oděv/ochranné brýle/obličejový štít. P280 Používejte ochranné rukavice/ochranný oděv. P280 Používejte ochranné rukavice. P281 Používejte požadované osobní ochranné prostředky.</p> <p>Symboly nebezpečnosti T Toxický R-věty R23/24/25 Toxický při vdechování, styku s kůží a při požití. R34 Způsobuje poleptání. R39/23/24/25 Toxický: nebezpečí velmi vážných nevratných účinků při vdechování, styku s kůží a při požití. R40 Podezření na karcinogenní účinky. R43 Může vyvolat senzibilizaci při styku s kůží.</p> <p>S-věty S26 Při zasažení očí okamžitě důkladně vypláchněte vodou a vyhledejte lékařskou pomoc. S35 Tento materiál a jeho obal musí být zneškodněny bezpečným způsobem. S36/37/39 Používejte vhodný ochranný oděv, ochranné rukavice a ochranné brýle nebo obličejový štít. S45 V případě nehody, nebo necítíte-li se dobře, okamžitě vyhledejte lékařskou pomoc (je-li možno, ukažte toto označení).</p> <p>jiná rizika – slzotvorná látka</p>
<p>3. Údaje o složení látky nebo směsi:</p> <p>Formaldehyd, vzorec CH₂O, mol. hmotnost 30,03 g/mol, koncentrace 36 – 38 % Č. CAS: 50-00-0 Č. ES: 200-001-8 Č. Indexu: 605-001-00-5</p> <p>Klasifikace: Carc. 2; Acute Tox. 3; Skin Corr. 1B; Skin Sens. 1; H314, H301, H311, H317, H331, H351 T, Carc.Cat.3, R23/24/25 - R34 - R40 - R43</p> <hr/> <p>Methanol, vzorec CH₃OH, mol. hm. 32,04 g/mol., koncentrace min. 8 - 13 %</p> <p>Reg.č. CAS 67-56-1 Č.ES 200-659-6 Č. indexu 603-001-00-X</p> <p>Klasifikace: Flam. Liq. 2; Acute Tox. 3; STOT SE 1; H225, H301, H311, H331, H370 F, T, R11 - R23/24/25 - R39/23/24/25</p> <hr/> <p>Voda, vzorec H₂O, koncentrace ca 50 % CAS 7732-18-5, Č. ES: 231-791-2 Č. Indexu: - Klasifikace: -</p> <p>Plný text H-údajů uvedených v tomto oddíle viz oddíl 16..</p>

Název výrobku:	FORMALDEHYD (36 - 38 % roztok)
4. Pokyny pro první pomoc:	
<p>Všeobecné pokyny Konzultujte s lékařem. Ošetřujícímu lékaři předložte tento bezpečnostní list.</p> <p>Při vdechnutí Při nadýchání dopravte postiženého na čerstvý vzduch. Pokud postižený nedýchá, poskytněte umělé dýchání. Konzultujte s lékařem.</p> <p>Při styku s kůží Potřísněný oděv a obuv ihned odložte. Omývejte mýdlem a velkým množstvím vody. Postiženého ihned dopravte do nemocnice. Konzultujte s lékařem.</p> <p>Při styku s očima Nejméně 15 minut pečlivě vyplachujte velkým množstvím vody a konzultujte s lékařem.</p> <p>Při požití NEVYVOLÁVEJTE zvracení. Osobám v bezvědomí nikdy nepodávejte nic ústy. Vypláchněte ústa vodou. Konzultujte s lékařem.</p>	
5. Opatření pro hasební zásah:	
<p>Vhodná hasiva Použijte proud vody, pěnu vhodnou k hašení alkoholu, práškový hasicí prostředek nebo oxid uhličitý.</p> <p>Zvláštní ochranné prostředky pro hasiče Při požáru použijte v případě nutnosti izolační dýchací přístroj .</p>	
6. Opatření v případě náhodného úniku:	
<p>Opatření na ochranu osob Použijte zařízení k ochraně dýchacího traktu. Zabraňte šíření plynu/mlhy/par tekutiny. Zajistěte přiměřené větrání. Personál odveďte do bezpečí.</p> <p>Opatření na ochranu životního prostředí Zabraňte dalšímu unikání nebo rozlití, není-li to spojeno s rizikem. Nenechejte vniknout do kanalizace.</p> <p>Metody a materiály pro kontrolu a vyčištění Nechte vsáknout do inertního absorbčního materiálu a zlikvidujte jako nebezpečný odpad. Uložte do vhodné uzavřené nádoby.</p>	
7. Pokyny pro zacházení a skladování:	
<p>Opatření pro bezpečné zacházení Zamezte styku s kůží a očima. Nevdechujte páry ani mlhu. Uchovávejte mimo dosah zdrojů zapálení - Zákaz kouření. Zabezpečte proti vzniku elektrostatických nábojů.</p> <p>Podmínky pro bezpečné skladování Skladujte na chladném místě. Nádoby skladujte dobře uzavřené na suchém, dobře větraném místě. Otevřené obaly musí být pečlivě uzavřeny a ponechávány ve svislé poloze, aby nedošlo k úniku.</p>	
8. Kontrola expozice a ochrana osob:	
<p>Kontrolní parametry (nejvyšší přípustná koncentrace v pracovním ovzduší): PEL průměrná: 0,5 mg/m³; NPK - P mezní: 1,0 mg/m³</p>	

Název výrobku:	FORMALDEHYD (36 - 38 % roztok)
Obsahuje tento stabilizátor: Methanol (8 - <=13 %)	
11. Toxikologické informace:	
<p>Akutní toxicita Žíravost/dráždivost pro kůži data neudána Vážné poškození očí / podráždění očí Oči: data neudána Respirační nebo kožní senzibilizace Může vyvolat alergickou reakci kůže. Mutagenita v zárodečných buňkách data neudána</p> <p>Karcinogenita IARC: 1 - Skupina 1: karcinogenní pro člověka (Formaldehyde)</p> <p>Toxicita pro reprodukci data neudána Toxicita pro specifické cílové orgány - jednorázová expozice data neudána Toxicita pro specifické cílové orgány - opakovaná expozice data neudána Nebezpečnost při vdechnutí data neudána</p> <p>Možné ovlivnění zdraví Vdechnutí Toxický při vdechování. Materiál mimořádně silně poškozuje tkáň sliznice horních cest dýchacích. Požítí Toxický při požití. Způsobuje poleptání. Kůže Toxický při absorpci kůží. Způsobuje poleptání kůže. Oči Způsobuje poleptání očí.</p> <p>Příznaky a symptomy expozice Dle našich nejlepších znalostí nebyly chemické, fyzikální a toxikologické vlastnosti úplně prozkoumány. spasmus, zánětlivý edém hrtanu, spasmus, zánět a edém průdušek, pneumonitida, plicní edém, palčivý pocit, Kašel, sípot, laryngitida, Dušnost, Bolesti hlavy</p> <p>Další informace RTECS: data neudána</p>	
12. Ekologické informace:	
<p>Toxicita data neudána Perzistence a rozložitelnost data neudána Bioakumulační potenciál data neudána Mobilita v půdě data neudána Posouzení perzistentních bioakumulativních a toxických (PBT) a vysoce perzistentních a vysoce bioakumulativních (vPvB) látek</p>	

Název výrobku:	FORMALDEHYD (36 - 38 % roztok)
	data neudána Jiné nepříznivé účinky Škodlivý pro vodní organismy.
13. Informace o zneškodňování:	Výrobek Tento hořlavý materiál může být spálen ve spalovně chemických odpadů, která je vybavena přídavným spalováním a pračkou plynů. Dodržujte všechny státní a místní předpisy o životním prostředí. Tento materiál nechte zneškodnit profesionální licencovanou firmou. Znečištěné obaly Zlikvidujte jako nespotřebovaný výrobek.
14. Informace pro přepravu:	ADR/RID Číslo UN: 1198 Třída: 3 (8) Obalová skupina: III Pojmenování látek přepravy: FORMALDEHYD, ROZTOK, HOŘLAVÝ IMDG UN-Number: 1198 Class: 3 (8) Packing group: III EMS-No: F-E, S-C Proper shipping name: FORMALDEHYDE SOLUTION, FLAMMABLE Marine pollutant: No IATA UN-Number: 1198 Class: 3 (8) Packing group: III Proper shipping name: Formaldehyde solution, flammable
15. Informace o právních předpisech:	Tento bezpečnostní list splňuje požadavky Nařízení (ES) č. 1907/2006.
16. Další informace:	Obsahy textů H-kódů a R-vět jsou v sekci 3 Acute Tox. Akutní toxicita Carc. Karcinogenita Flam. Liq. Hořlavé kapaliny H225 Vysoce hořlavá kapalina a páry. H301 Toxický při požití. H311 Toxický při styku s kůží. H314 Způsobuje těžké poleptání kůže a poškození očí. H317 Může vyvolat alergickou kožní reakci. H331 Toxický při vdechování. H351 Podezření na vyvolání rakoviny. H370 Způsobuje poškození orgánů. Skin Corr. Žíravost pro kůži Skin Sens. Senzibilizace kůže STOT SE Toxicita pro specifické cílové orgány - jednorázová expozice

Název výrobku: FORMALDEHYD (36 - 38 % roztok)
R39/23/24/25 Toxický: nebezpečí velmi vážných nevratných účinků při vdechování, styku s kůží a při požití. R40 Podezření na karcinogenní účinky. R43 Může vyvolat senzibilizaci při styku s kůží. T Toxický
Uvedené informace a údaje vycházejí z dnešního stavu znalostí a nelze na ně pohlížet jako na záruky vlastností výrobku. Platné zákony a ustanovení musí odběratel dodržovat na vlastní zodpovědnost.

(Bezpečnostní list 2010)