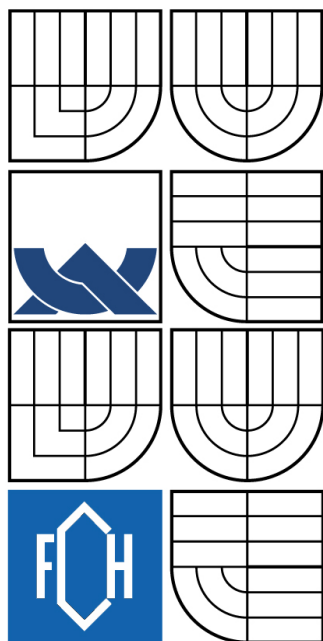




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

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

AUTOREFERÁT DOKTORSKÉ DISERTAČNÍ PRÁCE
SUBSTANTIAL RESULTS OF DOCTORAL THESIS

BRNO 2014

Mgr. HENRYK SIKORA

Disertační práce byla vypracována v rámci kombinovaného studia doktorského studijního programu Chemie a technologie životního prostředí na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně.

Autor práce
AUTHOR

Mgr. Henryk Sikora

Vedoucí práce
SUPERVISOR

Doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.

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 z reálných požárů, ke kterým došlo v období 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.

OBSAH

1. ÚVOD	5
2. SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	6
2.1 POŽÁRY KOMUNÁLNÍCH A PRŮMYSLOVÝCH ODPADŮ	6
2.1.1 Rizika vyplývající ze skládek komunálního a průmyslového odpadu	6
2.2 PODMÍNKY OVLIVŇUJÍCÍ MNOŽSTVÍ A SLOŽENÍ PRODUKTŮ HOŘENÍ	7
2.3 ŠÍŘENÍ PRODUKTŮ HOŘENÍ DO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ	8
2.3.1 Ovzduší	8
2.3.2 Voda	9
2.3.3 Půda	9
2.4 PRODUKTY HOŘENÍ PRYŽE A HALOGENOVANÝCH POLYMERŮ	10
2.4.1 Polyvinylchlorid	10
2.4.2 Polytetrafluorethylen	11
2.4.3 Pryže	12
2.4.3.1 Přírodní, butadienový a styren-butadienový kaučuk	12
2.4.3.2 Pneumatiky	13
2.4.3.3 Problematika hašení požáru pneumatik	14
2.5 TOXIKOLOGIE PRODUKTŮ HOŘENÍ	15
2.5.1 Toxicita nejvýznamnějších organických polutantů vznikajících při hoření pryže a halogenovaných polymerů	15
2.6 VLIV HASIV NA KONTAMINACI ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ	17
3. CÍL PRÁCE	19
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	20
4.1 PŘÍPADOVÁ STUDIE 1: CHARAKTERIZACE PRODUKTŮ PYROLÝZY SYNTETICKÝCH POLYMERŮ	20
4.1.1 Pyrolýza polyvinylchloridu	20
4.1.2 Pyrolýza teflonu	22
4.1.3 Pyrolýza styren-butadienové pryže (pneumatiky)	23
4.1.4 Analýza hasiv	24
4.2 PŘÍPADOVÁ STUDIE 2: HODNOCENÍ DOPADU ŘÍZENÉHO POŽÁRU NA ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ	24
4.3 PŘÍPADOVÁ STUDIE 3: POŽÁR SKLÁDKY PNEUMATIK, VŘESOVÁ	25
4.4 PŘÍPADOVÁ STUDIE 4: POŽÁR SKLÁDKY PNEUMATIK, TUŠIMICE	27
4.5 PŘÍPADOVÁ STUDIE 5: POŽÁR VÝROBNÍ HALY STOD	33
5. ZÁVĚR	36
6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	38
7. ŽIVOTOPIS	42
8. PUBLIKAČNÍ ČINNOST	43

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. Ve všech těchto produktech je celá řada látek působících toxicky na člověka a životní prostředí.

S rozvíjejícím se chemický 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 vliv meteorologické podmínky, jako 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 ale mohou projevit až s odstupem času v podobě nejrozumnějších onemocnění a zdravotních komplikací. Mnohé látky vzniklé 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 pyrolyzního 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 jen k částečné oxidaci nebo jen 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 i 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, vyhovujícím zásadám ochrany životního prostředí, je řízená skládka. Řízená skládka je technické zařízení určené pro ukládání určených druhů odpadů 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 [5]. 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.

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 osídlené oblasti, zdroje 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. 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 žhárství. Každý rok je zraněno (intoxikováno) při zásahu průměrně 30 hasičů [7].

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

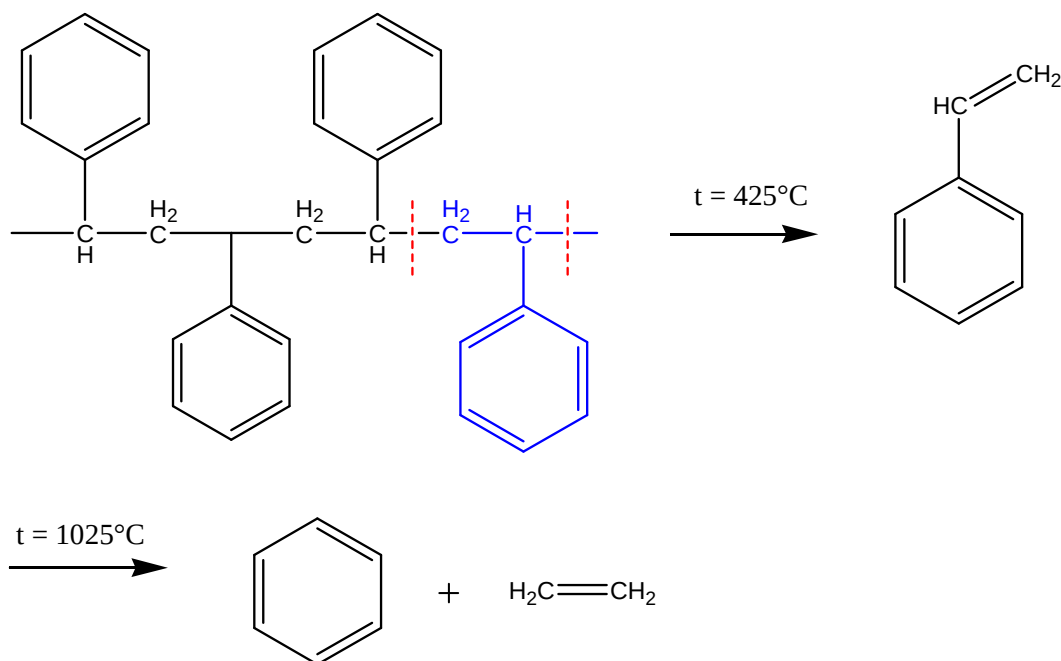
schopností dále se šířit a akumulovat v životním prostředí. Po požárech skládek jsou často v půdě nalezeny vysoké koncentrace PAHs, PCBs a těžkých kovů [6].

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 příslušná opatření k omezení těchto vlivů na životní prostředí a okolní obyvatelstvo [8].

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 [5]. 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 [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 methylmethakrylát, termodegradací polystyrenu styren (Obr. 1). 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. 1: 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 [9].

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 hasící látky. Celý koloběh je v další fázi ještě vzájemně provázán [13].

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 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. Například průměrný obsah PAHs ve srážkách se pohybuje v jednotkách až stovkách ng.l^{-1} . Polyaromáty s nízkou molekulovou hmotností jsou rozpustné ve vodě v koncentracích řádu mg.l^{-1} , vyšší v úrovni 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 [11].

Těkavé organické látky reagují v atmosféře různým způsobem v závislosti na jejich struktuře. Společnou charakteristikou je reakce NO_x , kdy přispívají k přeměně NO na NO_2 . Dále tyto látky můžeme hodnotit podle reakce s $\text{OH}^\bullet$ radikálem. Nejméně reaktivní je zde methan; méně reaktivní sloučeniny setrvávají v atmosféře delší dobu, pronikají do větších vzdáleností od místa vstupu do atmosféry [12].

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 [13]. Nejvíce kontaminované vody vzniká při hašení, kdy použitá voda vyplachuje vzniklé polutanty a odvádí je do nejbližších vodních toků. Tato voda obsahuje kromě nánosu 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 pak popisují přítomnost fenolů, aromatických uhlovodíků, PAHs a dalších kyslíkatých, dusíkatých a sirných látek [10]. 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.

2.3.3 Půda

Do půdy se látky dostávají nejsnadněji 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. Maximální přípustné obsahy vybraných organických látek v půdě jsou stanoveny ve vyhlášce č. 13/94 Sb.

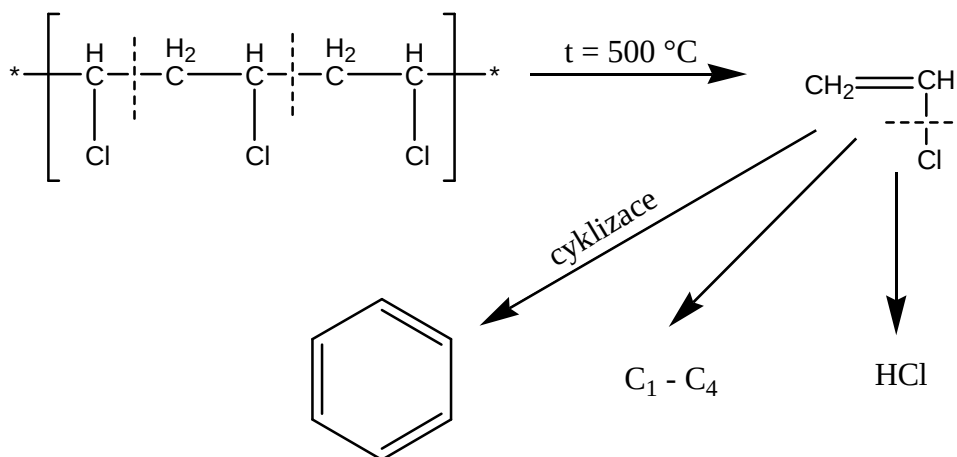
2.4 Produkty hoření pryže a halogenovaných polymerů

Chemická struktura syntetických polymerů má zásadní vliv na výsledné složení produktů hoření. U polymerů obsahující 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 [5]. 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 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 přídatných látek, které spektrum rozkladných produktů dále rozšiřují [14]. Z retardérů hoření se pro PVC nejčastěji používají oxid antimonitý (nebo v kombinaci se sloučeninami hořčíku, zinku, cínu), chlorované parafiny, organické fosfáty, halogenované organické fosfáty, hydroxid hlinitý, boritan zinečnatý, ciničitan zinečnatý, polyfosfát amonný a dekabromdifenyloether [5].

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 mg.l⁻¹ je již životu nebezpečná. Tato koncentrace vzniká např. spálením 300 g PVC v uzavřeném prostoru o objemu 100 m³ [14]. 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. 2). 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 [15].

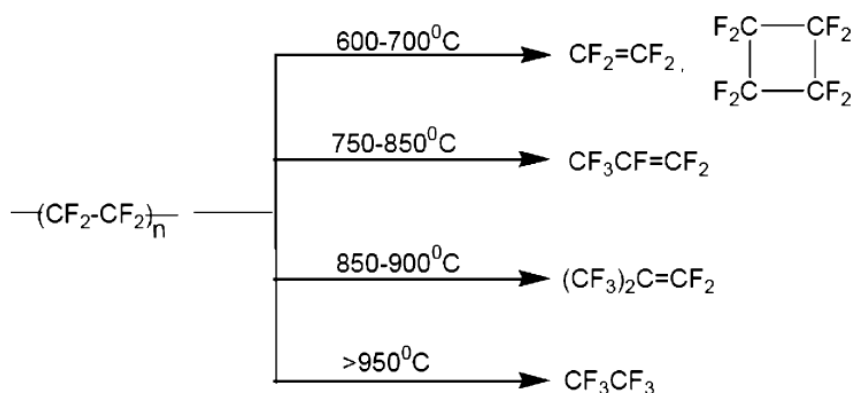


Obr. 2: Schématické znázornění pyrolýzy polyvinylchloridu [48]

Z toxikologického hlediska jsou zde významnější zplodiny hoření při nižší teplotě ($500\text{ }^{\circ}\text{C}$), a to právě vznikem benzenu, který představuje větší toxikologické riziko než nižší uhlovodíky [15]. Při tepelném rozkladu PVC vznikají především alifatické nasycené a nenasycené uhlovodíky $\text{C}_2 - \text{C}_6$, cyklické uhlovodíky $\text{C}_5 - \text{C}_6$ a jejich deriváty, benzen, toluen, divinylbenzen, inden, naftalen, acenaftylen, chlorované alifatické a aromatické uhlovodíky, acetofenon, benzofuran a dioxan [5]. Podrobnější přehled produktů hoření PVC uvádí Moldoveanu S. C., kdy bylo spalováno 0,4 mg PVC při teplotě $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ [29].

2.4.2 Polytetrafluorethylen

Polytetrafluorethylen (PTFE, teflon) má vysokou odolnost proti ohni a prakticky se nedá zapálit. Termální degradace nastává okolo $440\text{ }^{\circ}\text{C}$ a její maximum je při teplotě $540\text{ }^{\circ}\text{C}$ [16, 29]. Rozklad probíhá především depolymerizací, proto značnou část zplodin tvoří tetrafluorethylen a malý podíl hexafluorpropylen. S teplotou a tlakem se složení mění. Při teplotě $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ a normálním tlaku vzniká asi 14 % tetrafluorethylenu, 26 % hexafluorethylenu a převážný podíl tvoří perfluorbutylen. Významnou složkou tepelného rozkladu teflonu je fluorovodík [17, 18, 29]. Jiní autoři popisují tepelný rozklad teflonu od $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ na tetrafluorethylen a perfluorcyklobutan. Při teplotě $750 - 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ vzniká perfluorpropen, od 850 do $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ perfluorisobuten a nad $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ hexafluorethan (Obr. 3) [19].



Obr. 3: Hlavní produkty termodegradace teflonu v závislosti na teplotě [19]

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 [19]. Kromě již zmíněných produktů rozkladu teflonu mohou při jeho hoření vznikat další významné polutanty, zejména fluorované aromatické uhlovodíky a perfluorované karboxylové kyseliny (PFCA) [16, 20]. 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). 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 přidáním 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 chemické struktury již můžeme vyvodit základní složky zplodin hoření, především monomer 1,3-butadien, 2-methyl-1,3-butadien a substituované benzeny.

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 [21].

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. [22] 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 sirných sloučenin. Výsledný obsah síry se pohybuje okolo 1 – 3 % a ovlivňuje tak složení zplodin, především vznikem oxidu siřičitého a sirných derivátů. Jako přísady pro akceleroovaný sirný 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 [23].

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. 1 [24].

Tab. 1: Hlavní produkty pyrolýzy přírodního kaučuku (NR), butadienového kaučuku (BR) a styren-butadienového kaučuku (SBR) [24]

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 [7]. Následující tabulka udává počet velkých požárů skládek pneumatik na území České republiky v období let 2007 – 2011.

Tab. 2: 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 [7]. 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 můžou 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 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. 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 [25, 26, 27]. Hlavní součástí plyných emisí jsou především substituované aromáty, dále cyklické alkany, alkeny a dieny [28].

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 stádiích 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 [28].

2.4.3.3 Problematika hašení požáru pneumatik

Rychlá likvidace rozsáhlých požárů pneumatik je velmi náročná. V současné době jsou používány 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, pyrolytický 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 [30].

2.5 Toxikologie produktů hoření

Pokud se jedná o působení látek vznikajících při hoření z hlediska toxikologického, jsou za ohrožení osob odpovědné látky především 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 [15].

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.

Nejvýznamnější je zde skupina perzistentních organických látek, které dlouhodobě setrvávají v životním prostředí a mají schopnost bioakumulace.

Zkušenosti ukázaly, že laboratorní zkoušky stanovení toxicity zplodin hoření nemohou poskytovat údaje o toxickém nebezpečí odpovídající 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 [5].

2.5.1 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 [9]. Má především narkotické účinky, vyvolává útlum aktivity kostní dřeně, projevující se hlavně neutropenií a trombocytopenií. Je zařazován mezi prokázané lidské karcinogeny [31].
 - 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 [31, 32, 33].
 - 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 [39].
 - Fluorované uhlovodíky jsou součástí zplodin hoření zejména teflonu a fluorovaných sloučenin. Řada z nich má významné toxické vlastnosti [31]. Za nejtoxičtější lze považovat perfluorisobuten.
 - Polyfluorované látky jsou celosvětově rozšířené, stálé v prostředí, se schopností bioakumulace. Jsou odolné vůči hydrolýze, fotolýze, 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 [39].
 - 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 [35]. Významnou složku ve zplodinách tvoří PAHs. Některé z nich jsou řazeny podle US EPA do skupiny karcinogenů B2.
 - 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) [40]. Bromované retardéry hoření (BFR) jsou nejlacinější alternativou, tvoří 40 % z celkové produkce retardérů. Nejrozšířenější aditivní typ používaný ve vysoce rezistentních polystyrenech,

termoplastech, polyolefinech, PVC, elastomerech a textiliích je DekabDE [39]. Spalováním PBDEs při teplotě okolo 400 – 800 °C se mohou vytvářet vysoce toxické látky typu polybromovaných dibenzofuranů a polybromovaných dibenzo-p-dioxinů [41]. U PBDEs bylo prokázáno, že mají podobné účinky na organismus jako PCBs nebo DDT, pokud jde o indukční genetické rekombinace, které způsobují různé nemoci [43]. 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 [42].

- 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 [22]. 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 při 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 [35].
- 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 [35].

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 [34].

V současné době se při výběru pěnidel u nás 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 [36].

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 [36].

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 [36].

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. 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 [34].

Některé zahraniční studie popisují, že hasící pěny často obsahují d-limonen, 1-dodekanol, 2-methyl-2,4-pentandiol a 1-tetradekanol [37]. Jiní autoři identifikovali v hasivu n-oktanol, kyselinu 2-ethylkapronovou, dodekan a n-dekanol, avšak v reálných vzorcích tyto látky nepotvrdili [38].

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? Nedochází 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, odběru 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 naměřené 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. Na území Plzeňského kraje došlo v minulých letech k požárům některých skládek komunálního odpadu (např. Vysoká 2007, Černošín 2008).

Pro monitorování zplodin hoření v okolí, včasný odběr a rychlou přepravu vzorků byla využívána mobilní laboratoř IVECO CHL HZSPK Třemošná. Vozidlo je vybaveno jednoduchými přenosnými prostředky pro základní analýzu a soupravami pro odběr vzorků vzduchu, vody a půdy. V rámci připravenosti k výjezdům k těmto událostem byla držena 24h pohotovost havarijní výjezdové skupiny chemické laboratoře HZSPK Třemošná 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 Případová studie 1: Charakterizace produktů pyrolýzy syntetických polymerů

V úvodní části 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 polyvinylchlorid (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).

4.1.1 Pyrolýza polyvinylchloridu

Pyrolýza byla aplikována na práškový PVC „FATRA“ (Ústav chemie materiálů, FCH). 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 potenciálním místem požáru se vznikem velkého množství škodlivých produktů hoření.

Pyrolýzou vzorků došlo ke vzniku charakteristických produktů hoření pro PVC. Dominantní je zde především chlorovodík, který působí agresivně ve zplodinách hoření a následně zvyšuje koncentraci chloridů ve vodě a půdě. Tuto skutečnost můžeme demonstrovat na případě 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.

Z organických látek byl v produktech hoření identifikován především benzen. Z dalších aromatických uhlovodíků byl přítomen toluen, ethylbenzen a styren. Z chlorovaných uhlovodíků byl nalezen především chlorbenzen. Někteří autoři zmiňují přítomnost malého množství fosgenu, ten ale ve výsledných chromatogramech nebyl nalezen. Na přítomnost polychlorovaných dibenzo-*p*-dioxinů a dibenzofuranů nebyly tyto analýzy zaměřeny. Obdobné produkty hoření byly pozorovány 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.

Z dalších reálných vzorků PVC byla 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 analytiku 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.

V tomto případě byla následkem špatného vzorkování absence těkavých látek, naopak se značně zvýšila koncentrace látek semivolatilních. 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.

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.

4.1.2 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.

Analýza zplodin hoření teflonu se ukázala jako značně problematická, jelikož použité metody se nedaly dobře reprodukovat. Jako finální byl zvolen postup, kdy vzorek 10 mg PTFE byl spalován při teplotách 450, 600 a 850 °C a zplodiny byly filtrovány přes jemný kuličkový NaOH s následným zachytem na sorpční trubičku naplněnou Carboxenem o zrnitosti 20/45. Carboxen je oproti Tenaxu silnější sorbent, lépe zachycuje plyny a těkavé 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 záhytu (ECD) a fotoionizačním detektorem (PID), který je určen především pro plyny a těkavé 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. Výsledky svědčí o přítomnosti několika fluorovaných uhlovodíků, které nebyly blíže identifikovány z důvodu absence potřebných standardů.

Zplodiny teflonu byly dále analyzovány na plynovém chromatografu s hmotnostním detektorem s využitím kolony Rt-Alumina BOND/Na₂SO₄ (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) je dominantní produktem tetrafluorethylen a perfluorocyklobutan. Při

vyšších teplotách dochází ke vzniku perfluorpropenu, triflorethylenu a dalších fluorovaných uhlovodíků.

4.1.3 Pyrolýza styren-butadienové pryže (pneumatiky)

K pyrolýze vzorku byly použity vzorky hrubého granulátu drcené pryže odebrané z areálu firmy GRP pro zpracování pneumatik v Tušimicích dne 20. 4. 2009. Jednalo se tak o směsný vzorek různých typů opotřebovaných pneumatik s odstraněním kovových částí a textilních vláken.

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.

V druhém experimentu bylo naváženo 10 mg pryže, která byla spálena v pyrolyzáru v atmosféře dusíku při teplotě 500 °C. Zplodiny byly zachycovány na tenaxovou sorpční trubičku po dobu 2 minut.

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, α -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 je zvýšená koncentrace alkadienů, limonenu a benzothiazolu. U druhého vzorku je zvýšená koncentrace 4-vinylcyklohexenu, aromatických a vyšších uhlovodíků.

Z toxikologického hlediska mezi významné látky 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.

4.1.4 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. U hasiva „Expyrol“ se jednalo o 1,2-ethandiol, 2-butoxyethanol a 2-(2-butoxyethoxy)ethanol. Lze tak potvrdit, že jednou ze složek hasiv jsou alkoholy, dioly, nebo alkoxyalkoholy.

4.2 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 pivní láhve jsou vyrobeny z tvrdého polyethylenu, označovaného zkratkou HDPE. Na místě byly sestaveny dva stohy složené ze 36 palet, což představuje 1440 přepravek o celkové hmotnosti 2900 kg HDPE. 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.

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 odebrány 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.

Výsledky projektu „Strašice“

Přesto že 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.

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. 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.

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 [44]. Tyto hodnoty byly použity pro nastavení teplot v laboratorních podmínkách.

4.3 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.

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.

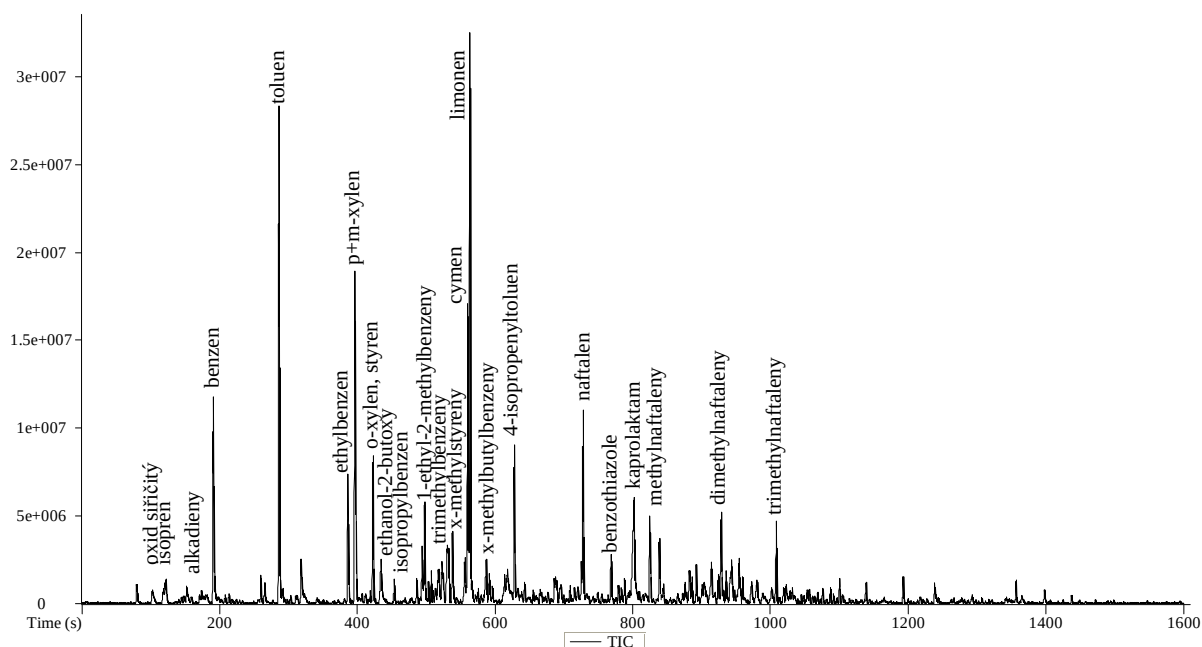
Analýza vzorků

Na místě byly odebrány vzorky ovzduší na tenaxové sorpční trubičky. 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.

Pokud se podíváme na podrobnější složení zplodin (Obr. 4), můžeme tyto látky rozdělit do několika skupin. První tvoří jednoduché aromatické uhlovodíky typu benzen, toluen, ethylbenzen, xyleny, styren a další substituované benzeny. Z velmi těkavých látek je zde

viditelný isopren, 1,3-pentadien a další alkadieny. Lze ale očekávat, že v průběhu velkého otevřeného požáru se těkavé 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. 4: 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.

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. Tyto vzorky byly vedle zkoumání produktů hoření podrobeny i analýze na přítomnost hasiv, a to konkrétně jejich těkavých složek.

K analýze vzorku vody č. 5 (příkop) byla zvolena metoda SPME ponořením 100 μm 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 °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 nejpožívanější 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 mg.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. Tato hasební voda odtéká obvykle do nejbližších vodních toků kde se postupně ředí a odbourává, přesto v prvotní fázi může mít negativní dopad zejména na vodní živočichy. Toxický účinek je pak zesílen produkty hoření a výluhy ze skládky. Ve Vřesové bylo použito několik tisíc litrů hasiva, odhadem cca 8000 l.

4.4 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. Pneumatiky byly proložené textilními vlákny a pravděpodobně jiskra od vysokozdvizného vozíku celou hromadu zapálila. Plameny se nejprve likvidovaly vodou a požářiště o rozloze 200 x 200 metrů se zahrnovalo zeminou. Následující den se kvůli hustému kouři musela evakuovat asi stovka obyvatel z blízkých domů.

Z místa likvidace požáru uniklo množství vody do Lužického potoka a rybníku poblíž přehrady Nechranice, kde následně uhynulo menší množství ryb. Voda silně zapáchala po spálených pneumatikách a vykazovala vysokou pěnovitost. S největší pravděpodobností došlo k překročení toxicity pro vodní organismy vlivem přítomnosti produktů hoření a použitých hasiv. Po odčerpání vody z rybníka byly na hladině vody pozorovány barevné skvrny typické pro ropné látky. Při spektrofotometrickém stanovení fenolů voda z rybníka vykazovala po přidávku 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 k úhynu ryb nedošlo.

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 silný zapáchající smog. V této době vál silný nárazový vítr, místy

pršelo, 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 hlínou, docházelo na 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.

Odběr vzorků

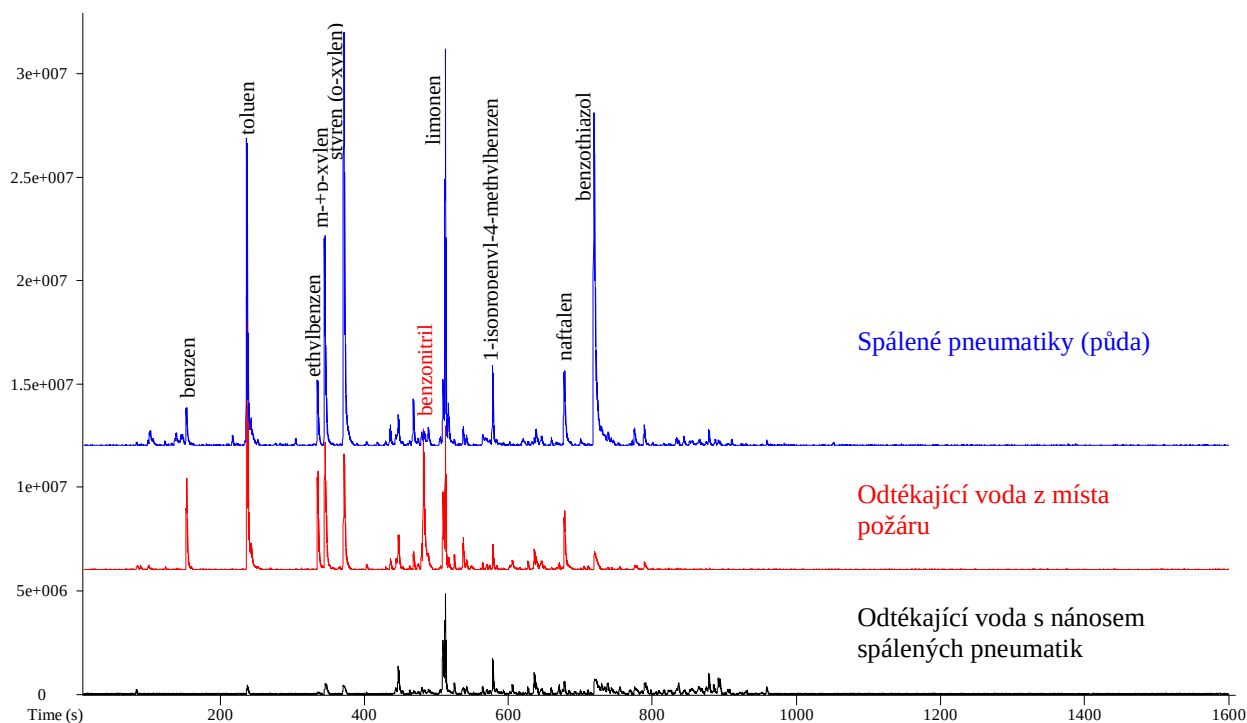
Odběr vzorků byl proveden dne 20. 6. 2010. Vzorky byly odebrány do skleněných nádob, uloženy v chladícím boxu a převezeny do laboratoře, kde byly skladovány v temnu a za snížené teploty. Současně byly odebrány vzorky vody z odčerpaného nedalekého rybníka po masivním úhynu ryb.

Odebrané vzorky:

1. Spálená pneumatika, 14:25.
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.
7. Vzorek půdy (spálená pneumatika zasypaná zeminou), 14:50.

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 μm . 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. 5.



Obr. 5: Chromatogramy vzorků č. 1, 4 a 6

Analýza vzorku spálené pneumatiky

Vzorek č. 1 představoval černé zuhelnatělé zbytky pneumatik. 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.

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.

Analýza půdy

Vzorek půdy odebraný z místa požáru dne 20. 6. 2010 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)“.

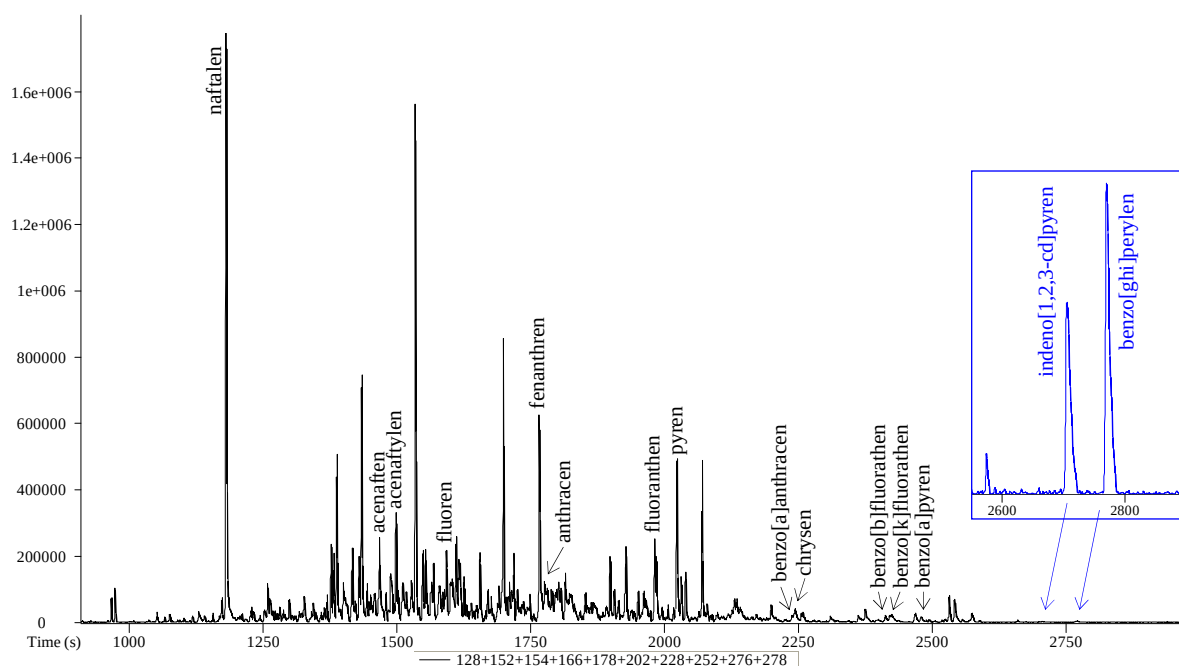
Polotěkavé látky byly izolovány ze vzorku extrakcí pomocí Soxhletova extraktoru. K provedení extrakce bylo naváženo 20 g vzorku a vloženo do extrakční patry. Extrakčním činidlem byla směs acetonu a hexanu v poměru 1:1. Vzorek byl extrahován po dobu 6 h (přes 100 cyklů). Extrakt byl třikrát vytřepán s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

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.

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 µg/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 µg/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. 6) 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]fluoranthén, benzo[k]fluoranthén, benzo[j]fluoranthén, indeno[1,2,3-cd]pyren. V Tab. 3 jsou seřazeny hledané PAHs podle retenčního času včetně plochy píků, výšky píků, charakteristické m/z a zjištěné koncentrace vztažené ke standardu. V Tab. 4 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.



Obr. 6: Chromatogram kvantifikovaných PAHs.

Tab. 3: PAHs nalezené ve vzorku

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

Tab. 4: 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]fluoranthren	4,58	7,39	—	*	*
benzo[ghi]perylene	5,58	9,01	—	*	*
benzo[k]fluoranthren	4,62	7,46	—	*	*
dibenzo[a,h]anthracen	neidentifikovaný	neidentifikovaný	—	—	—
fenanthren	7,29	11,77	0,1	*	*
fluoranthren	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	—	*	*
Celkem limit	—	—	1.0	6	80
Celkem ve vzorku	86,04	138,88	71,43	115,88	115,88

* 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.

***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.

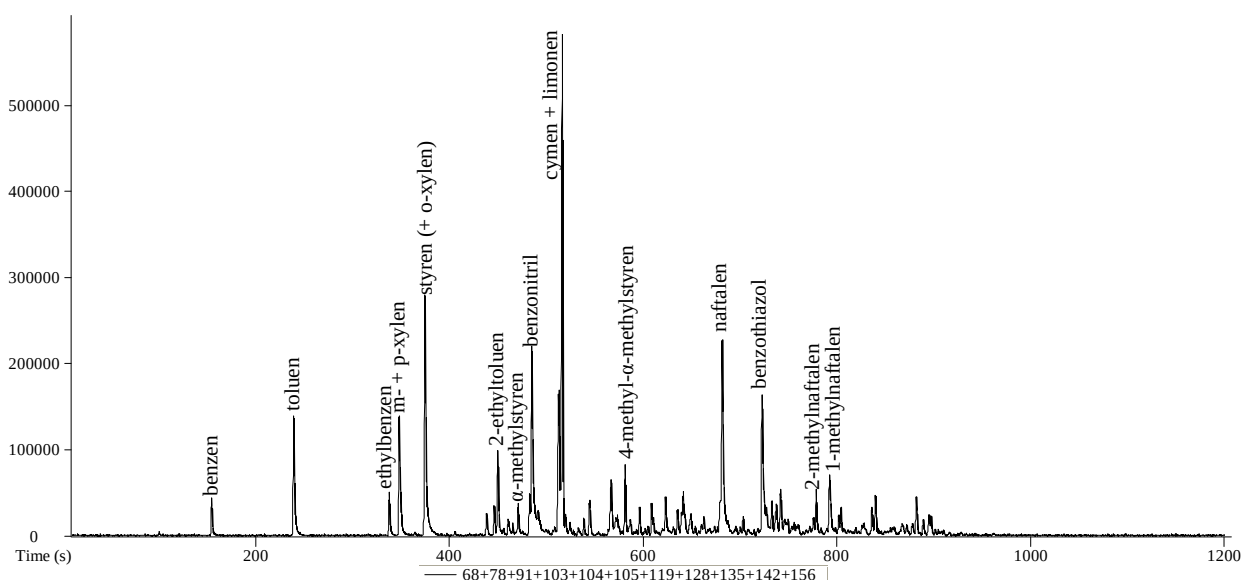
Pyrolýzní olej

Při požáru skládky pneumatik v Tušimicích došlo ke vzniku velkého množství pyrolýzního oleje. 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.

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. 7. Z výsledků lze konstatovat, že hlavní zastoupení mají zde lehké aromatické uhlovodíky, jak bylo uvedeno jinými autory.



Obr. 7: Chromatogram těkavých látek z pyrolýzního oleje izolovaných pomocí SPME.

Pyrolyzní 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.

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

4.5 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. 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.

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. V druhém případě byl vzorek sazí rozpuštěn v toluenu, sonikován v ultrazvukové lázni a následně přefiltrován. Hlavní produkty hoření z těchto analýz jsou uvedeny v tabulce Tab. 5, 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. 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.

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

Tab. 5: 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

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

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. 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.

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 exponovaného oděvu po dobu okolo 0,5 h, přibližně 8 hodin po opuštění místa události. Jelikož sorpce nebyla prováděna v atmosféře inertního plynu, pozornost byla zaměřena pouze na vybrané látky z předchozích analýz. V chromatogramu jsou patrné především vinyltolueny (ředidlo), v menší koncentraci opět některé nitrily a imidy. Obecně lze říci, že na textiliích se zachytávají zejména semivolatilní látky. Pro stanovení netěkavých látek (např. PAHs) by bylo vhodné provést extrakci části textilie, což v tomto případě nebylo možné.

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, a to do ovzduší, vodních toků a půdy. Při velkých otevřených požárech byl ověřen důležitý proces, že velmi intenzivní požár a vysoké teploty způsobují přisávání 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 nachází velmi nízké koncentrace zplodin hoření. Výjimka nastává při inverzní vertikální stálosti atmosféry. Ve vyšších vrstvách na zemi 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 nejružnější zdravotní komplikace, závislé především na velikosti expozice a typu spalovaného materiálu. Jedná se především o účinky dráždivé, narkotické, dusivé, 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.

U všech halogenovaných polymerů a pryží jsou prvotní fází nebezpečnou 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, 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 jsou aplikována

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 případech 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 plyných a těkavých vzorků je vhodné použití sorpčních trubiček s následnou termální desorcí. 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 plyných 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 rozptýleny do ovzduší. V tomto případě jsou následky kontaminace vody a půdy minimalizovány.

Místa těchto požárů 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
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. MASARÍK, I.: *Plasty a jejich požární nebezpečí*. 1. vyd. Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 2003, 183 s. ISBN 80-866-3416-7.
6. 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>
7. 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>
8. 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>
9. 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.
10. 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>
11. 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
12. HOLOUBEK, I.: *Chemie životního prostředí II, Znečištění složek prostředí, Atmosféra: Těkávé 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

13. 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>
14. EN ISO 13943:2000. *Fire safety – Vocabulary*. Brusel: Evropský výbor pro normalizaci, 2000.
15. 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>
16. 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>
17. MARK, H., KROSCWITZ, J. I.: *Encyclopedia of polymer science and engineering*. 2nd ed. New York: Wiley, c1985-c1990, v. <1-17 >. ISBN 04718954071.
18. BRYSON, C.: *The fluoride deception*. Seven Stories Press 1st ed. New York: Seven Stories, 2006, 400 s. ISBN 15-832-2700-8.
19. 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>
20. WARITZ, R. S.: *An industrial approach to evaluation of pyrolysis and combustion hazards*. Environ Health Perspect. 1975, č. 11. PMCID: PMC1475183.
21. DUCHÁČEK, V.: *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006, 278 s. ISBN 80-708-0617-6.
22. 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>
23. MARK, J. E., ERMAN, B.: *Science and technology of rubber*. 3rd ed. Boston: Elsevier Academic Press, 2005, 321 – 366. ISBN 0124647863.
24. 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>
25. CALIFORNIA TIRE FIRE COUNCIL. *Response Guide for Tire Fires* [online]. 2005 [cit. 2013-01-16]. Dostupné z: <http://osfm.fire.ca.gov/codevelopment/pdf/tirefire/quickreference.pdf>
26. 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>
27. 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>
28. 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
29. MOLDOVEANU, S. C.: *Analytical pyrolysis of synthetic organic polymers*. 1. vyd. Amsterdam: Elsevier, 2005. ISBN 04-445-1292-6.
30. 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.
31. BUCHANCOVÁ, J.: *Pracovní lékařství a toxikologie*. 1. vyd. Martin: Vydavatelství Osveta, 2003, 1133 s. ISBN 80-806-3113-1.
32. MARHOLD, J.: *Přehled průmyslové toxikologie: Organické látky. Svazek 1 a 2*. 1. vyd. Praha: Avicenum, 1986, 760 s. ISBN 08-059-86.
33. CROMPTON, T.: *Analýza plastů*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1989, 734 s. ISBN 80-030-0162-5. Přeloženo z anglického originálu „The Analysis of Plastics“.
34. BALOG, K.: *Hasiace látky a jejich technologie*. 1. vyd. Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 2004, 171 s. ISBN 80-866-3449-3.
35. 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.
36. ORLÍKOVÁ, K.: *Hasiva klasická a moderní*. 1. vyd. Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 2002, 92 s. ISBN 80-861-1193-8.
37. 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>
38. 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
39. 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
40. 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>
41. 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>
42. 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>
43. 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>
44. ŠVANTNER, M.: *Velký test hoření přepravek na pivní láhve*. Západočeská univerzita v Plzni. 2008. Zpráva č.: NTC 04 – 08/03.

7. ŽIVOTOPIS

Jméno a příjmení, titul:

Henryk Sikora, Mgr.

Datum narození:

20/6/1978

Vzdělání:

2008 – dosud

Doktorské studium, VUT Brno, Fakulta chemická,
obor Chemie a technologie ochrany životního prostředí

2006 – 2008

Magisterské studium, Jihočeská Univerzita,
obor Radiobiologie a toxikologie

2001-2004

Bakalářské studium, Univerzita obrany
obor Vojenská chemie

1992-1996

Středoškolské studium

Střední průmyslová škola chemická

Zaměstnání:

2006 – dosud

Školící středisko a laboratoř Třemošná,
Hasičský záchranný sbor Plzeňského kraje

2004 – 2006

Záchranný prapor Jindřichův Hradec

8. PUBLIKAČNÍ ČINNOST

SIKORA, H.: *Analýza a toxikologie zplodin hoření*. Sborník přednášek v XVII. mezinárodního semináře o separační chemii a analýze toxických látek. Lázně Bohdaneč: MV GR HZS ČR IOOLB, 2007. s. 201-210. ISBN: 80-86640-79- 5.

SIKORA, H.: *Toxikologie zplodin hoření pneumatik*. Časopis 112, 2007, roč. 6, č. 10/ 2007, s. 6-7. ISSN: 1213- 7057.

SIKORA, H.: *Problematika produktů hoření a jejich analýza metodou GC/MS*. Analýza organických látek v životním prostředí. Sborník přednášek ze semináře. 22.-24. října 2008 v Komorní Lhotce. 1. Český Těšín: 2theta, 2008.s. 201-210. ISBN: 978-80-86380-45- 2.

SIKORA, H.: *Analýza šíření produktů hoření do životního prostředí*. Časopis 112, 2008, roč. 7, č. 7/ 2008, s. 10-10. ISSN: 1213- 7057.

SIKORA, H.: *Využití termální desorpce s GC/MS- TOF pro analýzu organických látek*. Lázně Bohdaneč: IOOLB, 2009. ISBN: 978-80-86640-70- 9.

KOVALCZUK K., DVOŘÁK O., ZROSTLÍKOVÁ J., SCHUREK J., SIKORA, H.: *The utilization of GCxGC-TOF MS in forensic investigation of fire causes*. Riva del Garda Conference: 2010. s. 1-26.

SIKORA, H.: *Možnosti využití pasivního vzorkování nebezpečných škodlivin u jednotek HZS*. Sborník přednášek z XIX. Mezinárodní konference O separační chemii a analýze toxických látek. Lázně Bohdaneč: IOOLB, 2011. ISBN: 978-80-87544-03- 7.

SIKORA, H.: *Studium vlivu požárů skládek mkomunálních a průmyslových odpadů na kontaminaci životního prostředí, produkty hoření pryže a halogenovaných polymerů*. Acta Environmentalica Universitatis Comenianae, 2011, roč. 19, č. 1,s. 313-317. ISSN: 1335-0285.

Připravované publikace

SIKORA H., ČÁSLAVSKÝ J.: *Identification of pyrogenic organic compounds in tire fire products*, Fresenius Environmental Bulletin.

Plakátové sdělení

SIKORA, H.: *Studium vlivu požárů skládek mkomunálních a průmyslových odpadů na kontaminaci životního prostředí, produkty hoření pryže a halogenovaných polymerů*. Acta Environmentalica Universitatis Comenianae, 2011, roč. 19, č. 1,s. 313-317. ISSN: 1335-0285.

Přednášky

SIKORA, H.: *Analýza a toxikologie zplodin hoření*. Sborník přednášek v XVII. mezinárodního semináře o separační chemii a analýze toxických látek. Lázně Bohdaneč: MV GŘ HZS ČR IOOLB, 2007. s. 201-210. ISBN: 80-86640-79- 5.

SIKORA, H.: *Problematika produktů hoření a jejich analýza metodou GC/MS*. Analýza organických látek v životním prostředí. Sborník přednášek ze semináře. 22.-24. října 2008 v Komorní Lhotce. 1. Český Těšín: 2theta, 2008.s. 201-210. ISBN: 978-80-86380-45- 2.

SIKORA, H.: *Využití termální desorpce s GC/MS- TOF pro analýzu organických látek*. Lázně Bohdaneč: IOOLB, 2009. ISBN: 978-80-86640-70- 9.

SIKORA, H.: *Možnosti využití pasivního vzorkování nebezpečných škodlivin u jednotek HZS*. Sborník přednášek z XIX. Mezinárodní konference O separační chemii a analýze toxických látek. Lázně Bohdaneč: IOOLB, 2011. ISBN: 978-80-87544-03- 7.