

Ján Kurucz

PRIEMYSELNÉ TOXICKÉ LÁTKY

**Fakulta prírodných vied UMB
Katedra chémie**

Priemyselné toxické látky

prof. Ing. Ján Kurucz, PhD.



2017

Priemyselné toxické látky

© Autor : prof. Ing. Ján Kurucz, PhD.
Recenzovali : doc. RNDr. Zuzana Melichová, PhD.
Ing. Jaroslav Durdiak, PhD.

Anotácia:

Vysokoškolské skriptá poskytujú základné údaje o problematike priemyselných toxických látok z hľadiska ich fyzikálnych, chemických a toxikologických vlastností, tých priemyselných toxických látok, ktoré sa najčastejšie nachádzajú na území SR.

Skriptá obsahujú i základné informácie o závažných chemických priemyselných haváriách doma i vo svete a otázok s tým súvisiacich.

Vydavateľ: Belianum. Vydavateľstvo Univerzity Mateja Bela v Banskej Bystrici
Edícia: Fakulta prírodných vied

Prvé vydanie, 2017

ISBN 978-80-557-1263-5

Obsah

Úvod	4
1. Informácie o vlastnostiach nebezpečných chemických látok.....	6
1.1 Definícia pojmu nebezpečná chemická látka.....	6
1.1.1 Nové piktogramy	7
1.1.2 Zoznam označení výstražného upozornenia H- vety	13
1.1.3 Zoznam označení bezpečnostné upozornenie P – vety	15
1.2 Základné pojmy z toxikológie nebezpečných chemických látok	18
1.3 Všeobecné charakteristiky nebezpečných chemických látok	23
1.4 Závažné priemyselné chemické havárie na Slovensku.....	26
1.5 Závažné priemyselné chemické havárie vo svete	29
2. Príznaky zasiahnutia najvýznamnejšími nebezpečnými chemickými látkami a vlastnosti týchto látok	33
2.1 Základné údaje o príznakoch zasiahnutia, niektorých fyzikálne chemických vlastnostiach chemických látok a postupoch prvej pomoci	33
2.1.1 Chlór	33
2.1.2 Amoniak.....	36
2.1.3 Formaldehyd	40
2.1.4 Oxid siričitý	45
2.1.5 Kyanovodík.....	47
2.1.6 Oxidy dusíka	50
2.1.7 Sulfán	52
2.1.8 Oxid uhoľnatý	55
2.1.9 Oxid uhličitý	59
2.1.10 Tendencie rozvoja nových druhov nebezpečných chemických zlúčenín	62
2.1.10.1 Fentanyl - jeho analógy a homológy.....	62
2.1.10.2 Karbamáty.....	64
2.1.10.3 Bicyklické fosfáty	66
2.1.10.4 Perfluórizobutén	68
2.1.10.5 Metylizokyanát (MIC)	68
2.1.10.6 Fluorid chloritý	71
2.1.10.7 Aziridíny	72
2.1.10.8 Tremorín	73
2.1.10.9 IDPN (Iminodipropionitril).....	74
2.1.11 Zoznam a charakteristiky ďalších prchavých nebezpečných toxických látok	75
2.1.12 Fyzikálne chemické parametre najvýznamnejších bojových otravných látok a látok použiteľných v chemickom terorizme.....	76
2.1.13 Popis účinkov najvýznamnejších bojových otravných látok a látok použiteľných v chemickom terorizme.....	76
3. Prevencia závažných priemyselných havárií (PZPH) a legislatíva EÚ a SR	78
3.1 Základné pojmy	78
3.2 Šírenie nebezpečných škodlivín v atmosfére	81
3.3 Vyhodnocovanie chemickej situácie.....	87
3.4 Spôsoby hasenia a likvidácie účinkov vybraných chemických látok	88
Záver	91
Literatúra	92

Úvod

Takmer každý deň môžeme sledovať v médiách rôzne nešťastia, pri ktorých umierajú ľudia. Už sme si zvykli, že v živote ľudí môžu nastať neočakávané situácie. Okrem živelných pohrôm, ako sú napríklad povodne, požiare, víchrice, zosuvy pôdy, snehové lavíny, pre Slovenskú republiku budú pravdepodobné tiež havárie spojené s únikom nebezpečných chemických látok.

Definícia pojmu nebezpečná chemická látka používaná v týchto materiáloch vyžaduje vyjadrenie z viacerých hľadísk a je uvedená v ďalšej časti.

Tento materiál je určený pre orgány štátnej správy, územnej samosprávy, právnické osoby, podnikajúce fyzické osoby a obyvateľstvo v zónach havarijného plánovania podľa príslušných zákonov SR, kde je možnosť úniku nebezpečných chemických látok s toxickými vlastnosťami. Materiál je možno využiť vo všetkých obciach, kde cez ne alebo v ich blízkosti vedie cesta alebo železnica.

K úniku nebezpečných chemických látok môže dôjsť z rôznych dôvodov, a to predovšetkým následkom pôsobenia človeka, haváriou spôsobenou vo výrobe, pri skladovaní alebo haváriou pri preprave nebezpečnej látky, ďalej vplyvom prírodných účinkov ako napr. vplyvom povodne, vetra, zosuvom pôdy a pod., ale aj pri teroristických útokoch a následkov vojnových operácií.

K úniku nebezpečných chemických látok môže dôjsť prakticky všade. Mimo stacionárne zdroje to môžu byť aj zdroje mobilné, ktorými sú dopravné prostriedky prepravujúce nebezpečné látky po cestách, železnici, resp. na vodných tokoch. Ich únik nemožno tiež vylúčiť z potrubia a zo skládok. Kým najväčší rozsah ohrozenia v dôsledku úniku nebezpečných chemických látok predstavujú stacionárne zdroje, u mobilných zdrojov dochádza k únikom najčastejšie.

Častá príčina úniku nebezpečných chemických látok je technologická (prevádzková) havária. Doterajšie poznatky ukazujú, že vplyvom technologických havárií došlo k rozsiahlym úmrtiam a poškodeniam zdravia osôb.

Typickým, najčastejšie uvádzaným príkladom následkov takejto technologickej havárie je indický Bhopal, kedy na následky úniku nebezpečných chemických látok zomrelo doteraz vyše 5000 ľudí. Ako príklad havárie s rozsiahlou kontamináciou terénu a následnou evakuáciou obyvateľstva možno uviesť talianske mesto Seveso, ktoré potom dalo pomenovanie systému preventívnych opatrení štátov Európskej únie. V posledných rokoch dochádza k pomerne častým únikom chlóru, oxidu siričitého a k znečisteniu ovzdušia amoniakom. Za zmienku stojí i skutočnosť kedy, v decembri 2003 došlo v juhozápadnej Číne k prasknutiu vrtu zemného plynu s veľkým obsahom sírovodíka, následkom čoho zomrelo 233 ľudí.

Tragické boli najmä havárie:

Pri štandardných prácach na plynových rozvodoch vo Východoslovenských železniarňach a.s. Košice, došlo 27. októbra 1995 o 9.10 hodín z neznámych príčin k výbuchu na potrubí v blízkosti vysokopecného potrubia a jeho poškodeniu. Z poškodeného potrubia začal do ovzdušia unikať vysokopecný plyn. V piatok vo večerných hodinách došlo v ovzduší k inverzii a pravdepodobne v dôsledku nej došlo k nekontrolovanému pohybu unikajúceho plynu v prízemných vrstvách. Napriek okamžite prijatým opatreniam a evakuácii pracovníkov z postihnutých miest, všetkým sa to nepodarilo. Následky tejto udalosti sú mimoriadne vážne: Na otravu oxidom uhoľnatým 13 ľudí zomrelo a 244 postihnutých bolo ošetrovaných.

V Olomouci(ČR) v podniku Farmak, a.s. došlo vplyvom vyliatia kyseliny sírovej do kanalizácie s obsahom sulfidov k uvoľneniu toxikkej zmesi, a tým k usmrteniu jednej osoby v objekte a jednej osoby mimo objekt podniku. Stalo sa to tým, že kyselina vytesnila z prítomných sulfidov sírovodík, potom bola následne neutralizovaná sódou a vytvorený oxid uhličitý vytlačil sírovodík do potrubia.

Vznik nebezpečných látok môže nastať aj pri požiaroch a to niekoľkými spôsobmi: napríklad v splodinách horenia vo forme toxických oxidov; čo nastáva pri každom požiaroch, ale aj produktmi chemických reakcií v dôsledku vyšších teplôt vo forme toxických zlúčenín; typickým príkladom môže byť udalosť v uvedenom meste Seveso.

Vznik nebezpečných látok môže nastať aj odparením prítomných nebezpečných látok počas požiaru vplyvom zvýšenej teploty.

Príkladom môže byť únik pesticídov v obci Boršov na Morave pri požiaroch v provizórnom sklade.

Autor

1. INFORMÁCIE O VLASTNOSTIACH NEBEZPEČNÝCH CHEMICKÝCH LÁTOK

1.1 Definícia pojmu nebezpečná chemická látka

Chemické látky sú používané v rôznych oblastiach ľudskej činnosti. Do styku s nimi sa nedostávajú len osoby pracujúce v chemickom priemysle, ale aj ktokoľvek z nás pri svojej každodennej činnosti, aj keď si to často ani neuvedomujeme.

Podľa zákona č. 163/2001 Z. z. o chemických látkach a chemických prípravkoch sa pod pojmom chemická látka rozumie chemický prvok alebo zlúčenina chemických prvkov v prírodnom stave, alebo získané akýmkoľvek výrobným postupom vrátane akýchkoľvek prídavkov potrebných na udržanie jej stability a nečistôt vzniknutých počas výrobného procesu s výnimkou rozpúšťadiel, ktoré môžu byť oddelené bez ovplyvnenia stability chemickej látky alebo bez zmeny jej zloženia.

Za **nebezpečné chemické látky** sú považované chemické látky, ktoré aj napriek bežnému spôsobu ich používania a zaobchádzania ohrozujú život alebo zdravie osôb, alebo ohrozujú životné prostredie. Každá chemická látka môže byť nebezpečná, ak je nesprávne používaná alebo sa s ňou nesprávne nakladá.

Na základe uvedeného zákona sa nebezpečné chemické látky a nebezpečné chemické prípravky delia do 15 kategórií, a to podľa fyzikálne – chemických a toxikologických vlastností.

Sú to tieto kategórie:

- a) výbušné látky a prípravky,
- b) oxidujúce látky a prípravky,
- c) mimoriadne horľavé látky a prípravky,
- d) veľmi horľavé látky a prípravky,
- e) horľavé látky a prípravky,
- f) veľmi toxické látky a prípravky,
- g) toxické látky a prípravky,
- h) škodlivé látky a prípravky,
- i) žieravé látky a prípravky,
- j) dráždivé látky a prípravky,
- k) senzibilizujúce látky a prípravky,
- l) karcinogénne látky a prípravky,
- m) mutagénne látky a prípravky,
- n) látky a prípravky poškodzujúce reprodukciu,
- o) látky a prípravky nebezpečné pre životné prostredie.

Z hľadiska objektu pôsobenia sú nebezpečné chemické látky a nebezpečné chemické prípravky rozdelené na dve skupiny:

1. Nebezpečné pre život a zdravie ľudí – chemické látky a chemické prípravky, ktoré môžu spôsobiť smrť, krátkodobé, dlhotrvajúce alebo opakujúce sa poškodenie zdravia, ak sú vdychované, požité alebo absorbované pokožkou – písmeno f) až n);

2. Nebezpečné pre životné prostredie – chemické látky a chemické prípravky, ktoré ak sa dostanú do životného prostredia, môžu predstavovať okamžité alebo neskoršie nebezpečenstvo pre jednu alebo viac zložiek životného prostredia – písmeno o. (Z. č. 63/2001 Z. z.).

Účinky nebezpečných chemických látok na človeka:

Nebezpečné chemické látky sú schopné svojimi toxickými vlastnosťami na báze chemických a fyziologických škodlivých účinkov spôsobiť nebezpečné ochorenie ľudského organizmu a v závislosti od druhu a koncentrácie látky až úmrtie organizmu. V ich dôsledku

môže dôjsť k poškodeniu centrálného nervového systému, dýchacích orgánov, zažívacieho ústrojenstva, poškodeniu kože alebo k narušeniu metabolizmu postihnutého.

Za nebezpečné chemické látky v tejto práci nie sú považované látky s horľavými, oxidujúcimi alebo výbušnými vlastnosťami, ak súčasne nevykazujú toxické vlastnosti.

Ochrana osôb pred horľavými látkami patrí do oblasti požiarnej bezpečnosti obdobne ako prevencia a príprava opatrení pred látkami s výbušnými vlastnosťami.

Ako nebezpečné chemické látky sú pre potreby tejto práce uvažované látky, ktoré sú predovšetkým pri vdýchnutí veľmi jedovaté, jedovaté, resp. zdraviu škodlivé a sú za normálnych atmosférických podmienok plyny alebo nízko vriace kvapaliny, resp. môžu byť rozptýlené vo forme aerosólu.

Súčasne sú nebezpečnými chemickými látkami mienené látky, ktoré sú vyrábané, skladované, prepravované alebo sú inak prevádzkované, a to v takých množstvách, že by pri havárii spojenj s ich únikom mohlo dôjsť k ohrozeniu života alebo zdravia osôb. Predtým bol namiesto pojmu nebezpečná chemická látka používaný pojem nebezpečná škodlivina alebo len škodlivina.

Podľa smernice EU o klasifikácii, balení a označovaní chemických látok a chemických prípravkov sa obaly označujú:

- a) Symbolmi výstražného upozornenia (H - vety)
- b) Symbolmi bezpečnostného upozornenia (P – vety)

1.1.1 Nové piktogramy



Symbols (7) podľa EÚ - DSD/DPD



Piktogramy (9) podľa OSN -GHS/CLP

Nové piktogramy (3) majú nasledovný význam:

Typ nebezpečenstva

1. Látka alebo zmes môže spôsobiť vážne dlhotrvajúce zdravotné účinky /**karcinogenita alebo respiračná senzibilizácia**/

DSD/DPD symbol



alebo

CLP piktogram



2. Menej závažné zdravotné účinky, ako je kožná dráždivosť , nižšia toxicita /**škodlivý**/

DSD/DPD symbol



CLP piktogram



3. Obsahuje plyny pod tlakom

CLP piktogram



Žiadny symbol

Ďalšie piktogramy chemických látok

GHS01 - výbušné látky	GHS02 - horľavé látky	GHS03 - oxidační látky	GHS04 - plyny pod tlakem	GHS05 - korozivní a žravé látky
GHS06 - toxické látky	GHS07 - dráždivé látky	GHS08 - látky nebezpečné pro zdraví	GHS09 - látky nebezpečné pro životní prostředí	GHS10 - látky s neznámými vlastnostmi

Príklady nebezpečných látok zaradených do jednotlivých tried podľa dohody ADR pri cestnej preprave

Trieda 1 – Výbušné látky a predmety

Dusičnan amónny, dusičnan močoviny, nitroglycerín, nitromočovina, ohňostrojné telesá, rôzne výbušniny, trhaviny, rozbušky, roznetky, palivo do raketových motorov, hnacie náplne, náboje, pyrotechnické predmety a ďalšie.

Príklady označovania



Výbušné látky a predmety

Trieda 2 – Plyny

Dusivé, horľavé, jedovaté a žieravé plyny, aerosolové rozprašovače, malé nádrže obsahujúce plyny (plynové bombičky), adsorbované plyny a ďalšie

Príklady označovania



Horľavé plyny

Nehorľavé a nejedovaté plyny



Jedovaté plyny

Trieda 3 – Horľavé kvapalné látky

Benzín, nafta, toluén, farbivá, lepidlá, laky, lakové farby, náterové roztoky, horľavé kvapalné pesticídy, uhľovodíky, alkoholické nápoje vo väčšom balení, uhľovodíky, étery, aldehydy, ketóny, výrobky z ropy a ďalšie

Príklady označovania



Horľavé kvapalné látky

Trieda 4.1 – Horľavé tuhé látky, samovoľne reagujúce látky a tuhé znečiteľené výbušniny

Bezpečnostné zápalky, síra, filmy na nitrocelulózovej báze, celuloid, naftalén, červený fosfor, kaučuk, vodou navlhčené výbušné látky, zmesi nitrovanej celulózy a ďalšie

Príklady označovania



Horľavé tuhé látky, samovoľne reagujúce látky a tuhé znečiteľené výbušniny

Trieda 4.2 – Samozápalné látky

Uhlie, sadze, rybia múčka, kopa, fosfor biely a žltý, samozápalné alkyly a aryly kovov, vlákna a tkaniny impregnované olejom, celuloid – odpad a ďalšie

Príklady označovania



Samozápalné látky

Trieda 4.3 – Látky, ktoré pri styku s vodou vyvíjajú horľavé plyny

Sodík, draslík, vápnik, cézium, lítium, rubídium, báryum, prášky lítia, hliníka, zinku, horčíka, karbidy vápnika a hliníka a ďalšie

Príklady označovania



Látky, ktoré pri styku s vodou vyvíjajú horľavé plyny

Trieda 5.1 – Okysličovacie látky

Roztoky peroxidu vodíka, hnojivá obsahujúce dusičnan amónny, kyseliny chlórístá a chlórečná, chlórečnany, chlórístany a chlórnaný, dusičnany a dusitany a ďalšie

Príklady označovania



Okysličovacie látky

Trieda 5.2 – Organické peroxidy

Organické peroxidy typu A, B, C, D, E, F a G, kyselina peroxyoctová a ďalšie

Príklady označovania



Organické peroxidy

Trieda 6.1 – Jedovaté látky

Kyanovodík a jeho roztoky, anilín, izokyanáty, fenol, zlúčeniny ortuti, selénu, osmia, telúru, vanádu, olova, antimónu, bária, kadmia, tália, berýlia, fluoridy rozpustené vo vode, kvapalné a tuhé pesticídy, jedovaté tuhé a kvapalné farby a ďalšie

Príklady označovania



Jedovaté látky

Trieda 6.2 – Infekčné látky

Infekčné látky pôsobiace na ľudí a zvieratá, nešpecifikovaný klinický lekársky a triedený lekársky odpad a biologická látka kategórie B

Príklady označovania



Infekčné látky

Trieda 7 – Rádioaktívny materiál

Rádioaktívny materiál

- štiepny
- osobitnej formy
- vyhradený kus a ďalší, prístroje s týmito látkami, kovové tórium, kovový urán, dusičnan uranylu v roztoku alebo tuhý a ďalšie

Príklady označovania



Rádioaktívny materiál kategórie I, II a III

Trieda 8 – Žieravé látky

Kyseliny a ich zmesi, soli kyselín, halogenidy, hydroxidy, aminoalkoholy, ortuť, farby, farbám príbuzný materiál, náplne hasiacich prístrojov, Batérie

- mokré plnené kyselinou alebo zásadami alkalických kovov
- suché s tuhým hydroxidom draselným a ďalšie

Príklady označovania



Žieravé látky

Trieda 9 – Iné nebezpečné látky a predmety

Azbest, polychlórované bifenylly a terfenylly, lítiové batérie, záchranné prostriedky, zariadenia bezpečnostné, elektricky aktivované, tuhé a kvapalné látky nebezpečné pre ŽP, tuhé látky prepravované so zvýšenou teplotou pri alebo nad 240 °C, ricínové granule, múčka, drť a vločky, chemické súpravy, súpravy prvej pomoci a ďalšie

Príklady označovania



Rôzne nebezpečné látky a predmety

1.1.2 Zoznam označení výstražného upozornenia (H - vety)

- H200 – Nestabilné výbušniny.
- H201 – Výbušnina, nebezpečenstvo rozsiahleho výbuchu.
- H202 – Výbušnina, závažné nebezpečenstvo rozletenia úlomkov.
- H203 – Výbušnina, nebezpečenstvo požiaru, výbuchu alebo rozletenia úlomkov.
- H204 – Nebezpečenstvo požiaru alebo rozletenia úlomkov.
- H205 – Nebezpečenstvo rozsiahleho výbuchu pri požiari.
- H220 – Mimoriadne horľavý plyn.
- H221 – Horľavý plyn.
- H222 – Mimoriadne horľavý aerosól.
- H223 – Horľavý aerosól.
- H224 – Mimoriadne horľavá kvapalina a pary.
- H225 – Veľmi horľavá kvapalina a pary.
- H226 – Horľavá kvapalina a pary.
- H228 – Horľavá tuhá látka.
- H240 – Zahrievanie môže spôsobiť výbuch.
- H241 – Zahrievanie môže spôsobiť požiar alebo výbuch.
- H242 – Zahrievanie môže spôsobiť požiar
- H250 – Pri kontakte so vzduchom sa spontánne vznietí.
- H251 – Samovoľne sa zahrieva; môže sa vznietiť.

H252 – Vo veľkých množstvách sa samovoľne zahrieva; môže sa vznietiť.
 H260 – Pri kontakte s vodou uvoľňuje horľavé plyny, ktoré sa môžu spontánne zapáliť.
 H261 – Pri kontakte s vodou uvoľňuje horľavé plyny.
 H270 – Môže spôsobiť alebo prispieť k rozvoju požiaru; oxidačné činidlo.
 H271 – Môže spôsobiť požiar alebo výbuch; silné oxidačné činidlo.
 H272 – Môže prispieť k rozvoju požiaru; oxidačné činidlo.
 H280 – Obsahuje plyn pod tlakom, pri zahriatí môže vybuchnúť
 H281 – Obsahuje schladený plyn; môže spôsobiť kryogénne popáleniny alebo poranenia.
 H290 – Môže byť korozívna pre kovy.
 H300 – Smrteľný po požití.
 H301 – Toxický po požití.
 H302 – Škodlivý po požití.
 H304 – Môže byť smrteľný po požití a vniknutí do dýchacích ciest.
 H310 – Smrteľný pri kontakte s pokožkou.
 H311 – Toxický pri kontakte s pokožkou.
 H312 – Škodlivý pri kontakte s pokožkou.
 H314 – Spôsobuje vážne poleptanie kože a poškodenie očí.
 H315 – Dráždi kožu.
 H317 – Môže vyvolať alergickú kožnú reakciu.
 H318 – Spôsobuje vážne poškodenie očí.
 H319 – Spôsobuje vážne podráždenie očí.
 H330 – Smrteľný pri vdýchnutí.
 H331 – Toxický pri vdýchnutí.
 H332 – Škodlivý pri vdýchnutí.
 H334 – Pri vdýchnutí môže vyvolať alergiu alebo príznaky astmy, alebo dýchacie ťažkosti.
 H335 – Môže spôsobiť podráždenie dýchacích ciest.
 H336 – Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.
 H340 – Môže spôsobovať genetické poškodenie .
 H341 – Podozrenie, že spôsobuje genetické poškodenie .
 H350 – Môže spôsobiť rakovinu .
 H351 – Podozrenie, že spôsobuje rakovinu .
 H360 – Môže spôsobiť poškodenie plodnosti alebo nenarodeného dieťaťa .
 H361 – Podozrenie, že spôsobuje poškodenie plodnosti alebo nenarodeného dieťaťa
 H362 – Môže spôsobiť poškodenie u dojčených detí.
 H370 – Spôsobuje poškodenie orgánov .
 H371 – Môže spôsobiť poškodenie orgánov .
 H372 – Spôsobuje poškodenie orgánov pri dlhšej alebo opakovanej expozícii *expozície nevyvolávajú nebezpečenstvo*>.
 H373 – Môže spôsobiť poškodenie orgánov pri dlhšej alebo opakovanej expozícii *spôsobu expozície nevyvolávajú nebezpečenstvo*>.
 H400 – Veľmi toxický pre vodné organizmy.
 H410 – Veľmi toxický pre vodné organizmy, s dlhodobými účinkami.
 H411 – Toxický pre vodné organizmy, s dlhodobými účinkami.
 H412 – Škodlivý pre vodné organizmy, s dlhodobými účinkami.
 H413 – Môže mať dlhodobé škodlivé účinky na vodné organizmy.
 EUH 001 – V suchom stave výbušný.
 EUH 006 – Výbušné pri kontakte alebo bez kontaktu so vzduchom.
 EUH 014 – Prudko reaguje s vodou.
 EUH 018 – Pri použití môže vytvárať horľavú/výbušnú zmes pár so vzduchom.
 EUH 019 – Môže vytvárať výbušné peroxidy.

EUH 044 – Riziko výbuchu pri zahrievaní v uzavretom priestore.
 EUH 029 – Pri kontakte s vodou uvoľňuje toxický plyn.
 EUH 031 – Pri kontakte s kyselinami uvoľňuje toxický plyn.
 EUH 032 – Pri kontakte s kyselinami uvoľňuje veľmi toxický plyn.
 EUH 066 – Opakovaná expozícia môže spôsobiť vysušenie alebo popraskanie pokožky.
 EUH 070 – Toxické pri kontakte s očami.
 EUH 071 – Žieravé pre dýchacie cesty.
 EUH 059 – Nebezpečný pre ozónovú vrstvu.
 EUH 201 – Obsahuje olovo. Nepoužívajte na povrchy, ktoré by mohli žuť alebo obľizovať deti.
 EUH 201A – Pozor! Obsahuje olovo.
 EUH 202 – Kyanoakrylát. Nebezpečenstvo. V priebehu niekoľkých sekúnd zlepiť pokožku a oči. Uchovávať mimo dosahu detí.
 EUH 203 – Obsahuje chróm (VI). Môže vyvolať alergickú reakciu.
 EUH 204 – Obsahuje izokyanáty. Môže vyvolať alergickú reakciu.
 EUH 205 – Obsahuje epoxidové zložky. Môže vyvolať alergickú reakciu.
 EUH 206 – Pozor! Nepoužívajte spolu s inými výrobkami. Môžu uvoľňovať nebezpečné plyny (chlór).
 EUH 207 – Pozor! Obsahuje kadmium. Pri používaní sa tvorí nebezpečný dym. Pozri informácie od výrobcu. Dodržiavajte bezpečnostné pokyny.
 EUH 208 – Obsahuje . Môže vyvolať alergickú reakciu.
 EUH 209 – Pri používaní sa môže stať veľmi horľavou.
 EUH 209A – Pri používaní sa môže stať horľavou.
 EUH 210 – Na požiadanie možno poskytnúť kartu bezpečnostných údajov.
 EUH 401 – Dodržiavajte návod na používanie, aby ste zabránili vzniku rizík pre zdravie ľudí a životné prostredie.

1.1.3 Zoznam označení bezpečnostného upozornenia P – vety

P101 – Ak je potrebná lekárska pomoc, majte k dispozícii obal alebo etiketu výrobku.
 P102 – Uchovávať mimo dosahu detí.
 P103 – Pred použitím si prečítajte etiketu.
 P201 – Pred použitím sa oboznámte s osobitnými pokynmi.
 P202 – Nepoužívajte, kým si neprečítate a nepochopíte všetky bezpečnostné opatrenia.
 P210 – Uchovávať mimo dosahu tepla/iskier/otvoreného ohňa/horúcich povrchov. Nefajčite.
 P211 – Nestriekajte na otvorený oheň ani iný zdroj zapálenia.
 P220 – Uchovávať/skladujte mimo odevov/.../horľavých materiálov.
 P221 – Prijmite opatrenia na zabránenie zmiešania s horľavými materiálmi...
 P222 – Zabráňte kontaktu so vzduchom.
 P223 – Zabráňte akémukoľvek kontaktu s vodou, aby nedošlo k prudkej reakcii a prípadnému zapáleniu.
 P230 – Uchovávať zvlhčené ...
 P231 – Manipulujte v prostredí s inertným plynom.
 P232 – Chráňte pred vlhkosťou.
 P233 – Nádobu uchovávať tesne uzavretú.
 P234 – Uchovávať iba v pôvodnej nádobe.
 P235 – Uchovávať v chlade.
 P240 – Uzemnite/upevnite nádobu a plniace zariadenie.
 P241 – Používajte elektrické/ventilačné/osvetľovacie/.../ zariadenie do výbušného prostredia.
 P242 – Používajte iba neiskriace prístroje.
 P243 – Urobte preventívne opatrenia proti výbojom statickej elektriny.

- P244 – Redukčné ventily udržiavajte bez mazadiel a oleja.
- P250 – Nevystavujte brúseniu/nárazu/.../treniu.
- P251 – Nádoba je pod tlakom: neprepichujte alebo nespáľujte ju, a to ani po spotrebovaní obsahu.
- P260 – Nevdychujte prach/dym/plyn/hmlu/pary/aerosóly.
- P261 – Zabráňte vdychovaniu prachu/dymu/plynu/hmly/pár/aerosólov.
- P262 – Zabráňte kontaktu s očami, pokožkou alebo odevom.
- P263 – Zabráňte kontaktu počas tehotenstva a dojčenia.
- P264 – Po manipulácii starostlivo umyte...
- P270 – Pri používaní výrobku nejedzte, nepite ani nefajčite.
- P271 – Používajte iba na voľnom priestranstve alebo v dobre vetranom priestore.
- P272 – Je zakázané vyniesť kontaminovaný pracovný odev z pracoviska.
- P273 – Zabráňte uvoľneniu do životného prostredia.
- P280 – Noste ochranné rukavice/ochranný odev/ochranné okuliare/ochranu tváre.
- P281 – Používajte predpísané osobné ochranné prostriedky.
- P282 – Používajte termostabilné rukavice/ochranný štít/ochranné okuliare.
- P283 – Noste ohňovzdorný odev/odev so zníženou horľavosťou.
- P284 – Používajte ochranu dýchacích ciest.
- P285 – V prípade nedostatočného vetrania, používajte ochranu dýchacích ciest.
- P231 + P232 – Manipulujte v prostredí s inertným plynom. Chráňte pred vlhkosťou.
- P235 + P410 – Uchovávajte v chlade. Chráňte pred slnečným žiarením.
- P301 – PO POŽITÍ:
- P302 – PRI KONTAKTE S POKOŽKOU:
- P303 – PRI KONTAKTE S POKOŽKOU (alebo vlasmi):
- P304 – PO VDÝCHNUTÍ:
- P305 – PO ZASIAHNUTÍ OČÍ:
- P306 – PRI KONTAKTE S ODEVOM:
- P307 – PO expozícii:
- P308 – Po expozícii alebo podozrení z nej:
- P309 – Po expozícii alebo pri zdravotných problémoch.
- P310 – Okamžite volajte NÁRODNÉ TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM alebo lekára.
- P311 – Volajte NÁRODNÉ TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM alebo lekára.
- P312 – Pri zdravotných problémoch, volajte NÁRODNÉ TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM alebo lekára.
- P313 – Vyhľadajte lekársku pomoc/starostlivosť.
- P314 – Ak pociťujete zdravotné problémy, vyhľadajte lekársku pomoc/starostlivosť.
- P315 – Okamžite vyhľadajte lekársku pomoc/starostlivosť.
- P320 – Odborné ošetrovanie je naliehavé (pozri ... na etikete)
- P321 – Odborné ošetrovanie (pozri ... na etikete).
- P322 – Osobitné opatrenia (pozri ... na etikete).
- P330 – Vypláchnite ústa.
- P331 – Nevyvolávajte zvracanie.
- P332 – Ak sa prejaví podráždenie pokožky:
- P333 – Ak sa prejaví podráždenie pokožky alebo sa vytvoria vyrážky:
- P334 – Ponorte do studenej vody/obviažte mokrými obväzmi
- P335 – Z pokožky oprášte sypké čiastočky.
- P336 – Zmrznuté časti ošetrte vlažnou vodou. Postihnuté miesto netrite.
- P337 – Ak podráždenie očí pretrváva:

P338 – Ak používate kontaktné šošovky a ak je to možné, odstráňte ich. Pokračujte vo vyplachovaní.

P340 – Presuňte postihnutého na čerstvý vzduch a nechajte ho oddychovať v polohe, ktorá mu umožní pohodlné dýchanie.

P341 – Ak nastanú ťažkosti s dýchaním, presuňte postihnutého na čerstvý vzduch a nechajte ho oddychovať v polohe, ktorá mu umožní pohodlné dýchanie.

P342 - Pri sťaženom dýchaní:

P350 – Opatrne umyte veľkým množstvom vody a mydla.

P351 – Opatrne niekoľko minút oplachujte vodou.

P352 – Umyte veľkým množstvom vody a mydla.

P353 – Pokožku opláchnite vodou/sprchou.

P360 – Kontaminovaný odev a pokožku ihneď opláchnite veľkým množstvom vody a potom odev odstráňte.

P361 – Ihneď odstráňte/vyzlečte všetky kontaminované časti odevu.

P362 – Kontaminovaný odev vyzlečte a pred ďalším použitím vyperte.

P363 – Kontaminovaný odev pred ďalším použitím vyperte.

P370 – V prípade požiaru:

P371 – V prípade veľkého požiaru a veľkého množstva:

P372 – V prípade požiaru hrozí riziko výbuchu.

P373 – Požiar NEHASTE, ak sa oheň priblížil k výbušninám.

P374 – Požiar haste z primeranej vzdialenosti pri dodržiavaní bežných bezpečnostných opatrení.

P375 – Z dôvodu nebezpečenstva výbuchu požiar haste z diaľky.

P376 – Zastavte únik, ak je to bezpečné.

P377 – Požiar unikajúceho plynu: Nehaste, pokiaľ únik nemožno bezpečne zastaviť.

P378 – Na hasenie použite

P380 – Priestory evakuujte.

P381 – Ak je to bezpečné, odstráňte všetky zdroje zapálenia.

P390 – Absorbujte uniknutý produkt, aby sa zabránilo materiálnym škodám.

P391 – Zozbierajte uniknutý produkt.

P301 + P310 – PO POŽITÍ: okamžite volajte NÁRODNÉ TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM alebo lekára.

P301 + P312 – PO POŽITÍ: ak máte zdravotné problémy, okamžite volajte NÁRODNÉ TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM alebo lekára.

P301 + P330 + P331 – PO POŽITÍ: vypláchnite ústa. Nevyvolávajte zvracanie.

P302 + P334 – PRI KONTAKTE S POKOŽKOU: Ponorte do studenej vody/obviažte mokrými obväzmi.

P302 + P350 – PRI STYKU S KOŽOU: Umyte veľkým množstvom vody a mydla

P302 + P352 – PRI KONTAKTE S POKOŽKOU: Umyte veľkým množstvom vody a mydla.

P303 + P361 + P353 – PRI KONTAKTE S POKOŽKOU (alebo vlasmi): Odstráňte/vyzlečte všetky kontaminované časti odevu. Pokožku ihneď opláchnite vodou/sprchou.

P304 + P340 – PO VDÝCHNUTÍ: Presuňte postihnutého na čerstvý vzduch a nechajte ho oddychovať v polohe, ktorá mu umožní pohodlné dýchanie.

P304 + P341 – PO VDÝCHNUTÍ: Ak nastanú ťažkosti s dýchaním, presuňte postihnutého na čerstvý vzduch a nechajte ho oddychovať v polohe, ktorá mu umožní pohodlné dýchanie.

P305 + P351 + P338 – PO ZASIAHNUTÍ OČÍ: Niekoľko minút ich opatrne vyplachujte vodou. Ak používate kontaktné šošovky a ak je to možné, odstráňte ich. Pokračujte vo vyplachovaní.

P306 + P360 – PRI KONTAKTE S ODEVOM: kontaminovaný odev a pokožku opláchnite veľkým množstvom vody a potom odev odstráňte.

P307 + P311 – Po expozícii: volajte NÁRODNÉ TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM alebo lekára.

P308 + P313 – Po expozícii alebo podozrení z nej: Vyhľadajte lekársku pomoc/starostlivosť.
P309 + P311 – Po expozícii alebo pri zdravotných problémoch: volajte NÁRODNÉ TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM alebo lekára.
P332 + P313 – Ak sa objaví podráždenie pokožky, vyhľadajte lekársku pomoc/starostlivosť.
P333 + P313 – Ak sa prejaví podráždenie pokožky alebo sa vytvorí vyrážka: vyhľadajte lekársku pomoc/ starostlivosť.
P335 + P334 – Z pokožky oprášte sypké čiastočky. Ponorte do studenej vody/obviažte mokrými obväzmi.
P337 + P313 – Ak podráždenie očí pretrváva: vyhľadajte lekársku pomoc/starostlivosť.
P342 + P311 – Pri ťažkostiach s dýchaním: volajte NÁRODNÉ TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM alebo lekára.
P370 + P376 – V prípade požiaru: ak je to bezpečné, zastavte únik.
P370 + P378 – V prípade požiaru: na hasenie použite
P370 + P380 – V prípade požiaru: priestory evakuujte.
P370 + P380 + P375 – V prípade požiaru: priestory evakuujte. Z dôvodu nebezpečenstva výbuchu požiar haste z diaľky.
P371 + P380 + P375 – V prípade veľkého požiaru a značného množstva: priestory evakuujte. Z dôvodu nebezpečenstva výbuchu požiar haste z diaľky.
P401 – Uchovávaťe ...
P402 – Uchovávaťe na suchom mieste.
P403 – Uchovávaťe na dobre vetranom mieste.
P404 – Uchovávaťe v uzavretej nádobe.
P405 – Uchovávaťe uzamknuté.
P406 – Uchovávaťe v nádobe odolnej proti korózii/... nádobe s odolnou vnútornou vrstvou.
P407 – Medzi regálmi/paletami ponechajte vzduchovú medzeru.
P410 – Chráňte pred slnečným žiarením.
P411 – Uchovávaťe pri teplotách do ... °C
P412 – Nevystavujte teplotám nad 50 °C
P413 – Veľké množstvo s hmotnosťou nad ... kg/...
P420 – Uchovávaťe oddelene od iných materiálov.
P422 – Obsah uchovávaťe v
P402 + P404 – Uchovávaťe na suchom mieste. Uchovávaťe v uzavretej nádobe.
P403 + P233 – Uchovávaťe na dobre vetranom mieste. Nádobu uchovávaťe tesne uzavretú.
P403 + P235 – Uchovávaťe na dobre vetranom mieste. Uchovávaťe v chlade.
P410 + P403 – Chráňte pred slnečným žiarením. Uchovávaťe na dobre vetranom mieste.
P410 + P412 – Chráňte pred slnečným žiarením. Nevystavujte teplotám nad 50 °C/ 122 °F.
P411 + P235 – Uchovávaťe pri teplotách do ... °C. Uchovávaťe v chlade.
P501 – Zneškodnite obsah/nádobu ...

1.2 Základné pojmy z toxikológie nebezpečných chemických látok

Toxikológia je samostatný vedný odbor študujúci nepriaznivé (toxické) účinky cudzorodých chemických látok (xenobiotík) alebo ich zmesí na živé organizmy. Je odborom interdisciplinárnym, pretože pri štúdiu toxických účinkov a objasňovaní mechanizmu ich podstaty využíva výsledkov ostatných vied, ako napr. biológie, fyziológie, farmakológie, genetiky, chémie, biochémie a pod.

Na identifikáciu a kvantitatívne stanovenie toxických látok využíva metód fyzikálnej a analytickej chémie, pri štúdiu vplyvu toxických látok na prírodu a životné prostredie nadväzuje na poznatky z ekológie, monitorovania životného prostredia, poľnohospodárstva, botaniky či

veterinárnej medicíny. S klinickými lekáskymi odbormi spolupracuje toxikológia v prípade terapie otráv chemickými látkami a pri štúdiu nežiaducich účinkov liečiv.

Toxikológia je svojou povahou založená na experimente (experimentálna veda), poskytuje veľmi presné informácie pri rozbere situácie v ekologickom systéme. Ide tu o sledovanie toxického pôsobenia najmä priemyselných exhalátov na všetko živé v ekosystéme, a to vo vzájomných vzťahoch každého jedinca s každým.

Význam toxikológie narastá so zhoršujúcim sa životným prostredím. Je známe, že ročne sa syntetizuje 100 – 200 tisíc nových látok, z ktorých 6 až 7 tisíc sa bežne používa. Aj keď ich vlastnosti sú predmetom dôkladných štúdií, častokrát sa nedajú predpovedať ekologické vlastnosti, v prípadoch nekontrolovateľného úniku do životného prostredia.

Rozvoj a náplň priemyselnej toxikológie určujú podmienky modernej spoločnosti z hľadiska zvýšenia jej životnej úrovne. Toxikológia sa snaží zistiť a zhromaždiť maximálne množstvo údajov o toxických účinkoch pripravovaných, vyrábaných a aplikovaných látkach a mechanizmoch ich účinku, na základe ktorých sa prejavujú. Komplexným hodnotením získaných údajov sa usiluje dať objektívnu odpoveď o riziku látky a o jej vplyve na kvalitu životného prostredia, najmä ľudskej spoločnosti.

Priemyselná toxikológia je teda veda, ktorá definuje limity a prípustné bezpečnostné normy toxických látok a iných škodlivín v ovzduší, vode, pôde, diagnostikuje akútne aj chronické otravy, vypracúva laboratórne testy a bezpečnostné predpisy pre prácu s jedovatými a zdraviu škodlivými látkami, sleduje metabolizmus škodlivín v organizme, zaoberá sa prevenciou priemyselných otráv.

Toxicita je v slovníkoch cudzích slov definovaná ako **jedovatosť, otravnosť**.

Toxicita je vlastnosť niektorých látok mať škodlivý účinok na živé organizmy. Slovo toxický je synonymom pre výrazy škodlivý, jedovatý, otravný.

Termín **toxicita** je pojem relatívny a používa sa pri porovnávaní toxických účinkov jednej chemikálie s druhou. Často sa uvádza, že jedna látka je toxickjšia ako druhá. Takáto informácia je správna iba vtedy, ak obsahuje tiež informácie o podmienkach a mechanizmoch porovnávacích účinkov.

Tabuľka 1 Toxické parametre vybraných chemických látok[4]

Názov chemickej látky	Ds [mg.min./l]	Dz [mg.min./l]	TCS
Chlór	21,2	2,12	4
Amoniak	139	13,9	3
Formaldehyd	30,8	3,08	3
Sírouhlík	156	15,6	3
Chlorovodík	86,4	8,64	4
Fluorovodík	26,1	2,61	5
Oxid siričitý	200	20	4
Sírovodík	24,8	2,48	4
Oxid dusičitý	12,6	1,26	5
Oxid dusnatý	2,4	0,24	5
Oxid uhoľnatý	207	20,7	2

Legenda:

Ds - smrteľný expozičný súčin

Dz - zraňujúci expozičný súčin

TCS- trieda toxicity chemickej látky

Faktory, ovplyvňujúce toxicitu chemických látok

Sú to najmä chemické vlastnosti látok, ktoré vyjadrujú ich reaktivitu, t.j. schopnosť vstupovať do reakcií s inými látkami, fyzikálne vlastnosti, ako je skupenstvo látky, jej štruktúra, teploty varu a topenia, rozdeľovacie koeficienty, správanie v elektrickom či magnetickom poli, rozpustnosť a pod., ale tiež biologické vlastnosti, vychádzajúce z chemických vlastností látok, t.j. ich schopnosti vstupovať do reakcií s inými molekulami látok, ktoré sú súčasťou živých organizmov.

Súbor chemických, fyzikálnych a biologických vlastností látok určuje nebezpečnosť chemickej látky, t.j. toxický alebo inak zdraviu nebezpečný účinok na živé organizmy. Nebezpečnosť je neoddeliteľne spojená s existenciou chemickej látky. Je latentnou vlastnosťou každej chemickej substancie alebo ich zmesí, ale prejavíť sa môže iba vtedy, ak je jej pôsobeniu vystavený živý organizmus, teda ak dôjde k expozícii organizmu chemickou látkou. Pojem nebezpečnosť je však širší ako pojem toxicita. Chemické látky môžu byť nebezpečné aj iným spôsobom ako tým, že sú toxické. Nebezpečné môžu byť horľaviny, výbušniny, žieraviny a pod.

Pod pojmom **toxický** sa väčšinou chápe ako škodlivý pre človeka. Z pohľadu toxikológie však tomu tak nie je. Chemikália, ktorá nie je škodlivá pre človeka, nemusí byť neškodlivá pre iný biologický organizmus a naopak. Preto, ak použijeme termín toxická látka, musíme uviesť i podmienky a mechanizmus, ktorým je škodlivý účinok vyvolaný.

Z hľadiska toxikológie **jedom možno označiť látky, ktoré už v malých dávkach pri jednorazovej, alebo opakovanej expozícii a po vstrebaní, vyvolajú charakteristické chorobné zmeny.** V dávkach len niekoľkonásobne väčších sú chorobné zmeny také, že môžu vážne ohroziť život organizmu.

Podľa súdne lekárskeho hľadiska jedmi nie sú také látky, ktoré pôsobia lokálne alebo aj celkovo svojím fyzikálnym účinkom (tepelné, mechanický), a ani také látky, ktoré pôsobia síce chemicky po vstrebaní, ale len vo veľmi veľkých dávkach.

Tak napríklad použitie kuchynskej soli v dávke napríklad 100 gramov môže vyvolať chorobný stav alebo chorobné príznaky, ale nejde tu o jedovatý účinok. Rovnako nie je jedom vriaca voda alebo rozdrvené sklo, ktoré môžu poškodiť mechanicky, tepelne a miestne.

Aj napriek snahe o presnú definíciu pojmu „jed“, zostáva vo všetkých týchto definíciách zásadná nepresnosť, vnášaná použitím termínu „malá dávka“, „malé množstvo“, „nepatrné množstvo“ a pod. Každá chemická látka je pre človeka v určitých koncentráciách toxická, t.j. každú látku možno považovať za jedovatú, ak sa podáva v dostatočne vysokej koncentrácii.

Účinky jedov, toxicita

Rovnaké dávky rôznych chemických látok spôsobujú u živých organizmoch rôzne zmeny. Súhrnne sa definuje pre chemickú látku jej toxicita (jedovatosť) pomocou **DL₅₀** (niekedy LD₅₀). Skratka pochádza zo slov dosis letalis – letálna dávka. Index 50 znamená, že pri uvedenej dávke uhynie práve polovica (50 %) pokusných zvierat. Preto tiež niekedy uvedenú veličinu nazývajú **stredne smrtiacou dávkou**.

Číslo označené LD₅₀ znamená podanú hmotnosť jedu vzťahujúcu sa jeden kilogram hmotnosti pokusného zvieraťa (aby sa odstránil vplyv rôznej hmotnosti zvierat). U hodnoty LD₅₀ musí byť vždy ďalej uvedené, **akou cestou** bol jed podaný a pre aký **biologický druh** údaj platí. Najčastejšie sa jedy testujú na hlodavcov (krysy, myši, škrečkovia a pod.).

Je teda logické, že toxicita (jedovatosť) chemickej látky bude tým väčšia, čím nižší LD₅₀ je pre látku udávaný – čím menšia dávka jedu spôsobí úhyn polovice pokusných zvierat.

Podľa toxického účinku toxické látky delíme do dvoch hlavných skupín:

1. s účinkami všeobecnými – celkovými, ktoré sa prejavujú poškodením životných funkcií a začleňujeme ich na látky:

- a) dráždivé (napr. poleptanie alebo podráždenie napr. HCl, NH₃, dimetylsulfátom a pod.),
- b) s účinkami dusivými (dusenie spôsobené vytesnením kyslíka a inými plynmi, dusenie

spôsobené blokováním krvného farbiva a tým prenosu kyslíka, dusenie tkanivové),

- c) s účinkami alergizujúcimi,
- d) s účinkami karcinogénnymi,
- e) s účinkami mutagénnymi,
- f) s účinkami teratogénnymi.

2. s účinkami systémovými – pri ktorých niektoré jedy účinkujú zvláštnym selektívnym spôsobom na niektoré orgány alebo orgánové skupiny. Dochádza pri tom k poškodeniu napr. krvotvorných orgánov, pokožky, pečene, obličiek, centrálného nervového alebo vegetatívneho systému:

- **krvné jedy** – poškadzujú krvotvorbu alebo krvné zložky v krvi. Patria sem napr. benzén, amideriváty benzénu, chlórbenzén, olovo,
- **jedy dráždiace pokožku** – vyvolávajú zápaly, infekcie, alergie. Patria sem napríklad Cr, Ni, Hg, epoxidové a fenolformaldehydové živice, alkálie, organické rozpúšťadlá, minerálne oleje, halogenizované uhl'ovodíky a pod.
- **hepatotoxické látky** – pôsobia na pečeň a majú narkotické účinky. Patria sem napríklad dichlóretán, trichlóretán (chloroform), chlórované naftalény, tetra, penta a hexachlóretán a i.,
- **hepatonefrotické látky** – vyradujú súčasne pečeň aj obličky. Patrí sem napríklad tetrachlóretán, dichlóretán, terachlóretán, ale aj produkty arzénu, produkty suchej destilácie dreva, sadze. Tieto vyvolávajú v organizme hepatorenálny syndróm (celkové ochorenie pečene a obličiek),
- **neurotoxické látky** – dráždia centrálnu nervovú sústavu. Vonkajším prejavom bývajú kŕče. Do tejto skupiny patrí predovšetkým CS₂, metylchlorid, Hg, As, Tl, tetraetylolovo, metyljodid, trichlóetylén, zlúčeniny Mn, brómetán, metylbromid a iné. Zaraďujú sa sem aj narkotiká, ktoré nemajú hepatotoxické účinky ako napr. dichlóretán, chlóetylén, diatetrachlóetylén. Mnohé neurotoxické zlúčeniny majú popri narkotickom účinku aj hepatotoxický účinok. Sú to tetrachlóretán, tetrachlóetán, dichlóretán, trichlóretán, trichlópropán, pentachlóretán, hexachlóretán a i.

Za jed možno považovať látku, ktorá pri kontakte s organizmom, alebo po prestupe do organizmu vyvoláva poškodenie niektorej z jeho funkcií, alebo súboru funkcií organizmu a toto poškodenie vedie k poškodeniu zdravia, prípadne až k smrti organizmu.

Podľa charakteru účinku v čase sú jedy delené na:

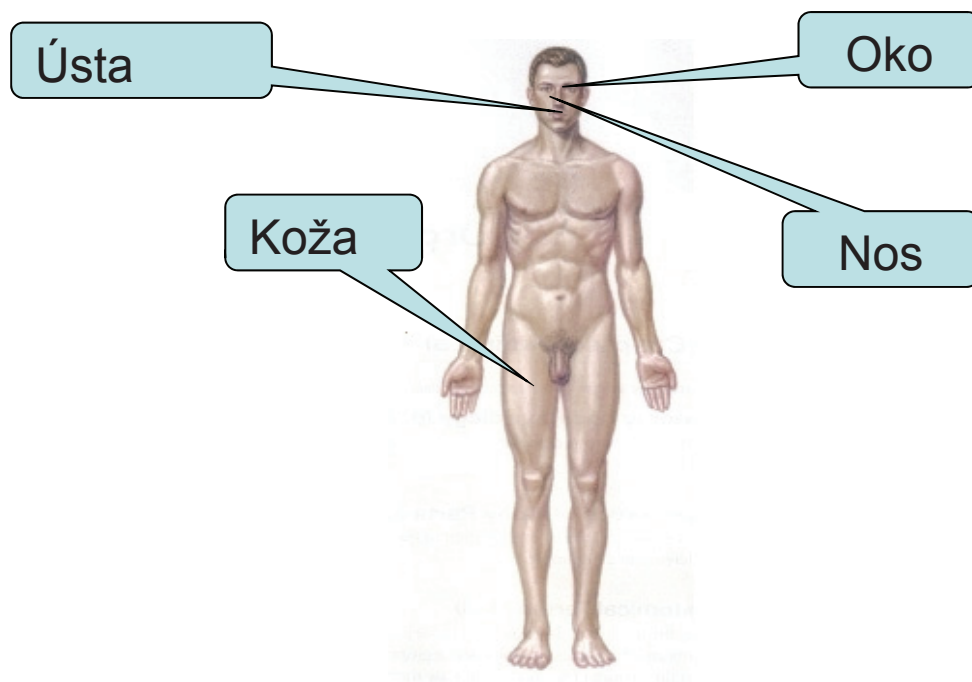
- **jedy s akútnym účinkom** – ich toxický účinok sa prejaví prudkým rozvojom intoxikácie, spravidla v priamej nadväznosti na kontakt postihnutého organizmu s danou látkou,
- **jedy s účinkom chronickým** – ich toxický účinok sa rozvíja postupne a priebeh intoxikácie býva väčšinou predlžovaný,
- **jedy s kumulatívnym účinkom** – účinok danej látky sa neprejaví po jednorazovom prijíme (kontakte) organizmu s toxickou látkou, ale prejaví sa až vtedy, keď po opakovanom prijíme sa v zasiahnutom organizme nakumuluje určitá toxická látka v kritickom množstve nutnom na rozvoj toxického procesu, alebo až v postihnutom organizme dôjde k nárastu účinkov opakovane prijímanej toxickéj látky (jedy deponujúce sa v organizme zvierat a prechádzajúce s ich intravitálnymi či postmortálnymi produktmi do potravinového reťazca alebo do biosféry).

Brána vstupu jedu do organizmu

Brána vstupu je teda spôsob kontaktu organizmu s chemickou látkou, charakterizovaný miestom, kadiaľ chemická látka preniká do organizmu. Môžu to byť napr. ústa (gastrointestinálny trakt), nos (pľúca), očné sliznice, neporušená koža, vpich, a pod. Nebezpečnosť chemickej látky a expozície živého organizmu touto látkou potom určuje tzv. riziko chemickej látky. Ak je predmetom pôsobenia chemickej látky človek, hovoríme o zdravotnom riziku.

Brány vstupu škodliviny do organizmu:

1. **inhalačné** – jedy vstupujú do organizmu najmä dýchacími cestami,
2. **perorálne** – jedovatá látka vniká do tela ústami a resorbuje sa v tráviacom trakte,
3. **perkutánne** – jed vniká do tela cez kožu,
4. **perenterálne** – jed vniká do tela inými cestami (konečníkom, vagínou, močovou rúrou, očnou sliznicou, injekciou).



Obr. 1 Brány vstupu do organizmu

Expozícia je vystavenie ľudského organizmu účinkom nebezpečnej chemickej látky, ide o celý proces vniknutia chemickej látky do tela, jej transport k vlastným miestam účinku. Expozícia môže byť jednorazová, opakovaná a tiež akútna, keď do organizmu vniklo naraz alebo v krátkej dobe väčšie množstvo látky a chronická pri dlhodobom a opakovanom pôsobení nebezpečných chemických látok.

Efektívna účinná koncentrácia nebezpečnej chemickej látky je koncentrácia, ktorá spravidla pri 10 minútovom pôsobení vyvolá s určitou pravdepodobnosťou alebo u určitého percentuálneho počtu osôb objektívny účinok, napr. čuchový vnem, miernu otravu bez následkov, otravu s prechodnými alebo trvalými následkami a pod. Značí sa EC (presnejšie napr. $EC_{50}^{10} = 0,02 \text{ mg/l}$ to znamená, že vdychovanie uvedenej koncentrácie po dobu 10 minút vyvolá u 50 % osôb účinok).

Letálna - smrteľná koncentrácia nebezpečnej chemickej látky je koncentrácia, ktorá pri 10 minútovom pôsobení spôsobí s určitou pravdepodobnosťou alebo u určitého percentuálneho počtu osôb smrť. Označuje sa LC (presnejšie napr. LC_{100}^{10} to je za 10 minút spôsobí u 100 % osôb smrť, LC je vlastne EC, kde účinkom je smrť). LC a EC sa vyjadrujú v ppm, čo sú desaťtisíciny objemových %, $1 \text{ obj.}\% = 10\,000 \text{ ppm}$, v mg/l, resp. v mg/m^3 .

Prípustné expozičné limity sú celozmenové časovo vážené priemery koncentrácií a platia za predpokladu, že zamestnanec je zaťažovaný telesnou prácou, pri ktorej jeho priemerná pľúcna ventilácia neprekračuje 20 litrov za minútu a doba výkonu práce nepresahuje 8 hodín.

Najvyššia prípustná koncentrácia (NPK) chemických látok v pracovnom ovzduší je koncentrácia látok, ktorým nesmie byť zamestnanec vystavený v žiadnom časovom úseku osemhodinovej pracovnej zmeny.

Pre praktickú potrebu je veľmi vhodné hodnotenie nebezpečných chemických látok podľa ich nebezpečnosti (rizika). Takto boli látky rozdelené podľa akútnej a chronickej nebezpečnosti do 7 tried, pričom triedy 0 a 1 predstavujú nejedovaté a veľmi slabo jedovaté chemické látky. Rozdelenie je uvedené v tabuľke 2.

Tabuľka 2 Základné rozdelenie chemických látok podľa toxicity[4]

TCS	Vlastnosť	Smrteľná dávka v gramoch	Príklad
0	nejedovatá	viac ako 1000	acetylén, N ₂ O
1	veľmi slabo jedovatá	100 – 1000	propán, etanol
2	slabo jedovatá	10 – 100	CO, toluén
3	(stredne) jedovatá	1 – 10	NH ₃ , CS ₂ , HCOH
4	silno jedovatá	0,1 – 1	Cl ₂ , HCl, SO ₂ , H ₂ S
5	veľmi silno jedovatá	0,01 – 0,1	HF, HCN, NO
6	mimoriadne jedovatá	menej než 0,1	H ₂ SO ₄

Legenda:

TCS- trieda toxicity chemickej látky

Pri haváriách sa s chronickým, t.j. dlhodobým pôsobením nebezpečných chemických látok väčšinou neuvažuje.

Je však potrebné venovať osobitnú pozornosť tzv. dobe latencie, to je doba medzi expozíciou - nadýchaním nebezpečnej chemickej látky a začiatkom príznakov, ktoré môžu trvať až niekoľko hodín.

Ťažkosti po expozícii nemusia byť veľké a ani najstarostlivejším lekárskeym vyšetrením sa nedá určiť stupeň ohrozenia postihnutého. Preto je treba u tých nebezpečných chemických látok, ktoré sa dobou latencie vyznačujú, postihnutého ponechať v absolútnom pokoji aj dlhšiu dobu, než by sa pôvodne predpokladalo. Ďalším následným nebezpečenstvom akútnych otráv sú infekcie a chronické ochorenia.

Pre potreby praxe sú z vyššie uvedených toxikologických veličín dôležité hodnoty koncentrácie nebezpečných chemických látok v závislosti na dobe pôsobenia a vyvolanom účinku.

V tabuľkách 4 až 12 je na základe údajov z literatúry (Marhold, J.: Prehľad priemyselnej toxikológie, Praha, Štátne zdravotnícke nakladateľstvo, 1986) uvedený účinok nebezpečnej chemickej látky v závislosti na koncentrácii a dobe jej pôsobenia.

1.3 Všeobecné charakteristiky nebezpečných chemických látok

Spoločne s toxikologickými vlastnosťami sú u nebezpečných chemických látok dôležité vlastnosti fyzikálne chemické, pretože popisujú významné a prakticky využiteľné údaje o nebezpečných chemických látkach.

Medzi tieto charakteristiky patrí:

Relatívna molekulová hmotnosť alebo **pomerná molekulová hmotnosť** alebo **molekulová hmotnosť** (v užšom zmysle), staršie pomenovanie **molekulová váha** - je podiel pokojovej absolútnej hmotnosti danej molekuly a atómovej hmotnostnej konštanty; inými slovami je to súčet relatívnych atómových hmotností danej molekuly chemickej látky.

Príklad: H_2O má relatívnu molekulovú hmotnosť $= 2 \times 1 + 16 = 18$, kde 1 je relatívna atómová hmotnosť vodíka a 16 kyslíka. Značka relatívnej molekulovej hmotnosti je $M_r(Y)$.

Teplota varu je teplota, pri ktorej tlak nasýtených pár sa vyrovná tlaku plynu nad povrchom kvapaliny. Pri vare látky je vyparovanie veľmi silné a pary sa tvoria aj vnútri kvapaliny. Teplota varu látky závisí od tlaku a od čistoty látky.

Tabuľka 3 Teploty varu látok (pri normálnom tlaku)

Látka	[°C]
Voda	100
Etanol	78,3
Vodík	-253
Vzduch	-193
Ortuť	357
Železo	2 750
Acetón	56
Hliník	2 470
Toluén	110,6
Éter	34,6

Teplota topenia alebo teplota tavenia je teplota, pri ktorej látka mení skupenstvo z **tuhého na kvapalné**. Kryštalická látka, ktorá sa skladá z jediného prvku, alebo jedinej zlúčeniny má svoju charakteristickú teplotu topenia. Celá premena z tuhej látky na kvapalnú prebehne pri konštantnej teplote tuhnutia.

Mnohé látky majú teplotu topenia a tuhnutia rovnakú, pri niektorých sa vyskytuje rozdiel, ktorý sa nazýva hysterézou. Teplota, pri ktorej chemická látka mení svoje skupenstvo – topí sa, tuhne alebo prechádza do plynného skupenstva, je jej charakteristickou fyzikálnou veličinou, ktorá má prvoradý dopad na stálosť látky v teréne (perzistencia chemickej látky).

Pokles teploty v priestore predpokladaného výskytu chemickej látky na teplotu tuhnutia bude mať za následok nielen pokles účinnosti tejto látky v dôsledku jej nižšej výparnosti, ale i v prudkom poklese jej prieniku cez ochranné prostriedky alebo iné materiály pri vzraste perzistencie chemickej látky v teréne.

Teplota varu (kondenzácie) je do tej miery rozhodujúca veličina, že na jej základe možno rad chemických látok vyčleniť len na určitý účel, napríklad väčšinu nízko vriacich látok len pre použitie ku krátkodobej kontaminácii atmosféry.

Príklady: Teplota topenia sarínu je $-56\text{ }^{\circ}\text{C}$, jeho teplota varu je $176\text{ }^{\circ}\text{C}$, teplota topenia yperitu je $13\text{ až }14\text{ }^{\circ}\text{C}$, pre látku VX je teplota topenia $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, teplota varu $298\text{ }^{\circ}\text{C}$ a podobne.

Väčšina OL sú kvapalné látky. Teplota topenia charakterizujúca teplotu prechodu medzi kvapalnou a tuhú fázou sa mení v intervale niekoľko sto stupňov C (napríklad fosgén – $118\text{ }^{\circ}\text{C}$, adamsit $195\text{ }^{\circ}\text{C}$) a je dôležitý najmä pri látkach, ktoré sú určené na kontamináciu terénu. Napríklad k čistému yperitu, ktorý má nevýhodnú teplotu topenia $14\text{ }^{\circ}\text{C}$ sa musia potom pridávať prímеси na úpravu bodu topenia.

Hustota alebo objemová hmotnosť alebo staršie merná hmotnosť ρ (ró) je fyzikálna veličina, ktorá je určená podielom hmotnosti a objemu daného telesa.

Čím vyššiu hustotu má teleso, tým väčšiu hmotnosť má v pomere k objemu. Priemerná hustota telesa sa rovná jeho celkovej hmotnosti vydelenej jeho celkovým objemom. Hustejšie telesá budú mať menší objem ako telesá rovnakej hmotnosti z menej hustej látky.

Znalosť hodnôt hustoty nie je dôležitá len pre vlastnú manipuláciu s chemickou látkou, ale i pre posúdenie radu problémov spojených s aerodisperznými systémami ako je napr. rýchlosť sedimentácie častíc. Tiež sa tu ukazuje jeden praktický problém, že v reálnych podmienkach existujúci veľký rozdiel medzi hustotou látky a zvoleného rozpúšťadla bude významnou

prekážkou dokonalejšieho premiešania obidvoch zložiek, čo bude mať nesporný vplyv na prípadný odmorovací proces.

Ďalšia významná skutočnosť aplikácie tejto veličiny spoločne s konštantou nazývanou index lomu je často uplatňovaná pre identifikáciu zlúčenín.

Rozpustnosť označuje schopnosť danej látky rozpúšťať sa v rozpúšťadle.

Rozpustnosť vo vode (kg/m^3 alebo g/l) je stanovená na základe koncentrácie saturačnej hmotnosti látky vo vode pri danej teplote. Používa sa u látok, u ktorých neexistujú dodatočné vedecké dôkazy o degradácii a/alebo toxicite, ktoré by postačovali na preukázanie adekvátnej záruky, že ani látka, ani produkty jej degradácie nebudú predstavovať potenciálne dlhodobé a/alebo omeškané nebezpečenstvo pre organizmy.

Je kvantifikovaná ako maximálne množstvo rozpustenej látky rozpustené v rozpúšťadle v rovnovážnom stave. Rozpustnosť chemickej látky je vlastnosť, ktorá má zásadný význam pri detekcii, stanovení, použití a jej skladovaní.

Platí to aj pre efektívnosť a účinnosť samotných odmorovacích procesov. Zásadný význam má rozpustnosť chemických látok v lipidoch, ale i vode, čo je faktorom, ktorý sa výrazným spôsobom podieľa na fyziologických účinkoch látky. Prevažujúca časť chemických látok je vo vode nerozpustná alebo je rozpustná len veľmi obmedzene.

Hore uvedená skutočnosť je potom príčinou radu problémov pri procese odmorovacích postupov kontaminovaných povrchov v prípadoch ak vo väčšine odmorovacích receptúr je voda prítomná ako najbežnejšie rozpúšťadlo.

Prchavosť je hodnota maximálnej koncentrácie nebezpečnej chemickej látky, ktorá sa môže za daných atmosférických podmienok vytvoriť v uzavretom priestore. Prchavosť závisí od teploty okolia, napríklad pri teplotách okolo $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ sa prchavosť so zvýšením teploty o $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ zdvojnásobuje. V teréne je možné dosiahnuť v závislosti na vertikálnej stálosti atmosféry len zlomok hodnoty prchavosti (2 - 10 %).

Hutnosť (alebo pomer hustôt) je špecifická hmotnosť pár vzťahnutá na vzduch a udáva koľkokrát sú páry nebezpečnej chemickej látky ťažšie alebo ľahšie ako vzduch. Hutnosť možno určiť z relatívnej molekulovej hmotnosti (hutnosť je daná podielom relatívnych molekulových hmotností látky a vzduchu).

Hutnosť >1 tendencia plynov(pár) držať sa pri povrchu zeme, hutnosť < 1 tendencia plynov stúpať do vyšších vrstiev atmosféry.

Príklady hutnosti pár: Acetylén 0,91, amoniak 0,60, etylchlorid 2,23, chlorovodík 1,26, oxid siričitý 2,26. (Literatúra: RECKNAGEL H., SPRENGER E., SCHRAMEK E.R.: Taschenbuch für Heizung und Klimatechnik, 2000. R. Oldenburg, Verlag GmbH, München 1999).

Chemická reaktivita popisuje, ako reaguje nebezpečná chemická látka s vodou, so vzduchom, vodnými parami, resp. inými látkami.

Faktory pôsobiace na reaktivitu chemických látok.

Vzťah medzi chemickou štruktúrou molekúl a ich reaktivitou patrí k ústredným problémom chémie.

Aby došlo k zmene molekuly chemickej látky, musí byť vystavená pôsobeniu alebo zásahu z vonka. Pre hodnotenie dispozície molekúl látok k chemickým reakciám sa treba zamerať najmä na tieto faktory:

- elektrostatický účinok substituentov v molekule na jej väzby,
- súvislosť medzi štepením väzieb a vznikom a zánikom mezomérnych sústav,
- vplyv geometrie molekúl na priebeh reakcií.

Výbušnosť a horľavosť udáva, či je látka horľavá, prípadne v akých koncentračných medziach môžu jej pary explodovať.

1.4 Závažné priemyselné chemické havárie na Slovensku

Zákon č. 128/2015 Z.z. o prevencii závažných priemyselných havárií a o zmene a doplnení niektorých zákonov:

Závažná priemyselná havária je udalosť, akou je závažný únik nebezpečnej látky, požiar alebo výbuch v dôsledku nekontrolovateľného vývoja počas prevádzky podniku vedúci k vážnemu bezprostrednému alebo následnému ohrozeniu zdravia ľudí, životného prostredia alebo majetku s prítomnosťou jednej alebo viacerých nebezpečných látok.

A). U. S. Steel Košice, s. r. o. – 28.09.2005

Dňa 28.09.2005 o 3.28 hod. došlo na divíznom závode Energetika, prevádzka Energetické média k výbuchu na čerpadle kvapalného kyslíka, úniku kvapalného kyslíka a k následnému požiaru.

V zmysle zákona o haváriách bola táto udalosť hlásená faxom Obvodnému úradu ŽP, MŽP SR a MV SR v deň jej vzniku. Oznamovacia povinnosť bola splnená aj voči iným orgánom v zmysle osobitných predpisov. Obvodný úrad ŽP Košice po doručení písomnej správy o príčinách a následkoch závažnej priemyselnej havárie a informácií o zistených príčinách a o nariadených opatreniach od orgánov štátnej správy vypracoval Komplexnú správu o závažnej priemyselnej havárii v podniku.

Pri havárii, ktorá trvala 1 hod. 39 min uniklo cez čerpadlo 38,5 t kvapalného kyslíka. Príčinou havárie bolo poškodenie a následné ulomenie konca hriadeľa vo vnútri obežného kolesa odstredivého čerpadla typu A-CB 185/4-7,2 č. 1. Toto odstredivé čerpadlo slúžilo ako výdajové čerpadlo kvapalného kyslíka zo zásobníka kvapalného kyslíka T 1000.

Bilancia havárie:

Následky na životoch: 0

Následky na zdraví: 1 ťažký pracovný úraz, 3 ostatné pracovné úrazy

Následky na ŽP: žiadne, okolie podniku nebolo ohrozené ani zasiahnuté

Následky na majetku: 27,7 mil. SK

Vzniknutá havária nebola spôsobená zanedbaním si povinností zamestnancov podniku a prevádzkovateľa podniku, ani iných organizácií prítomných v podniku a iných osôb nachádzajúcich sa v podniku. Nebolo zistené porušenie predpisov o ochrane pred požiarom, o inšpekcii práce a prevencii závažných priemyselných havárií. Závažná priemyselná havária v podniku U. S. Steel Košice, s. r. o. bola spôsobená zlyhaním technologického zariadenia.

Prevádzkovateľ podniku navrhol opatrenia na zamedzenie vzniku podobnej závažnej priemyselnej havárie:

- oboznámenie všetkých zamestnancov DZ Energetika o závažnej priemyselnej havárii,
- prehodnotiť riziká spojené s požiarom a vypracovať reprezentatívny havarijný scenár,
- vyhodnotiť inštalovanie ovládacích ventilov ovládaných diaľkovo na Kvapalnom hospodárstve,
- prehodnotiť potrebu a technické možnosti automatických systémov hasenia požiaru na kvapalnom hospodárstve,
- zaviesť riziká spoľahlivosti v súlade s normou N/MP/2005- Údržba výrobného zariadenia,
- vyhodnotiť a v prípade potreby inštalovať ventily s automatickým ovládaním na všetkých tlakových nádobách obsahujúcich látky: bezvodý amoniak, kyslík, vodík, konvertorový plyn.

B). Novácke chemické závody, a.s. – 28.09.2005

Havária vznikla dňa 28.09.2005 o 14.53 hod. počas vykonávania zvaračských prác pri montáži premostenia zásobníkov etylénchlórhydrínu. Počas vykonávania uvedených prác došlo k výbuchu zásobníka H 21C s následným požiarom, ktorý bol lokalizovaný v priebehu 47 minút.

V uzavretej beztlakovej nádobe došlo k vytvoreniu výbušnej zmesi, pri jej iniciácii (pravdepodobne od bodového zvaru) došlo k výbuchu, čiastočnému roztrhnutiu nádoby, horeniu na hladine a v okolí nádoby. Zároveň došlo k úniku kvapaliny do vnútropodnikovej kanalizácie. V čase výbuchu bolo v zásobníku 72,219 t etylénchlórhydrínu. Chlorovodík vznikajúci pri požiari bol zachytávaný vodnou hmlou pri skrápaní pracovníkmi závodného hasičského útvaru.

Bolo vykonávané meranie prítomnosti chlorovodíka vo vnútri podniku a na hranici podniku so štátnou cestou I/64. Výsledky merania nepreukázali prítomnosť chlorovodíka v prízemnej vrstve atmosféry.

Bilancia havárie:

Následky na životoch: 0

Následky na zdraví: 5 ostatné pracovné úrazy

Následky na ŽP: žiadne

Následky na majetku: 10,7 mil. SK

Oznamovacia povinnosť bola splnená v súlade so zákonom o haváriách ako aj voči iným orgánom v zmysle osobitných predpisov. Obvodný úrad ŽP Prievidza po doručení písomnej správy o príčinách a následkoch závažnej priemyselnej havárie a informácií o zistených príčinách a o nariadených opatreniach od orgánov štátnej správy vypracoval Komplexnú správu o závažnej priemyselnej havárii v podniku.

Príčinou vzniku závažnej priemyselnej havárie bola nevhodná organizácia práce, prevádzkovateľ neurčil a nezabezpečil ochranné opatrenia, ktoré sa mali vykonať v miestach so zvýšeným nebezpečenstvom požiaru.

Prevádzkovateľ stanovil podmienky bezpečného prevádzkovania zásobníkov etylénchlórhydrínu.

C). U. S. Steel Košice, s. r. o. – 16.11.2006

Dňa 16.11.2006 o 6.37 hod. došlo v areáli podniku k poklesu dodávky elektrickej energie. Krátkodobý pokles napätia vyvolal uzatvorenie prívodov vysokopecného plynu, čo viedlo k výpadku hlavných odberov vysokopecného plynu v podniku.

Následne došlo k výraznému zvýšeniu tlaku na hlavnom rozvode plynu, zhasnutiu horákov na spaľovacích komínoch, vyrazeniu vodných tlakových uzáverov na hlavnom rozvode vysokopecného plynu a k jeho úniku. Bolo evakuovaných 359 osôb, nikto nebol zranený. Závodný hasičský útvar ukončil monitorovanie CO v podniku a v jeho okolí o 9:05 hod. kedy boli hodnoty CO v norme.

Bilancia havárie:

Následky na životoch: 0

Následky na zdraví: 0

Následky na ŽP: žiadne

Následky na majetku: 0

Závažná priemyselná havária v podniku bola spôsobená zlyhaním dodávky elektrickej energie a následne zlyhaním technologických a zabezpečovacích zariadení podniku.

Inšpektorát práce v Košiciach a Obvodný úrad ŽP v Košiciach nariadil prevádzkovateľovi:

- zabezpečiť dostatočné posúdenie rizika a prijať také bezpečnostné opatrenia na zaistenie BOZP, aby pri výpadku resp. poklese dodávky elektrickej energie nedošlo k nekontrolovateľnému úniku plynu do ovzdušia,
- zabezpečiť odvod vysokopecného plynu z vodných tlakových uzáverov, tak aby neboli v dýchacej zóne,
- vypracovať havarijný scenár pre tento typ úniku vysokopecného plynu z jeho rozvodov a dopracovať v tomto zmysle havarijný plán,
- doplniť hodnotenie rizika so zreteľom na hlavný rozvod plynu adekvátne k podobným situáciám.

D).Závažná priemyselná havária v podniku DUSLO a.s. Šaľa - 24. júla 2010

Dňa 24. júla 2010 došlo v akciovej spoločnosti DUSLO Šaľa vo výrobní jednotke čpavok 3 k výbuchu s následným požiarom. Tlakovou vlnou bol zasiahnutý priestor výroby čpavok 3 a objekty v bezprostrednej blízkosti.

Závažná priemyselná havária bola charakteristická kombináciou detonačnej formy reakčnej premeny so vzduchom v spojení so sekundárne uvoľňovaným zemným plynom (metánom). Rázová vlna dominantne spôsobila deštruktívne prejavy na okolie.

Príčina závažnej priemyselnej havárie

Podľa správy z doterajšieho vyšetrovania tejto závažnej priemyselnej havárie príčinou jej vzniku bolo zlyhanie tesnosti vybavenia rozvodu plynu, netesnosť na šošovkovom spoji klapky a príruby prírodného potrubia syntézneho plynu DN 300, posunutie šošovkového tesnenia pri tlaku syntézneho plynu 15 MPa v spoji s prírubou prírodného potrubia syntézneho plynu spájaných sadou svorníkových skrutiek z dôvodu vytvorenia tlakových rozdielov pred a za uzatvorenou regulačnou klapkou HIC 5701 na dvoch sférických guľových plochách tvorených šošovkovými tesneniami.

Havarijný stav vznikol v čase zvyšovania výkonu syntézneho reaktora čpavku pri vytvorení tlaku syntézneho plynu 15 MPa a teplote 300 °C.

Následky závažnej priemyselnej havárie:

- deštruktívne pôsobenie tlakovej a rázovej vlny z detonačnej formy reakčnej premeny syntézneho plynu do vzdialenosti 450 m – poškodenie povrchu technologických zariadení a stavieb

- zranení – 5 osôb (predovšetkým sa jednalo o povrchové poranenia a poranenia pohybového ústrojenstva)

- škoda na majetku – cca 12 000 000 € (škoda sa týkala priamych škôd prevádzkovateľa, zahŕňala poškodené technologické zariadenia a stavebné objekty)

- škoda na životnom prostredí spôsobená nebola.

Navrhnuté opatrenia

Po prešetrení príčin závažnej priemyselnej havárie v spoločnosti DUSLO a.s. Šaľa na SBU – anorganika, výrobná jednotka čpavok 3, v čase zvyšovania výkonu syntézneho reaktora čpavku pri vytvorení tlaku syntézneho plynu 15 MPa a teplote 300 °C, Inšpektorát práce Nitra, ktorý túto závažnú priemyselnú haváriu vyšetroval, navrhol prevádzkovateľovi opatrenia na zamedzenie opätovného výskytu závažnej priemyselnej havárie a nariadil odstrániť nedostatky a o ich odstránení informovať Inšpektorát práce.

Opatrenia boli nasledovné:

- prehodnotiť riziko výbuchu vo všetkých priestoroch prevádzky čpavok 3 v zóne nebezpečenstva výbuchu horľavých plynov a pár a v priestoroch, kde k výbuchu došlo a zabezpečiť také opatrenia, ktoré by upozorňovali zamestnancov svetelnou alebo akustickou signalizáciou na opustenie pracoviska skôr, než budú ohrození výbuchom,

- prehodnotiť konštrukciu rozoberateľných spojov na vysokotlakových rozvodoch plynov a rozvodov syntézneho plynu s možnosťou náhrady systému spájania cez svorníky spôsobom skrutiek a matic cez protikusové príruby telies armatúr a potrubí,
- prehodnotiť evidenciu a zaradenie technického zariadenia na výrobu plynu, syntézneho reaktora čpavku do zoznamu vyhradených technických plynových zariadení.

E). Bezprostredná hrozba závažnej priemyselnej havárie v podniku SLOVNAFT a.s. Vlčie hrdlo Bratislava

17. januára 2010 vznikol požiar v areáli prevádzky 1.1 Destilácie a asfalty vo výrobnej jednotke Atmosférická destilácia 5. Príčinou bola netesnosť (prasknuté potrubie) na obtoku regulačného ventilu od čerpadla P13. Do štyridsiatich minút od nahlásenia požiaru hasičská jednotka ZHÚ požiar zlikvidovala. Škody na zdraví a životoch ľudí nenastali, nedošlo k významnejšiemu poškodeniu životného prostredia, škody na majetku boli cca 156 000 €.

F). Bezprostredná hrozba závažnej priemyselnej havárie v podniku SLOVNAFT a.s. Vlčie hrdlo Bratislava

09. decembra 2010 nastala na prevádzke 3.4 – Fenol a Etylbenzén časť Kumén, blok č. 75, výmenník na predohrev kuménu E – 207 explózia a následný požiar. Príčinou bola netesnosť na parnom predohrievači kuménu E 207 B, čo spôsobilo únik pary. Po odstavení vstupu pary pomocou ručnej armatúry došlo k explózii a následnému požiaru na predohrievači a potrubnom príslušenstve v bezprostrednom okolí. V priebehu desiatich minút bol požiar zlikvidovaný. Škody na zdraví a životoch ľudí nenastali, nedošlo k významnejšiemu poškodeniu životného prostredia, škody na majetku vyčíslené neboli.

V obidvoch prípadoch bezprostrednej hrozby závažnej priemyselnej havárie boli prijaté okamžité opatrenia na zabránenie vzniku podobných udalostí. Vyšetrenie nepreukázalo chybu v technológii ani zlyhanie ľudského faktora.

1.5 Závažné priemyselné chemické havárie vo svete

Bhopál - Tento názov patril americkej chemickej továrni, ktorá niesla názov Union Carbide a nachádzala sa v Indii. Na začiatku decembra, presne 2-3.12.1984 nastala v továrni masívna explózia. Všetko začalo únikom 40 ton veľmi nebezpečných chemických látok - metylizokyanátu, kyanovodíka a ďalších plynov.

Vtedajší bezpečnostný systém, ale nebol taký dokonalý, hlavne nie v Indii ako v USA. Táto továreň bola špecializovaná na výrobu pesticídov (hlavne na veľmi nebezpečný Sevin, ktorý je dnes už zakázaný). Všetko sa začalo pretečením vody do kontajnerov v ktorom skladovali metylizokyanát, čo vzápätí vyvolalo búrlivú chemickú reakciu.

Zmiešanie vody a metylizokyanátu vyvoláva zvýšenie teploty a tlaku. Po pár sekundách nastala masívna explózia a kyselina sa pomocou vetra dostala do okolia niekoľko stoviek kilometrov od miesta nehody.

Bohužiaľ sa bezpečnostný alarm nezapojil a nikto z ľudí nebol evakuovaný. Možno tomu dalo silu aj vypnutie chladiacich systémov. Iba počas noci zomrelo cez 1000 ľudí. Podľa svedkov sa ľudia, ktorí prežili vymotali z domov slepi na vzduch, kde sa udusili a zomreli na ulici. Tí ktorí nezomreli v domoch alebo na uliciach, zomreli v nemocniciach. Aké boli príznaky? Štípanie v nose, ústach, očiach a dýchacie problémy.



Obr. 2 Požiar v chemickej továrni

Seveso - V roku 1976 sa stala v talianskej chemickej továrni nehoda, ktorá mala za následok obrovské škody, ale i straty na životoch. Továreň patrila švajčiarskej firme Givaudan. Táto továreň slúžila na výrobu dioxínov, ktoré sú zdraviu škodlivé a veľmi nebezpečné látky.

V tento deň bolo krásne počasie, nad 30 stupňov a bola sobota, väčšina ľudí bola vonku. Začalo sa to 10.6.1976 - prehriatím jedného z reaktorov. Celá oblasť okolo továrni bola extrémne zamorená, no až po 2 týždňoch sa okolie evakovalo. U ľudí to spočiatku nevyvolalo nič vážne, iba kožné problémy, mierne dýchacie problémy a bolesti hlavy.

Počas prehriatia došlo k úniku jedovatých pár, ktoré rozniesol jemný vietor do neďalekého mestečka. Nad mestom vznikol biely oblak, ktorý bol dlhý cez 5 km. Pracovníci poruchu do polhodiny opravili, avšak o úniku jedovatých látok sa nikto nezmienil.

Táto havária si našťastie po úniku nebezpečných látok nevyžiadala žiadne úmrtie. Bohužiaľ väčšina žien požiadala o potrat zo strachu, že sa im narodí postihnuté dieťa.



Obr. 3 Pohľad na továreň v Sevese

Prejavy a dôsledky závažných priemyselných havárií

Prejav potenciálu spôsobiť nežiaduce následky (uplatnenie zdroja rizika) predstavuje priemyselnú haváriu, vyznačujúcu sa priebehom fyzikálnych a chemických procesov, nepriaznivo pôsobiacich na svoje okolie hlavne vplyvom tepelnej radiácie, pretlakovej vlny, alebo nebezpečnej koncentrácie toxickkej látky a v konečnom dôsledku vyvolávajúcej škody.

Dôsledky typu požiar, výbuch, toxický mrak, nerozlišujú vlastnicke pomery v podniku. Rast kapacít výrobných jednotiek, zavádzanie technológií s extrémnymi pracovnými podmienkami, kde je predpoklad zvýšeného nebezpečenstva úniku toxických, horľavých a výbušných látok, kladie náročnejšie požiadavky v oblasti zabránenia vzniku havárií.

V chemickom priemysle, kde sú riziká najmarkantnejšie, možno havárie resp. mimoriadne udalosti rozdeliť do niekoľko dominantných skupín:

- a. mechanické poškodenie a zrútenie objektov,
- b. dopravné nehody,
- c. popálenie žieravinami,
- d. únik toxických látok spôsobujúcich otravu,
- e. požiare,
- f. výbuchy,
- g. uvoľnenie významných toxických látok.

Práve posledné tri uvedené skupiny môžu spôsobiť nárast závažných havárií so značnými následkami: mnohonásobné smrteľné nehody a závažné environmentálne udalosti.

Charakteristické typové scenáre (požiare, výbuchy, uvoľnenie toxických látok)

Požiare sú udalosti, ktoré sprevádzajú ľudstvo od okamžiku, odkedy si ľudia začali budovať obydlia z horľavých materiálov a požiare stále patria medzi najobávanejšie nešťastia. Požiar je najčastejším typom udalosti, ktoré vedú k rozsiahlemu poškodeniu zariadenia a majetku. Najčastejšie dochádza k prípadom požiarov v spojitosti s priemyselnými chemickými látkami, hlavne po úniku horľavej chemickkej látky.

V prípade úniku väčšieho množstva horľavej látky, zvlášť pokiaľ je v tekutej resp. v plynnej fáze, je pravdepodobné, že dôjde k zapáleniu iniciačným zdrojom a následne k vzniku požiaru. Druhým najčastejším prípadom je situácia, pri ktorej najskôr dôjde k vzniku iného, klasického požiaru vybavenia, konštrukcie alebo elektroinštalácie a tento požiar sa rozšíri na zariadenia, v ktorom sa skladuje alebo spracováva priemyslová horľavina (domino efekt).

Pre nebezpečné chemické látky existujú rôzne typy požiarov, ktoré sa odlišujú mechanizmom t.j.:

- tryskové požiare (tzv. jet-fire) - sú výsledkom úniku stlačených horľavých plynov alebo kvapalín,
- bleskové požiare (tzv. flash-fire),
- požiare sprevádzané skypením obsahu nádrže (tzv. boil-over),
- BLEVE (explózie expandujúcich pár vriacej kvapaliny).
- požiare nádrží a kaluží (tzv. pool-fire) - vyskytujú sa v prípadoch úniku kvapaliny, ktorá vytvorí kaluž a tá je potom zapálená, prípadne vyteká horiaca kvapalina zo zásobníka, technológie alebo potrubia,
- požiare skladovaných tuhých látok,
- toxický rozptyl.

Tab. 4 Charakteristické prejavy typových scenárov[31]

Typ následku	Popis
BLEVE	Únik prehriatych pár s následným vznietením a horením fireballu. Horenie fireballu trvá rádovo sekundy.
Pool Fire	Zapálenie horľavej kvapaliny. Vyhorievanie mláky trvá rádovo minúty (do vyhorenia paliva, alebo uhasenia).
Jet Fire	Únik stlačených horľavých plynov, alebo pár s okamžitým vznietením unikajúceho prúdu.
Flash Fire	Vyhorenie mraku horľavých plynov alebo pár. Proces je relatívne pomalý.
Toxický rozptyl	Únik toxickéj látky v kvapalnej, alebo plynnej fáze zo zdroja a následný rozptyl plynnej fázy do okolia v závislosti na meteorologických podmienkach.

2. PRÍZNAKY ZASIAHNUTIA NAJVÝZNAMNEJŠIMI NEBEZPEČNÝMI CHEMICKÝMI LÁTKAMI A VLASTNOSTI TÝCHTO LÁTOK

Najvýznamnejšími nebezpečnými chemickými látkami z hľadiska ich početnosti na území SR sú jednoznačne chlór a amoniak, ktoré sa vyskytujú vo väčšine väčších miest, kde sú prevádzkované vo vodárňach, zimných štadiónoch, v zariadeniach na spracovanie mäsa, mliekarniach, nemocniciach a pod.

Medzi ďalšie nebezpečné toxické látky, ktoré sa v SR vyskytujú, možno počítať: oxid siričitý, oxid dusičitý, kyanovodík, formaldehyd a sírovodík. Zvláštne postavenie majú viac menej hlavné toxické produkty horenia, ktorými sú oxid uhoľnatý a oxid uhličitý.

2.1 Základné údaje o príznakoch zasiahnutia, niektorých fyzikálne chemických vlastnostiach chemických látok a postupoch prvej pomoci.

2.1.1 Chlór

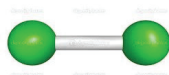


Schéma 1 Molekula chlóru

Chlór chemická značka Cl je toxický, svetlozelený plyn, druhý člen rady halogénov. Patrí medzi veľmi reaktívne plyny, ktorý sa ochotne zlučuje s väčšinou prvkov periodickej sústavy. Bol objavený roku 1774 Carlom Wilhelmom Scheel, ale dnešné pomenovanie mu dal až v roku 1810 anglický chemik sir Humphry Davy.

Na Zemi je chlór prítomný iba vo forme zlúčenín, väčšina z nich je rozpustená v morskej vode a vo vode niektorých vnútrozemských jazier (Mŕtve more, Veľké solné jazero a ďalšie). Z minerálov je najznámejší chlorid sodný (NaCl) čiže kuchynská soľ. Veľké ložiská chloridu sodného sa nachádzajú napríklad v Poľsku a USA a geologicky vznikli ako pozostatok po odparení slaných vnútrozemských jazier.

V zemskej kôre je chlór 20. najrozšírenejším prvkom a je prítomný v koncentrácii 200 až 1900 (mg/kg). V morskej vode tvoria chloridové ióny najviac zastúpený anión, ich koncentrácia sa pohybuje okolo 19 g/l.

Napriek tomu je na Zemi zhruba 10 krát menej chlóru, než by zodpovedalo iným planétam, čo mohlo napomôcť rozšíreniu života.

Zastúpenie vo vesmíre zodpovedá vyššiemu atómovému číslu chlóru. Predpokladá sa, že na 1 atóm chlóru pripadá vyše 17 miliónov atómov vodíka.

Výroba plynného chlóru je založená na elektrolyze vodného roztoku chloridu sodného - soľanky. Ako katóda sa obvykle používa kovová kvapalná ortuť, čo môže, ale tiež vôbec nemusí viesť ku kontaminácii výrobných závodov i okolitého životného prostredia. Tlakové kovové fľaše s plynným chlórom sú označené žltým pruhom.



Obr.4 Železničná cisterna s chlórom

Pri práci s plynným chlóróm je potrebné zachovávať prísne bezpečnostné opatrenia, pretože je veľmi silne toxický a z priemyselných prevádzok je známy rad havárií so smrteľnými následkami.

Tabuľka 5 Toxikologické vlastnosti chlóru [4]

KONCENTRÁCIA		PRÍZNAKY ZASIAHNUTIA
(mg/m ³)	(ppm)	
1,45 – 2,29	0,5 – 1,0	minimálna koncentrácia, pri ktorej je chlór už rozpoznateľný čuchom
8,7 - 17	3 - 6	spôsobuje pálenie očí, škrabanie v nose, u citlivých kašeľ a chrapot, 30 – 60 minút trvajúci pobyt sa nepovažuje za zdraviu škodlivý
58	20	pobyt trvajúci 30 – 60 minút je veľmi nebezpečný
145	50	spôsobuje vznik toxického edému pľúc, so značným ich krvácaním už pri krátkodobých expozíciách
290	100	spôsobuje vážne následky už pri jedno minútovej expozícii (bezvedomie)
2 900	1 000	usmrcuje po niekoľkých vdýchnutiach
1 ppm = 2,9 mg/m ³		1 mg/l = 334 ppm

Elementárny chlór sa prakticky používa na dezinfekciu pitnej vody, pretože aj v malých koncentráciách hubí baktérie a jeho nadbytok možno z vody ľahko odstrániť jednoduchým prebublávaním vzduchom. Ďalšie uplatnenie nachádza chlór v papierenskom a textilnom priemysle, kde sa používa na bielenie surovín.

Chlór vo vlhkom prostredí vedie k vzniku kyseliny chlorovodíkovej. Pri vdychovaní tak spôsobuje kŕče svalov hrtana a pálenie očí, nosa a krku. Pri vyšších koncentráciách sa objavuje kašeľ, bolesť v hrudi, bolesť hlavy a zvracanie, ktoré môže byť krvavé. V krajnom prípade môže spôsobiť smrť. Pary kvapalného chlóru môžu spôsobiť omrzliny.

Aj pokožka, ktorá je dlhodobo vystavená pôsobeniu chlóru je podráždená, najmä ak je vlhká. Dráždi a poškodzuje tiež oči. Chlór tiež niekedy býva označovaný za dusivú látku. Je asi 2,5 krát ťažší ako vzduch a preto sa zdržuje v nižšie položených miestach (zákopy, úkryty), za ideálnych podmienok sa môže šíriť aj do väčších vzdialeností.

V zlúčeninách sa chlór vyskytuje v oxidačnom čísle Cl⁻, Cl⁺, Cl^{III}, Cl^V a Cl^{VII}.

V každom oxidačnom čísle, v ktorom sa chlór vyskytuje vytvára aj príslušnú kyselinu:

- jedinou bezkyslíkatou kyselinou je kyselina chlorovodíková HCl s chlóróm v zápornom oxidačnom čísle Cl⁻,
- kyselina chlórna HClO zodpovedá valencii Cl⁺ a patrí medzi veľmi slabé kyseliny,
- s oxidačným číslom Cl^{III} je známa kyselina chloritá HClO₂,
- kyselina chlorečná HClO₃ zodpovedá oxidačnému číslu Cl^V,
- a nakoniec veľmi silná kyselina chloristá HClO₄ pripadá oxidačnému číslu chlóru Cl^{VII}.

Všetky uvedené kyseliny vytvárajú soli s elektropozitívnymi prvkami a najmä v prípade kyseliny chlórnej, chloritej a chlorečnej majú tieto soli omnoho väčší praktický význam ako príslušné kyseliny. Organické zlúčeniny chlóru sú v prírode skôr výnimkou a prevažná väčšina organických molekúl obsahujúcich atóm chlóru, s ktorými sa bežne stretávame vznikla chemickou syntézou. Z najpoužívanejších môžeme spomenúť chloroform, tetrachlórmetán, PVC, freóny a iné.

Tabuľka 6 Príznaky zasiahnutia, postup pri prvej pomoci a fyzikálne chemické vlastnosti chlóru

Subjektívne príznaky	Objektívne príznaky	Doba pôsobenia minúty	Koncentrácia ppm
Vnímanie čuchom	/	0,1	od 0,5 - 2
Dráždenie očí a dých. orgánov	/	2-5	od 1
Tlak a bolesť na hrudníku, bolesť hlavy, slabosť, nevoľnosť	Začervenanie spojiviek, kašeľ, slzenie	5-10	2
Pocit dusnoty a dusenie	Prekrvenie a opuch nosohltanu, spojiviek, rýchle povrchné dýchanie, dusnota	15	4
Dusenie, nevoľnosť a rozčúlenie	Mimo vyššie uvedených zrýchlenie a slabnutie tepu, vracanie, hnačky	5	5
	Kašeľ, chrapot	0,1	6
	Kŕčové dýchanie zmodranie, nekoordinované pohyby, opuch pľúc	2-3	20
	Akútna rozodma pľúc, kŕče	30	30
	Akútny opuch pľúc	15 možná doba latencie niekoľko hodín !	50
	Bezvedomie	1	100
Postup pri prvej pomoci	• Úplný pokoj, zákaz fajčenia, • prezlečenie a omytie postihnutého, • výplach očí borovou vodou, • inhalácia vodnej hmly: vody, alkalickéj minerálnej vody alebo 1% roztoku zažívacej sódy vo vode		
Vybrané fyzikálne chemické vlastnosti chlóru			
Hutnosť pár	2,4		
Relatívna molekulová hmotnosť	71		
Bod varu	- 34,6 °C		
Prchavosť pri 25 °C	80 %		
Reaktivita	Má oxidačné vlastnosti a reaguje s vodnou parou		
Typ filtra podľa ČSN EN 141	B		
Možnosti výskytu nebezpečnej chemickej látky	Výroby chlóru – chlóróva chémia, vodárne, nemocnice, plavecké štadióny, a pod.		

Označenie nebezpečenstva chlóru



Stanovenie chlóru

Chlór aj chlorovodík je veľmi výrazne štiplavo zápachajúca látka, preto k prvému určení úniku môže poslúžiť čuch.

Hrubú predstavu o únikoch, napríklad v priemyselných procesoch je možné urobiť zo spotreby látok či bilancie procesu (vstup x výstup). Stanovenie chlorovodíka v plynných zmesiach je spravidla spojené so stanovením kvapalných častíc kyseliny chlorovodíkovej a chloridu na tuhých časticiach aerosólu.

Záchyt vzorky prebieha tak, že plyn v ktorom chceme stanoviť obsah chlóru a jeho zlúčenín prebublávajú v absorbéri cez 0,5 mol/l roztok octanu sodného. Chlór okamžite zreaguje na kyselinu chlorovodíkovú (resp. chloridy), preto sa špeciácia jednotlivých foriem obvykle nevykonáva a výsledkom analýzy je celková hmotnostná koncentrácia chloridu.

Najbežnejšie používanou analytickou koncovkou je potenciometrické stanovenie iónovou selektívnou elektródou (ISE). Využiť možno aj odmerné stanovenie s dusičnanom draselným či iónový chromatograf.

Ak bude z priemyselného podniku unikať vzduch kontaminovaný chlorovodíkom napríklad v koncentrácii 10 mg.m⁻³, bude ohlasovací prah 10 000 kg predstavovať jednu miliardu m³ takto kontaminovaného vzduchu (za rovnakého tlaku a teploty ako bol uvedený koncentračný údaj).

2.1.2 Amoniak

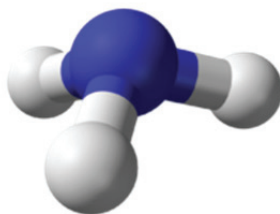
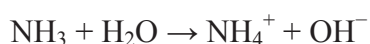


Schéma 2 Molekula amoniaku

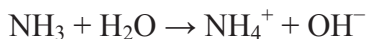
Amoniak je binárna zlúčenina dusíka a vodíka so vzorcom NH₃. Pri bežnom tlaku a teplote je to toxický, žieravý, bezfarebný plyn s charakteristickým prenikavým, ostrým, silne dráždivým zápachom.

Molekula amoniaku je výrazne polárna a rozpúšťa sa vo vode, kde z disociovannej molekuly vody preberá kation vodíka za vzniku amónneho katiónu:



Výsledný roztok je silne zásaditý a nazýva sa tiež "hydroxid amónny". Toto označenie je však len triviálne a nemá svoje opodstatnenie, lebo molekula "NH₄OH" nejestvuje. Neexistencia molekuly "NH₄OH" je v súlade s faktom, že amoniak je Bronstedtova, a nie Arrheniova zásada.

Zásaditý charakter amoniaku je totiž podmienený jeho schopnosťou viazať kation vodíka H⁺, a nie tvorbou hydroxidových iónov OH⁻ v priebehu reakcie:



(podľa tejto reakcie reagujú len 4 z 1000 molekúl amoniaku).
Správne označenie vodného roztoku amoniaku je teda $\text{NH}_3(\text{aq})$.

V organickej chémii sa pre amoniak zaviedol systémový názov *azán* (a podobne pre jeho derivát hydrazín $\text{NH}_2\text{-NH}_2$ názov *diazán*).

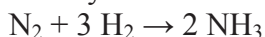
Príprava amoniaku

Až do začiatku 1. svetovej vojny sa amoniak vyrábala destiláciou rastlinného a živočíšneho materiálu, redukciou kyseliny dusitej a dusitanov vodíkom, alebo rozkladom amónnych solí hydroxidmi či priamo nehaseným vápnom (oxid vápenatý).

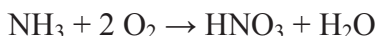
Ako amónna soľ sa najčastejšie používal salmiak:



Začiatkom 1. svetovej vojny nemeckí chemici Fritz Haber a Carl Bosch navrhli postup, dnes známy Haber–Boschov proces na priamu syntézu amoniaku z plynného dusíka a vodíka:



Reakcia prebieha za prítomnosti železa ako katalyzátora, ako promótor (látka aktivujúca katalyzátor) sa používa oxid hlinitý, pričom celá sústava sa zahrieva (napriek tomu, že reakcia je exotermická, je to z čisto ekonomických dôvodov). Amoniak je priamym alebo nepriamym prekursorom väčšiny dusíkatých zlúčenín. Prakticky všetky syntetické a všetky anorganické zlúčeniny dusíka možno pripraviť z amoniaku. Dôležitým produktom je napríklad kyselina dusičná. Vyrába sa Ostwaldovým procesom – vzdušnou oxidáciou amoniaku za katalýzy pri teplote 700 až 850 °C a tlaku 900 kPa. Medziproduktom je oxid dusnatý.



Toxické vlastnosti amoniaku

Amoniak zachytený v organizme sa transportuje v priebehu niekoľkých sekúnd. V prípade prehltnutia amoniaku v potrave alebo pitnou vodou sa dostáva do krvného obehu. Väčšia časť amoniaku zachyteného v organizme sa mení na látky, ktoré nevykazujú toxické účinky pre zdravie človeka a zvyšok sa vyplavuje z tela v priebehu niekoľkých dní prirodzeným metabolizmom.



Obr. 5 Železničná cisterna na prepravu amoniaku

Na základe dostupných informácií sa nedá s určitosťou potvrdiť, že amoniak je karcinogén a poškodzuje ešte nenarodený plod. Vo vode sa amoniak nachádza v množstvách okolo 35 ppm. Prítomnosť amoniaku v ovzduší množstvách viac ako 50 ppm má dráždivé a leptavé účinky.

Tabuľka 7 Toxikologické vlastnosti amoniaku

KONCENTRÁCIA		PRÍZNAKY ZASIAHNUTIA
(mg/m ³)	(ppm)	
3,475	5	je ho cítiť v ovzduší
250	360	vyvoláva neznesiteľné dráždenie, ktoré však dovoľuje únik osôb z kontaminovaného priestoru, príznaky jednohodinovej expozície sa hoja bez následkov
3 500	5 040	usmrcuje behom 10 minútovej expozície
7 000	10 080	veľmi rýchla smrť
21 000	30 240	ihneď pľuzgierotvorné účinky

Akútna otrava: prejavuje sa pálením a slzením očí a podráždením nosa a hrdla so záchvatmi dráždivého kašľa. Po masívnej inhalácii môže vzniknúť bronchospasmus s obštrukciou dýchacích ciest a s prechodným zastavením dýchania.

Pri dlhšom pobyte v priestore s vyššími koncentraciami vzniká pľúcny edém. Zriedené roztoky amoniaku (menej ako 5 %) spôsobujú pri kontakte s kožou podráždenie. Pri vyšších koncentraciách možno pozorovať sčervenanie, pľuzgiere až nekrózy. Tekutý amoniak môže spôsobiť omrzliny.

Amoniak s nižšou koncentraciou spôsobuje pri vniknutí do oka okamžité iritáciu spojoviek. Vysoká koncentrácia kvapalného amoniaku vedie až k oslepnutiu. V koncentrácii vyššej než 0,5 % obj. (asi 3,5 g/m³) je i krátkodobá expozícia smrteľná.

Aj v nízkych koncentraciách je teda amoniak veľmi toxický, preto je Smernicou Rady 67/548/EHS klasifikovaný ako nebezpečný pre životné prostredie – možné využitie k teroristickým účelom.

Tabuľka 8 Príznaky zasiahnutia, postup pri prvej pomoci a fyzikálne chemické vlastnosti amoniaku

Subjektívne príznaky	Objektívne príznaky	Doba pôsobenia minúty	Koncentrácia ppm
Vnímanie čuchom	/	0,1 - 1	Od 0,02- 30
Neprijemný zápach, mierne dráždenie nosu a nosohltanu	Mierne začervenanie nosohltanu	2	50
Silné dráždenie očí, nosu, nosohltanu	Začervenanie spojoviek a nosohltanu	120	100 -200
Veľmi silné dráždenie	Začervenanie spojoviek, nosohltanu, slzenie, kýchanie	60	200 -300
Neúnosné dráždenie očí, nosu, nosohltanu, bolesti za hrudnou kosťou	Silné začervenanie nosu, nosohltanu, spojoviek, slzenie, kýchanie, kašeľ	0,1	360
Okamžité dráždenie, nevoľnosť, bolesti hlavy	Kýchanie, kašeľ, slzenie, zvýšenie dýchania	0,1	360 - 500

Okamžité dráždenie, bolesti: za hrudnou kosťou, žalúdka, očí; zmätenosť a nevoľnosť, bolesti hlavy	Záchvaty kašľa, sčervenanie v tvári, potenie, krvácanie z nosu, závrate, dýchavičnosť a nervové vzrušenie	0,1	500 - 1000
	Vyššie uvedené príznaky a kŕče, zástava vylučovania moču, ohrozenie života	30	1000
	Poruchy dýchania a krvného obehu, ohrozenie života	2-5	1730
	Poleptanie horných ciest dýchacích, opuch pľúc, poruchy srdčej činnosti, poškodenie ľadvín, perforácia rohovky	do 30 - doba latencie i niekoľko hodín !	2450
	Udusenie následkom opuchu pľúc, zástava dýchania. Smrť	Do 10	5000
Postup pri prvej pomoci	• Úplný pokoj, zákaz fajčenia • prezlečenie a omytie postihnutého, • výplach očí borovou vodou • inhalácia hmly 1 % roztoku octu • miernenie kašľa dostupným liekom		
Vybrané fyzikálne chemické vlastnosti amoniaku			
Hutnosť pár	0,6		
Relatívna molekulová hmotnosť	17,03		
Bod varu	- 33,4 °C		
Prchavosť pri 20 °C	92 obj. %		
Reaktivita	Vysoká rozpustnosť vo vode		
Výbušnosť	15 až 28 % sú medze výbušnosti, teplota vznietenia 650 °C		
Typ filtru podľa ČSN EN 141	KP3		
Možnosti výskytu nebezpečnej chemickej látky	Mraziarne, potravinársky priemysel, zimné štadióny, poľnohospodárska veľkovýroba		

Výstražné symboly nebezpečenstva amoniaku:



Stanovenie NH₃

NH₃ reaguje v alkalickom prostredí s komplexným K₂(HgI₄) za vzniku žltého až červenohnedého zafarbenia, ktoré sa pripisuje zlúčenine (OHg₂NH₂)I. Reakcia vedie k rovnováhe, ktorá závisí od koncentrácie hydroxidu a KI.

Zafarbenie je teda závislé od zloženia činidla. Pri koncentrácii NH₃ do 1 ppm vzniká koloidný roztok vhodný ku kolorimetrickému stanoveniu. Pri vyšších koncentráciách sa odporúča prídavok ochranného koloidu, napr. arabskej gumy. Meranie sa vykonáva podľa podmienok reakcie v rozmedzí 400 - 435 nm. Taktiež oblasť lineárnej závislosti intenzity zafarbenia na koncentrácii NH₃ a citlivosť stanovenia závisí na reakčných podmienkach. Udáva sa citlivosť 0,05 ppm NH₄.

Stanovenie rušia amíny, chloramíny, acetón, aldehydy, alkoholy a organické látky, ktoré sa farbja Nesslerovým činidlom, sírniky, Ca (II), Mg (II), Fe (III) a ostatné katióny, ktoré sa zrážajú vo forme hydroxidu a oxidačné činidlá (chlór). Za prítomnosti týchto látok je nutná destilácia alebo iný vhodný postup delenia. Pre rozборы vôd sa používa na maskovanie zložiek tvrdosti vínanu sodnodraselného, u zakalených vzoriek je nutné predbežné čírenie.

Je popísané niekoľko variantov zloženia Nesslerovho činidla, napr. činidlo koncentrovanejšie, ktorého sa pridáva iba 1 ml. Pre ultramikrostanovenie sa činidlo rôzne riedi. Stopové množstvá NH₃ (do 0,07 ppm) možno stanoviť pri nízkej teplote. Meria sa pri 380 nm.

Nesslerovho činidla sa užíva pri stanovení dusíka v rôznych materiáloch. Väčšinou sa vlastná kolorimetria vykonáva v destiláte po kjeldahlizácii (určovanie obsahu dusíka v organických látkach), existujú však aj postupy na stanovenie priamo v roztoku po mineralizácii. Nesslerove činidlo slúži rovnako pri stanovení NO₃⁻ po redukcii na NH₃.

Činidlá: Nesslerove činidlo: 45,5 g HgJ₂ a 34 g KJ sa rozpustí v malom množstve redestilovanej vody. V 140 ml redestilovanej vody sa rozpustí 112 g KOH. Oba roztoky sa zmiešajú a objem sa doplní do 1 l. Činidlo musí pred použitím stáť aspoň 3 dni.

Návod: Na 50 ml vzorky obsahujúcej približne 50 mg NH₄⁺ sa pridá 2,5 ml činidla. Po 10 min. sa meria pri 410 nm proti vode a odpočíta sa absorpcia slepej vzorky, resp. vlastnej vzorky zalkalizovanej 15% NaOH na hodnotu pH zodpovedajúcu vzorke s prídavkom činidla. Presnosť stanovenia je v rozsahu 0,2 - 1,0 ppm je ± 5%.

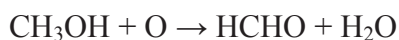
2.1.3 Formaldehyd



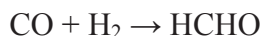
Schéma 4 Molekula formaldehydu

Formaldehyd je chemická zlúčenina so vzorcom H₂CO. Tento najjednoduchší aldehyd bol synteticky pripravený ruským chemikom Alexandrom Butlerovom, ale presvedčivo ho identifikoval August Wilhelm von Hofmann.

Formaldehyd vzniká oxidáciou metanolu, pri tejto reakcii sa používa atomárny kyslík:



Taktiež sa môže pripraviť za prítomnosti katalyzátorov zo syntézneho plynu:



Formaldehyd môže vstupovať do tela inhalačne alebo kontaktom s kožou či očami. Orálna expozícia je možná pri styku s vodným roztokom formaldehydu alebo kontaminovanou stravou. V pľúcach sa formaldehyd ľahko vstrebáva. Polčas rozpadu v krvi je asi 90 sekúnd a metabolitom je kyselina mravčia (je vylučovaná močom) a oxid uhličitý (je vydychovaný).

Formaldehyd je súčasťou spalín dieselových aj benzínových motorov, absorbuje sa v respiračnom aj gastrointestinálnom ústrojenstve a pôsobí dráždivo. Organizáciou IARC bol klasifikovaný ako pravdepodobný karcinogén skupiny 2A.

Je neviditeľný, ale všadeprítomný. Stretávame sa s ním takpovediac na každom kroku, predovšetkým v zdanlivom bezpečí nášho domova. Dýchame ho, vystavujeme mu pokožku a zrejme netušíme, ako dokáže ohroziť naše zdravie. Formaldehyd je najrozšírenejšia znečisťujúca látka v našich domácnostiach.

Práve formaldehyd je typickým zástupcom tzv. problematiky uzatvorených priestorov. Hlavným zdrojom formaldehydu v bytoch býva jeho vybavenie – nábytok z drevotriesky, preglejky, lepenky, podlahoviny, farby, laky, koberce či tapety. Najnebezpečnejšia je drevotrieska – obľúbený materiál výrobcov lacného nábytku do detských izieb a spální. Na jej výrobu sa totiž spotrebuje veľké množstvo močovinoformaldehydovej živice, ktorá dokáže do ovzdušia uvoľňovať formaldehyd aj počas mnohých rokov.

Akútne účinky vysokej koncentrácie formaldehydu v ovzduší sa prejavujú miestnym dráždením slizníc očí a horných dýchacích ciest so vznikom zápalu, opuchom, slzením, suchosťou v hrdle, bolesťami hlavy, kašľom, kýchaním, závratmi, pocitom na zvracanie. Príznaky sú často vážnejšie na začiatku expozície, po čase ustupujú. Chronické účinky po dlhodobom a opakovanom vystavení sa formaldehydu sa prejavujú ako chronický kašeľ, chronické poruchy dýchacích ciest, astma, bronchitída a dermatitída. Deti reagujú citlivejšie ako dospelá populácia.

Formaldehyd je pre ľudí vysoko toxický, nezávisle od spôsobu vystavenia – pri vdýchnutí, požití aj pri prechode pokožkou. Je karcinogénny a mutagénny, môže spôsobiť dedičné genetické poškodenie. Pri vdychovaní môže vyvolať podráždenie očí, slizníc, bolesti hlavy, pocit pálenia v hrdle ako aj zhoršenie prejavov astmy. Štúdie už preukázali súvis medzi vystavením sa formaldehydu a rozvojom astmy v detstve.

Formaldehyd rovnako poškodzuje ženský reprodukčný systém. O formaldehyde sa v odborných kruhoch hovorí ako o jednej z príčin atopického ekzému, chronických zápalov stredného ucha, a hoci pre väčšinu ľudí sú jeho účinky dočasné, u časti populácie môže skutočne vyvolať alergiu. Až viac ako 10 % ľudí naň môže byť citlivých a prudko reagovať na ľubovoľné množstvo.

Profesionálna expozícia formaldehydu spojená s rizikom výskytu rakoviny je v pitevniach, lekárskech laboratóriách, v priemysle vyrábajúcom textil a preglejku, zvýšenú pozornosť tejto téme by mali venovať aj manikérky pracujúce denne s lakmi na nechty.

Pokusy na myšiach tiež ukázali, že pri vdychovaní formaldehydu sa mení citlivosť imunitného systému a spôsobuje oxidačný stres a podráždenie. Iné pokusy na laboratórnych zvieratách zase potvrdili, že zvieratá, ktoré vdychovali veľké množstvá formaldehydu, častejšie ochoreli na rakovinu nosa a hrdla. Podobne je to aj u robotníkov pracujúcich v podnikoch spracúvajúcich drevotriesku.

Pri požití môže formaldehyd spôsobiť veľké bolesti, vracanie a hnačku. Pri prechode do krvného obehu dokáže vyvolať rovnaké prejavy ako vypitie veľkého množstva alkoholu.

Vystavenie sa veľkému množstvu formaldehydu môže byť smrteľné. Formaldehyd sa v tele mení na kyselinu mravčiu, čo zvyšuje kyslosť krvi a zapríčiňuje zrýchlené, plytké dýchanie, hypotermiu, kómu a smrť. Preto po vystavení sa veľkému množstvu formaldehydu treba okamžite vyhľadať lekársku pomoc.

Tabuľka 9 Príznaky zasiahnutia, postup pri prvej pomoci a fyzikálne chemické vlastnosti formaldehydu

Subjektívne príznaky	Objektívne príznaky	Doba pôsobenia minúty	Koncentrácia ppm
Vnímanie čuchom	/	0,1 - 1	0,25
Silné dráždenie očí, nosu a hrdla	Slzenie, nádcha a kašeľ	1	4 -10
Neznesiteľné dráždenie dýchadiel	Prekrvenie spojiviek a slizníc, slzenie, kašeľ, zrýchlené dýchanie, opuch nosohltanu	5	10 -20
Neznesiteľné dráždenie spojené s tlakom a bolesťou hrude, hlavy, búšenie srdca, dýchavičnosť	Slzenie, kašeľ, potenie, krvácanie z nosu, dýchavičnosť	5	5 -33
Okamžité neznesiteľné bolesti hrudi, hlavy, poruchy orientácie	Vyššie uvedené príznaky, neistá chôdza, kŕče, vracanie	5	50 a viac
Nepokoj, strach	Dýchavičnosť, vracaní, kŕče, možný opuch pľúc	5 možná doba latencie i niekoľko hodín !	100
Postup pri prvej pomoci	• Úplný pokoj, zákaz fajčenia, • prezlečenie a omytie postihnutého, • vypláchnuť oči a ústa vodou • inhalácia hmlý roztokom 0,5% amoniaku • platí i pre ďalšie aldehydy		
Vybrané fyzikálne chemické vlastnosti formaldehydu			
Hutnosť pár	1,04		
Relatívna molekulová hmotnosť	30		
Bod varu	- 21 °C		
Prchavosť pri 20 °C	92 obj. %		
Reaktivita	Vysoká rozpustnosť vo vode		
Výbušnosť	7 až 73 % sú medze výbušnosti		
Teplota vznietenia	430 °C		
Typ filtru podľa ČSN EN 141	AX		
Možnosti výskytu nebezpečnej chemickej látky	Výroba organických látok, konzervárenský a potravinársky priemysel		

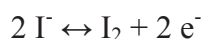
Výstražné symboly nebezpečenstva formaldehydu:



Stanovenie formaldehydu

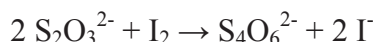
Jodometria je jedna z najdôležitejších redoxných volumetrických metód. Jód reaguje priamo, rýchlo a kvantitatívne s mnohými organickými a anorganickými látkami. Vzhľadom na to že reakcia jód/jodid je reverzibilná, možno ju využiť na stanovenie redukujúcich látok (priamo titráciou s roztokom jódu) alebo oxidovadiel, ktoré oxidujú jodid na jód a ten sa potom stanoví titráciou roztokom tiosíranu sodného. Jodometria je spoľahlivá metóda, pretože sa dá presne indikovať koniec titrácie vďaka škrobovému vodnému roztoku, ktorý tvorí s jódmodrý komplex.

Reverzibilnú reakciu medzi jodidmi a jódmodrom možno zapísať chemickou rovnicou:



Smer priebehu tejto reakcie ovplyvní druhý redoxný systém.

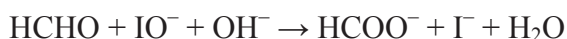
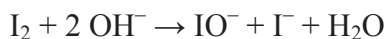
V jodometrii sa využíva ďalšia reakcia medzi tiosíranom a jódmodrom:



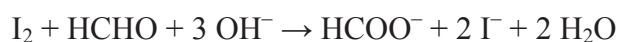
V prípade, že pri titrácii využívame obidve reakcie, treba pracovať v roztokoch, v ktorých hodnoty pH nie sú príliš malé. V takýchto roztokoch nie je tiosíran stály a jodidy sa môžu oxidovať vzdušným kyslíkom na jód. Obidva tieto deje môžu byť zdrojom chýb pri titrácii.

Jód je pomerne málo rozpustný vo vode a navyše môže z roztoku unikať, keďže je to prchavá látka. Preto sa využíva poznatok, že jód tvorí s nadbytkom jodidových iónov trijodidové ióny I_3^- . Tým sa dosiahne, že koncentrácia voľného jódu sa výrazne zmenší a takéto roztoky sú stále a vhodné na použitie v laboratórnej praxi. Napriek tomu treba roztoky jódu uchovávať v dobre uzatvorených tmavých sklenených fľašiach, prípadne aj v tme a ich koncentráciu treba z času na čas kontrolovať. Roztoky jódu sa pripravujú priamym rozpúšťaním jódu v roztoku jodidov. Elementárny jód možno síce prečistiť sublimáciou, ale vzhľadom na jeho prchavosť sa nedá presne určiť jeho hmotnosť vážením. Preto jód nemožno považovať za štandardnú látku. Na stanovenie koncentrácie jódových roztokov možno využiť reakciu s oxidom arzenitým (As_2O_3) alebo s tiosíranom sodným.

Formaldehyd možno stanoviť jodometrickou titráciou. Pri tejto metóde sa ku vzorke formaldehydu pridá v nadbytku jodnan IO^- , ktorý vzniká zalkalizovaním štandardného roztoku jódu. Časť jodnanu IO^- sa formaldehydom redukuje na jodid a nezredukovaná časť jodnanu reaguje po okyslení roztoku s jodidom a vylúči sa jód. Uvoľnený jód možno stanoviť titráciou s roztokom tiosíranu sodného a s použitím škrobového indikátora. Uvedené deje možno vyjadriť týmito chemickými rovnicami:



Sumárna rovnica má tvar:



Pomôcky a chemikálie:

- *Vzorka:* Formaldehyd (v 100 ml odmernej banke)
- *Pomôcky:* 2 Erlenmeyerove banky (250 ml)
2 titračné banky (250 ml)
pipeta 10 ml
2 byrety 25 ml
lievik
2 kadičky 150 ml
odmerný valec 10 ml
striekačka s destilovanou vodou
- *Chemikálie:* – Roztok tiosíranu sodného $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ s koncentráciou blízkou $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$
– roztok jódu (I_2) s koncentráciou približne $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$
– škrobový indikátor
– kyselina chlorovodíková (HCl) zriedená destilovanou vodou v objemovom pomere 1:4
– roztok hydroxidu sodného (NaOH) s koncentráciou 2 mol dm^{-3}

Úloha B I.: Štandardizácia roztoku jódu

- Pomocou byrety odmerajte do 250 ml titračnej banky 10,0 ml roztoku jódu, v ktorom máte stanoviť presnú koncentráciu jódu.
- Do roztoku pridajte pomocou odmerného valca vhodný objem destilovanej vody (asi 50 ml) a 5 ml roztoku HCl (1:4).
- Do roztoku pridajte pomocou odmerného valca vhodný objem destilovanej vody (asi 50 ml) a 5 ml roztoku HCl (1:4).
- Roztok okamžite titrujte štandardným roztokom tiosíranu sodného (s uvedenou presnou koncentráciou) do slabožltého sfarbenia titrovaného roztoku.
- Pomocou odmerného valca pridajte 5 ml škrobového indikátora a pokračujte v titracii do vymiznutia modrého sfarbenia.
- Titráciu urobte najmenej dvakrát, ale v prípade potreby aj trikrát.

Úloha B II.: Analýza vzorky formaldehydu

- Vzorku formaldehydu v 100 ml odmernej banke doplňte destilovanou vodou po značku a obsah premiešajte.
- Do 250 ml Erlenmeyerovej banky odpipetujte 10,0 ml zriedeného roztoku vzorky.
- Pomocou odmerného valca pridajte 15 ml roztoku hydroxidu sodného (NaOH) s koncentráciou 2 mol dm^{-3}
- Z byrety pridajte presne 25,0 ml štandardného roztoku jódu, ktorého koncentráciu ste stanovili.
- Banku uzatvorte zátkou, obsah banky premiešajte krúživým pohybom a potom nechajte stáť asi 5 minút.
- Vzápätí pomocou odmerného valca pridajte do reakčnej zmesi 20 ml roztoku HCl (1:4). Roztok musí zhnednúť od vylúčeného jódu. Ak sa tak nestane, musíte ešte raz pridať roztok kyseliny.
- Roztok okamžite titrujte štandardným roztokom tiosíranu sodného (s uvedenou presnou koncentráciou) do slabožltého sfarbenia titrovaného roztoku.

- Pomocou odmerného valca pridajte 5 ml škrobového indikátora a pokračujte v titracii do vymiznutia modrého sfarbenia.

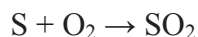
2.1.4 Oxid siričitý



Schéma 5 Molekula oxidu siričitého

Oxid siričitý (SO_2) je bezfarebný reaktívny plyn ktorý môže byť aj jedovatý. Pri nízkych koncentráciách nemá pach, ale pri veľmi vysokých koncentráciách má ostrý štiplavý zápach. Okrem toho, že je obsiahnutý vo výfukových plynch spaľovacích motorov, vzniká aj pri spaľovaní fosílnych palív alebo pri spracovávaní rúd obsahujúcich síru. Hlavnými zdrojmi produkujúcimi SO_2 sú elektrárne spaľujúce fosílna palivá a priemyselné ohrievacie kotle.

Oxid siričitý vzniká spaľovaním (oxidáciou kyslíkom) síry. Síra horí svetlomodrým plameňom. Oxid siričitý sa prejavuje štiplavým zápachom.



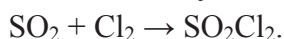
Oxid siričitý patrí medzi kyselinotvorné oxidy. Reakciou oxidu siričitého s vodou vzniká kyselina siričitá



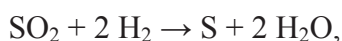
patrí teda ku kyselinotvorným oxidom. S kyslíkom reaguje za chladu pomaly, za zvýšených teplôt rýchlejšie za vzniku oxidu sírového



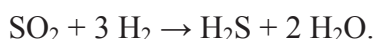
Podobne reaguje s plynným chlórrom za vzniku sulfurylchloridu



Vodíkom za žiaru sa dá redukovať na elementárnu síru



za nižších teplôt môže pri tejto reakcii vznikať i sulfán



Tiež vedením plynného oxidu siričitého cez rozžeravený koks vzniká voľná síra



Oxid siričitý pôsobí dráždivo na sliznice dýchacích ciest a na očné spojivky. V koncentráciách, v akých je produkovaný spaľovacím motorom, nemá škodlivý vplyv na centrálny nervový systém. V prírode znemožňuje fotosyntézu rastlín. Má bieliace účinky.

Používa sa ako konzervant, antioxidant a ako rastlinné bielidlo, pretože zabráňuje zmenám farieb ovocia a zeleniny, ako dezinfekčný prostriedok v pivovaroch a ako bieliaca prísada. Zabráňuje rozširovaniu plesní a baktérií. Je častým konzervantom jahôd. Ďalej sa nachádza v likéroch, sušenom ovocí, víne, zemiakových výrobkoch, pive, octe a nealkoholických nápojoch. Môže spôsobovať alergické reakcie a zhoršovať astmu. Ničí vitamín B1 (tiamín) a môže spôsobovať aj poruchy metabolizmu (nevoľnosť, bolesti žalúdka, poškodenie čreva) a bolesti hlavy.

Tabuľka 10 Príznaky zasiahnutia, postup pri prvej pomoci a fyzikálne chemické vlastnosti oxidu siričitého

Subjektívne príznaky	Objektívne príznaky	Doba pôsobenia minúty	Koncentrácia ppm
Vnímanie čuchom	/	0,1 - 1	od 1
Ľahké dráždenie	Pálenie v ústach a mierne slzenie očí	2	5
Okamžité dráždenie	Ako vyššie a silné slzenie očí	1	10
Silné dráždenie očí	Kašeľ	2	20
Silné dráždenie očí a dýchadiel možno zniesť		5	50 až 100
	Ohrozenie života	5	500
Dráždi vlhkú pokožku	Smrť	10	1000
Postup pri prvej pomoci	• Úplný pokoj, zákaz fajčenia • prezlečenie a omytie postihnutého, • výplach očí borovou vodou • inhalácia vodnej hmyľ: vody, alkalickej minerálnej vody alebo 1% roztoku zažívacej sódy vo vode		
Vybrané fyzikálne chemické vlastnosti oxidu siričitého			
Hutnosť pár	2,2		
Relatívna molekulová hmotnosť	64		
Bod varu	- 10 °C		
Prchavosť pri 20 °C	70 obj. %		
Reaktivita	Dobrá rozpustnosť vo vode		
Horľavosť	Na vzduchu nehorí		
Typ filtru podľa ČSN EN 141	E		
Možnosti výskytu nebezpečnej chemickej látky	Výroba kyseliny sírovej, papiera a celulózy sulfitovým spôsobom, potravinárske výroby a konzervárne, textilný priemysel. U nás spaľovanie palív s obsahom síry predstavovalo do polovice 90. rokov ekologický problém.		

Výstražné symboly nebezpečenstva oxidu siričitého



Stanovenie SO_x/SO₂

Základnú predstavu o emisiách oxidu síry (SO_x) si možno urobiť z bilancie danej priemyselnej prevádzky. U spaľovacích procesov môže byť vodidlom obsah síry v palive, z ktorej oxid siričitý vzniká. Množstvo unikajúceho oxidu síry môžeme zistiť aj pomocou merania koncentrácie vo vzduchu či spalinách a z jeho vypusteného objemu.

Obsah oxidu síry v skúmanej vzorke (vzniknutého presávaním známeho množstva vzduchu roztokom vhodného činidla) je možné stanoviť celou radou analytických metód.

Môžeme uviesť napríklad:

- spektrofotometrické stanovenie,
- stanovenie iónovou chromatografiou,
- coulometrické stanovenie.

Je možné tiež využiť plameňovú emisnú spektrometriu, na ktorej sú založené aj terénne analyzátory celkovej síry v ovzduší. Pre stanovenie oxidu siričitého možno zároveň využiť mobilné prístroje. Služby poskytujú komerčné laboratória.

2.1.5 Kyanovodík



Schéma 6 Molekula kyanovodíka

Kyanovodík (HCN) je bezfarebná prudko jedovatá tekutina, charakteristicky páchnuca po mandliach. Vo vodnom roztoku málo disociuje na veľmi slabú kyselinu, ktorú označujeme ako **kyselina kyanovodíková** a označujeme HCN (aq.), jej soli voláme kyanidy. Spôsobuje ochrnutie dýchacieho systému.

Kyanovodík je v závislosti na fyzikálnych podmienkach bezfarebný plyn, kvapalina alebo pevná látka. Jeho bod varu je 26 °C. Je jedným z najrýchlejšie pôsobiacich a najprudších jedov. Kyanovodík je veľmi toxický pri požití, v styku s pokožkou a pri vdýchnutí.

Tabuľka 11 Účinky HCN pri vdychovaní [4]

KONCENTRÁCIE (mg/m ³)	DOBA EXPOZÍCIE	ÚČINOK
20	6 hod.	pod prahom účinku
100	15 min.	ľahká intoxikácia
150	30 min.	smrteľné účinky
200	10 min	smrteľné účinky
300	sekundy	smrteľné účinky

Čistý kyanovodík je veľmi nestála, bezfarebná kvapalina. V teréne vydrží 5-10 minút, podľa teploty. Vdychovanie malého množstva spôsobuje závrat, bolesti hlavy a mdloby, zmätenosť, búšenie srdca, bolesti v hrudníku a oblasti srdca, dýchacie ťažkosti a nakoniec bezvedomie. Inhalácia vysokých koncentrácií môže spočiatku zrýchliť a prehĺbiť dýchanie

(zasiahnutý nedokáže zadržať dych), nasledované stratou vedomia. Ďalšími následkami je zástava dýchania, zastavenie srdcovej činnosti a smrť. Príznakom otravy je aj ružové sfarbenie pokožky.

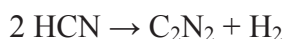
Možnosti prípravy kyanovodíka:



Kyanovodík je extrémne horľavý:



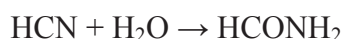
Termický rozklad kyanovodíka:



V laboratóriu pripravujeme kyanovodík jeho vytlačením z kyanidov silnou kyselinou, napríklad kyselinou sírovou. Možno ho aj pripraviť intenzívnym zahrievaním mravčanu amónneho, ktorý pripravíme reakciou etylesteru kyseliny mravečej (rumová aróma) a amoniaku. Najprv vzniká amid kyseliny, potom nitril, čo je vlastne HCN.

Za 2. svetovej vojny bol používaný k usmrcovaniu väzňov v plynových komorách (Cyklon B). Používa sa ako pesticíd. Na svoju obranu ho využívajú kyanogénne rastliny. Vzniká ako vedľajší produkt horenia, napríklad pri spaľovaní plastov (polyamidu polyakrylu ...). Je súčasťou tabakového dymu.

Kyanovodík reaguje s vodou:



Kyanovodík je veľmi dôležitá priemyselná surovina, používajúca sa na výrobu množstva zlúčenín od polymérov (plastov) až po lieky.

Kyanovodík napriek svojej vysokej toxicite a letálnosti (usmrtenia), nie je ako otravná látka príliš vhodný, pretože je ľahší ako vzduch a rýchlo vyprchá do okolitej atmosféry. Nebezpečné sú uzavreté neodvetrané priestory a blízke okolia miesta malého úniku. Veľké úniky, ale môžu vytvoriť prízemný oblak vznikom ochladeného vzduchu, ktorý je hlavne v mestskej aglomerácii smrteľne nebezpečný. Kyanovodík sa používa aj ako jed na hmyz a potkany.

Tabuľka 12 Príznaky zasiahnutia, postup pri prvej pomoci a fyzikálne chemické vlastnosti kyanovodíka

Subjektívne príznaky	Objektívne príznaky	Doba pôsobenia minúty	Koncentrácia ppm
Vnímanie čuchom	/	0,1 - 1	1,5 až 5,5
Ľahké dráždenie nosu a očí	Slzenie, nádcha, pokašľavanie	0,1	7 - 11
Silné dráždenie v krku, dýchacích ciest, tlak na hrudnú kosť	Zrýchlené povrchné dýchanie, potenie, spomalenie tepu	0,1	18
Nezniesiteľné dráždenie očí a dýchacích ciest, bolesti hlavy, žalúdka,	Kašeľ, slzenie, rýchle dýchanie, potenie, opuch pľúc, vracanie,	0,1	36

nôh, celková slabosť, pocit dusenia	možný opuch pľúc, ohrozenie života		
	Vyššie uvedené príznaky, častý opuch pľúc, ohrozenie života	0,1	72
	Vyššie uvedené príznaky, dusenie, smrť	5	90
Postup pri prvej pomoci	• Úplný pokoj, zákaz fajčenia, • Prezlečenie a omytie postihnutého • pokúsiť sa vyvolať vracanie • nechať vypiť veľa vody		
Vybrané fyzikálne chemické vlastnosti kyanovodíka			
Hutnosť pár	0,93		
Relatívna molekulová hmotnosť	27		
Bod varu	25 °C		
Prchavosť pri 20 °C	79 obj. %		
Reaktivita	Absolútna rozpustnosť vo vode		
Teplota vznietenia	538 °C		
Výbušnosť	5,6 až 40 % sú medze výbušnosti		
Typ filtru podľa ČSN EN 141	B		
Možnosti výskytu nebezpečnej chemickej látky	Výroba organických látok, niektoré chemické prevádzky, pri aplikácii ako insekticíd		

Výstražné symboly nebezpečenstva kyanovodíka



Stanovenie kyanovodíka

Predstavu o úniku kyanovodíka si možno v prevádzke urobiť z bilancie surovín a produktu, pričom je potrebné zvážiť aj jeho prípadný prechod do formy kyanidov.

Pri analytickom stanovení sa kyanovodík zo vzduchu obvykle zachytáva v roztoku hydroxidu sodného alebo draselného. Koncentrácia zachyteného kyanovodíka sa potom stanovuje spektrofotometricky, kolorimetricky, potenciometricky alebo pomocou plynovej chromatografie.

2.1.6 Oxidy dusíka

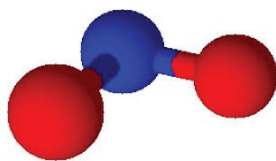


Schéma 6 Molekula oxidu dusičitého

Oxidy dusíka alebo NO_x je súhrnné označenie pre všetky oxidy dusíka. Sú nimi:

- oxid dusný $\text{N}^{\text{I}}_2\text{O}$
- oxid dusnatý $\text{N}^{\text{II}}\text{O}$
- oxid dusitý $\text{N}^{\text{III}}_2\text{O}_3$
- oxid dusičitý $\text{N}^{\text{IV}}\text{O}_2$ (dimerizuje na N_2O_4)
- oxid dusičný $\text{N}^{\text{V}}_2\text{O}_5$

Priemyselné zdroje vzniku oxidov dusíka

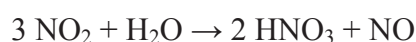
V literatúre sú popísané tri mechanizmy vzniku:

1. Pri vysokých teplotách spaľovania vznikajú následkom disociácie molekúl O_2 a N_2 samostatné atómy, ktoré sa následne zlučujú do oxidov dusíka.
2. Produktmi chemických reakcií spaľovania vo vrstvách s nedostatkom kyslíka sú radikály uhlíkovodíkov, ktoré s molekulami dusíka vytvárajú kyanidy. Z nich sa vedľajšími reakciami vytvárajú oxidy dusíka.
3. Z paliva, pri výrobe ktorého sa použil dusík sa uvoľňujú aj pri relatívne nízkych teplotách spaľovania oxidy dusíka.

Oxid dusičitý (NO_2) je žltohnedý, agresívny, jedovatý plyn. V ovzduší patrí k plynom, ktoré spôsobujú kyslé dažde a smog. Uvoľňuje sa rozkladom kyseliny dusičnej. Je jedným z piatich oxidov dusíka.

Oxid dusičitý a oxid dusnatý sú medziprodukty pri výrobe kyseliny dusičnej. Jeho molárna hmotnosť je 46.

Rozpúšťaním oxidu dusičitého vo vode vzniká kyselina dusičná:



Pôsobí dráždivo na sliznice dýchacích ciest a znižuje ich obranyschopnosť proti infekciám. Od istých koncentrácií (od 100 - 200 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ počas niekoľkých minút) spôsobuje inhalačné otravy spojené s toxickým opuchom pľúc, ktoré pri ťažkom priebehu môžu byť smrteľné.

Oxid dusičitý je oveľa toxickejší ako oxid dusnatý. Dráždi oči a horné cesty dýchacie. V pľúcach s vodou vytvára zmes kyselín HNO_2 a HNO_3 , ktoré narúšajú funkciu pľúc. Vo vysokých koncentráciách môžu vyvolať edém pľúc. NO_2 má vyššiu afinitu k hemoglobínu ako kyslík, čo zhoršuje prenos kyslíka do tkanív organizmu. Pri extrémne vysokých koncentráciách môže spôsobiť cyanózu.

Poznámka: NO sa nachádza napr. aj v automobilových exhalátoch.

Oxid dusičitý NO_2 môžete odhaliť čuchom podľa odporne sladkastého zápachu. Veľmi malá koncentrácia NO_2 dráždi dýchacie cesty.

Príznaky otravy: dráždivý kašeľ, edém pľúc, resp. iné poškodenie pľúc, cyanóza, šok postihnutého, krče, zástava dýchania.

Otrava NO_2 je nebezpečná vtom, že sa prejaví až neskôr, až po niekoľko hodínach po nadýchaní daným plynom.

NO sa pomocou vzdušnej vlhkosti a vzdušného kyslíku O_2 mení na NO_2 .

NO₂ vzniká pri horení filmov, pravítok, umelých hnojív a pod.

Príznaky otravy oxidom dusnatým NO: silno dráždi dýchacie cesty, spôsobuje cyanózu. Oxidy dusíka sa rozpušťajú vo vode, chemickou reakciou vzniká zmes kyselín, ktoré v ľudskom organizme spôsobujú vznik nitrátov a nitridov, ktoré ničia krvné častice. Postihnutý upadne do bezvedomia.

Príznaky: bolesť hlavy, rozšírené cievy - organizmus sa snaží zvýšiť krvný obeh, kolísanie krvného tlaku, malátnosť.

Tabuľka 13 Príznaky zasiahnutia, postup pri prvej pomoci a fyzikálne chemické vlastnosti oxidu dusičitého NO₂ (oxid dusnatý*, nitrózne plyny*)

Subjektívne príznaky	Objektívne príznaky	Doba pôsobenia minúty	Koncentrácia ppm
Vnímaní čuchom	/	1 - 10	0,12 - 0,27
Mierne svrbenie alebo pálenie v nose, kovová pachuť v ústach	Niekedy slabá nádcha	30	2 - 5
Značné dráždenie dýchacích ciest	Kašeľ, dýchavičnosť, zvýšená sekrécia hlienov. Niekedy s dobou latencie	5 300-4000	10 - 21
Výrazné dráždenie, pocit sucha, zvieranie a škrabanie v krku, bolesť hlavy	Pokles krvného tlaku. Častá zákerná doba latencie!	0,1 300-4000	50 - 60
Neznesiteľné dráždenie, pocit dusenia	Neutíšiteľný kašeľ, dýchavičnosť	0,1	150
viď vyššie	Dýchavičnosť, šok, kŕče. Smrť	5	266
Postup pri prvej pomoci	• Úplný pokoj, zákaz fajčenia, • prezlečenie a omytie postihnutého, • výplach očí borovou vodou, • inhalácia vodnej hmly: vody, alkalickej minerálnej vody alebo 1% roztoku zažívacej sódy vo vode		
Vybrané fyzikálne chemické vlastnosti oxidu dusičitého N ₂ O ₄ *			
Hutnosť pár	1,6		
Relatívna molekulová hmotnosť	46		
Bod varu	21 °C		
Prchavosť pri 20 °C	79 obj. %		
Reaktivita	Dobrá rozpustnosť vo vode		
Teplota vznietenia	Nehorľavý		
Výbušnosť	Má oxidačné vlastnosti		
Typ filtru podľa ČSN EN 141	NO-P3		
Možnosti výskytu nebezpečnej chemickej látky	Výroba a doprava: kyseliny dusičnej, organických látok, výbušnín. Časté havárie pri doprave kyseliny dusičnej a pri nitráciách		

Výstražný symbol nebezpečenstva oxidu dusičitého



Stanovenie NO_x/NO₂

Varovaním pri úniku oxidu dusičitého je jeho červenohnedá farba a štiplavý zápach. Pri prvom spozorovaní týchto javov je nutné zamedziť ďalšiemu vdýchnutiu a úniku týchto látok.

Emisie oxidu dusíka možno stanoviť najlepšie analýzou odpadových plynov a následne výpočtom zo zistenej koncentrácie a objemu vypusteného plynu.

Oxidy dusíka je možné stanoviť niekoľkými analytickými metódami:

Pomocou manuálnych metód. Používa sa fotometrické stanovenie oxidu dusíka po ich prevedení na NO₂ alebo dusičnany vo vhodnom absorpčnom roztoku. Ďalšou možnosťou je coulometrická metóda.

Pomocou inštrumentálnych on-line metód mobilných prístrojov. Pre inštrumentálne stanovenie sú najčastejšie využívané zariadenia založené na stanovení obsahu oxidu dusíka pomocou chemoluminiscencie. Zariadenia tohto typu a všetky služby s meraním spojené ponúkajú bežne dostupné komerčné firmy.

2.1.7 Sulfán



Schéma 7 Molekula sulfánu

Sulfán je bezfarebný plyn zapáchajúci po skazených vajciach. Je ťažší ako vzduch a ľahko sa skvapalňuje. Je dobre rozpustný v rôznych kvapalinách vrátane vody a alkoholu. Rozpúšťaním vo vode vzniká kyselina sulfánová, predtým nazývaná sírovodíková. Jej vzorec je rovnaký ako vzorec sírovodíka.

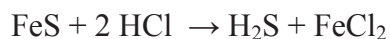
Je to slabá kyselina, tvorí soli dvojakého typu - sulfidy (S²⁻) a hydrogénsulfidy (HS⁻). V baktériách, ktoré žijú v sopkách, nahrádza pri fotosyntéze vodu a vzniká tak pevná síra, ktorú baktérie vylučujú pod seba.

Sulfán sa môže tvoriť rozkladom organického materiálu (napr. pri výrobe bioplynu z ktorého sa často musí odstraňovať) a síranov pri nedostatku kyslíka.

Sulfán je najjednoduchšou zlúčeninou síry s vodíkom. Je to tiež najstálejšia a najdôležitejšia zlúčenina týchto dvoch prvkov. Je prvým členom homologického radu sulfánov. Všeobecný vzorec týchto zlúčenín je H₂S_n, takže napr. vzorec disulfánu je H₂S₂, trisulfánu H₂S₃ atď.

Soli zodpovedajúcich kyselín sa nazývajú polysulfidy.

Sulfán sa pripravuje reakciou sulfidu železnatého s kyselinou chlorovodíkovou alebo ho môžeme pripraviť priamym zlúčením vodíka a síry:

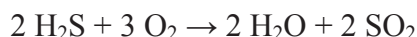


Sulfid železnatý reaguje s kyselinou chlorovodíkovou za vzniku sulfátu a chloridu železnatého.

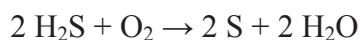


Vodík reaguje so sírou za vzniku sulfanu.

Rozlišujeme dva druhy spaľovania sulfanu, tzv. spaľovanie dokonalé t.j. za dostatočného prístupu vzduchu a spaľovanie nedostatočné t.j. za nedokonalého prístupu vzduchu. Dokonalým spaľovaním sulfanu vzniká oxid siričitý a voda:



Pri nedokonalom spaľovaní vzniká síra a voda:



Sulfán sa vyskytuje v sopečných plynch. Jedná sa o sopečný plyn, ktorý je vyvrhovaný pri sopečnej erupcii, pri silných erupciách sa môže dostať do pyroklastického oblaku až do stratosféry, kde sa spoločne so oxidom siričitým a vodnou parou podieľa na vzniku drobných kvapôčok kyseliny sírovej, tzv. aerosólu.

Tento aerosól je schopný pretrvať v stratosfére 2 až 3 roky a pôsobí ako veľmi efektívna zábrana pred dopadajúcim slnečným žiarením, čím pomáha v niektorých oblastiach otepľovať a v ďalších ochladzovať zemský povrch v závislosti na veľkosti častíc aerosólu.

Sulfán je prudko jedovatý, aj v menších dávkach môže spôsobiť smrteľné otravy (vrátane okamžitej smrti bez morfológických zmien). Jeho účinky sú podobné ako u kyanovodíka. Obe látky inhibujú enzým cytochróm C oxidázu a bránia tak tkanivám využívať kyslík. To sa prejavuje predovšetkým v CNS paralizou dýchacieho centra.

Sulfán má dráždivý aj dusivý účinok. Dráždi dýchacie ústrojenstvo a oči (podráždenie sa objavuje pri dlhodobejšej expozícii už s koncentráciou 10,5-21,0 ppm). V očiach spôsobuje keratokonjunktivitídu, podráždenie dýchacieho traktu je najväčšie v jeho dolnej časti, môže viesť k edému pľúc. Pri koncentráciách 1000-2 000 ppm sa sulfán rýchlo vstrebáva do krvi a spôsobuje najprv zrýchlené dýchanie, ktoré je neskôr vystriedané zástavou dychu. Vyššia koncentrácia okamžite paralyzuje dýchacie centrum. To bez resuscitácie (prípadne spontánnej obnovy dýchania) vedie k smrti udusením.

Pri koncentráciách 100-1000 ppm je najčastejšou príčinou smrti edém pľúc. Čuchom sú rozpoznateľné už koncentrácie 0,0005-0,13 ppm (podľa individuálnej citlivosti), avšak vysoké koncentrácie rýchlo paralyzujú čuchové bunky, preto zápach plynu stráca svoju varovnú funkciu.

Sulfán a jeho iónové formy sú vo vodách nestabilné, pretože sa môžu oxidovať chemicky alebo biochemicky až na sírany. Vo vodách sa môžu trvale vyskytovať len v anaeróbnom prostredí, a sú preto dôkazom redukčných procesov prebiehajúcich vo vode (napr. pri eutrofizácii). Významne ovplyvňuje pachové vlastnosti vody a svojou toxicitou spôsobuje hromadné hynutie vodných živočíchov.

Chemická oxidácia sulfanu kyslíkom rozpusteným vo vode je zložitý proces. Medziproduktmi oxidácie sú pravdepodobne polysulfidy, siričitany, tiosírany a elementárna síra. Rýchlosť oxidácie závisí od hodnoty pH (pri hodnote pH nižšej ako 6 je veľmi nízka) a od prítomnosti katalyzátorov (Mn^{2+} , Ni^{2+} a Co^{2+}).

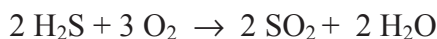
Zneškodnenie splodín sulfánu

Nadbytočný sulfán vedieme do hydroxidu sodného NaOH.

Sulfán je dobre rozpustný vo vode. Pri laboratórnej teplote sa v jednom objeme vody rozpustí dva a pol objemu sulfánu. Vzniká veľmi slabá kyselina sulfánová (sulfánová voda):



Sulfán na vzduchu horí modrastým plameňom. Produktmi horenia sú oxid siričitý a voda:



Tabuľka 14 Príznaky zasiahnutia, postup pri prvej pomoci a fyzikálne chemické vlastnosti sulfánu

Subjektívne príznaky	Objektívne príznaky	Doba pôsobenia minúty	Koncentrácia ppm
Vnímanie čuchom	Zápach	1	Od 0,3
	Odporný zápach	1	Od 20
	Bez zápachu otupenie čuchu	10	Cez 200
	Bez otravy	60	80
Bolesti hlavy, únava	Edém pľúc	180 doba latencie i niekoľko dní	
	Zápal spojiviek, kašeľ	300	50-80
Kŕče, vracanie	Zúžení zorníc	120	300
	Nebezpečenstvo ohrozenia života	5	500 - 700
Rýchla zástava dýchania	Rýchla smrť	0,1	Cez 1000
Postup pri prvej pomoci	- pri kŕčoch dbať, aby postihnutý neporanil iného, - prezliecť a omýť vodou, - nechať vypiť veľa vody alebo mlieka		
Vybrané fyzikálne chemické vlastnosti sulfánu			
Hutnosť pár	1,17		
Relatívna molekulová hmotnosť	34		
Bod varu	- 60 °C		
Prchavosť pri 20 °C	90 obj. %		
Reaktivita	Dobrá rozpustnosť vo vode		
Teplota vznietenia	246 °C		
Výbušnosť	4,3 - 46 % sú medze výbušnosti		
Typ filtru podľa ČSN EN 141	B		
Možnosti výskytu nebezpečnej chemickej látky	Výroba a doprava: sírouhlika, viskóзовého hodvábu, celofánu, liečiv. Je obsiahnutý v zemnom plyne a bioplyne od 1 ppm až 45% ! Vzniká pri hnilobných procesoch na skládkach, v kanáloch a pod.		

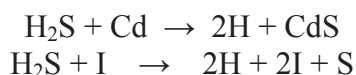
Výstražné symboly nebezpečenstva sulfánu:



Stanovenie sulfánu

Najspoláhlivejšie, jednoduché a pomerne rýchle je stanovenie H_2S jodometrickou titráciou zachyteného CdS . Odoberaté množstvo plynu možno voliť podľa obsahov H_2S v plyne tak, že titráciu je možné vykonávať s 0,05 N alebo 0,1 N roztokov bez separácie CdS .

Sulfán sa zavádza buď priamo do štandardného roztoku jódu a nadbytočný jód sa retitruje roztokom tiosíranu, alebo sa H_2S zo zmesi najskôr oddelí zrážaním roztokom octanu kademnatého alebo zinočnatého. Vzniknutý sulfid sa kyselinou chlorovodíkovou rozloží späť na H_2S a príslušný chlorid. V konečnej fáze opäť reaguje H_2S s roztokom jódu, ktorého nadbytok sa stanoví tiosíranom:



2.1.8 Oxid uhoľnatý



Schéma 8 Molekula oxidu uhoľnatého

Oxid uhoľnatý (CO) je bezfarebný, jedovatý, nedráždivý plyn bez chuti, farby a zápachu o niečo ľahší ako vzduch. Je zápalný a reaguje so silnými oxidantmi (napr. fluoridom chloritým alebo lítiom). Reaguje s hemoglobínom za vzniku karboxylhemoglobínu (COHb). Afinita hemoglobínu k oxidu uhoľnatému je viac ako 200 (niektorá literatúra udáva 240 až 300) krát vyššia než ku kyslíku, preto pôsobí už v malých koncentráciách, brzdí až zastavuje oxidačné procesy v organizme.

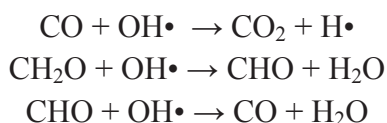
Hlavná časť CO vzniká v atmosfére pri oxidácii metánu, pri rozklade chlorofylu a pri fotooxidácii terpénov. Z prírodných zdrojov prispieva k celkovému množstvu CO vulkanická činnosť, lesné požiare a bakteriálna činnosť v oceánoch. Antropogénnou činnosťou sa dostáva do ovzdušia od 350 až 600 miliónov ton CO za rok.

K najvýznamnejším emisným zdrojom patrí nedokonalé spaľovanie, napr. v automobiloch, v priemysle, spaľovniach a teplárnach a nedokonalé horenie organických látok s obsahom uhlíka. Treba podotknúť, že odhady emisií v ovzduší sa líšia a závisia od dokonalosti bilančných modelov a voľby vstupných údajov.

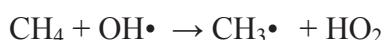
CO sa vyskytuje vo veľkom množstve plynov napr. vo svietiplyne v množstve 4 až 11 %, v koksárenských plynach 7 %, generátorových plynach 27 až 29 %, motorových výfukových plynach 4 % až 8 % (môžu až 36 %), banských plynach až 50 %, pri výrobe karbidu vápnika vzniká 60 až 70 % CO atď. Patrí k jednému z najrozšírenejších a najbežnejšie distribuovaných plynov znečisťujúcich ovzdušie.

CO patrí k fotochemicky aktívnym plynom prispievajúcim nepriamo k skleníkovému efektu atmosféry. Je evidovaný ako prekursor ozónu, pretože ovplyvňuje vznik a rozpad ozónu v troposfére. Odhady času zotrvania v atmosfére sa líšia, predpokladaná je doba v rozsahu od 0,1

až 0,3 roka (niektoré zdroje uvádzajú 1 mesiac až 5 rokov) a závisí tiež od rýchlosti odstraňovania oxidu uhoľnatého z atmosféry. Proces pravdepodobne prebieha prostredníctvom oxidácie CO niektorými zložkami prítomnými v ovzduší napr. OH• radikálmi:



OH• radikály sú dôležité nielen pri odstraňovaní, ale aj pri tvorbe CO, takže ich obsah v troposfére môže ovplyvňovať celkové množstvo atmosférického oxidu uhoľnatého. Reagujú s metánom a ostatnými organickými radikálmi za vzniku CO:



Výskyt CO v ovzduší:

Prirodzená koncentrácia CO v ovzduší sa nachádza v rozmedzí od 0,01 až 0,23 mg/m³ (0,01 až 0,20 ppm). Koncentrácia v priemyselných oblastiach závisí od meteorologických podmienok a intenzity dopravy. Je výrazne premenlivá od času a vzdialenosti od zdroja. Jeho priemerná 8 hodinová koncentrácia je všeobecne menšia ako 20 mg/m³ (17 ppm), hoci sú občas zaznamenané koncentrácie vyššie ako 60 mg/m³ (53 ppm).

Oxid uhoľnatý vzniká hojne v interiéroch v spaľovacích zariadeniach bez odťahu a s obmedzeným prístupom vzduchu najmä ak sú tieto využívané v málo vetraných miestnostiach.

Predpokladá sa zvýšená profesionálna expozícia oxidom uhoľnatým v prípade dopravných alebo hliadkujúcich policajtov, požiarnikov, zamestnancov garáží, pracovníkov v metalurgickom, ropnom, plynárenskom a chemickom priemysle. Niekedy sú expozície významné, napr. môže presiahnuť 115 mg/m³, niekedy až 570 mg/m³ napr. v garážach.

Účinky CO na zdravie človeka

Pretože oxid uhoľnatý nepreniká cez kožu, jedinou dôležitou expozičnou cestou je inhalácia. Prvoradý význam oxidu uhoľnatého majú jeho toxické účinky cez kožu. Patrí k najrozšírenejším jedom. Pri vdychovaní sa absorbuje do pľúc a opätovne sa viaže na krvné farbivo, pričom vzniká karboxylhemoglobín. CO má 200, niektoré zdroje uvádzajú 240 až 300 krát väčšiu afinitu ku krvnému farbivu ako kyslík.

Faktorom pri absorpcii a vylučovaní CO je jeho hladina vo vzduchu, množstvo karboxylhemoglobínu v krvi, trvanie expozície a intenzita pľúcnej ventilácie. V súvislosti s expozíciami, ktoré vyvolávajú koncentrácie karboxylhemoglobínu v krvi nižšie ako 10 % boli popísané nasledovné typy účinkov:

- srdcovo-cievne účinky,
- poruchy CNS,
- fibrinolytické účinky,
- perinatálne účinky.

Hypoxia spôsobená CO vedie k deficitným funkciám na citlivých orgánoch a tkanivách ako mozog, srdce, vnútorne steny ciev a krvných doštičiek. Čo sa týka účinkov na srdcovo-cievny systém bolo aj v prípade zdravých mladých ľudí jasne preukázané zníženie pracovnej kapacity pri maximálnej fyzickej záťaži v dôsledku príjmu kyslíka už pri koncentráciách karboxylhemoglobínu nad 5 %.

Pri zvyčajnejších úrovniach expozície CO vo vonkajšom prostredí vyvolávajú obavy niektoré účinky na srdcovo-cievny systém (napr. zhoršenie symptómov angíny pectoris počas fyzickej záťaže), ku ktorej dochádza u menšej, napriek tomu však početnej skupine obyvateľstva a je tým pádom pokladaná za rizikovú skupinu s predpokladanou koncentráciou 2,9 až 4,5 %. Pri

koncentráciách na 5 % j. COHb je popísané zníženie zrakových schopností a pozornosti, väčší počet omylov pri počítaní a písaní, horší odhad času a zhoršenie pri riadení motorových vozidiel.

Sú zaznamenané účinky CO na periférne nervy, zažívaci systém a na žľazy s vnútornou sekréciou. Vyššia koncentrácia karboxyhemoglobínu môže viesť k ďalším sekundárnym efektom napr. k poklesu pH v krvi a zmenám pri fibrinolýze. Sú popísané perinatálne efekty ako znížená váha pri narodení a postnatálny retardovaný vývoj.

Vo všeobecnosti je možné konštatovať, že 5-10 % COHb sa prejavuje bolesťami hlavy a únavou. Okrem pacientov s angínou pectoris alebo s obštrukciou koronárnych artérií existujú aj ďalšie rizikové skupiny ohrozené zvýšeným rizikom na zdravie človeka počas expozície CO.

Akútna otrava môže vzniknúť pri náhlom a veľkom zvýšení koncentrácie CO v inhalovanom vzduchu a môže spôsobiť smrť už počas niekoľkých sekúnd. Pri hodnotách do 20 až 25 % COHb sa prejavuje bolesťami hlavy, hučaním v ušiach, závratmi a únavou. Pri hodnotách 26 až 39 % sa pridružuje nevoľnosť, vracanie a svalová slabosť a výrazne sa predlžuje reakčný čas.

Pri obsahu COHb okolo 40 % sa prejavuje zmätenosť s poruchami vedomia, zrýchľuje sa dychová a pulzová frekvencia a pripájajú sa príznaky stenokardie. Koncentrácia nad 50 až 60 % a viac spôsobujú ťažkú asfýxiu až smrť. Väčšiu nádej na prežitie majú aj pri rovnako ťažkej otrave tí, ktorí boli vystavení krátkodobému účinku pri vyššej koncentrácii CO než tí, ktorí boli vystavení dlhodobému účinku pri nižších koncentráciách CO.

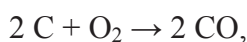
Následne sa môže objaviť poškodenie obličiek alebo pečene. Zároveň, alebo s časovým odstupom sa môže objaviť aj edém pľúc, zápal pľúc, poruchy srdčného svalu, najmä však poruchy nervového a psychického rázu, ktoré môžu vymiznúť v priebehu niekoľkých mesiacov, niekedy však zostanú natrvalo.

Chronická otrava je sporná. Problémy majú neurčitý charakter s prejavujúcimi sa symptómami ako: bolesť hlavy, hučanie v ušiach, pocit tlaku na prsiach závrate, únava, zábudlivosť niekedy zažívacie problémy a vyrážky. Pozornosť treba venovať aj skutočnosti, že takýmto druhom otravy by museli trpieť hlavne fajčiari, ktorí dym vdychujú.

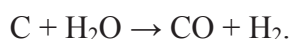
Časť problémov a chorôb (ischemická choroba srdca), ktoré fajčenie prináša sa dajú pripísať CO. Uvádza sa, že pri fajčení môže byť obsah karboxyhemoglobínu v krvi niekedy viac ako 15 %. Nebezpečná je kombinácia účinkov CO, alkoholu a liečiv. Vysoké koncentrácie môžu spôsobiť bezvedomie až smrť. V prípade dlhodobej expozície môže CO vyvolať poruchu CNS, srdcovo-cievne ochorenia a tiež negatívne ovplyvniť účinky na schopnosť reprodukcie, CNS, srdcové ochorenia a iné.

Príprava CO

Oxid uhoľnatý sa pripravuje spaľovaním uhlíka s malým množstvom kyslíka:



prípadne reakciou vodných pár s uhlíkom pri vysokých teplotách (príprava vodného plynu):



V nepatrnom množstve vzniká aj metabolickými procesmi v živých organizmoch, a preto je obsiahnutý v stopových množstvách vo vydychovanom vzduchu z pľúc. S kyslíkom sa prudko zlučuje (horí modrým plameňom) na oxid uhličitý za uvoľnenia značného množstva tepla. V zmesi so vzduchom, obsahujúci od 12,5 až 74,2 % oxidu uhoľnatého vybuchuje.

Dopad CO na atmosféru

Oxid uhoľnatý má nekontrolovateľný dopad na atmosféru aj kvôli zvyšovaniu koncentrácie metánu a zväčšovaniu ozónovej diery kvôli zreagovaniu chemických prvkov s ostatnými prírodnými prvkami v atmosfére.

Oxid uhoľnatý sa vytvára počas nedokonalého spaľovania paliva. Oxid uhoľnatý sa samovoľne oxiduje na stabilnejšiu formu oxidu uhličitého. Oxid uhoľnatý sa v atmosfére nachádza iba krátku dobu. Vzhľadom na svoju jedovatosť je jednou z významných ekologických škodlivín.

K významnému uvoľneniu oxidu uhoľnatého došlo vo Východoslovenských železiarňach 27. októbra 1995. V blízkej obci Veľká Ida dosahovala koncentrácia oxidu uhoľnatého až 50 mg/m^3 , preto museli byť obyvatelia tejto obce evakuovaní. Usmrtených bolo 11 ľudí. Ozdravenie po akútnej otrave oxidom uhoľnatým môže nastať v priebehu niekoľkých dní, nervové alebo psychické poruchy trvajú dlhšie. V niektorých prípadoch dochádza aj k celoživotným poruchám. Podľa najnovších vedeckých výskumov môže človek kvôli oxidu uhoľnatému dostať rakovinu pohlavných orgánov.

Tabuľka 15 Príznaky zasiahnutia, postup pri prvej pomoci a fyzikálne chemické vlastnosti oxidu uhoľnatého

Subjektívne príznaky	Objektívne príznaky	Doba pôsobenia minúty	Koncentrácia ppm
Vnímanie čuchom – nie je možné	Bez zápachu	60	
Bolesti hlavy		60	2 000
Závrate		60	5 000
	Vracanie	60	10 000
	Hlboké bezvedomie	60	20 000
	Smrť	1	200 000
	Smrť	10	100 000
	Smrť	60	25 000
	Smrť	3000	1 000
Postup pri prvej pomoci	v prípadoch nadýchania splodín horenia: - kontrola priechodnosti dýchacích ciest (vytiahnutie jazyka, event. vybratie umelého chrupu) - umelé dýchanie len ak nedýcha postihnutý sám alebo ak je dýchanie nepravidelné a nedostatočné		
Vybrané fyzikálne chemické vlastnosti oxidu uhoľnatého			
Hutnosť pár	0,967		
Relatívna molekulová hmotnosť	28		
Bod varu	- 191 °C		
Prchavosť pri °C	100 obj. %		
Reaktivita	Veľmi málo rozpustný vo vode		
Teplota vznietenia	610 °C		
Výbušnosť	12,5 až 74 % sú medze výbušnosti		
Typ filtru	CO špeciálny		
Možnosti výskytu nebezpečnej chemickej látky	Nedokonalé horenie, petrochémiá, železiarne, plynárne, koksárne, tunely.		

Výstražné symboly nebezpečenstva oxidu uhoľnatého:



Stanovenie CO

Inštrumentálne metódy stanovenia oxidu uhoľnatého využívajú v prevažnej miere postupy infračervenej absorpčnej spektrometrie. V súčasnosti sa najviac využíva postup nedisperznej spektrometrie (NDIR), avšak rovnako ako v prípade všetkých ostatných látok aktívnych v infračervenej oblasti spektra 1 sa v blízkej budúcnosti pre on-line stanovenie oxidu uhoľnatého presadí použitie FTIR.

V niektorých prípadoch sa používa aj neselektívnych termochemických analyzátorov. Pre stanovenie oxidu uhoľnatého v odpadových plynch zo stacionárnych zdrojov sa ako referenčnej metódy využíva nedisperznej infračervenej spektrometrie (NDIR) (EN 15058). Táto európska norma uvádza normovanú referenčnú metódu (NRM) odberu vzorky a stanovenia oxidu uhoľnatého v odpadových plynch vypúšťaných do ovzdušia potrubím alebo komínom.

Tejto normovanej referenčnej metódy sa používa pri jednorázovom meraní a pri kalibrácii alebo nastavenia automatizovaných meracích systémov (AMS) trvalo inštalovaných na komínoch a ďalej pre potreby riadiacich systémov a pre ďalšie účely.

2.1.9 Oxid uhličitý

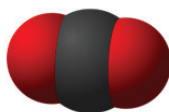


Schéma 9 Molekula oxidu uhličitého

Oxid uhličitý je atmosférický plyn tvorený dvoma atómami kyslíka a jedným atómom uhlíka. Jeho sumárny chemický vzorec je CO₂. Je bezfarebný, nehorľavý, málo reaktívny, ťažší než vzduch.

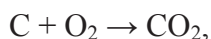
Vzniká ako produkt biologických procesov, napríklad dýchania a kvasenia a ako produkt horenia zlúčenín uhlíka vo vzduchu. Pri normálnom tlaku v neviazanej forme sa vyskytuje vo forme plynu, pri normálnom tlaku nestabilná pevná forma sa nazýva suchý ľad.



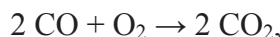
Obr.5 Suchý ľad

Oxid uhličitý, pri vyšších koncentráciách môže v ústach mať slabo nakyslú chuť.

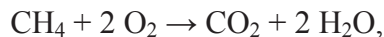
Vzniká reakciou uhlíka s kyslíkom (spaľovaním):



horením oxidu uhoľnatého (napr. svietiplynu):



alebo organických látok, napr. metánu:



a to vždy za vývinu značného množstva tepla.

Podobnými reakciami môžeme popísať i spaľovanie fosílnych palív a biomasy. Je tiež produktom dýchania väčšiny živých organizmov, kde je spolu s vodou konečným produktom metabolickej premeny živín obsiahnutých v potrave živočíchov.

V laboratóriu sa väčšinou pripravuje reakciou uhličitanov, predovšetkým uhličitanu vápenatého so silnými kyselinami napr. chlorovodíkovou:



Priemyselne sa vyrába tepelným rozkladom (žíhaním) vápenca (uhličitanu vápenatého):



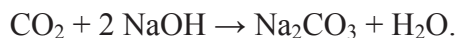
Po chemickej stránke je oxid uhličitý veľmi stály a ani pri veľmi vysokých teplotách nad 2000 °C sa nerozkladá. Vo vode sa ľahko rozpúšťa, pričom sa pri tom sčasti (asi z 0,003 %) zlučuje s vodou na kyselinu uhličitú:



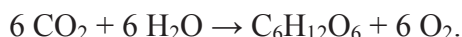
Oxid uhličitý reaguje so silnými hydroxidmi za vzniku solí, ktoré sa vyskytujú vo dvoch formách, ako uhličitaný a hydrogénuhličitaný (starším názvom kyslé uhličitaný); napr. s hydroxidom sodným vzniká buď hydrogénuhličitan sodný:



alebo pri väčšom množstve hydroxidu uhličitan sodný:



V zelených rastlinách je oxid uhličitý asimilovaný v procese zvanom fotosyntéza za katalytického pôsobenia chlorofylu a dodávky energie vo forme svetelných kvánt na monosacharidy podľa celkovej rovnice:



Spaľovanie sacharidov v tele živočíchov (a rastlín v noci) je opačným chemickým procesom (podobne ako kvasenie cukrov pôsobením kvasiniek).

Pri geologickom vývoji planetárnych telies hrá v chemizme oxidu uhličitého významnú rolu rovnováha medzi oxidom uhličitým a oxidom kremičitým podľa vzťahu:



Za bežných teplôt panujúcich na Zemi je táto rovnováha posunutá takmer úplne vľavo, takže veľké množstvo oxidu uhličitého je viazané v uhličitanových horninách. Ak stúpne teplota zhruba nad 350 °C, rovnováha sa vychýli takmer úplne vpravo a oxid kremičitý vytlačí z hornín oxid uhličitý, ktorý prejde do atmosféry. Týmto mechanizmom sa vysvetľuje veľmi hustá atmosféra planéty Venuše, zložená prevažne z oxidu uhličitého.

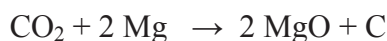
Pri ochladení pod –80 °C mení plynň oxid uhličitý svoje skupenstvo priamo na pevné (desublimuje) za vzniku tuhej látky nazývanej suchý ľad.

Oxid uhličitý je nedýchatelný a vo vyšších koncentráciách môže spôsobiť stratu vedomia a smrť.

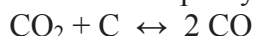
Oxid uhličitý je priemyselne ľahko dostupný plyn. Využíva sa ako:

- chemická surovina pre výrobu:
 - anorganických uhličitanov,
 - metanolu,
 - polykarbonátov,
 - polyuretánov,
 - karbamátov,
 - izokyanátov,
 - iných organických zlúčenín.
- hnací plyn a ochranná atmosféra pre potravinárske účely,
- súčasť perlivých nápojov,
- náplň snehových hasiacich prístrojov,
- chladiace médium (suchý ľad),
- v medicíne sa pridáva (do 5 %) ku kyslíku pre zvýšenie efektivity dýchania.

Za vysokých teplôt sa oxid uhličitý zúčastňuje i oxidačne - redukčných reakcií, kedy sa chová ako slabé oxidačné činidlo. Reaguje tak napr. s alkalickými kovmi alebo kovmi alkalických zemín:



Najdôležitejšou reakciou z tejto kategórie je vysokoteplotná redukcia oxidu uhličitého uhlíkom, ako sa uplatňuje najmä pri splynovaní uhlia a pri výrobe železa vo vysokých peciach:



Tabuľka 16 Príznaky zasiahnutia, postup pri prvej pomoci a fyzikálne chemické vlastnosti oxidu uhličitého

Subjektívne príznaky	Objektívne príznaky	Doba pôsobenia minúty	Koncentrácie ppm
Vnímaní čuchom	Bez zápachu		
Zvýšené dýchanie	Zvýšenie tepovej a dychovej frekvencie	30	30 000
Dusenie	Zmena fyziologických ukazovateľov	30	50 000
	Bezvedomie		80 000
	Smrť	10	nad 100 000
Postup pri prvej pomoci	v prípadoch nadýchania splodín horenia: • kontrola priechodnosti dýchacích ciest (vytiahnutie jazyka a event. vyňatie umelého chrupu) • umelé dýchane len ak nedýcha postihnutý sám		

	alebo ak je dýchanie nepravidelné a nedostatočné		
Vybrané fyzikálne chemické vlastnosti oxidu uhličitého			
Hutnosť pár	1,52		
Relatívna molekulová hmotnosť	44		
Bod varu	- 79 °C		
Prchavosť pri 20 °C	100 obj. %		
Reaktivita	Rozpustný vo vode, nehorľavý		
Teplota vznietenia	Nehorľavý plyn		
Výbušnosť	Nie je		
Typ filtru	Nepoužíva sa		
Možnosti výskytu nebezpečnej chemickej látky	Horenie, spaľovanie, uzavreté priestory, preplnené nevetrané priestory		

Výstražný symbol nebezpečenstva oxidu uhličitého:



Stanovenie CO₂

Zďaleka najväčším zdrojom emisií sú spaľovacie procesy uhľkatých palív. Ohlasovací prah 100 000 000 kg, teda 100 000 ton ročne, je tak veľké množstvo, že pravdepodobne nebude mnoho iných procesov ako spaľovanie, pri ktorých by mohol byť tento prah prekročený.

Na odhad produkcie oxidu uhličitého spaľovaním možno použiť jednoduchý bilančný výpočet zo známeho spotrebovaného množstva paliva. Ako krajnú možnosť môžeme zvoliť palivo zemný plyn (metán, najmenší pomer C: H) a koks (prakticky čistý uhlík).

Obsah oxidu uhličitého v spalinách či emitovaných v ovzduší možno priamo merať s využitím mobilných prístrojov založených na infračervenej spektrometrii, prípadne na refraktometrii. Ďalšou možnosťou sú termické analyzátory a metódy spektrofotometrie a nefelometrie. Merania môžu zabezpečiť komerčné laboratória. Produkcia oxidu uhličitého je potom súčinom jeho koncentrácie a objemu vypusteného plynu.

2.1.10 Tendencie rozvoja nových druhov nebezpečných chemických zlúčenín

2.1. 10.1 Fentanyl - jeho analógy a homológy

Potvrdením záujmu ruského vojsko – chemického komplexu o chemické zlúčeniny s nezvyčajným a silným účinkom na ľudský organizmus je príklad použitia rýchlo pôsobiaceho anestetika špeciálnou jednotkou proti čečenským teroristom pri záchrane rukojemníkov v moskovskom divadle Dubrovka v októbri 2002.

Fentanyl je superpotentný agonista (agonista je rovnako pôsobiaci činiteľ) (ný) μ -opioidných receptorov s krátkym biologickým polčasom. Patrí do skupiny syntetických opioidov – derivátov **4-anilidopiperidínu**.

Používa sa ako opioidné analgetikum. Je asi 100 krát účinnejší ako morfín, avšak s podstatne kratším účinkom (účinko síce nastupuje rýchlo, avšak aj rýchlo odznieva). Vzhľadom k nízkej perorálnej biologickej dostupnosti a vysokej lipofilite (dobrá rozpustnosť v tukoch), sa podáva prevažne **parenterálne** (v náplastiach, ďalšie spôsoby podania sú: **intravenózne** (do žily), **sublingválne** a **bukálne** (k rozpusteniu pod jazykom / v sliznici dutiny ústnej) a **intranazálne** (nosný sprej).

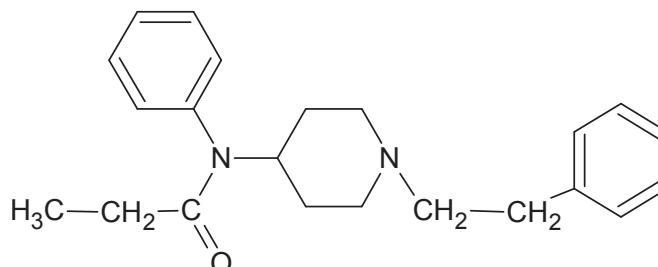


Schéma 10: *N*-(1-(2-fenetyl)piperidín)-4-yl)-*N*-fenylpropánamid

Fentanyl je chemicky ***N*-(1-(2-fenetyl)piperidín)-4-yl)-*N*-fenylpropánamid** s molekulovým vzorcom $C_{22}H_{28}N_2O$.

Je to syntetická morfiu podobná látka. Fentanyl je biely, horkastý prášok, dobre rozpustný v tukoch, s teplotou tuhnutia 83 až 84 °C.

Fentanyl má silné tlmivé účinky na dýchací systém, spomaľuje srdečný rytmus. Mechanizmus pôsobenia je podobný ako u iných opiátov, ale účinok je v porovnaní s nimi podstatne kratší.

Účinok fentanylu sa zvyšuje v kombinácii s inými substanciami s utlmujúcim účinkom, ale aj napríklad v kombinácii s alkoholom.

Je metabolizovaný v pečeni, 75 % v priebehu 24 hodín sa vylučuje vo forme metabolitov a asi 10 % v nezmenenom stave. Je asi 100 krát účinnejší ako morfín. Pri intravenóznom podaní (do žily) sa maximálny analgetický účinok dosahuje v priebehu 2 až 3 minút.

Napríklad pri parenterálnom podaní (v náplastiach) zvieratám spôsobuje analgézu (necítienie bolesti) i anestéziu v množstve stotín až tisícín mg/kg, kde efekt prichádza v priebehu 2 až 10 minút.

U človeka anestéziu pri orálnom podaní vyvoláva už dávka 0,05-0,1 mg/kg. Už pri dávke vyššej ako 0,2 mg/kg vzniká takzvaná depresia dýchania – výrazné zníženie dychovej funkcie. Letálna dávka pre krysy pri vnútrožilovom podaní $LD_{50} = 3,5$ mg/kg.

Podľa ruského ministra zdravotníctva J. Ševčenka, bol použitý derivát fentanylu, ktorý je asi 80 krát účinnejší ako morfín. Predstavitel' ruskej politickej opozície a špecialista na chemické zbrane L. Fedorov vyhlásil, že bol použitý carfentanyl ($C_{24}H_{30}N_2O_3$), ktorý je asi 100 - krát silnejší ako fentanyl a používa sa iba na znehybnenie veľkých zvierat.

Súčasný pohľad na možnosti využitia fentanylov

Fentanyl a jeho deriváty sa používali donedávna len v medicíne ako narkotické analgetikum pri chronických bolestiach, ktorých liečenie vyžaduje silnú bolesť utlmujúce prostriedky napr. formou fentanylových náplastí alebo injekčne. Z nalepenej náplasti sa látka uvoľňuje a cez pokožku sa dostáva priamo do krvného obehu, práve v dôsledku veľmi dobrej rozpustnosti v tukoch.

Po jej nalepení, trvá asi 12–24 hodín, kým dosiahne koncentrácia fentanylu v krvi požadovanú hodnotu. Okrem toho sa používa pri operačných zákrokoch ako narkotický prostriedok.

Fentanyl a jeho deriváty (metylfentanyl) vynikajú niektorými vlastnosťami, ktoré ich čiastočne predurčujú k inému než farmakologickému využitiu. Fentanyl a jeho deriváty spolu s ďalšími opioidmi sú látkami syntetickými.

Vďaka veľmi podobným účinkom slúžia ako náhrada opiátov - morfinu a heroínu alebo sú s nimi miešané. Vzhľadom k tomu, že fentanyl má vyššiu účinnosť (potenciu) než heroín, je zámena pre užívateľov drogy životu nebezpečná. Prvé prípady boli zaznamenané už v 70. rokoch medzi nemocničným personálom v USA.

Tieto látky sú stále častejšie aj dnes zneužívané pre ich omamné účinky ako drogy. V posledných rokoch je fentanyl na trhu drog častejšie frekventovaný nielen v zahraničí, ale aj na Slovensku.

Potvrďuje to i výsledok policajnej akcie v Bratislave v noci z 11. na 12. augusta 2011, kedy sa podarilo zaistiť 4,3 kg tejto nebezpečnej drogy, ktorá sa používa ako náhrada heroínu. Zo zadržaného množstva by sa dalo vyrobiť 24 000 dávok v hodnote takmer 240 000 eur.

Štruktúrne analógy fentanylu, ako už bolo prezentované, sú chemicky príbuzné zlúčeniny, ktoré možno vyčleniť mimo rámec klasických nástrojov chemického terorizmu. Zistenie vysokej analgetickej aktivity u fentanylov malo za následok, sledovanie vlastností jeho štruktúrnych analógov, z ktorých mnohé boli v období studenej vojny študované a pripravované ako potenciálne bojové otravné látky s mimoriadnou toxicitou.

Od roku 2002 sa o kalmatívach (sedatíva, upokojujúce prostriedky) začalo hovoriť ako o novej skupine masovo použiteľných prostriedkov predovšetkým obranného charakteru, ale aj o možnosti ich potenciálneho zneužitia.

Ruskou tlačou prebehli neautorizované správy, že bol použitý **trimetylfentanyl** (podľa niektorých štúdií je asi 6000 - krát silnejší ako fentanyl) prostriedok, ktorý už predtým údajne skúmala KGB pod šifrou Kolokol-1.

Faktom zostáva, že bez ohľadu na nátlak domácej i svetovej verejnosti, ruské úrady dodnes nevydali oficiálnu a určitú informáciu o použitej látke. Doteraz používali ruské policajné jednotky len dráždivé látky.

Dubrovka 2002 sa stala významným medzníkom, kedy k protiteroristickej policajnej akcii bolo použité psychofarmakum, silná opiodová zlúčenina a ktorej použitie nebolo zistené z pohľadu medzinárodného práva nelegálnym a porušujúcim dohovor o zákaze a likvidácii chemických zbraní.

Nevýhodou fentanylu je, že ho nie je možné za bežných podmienok previesť do plynného stavu, môže sa použiť len v kvapalnej forme alebo vo forme pevného aerosólu.

Výstražný symbol nebezpečenstva fentanylu:



2.1.10.2 Karbamáty

Z hľadiska možnosti zneužitia je nutné pozornosť venovať skupine chemických látok nazývaných aj karbamáty. Riziko zneužitia niektorých ich reprezentantov je vzhľadom na vysokú toxicitu, ale i dostupnosť základných surovín na výrobu a ich ľahkú syntézu pomerne vysoké.

Význam karbamátov spočíva aj v tom, že sa tieto látky v súčasnosti vyrábajú vo veľkom množstve ako insekticídy.

Sú označované ako na dusíku substituované estery hypotetickej **kyseliny karbamidovej**.

V tejto skupine je možné nájsť od relatívne málo toxických látok (carbaryl) cez relatívne toxické (**fyzostigmin** alebo **eserin**, **aldicarb**, **syntostigmin**) až po extrémne toxické látky (**T-1123**).

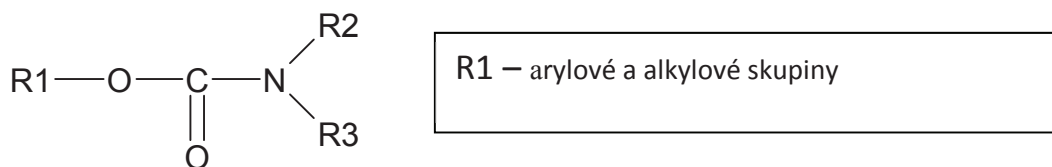


Schéma 11: Všeobecná schéma karbamátov

Karbamáty, patria medzi najvýznamnejšie a najčastejšie používané insekticídy. Navyše, niektorí zástupcovia karbamátov majú i herbicídne a fungicídne účinky.

Od 40. rokov minulého storočia bola vo Veľkej Británii, Francúzsku, USA a v Kanade skúmaná možnosť ich využitia ako bojových chemických látok. Ukázalo sa, že niektoré karbamáty vykazujú mimoriadne vysokú toxicitu voči teplokrvným organizmom, a sú preto vhodné aj pre akcie spojené s ich protiprávnym použitím.

Ide o chemické látky, ktoré inhibujú - zastavujú, spomaľujú aktivitu **acetylcholinesterázy**, takže mechanizmus účinku a priebeh intoxikácie je podobný ako u ostatných nervovo paralytických látok.

Karbaryl (1-naftylmetylkarbamát) je karbamát používaný predovšetkým ako insekticíd. Táto biela kryštalická látka sa predáva napríklad pod značkou **Sevin** (ochranná známka firmy Bayer).

Karbaryl objavila a na trh uviedla spoločnosť Union Carbide v roku 1958 (v roku 2002 firma Bayer kúpila firmu Aventis CropScience, pod ktorú patrila Union Carbide).

Karbaryl je stále tretí najpoužívanější insekticíd v mnohých štátoch pre oblasť záhradkárstva, poľnohospodárstva a lesníctva.

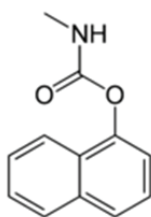


Schéma12: 1- naftylmetylkarbamát

Príprava karbaryl

Karbaryl sa vyrába reakciou metyl-izokyanátu s 1-naftolom. Alternatívne je možné 1-naftol najprv previesť na chlórformiát, ktorý potom reaguje s metylamínom na požadovaný produkt.

Karbamátové insekticídy sú reverzibilnými inhibítormi enzýmu acetylcholinesterázy. Napodobňujú acetylcholín, ale problém je v tom, že nepodliehajú konečnej hydrolýze. Takto zasahujú do nervového systému a spôsobujú smrť.

Toxicita T-1123 (**3-dietylaminofenyl-N-metylkarbamát metojodid**) je porovnateľná so sarínom.

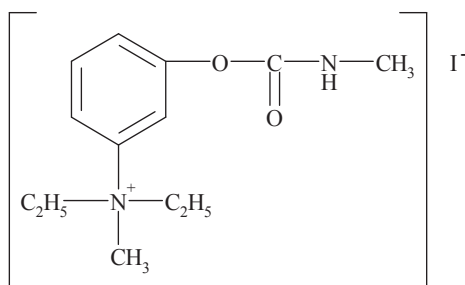


Schéma13: Chemická štruktúra karbamátu T-1123

Je zaujímavé, že karbamáty spôsobia prakticky rovnaký obraz intoxikácie ako nervovo paralytické látky (NPL), pretože základný mechanizmus účinku je ten istý – inhibícia cholinesterázy, ktoré však nie sú na rozdiel od organofosfátov **fosforylované**, ale **karbamylované** a spontánna **dekarbamylácia** (povedzme na rozdiel od **defosforylácie**) prebieha pomerne rýchlo (prakticky do 24 hodín).

Problémom však zostáva skutočnosť, že **karbamylovaný enzým** nie je prístupný účinku reaktivátorov, takže oximy (pri otravách organofosfátmi - OF sa môžu podať oximy ako reaktivátory acetylcholinesterázy. Oximy vytesňujú OF z väzby s esterázmi tak, že sa na esterázy sami viažu. Táto liečba je vhodná len v počiatku otravy, než dôjde k fosforylácii a vytvoreniu kovalentnej väzby medzi OF a esterázmi) sú pre liečbu otráv karbamátmi nevhodné.

Karbamáty sú väčšinou látky, ktoré zle penetrujú cez **hematoencefalickú bariéru** (je fyziologická bariéra medzi krvným obehom a centrálnou nervovou sústavou (CNS) u všetkých štvornožcov. Slúži na udržanie podmienok prostredia v mozgu a ich oddelenie od podmienok prostredia v krvi) a preto sú teda ich centrálné efekty vyjadrené menej.

Pri intoxikácii prevažujú muskarínové a nikotínové príznaky. Vyvíjajú sa počas minút až hodín a pretrvávajú viac hodín, kým pokračuje absorpcia látky a do 24 hodín príznaky väčšinou vymiznú.

Liečba sa riadi rovnakými pravidlami ako u intoxikácie NPL s jedinou výnimkou: Podanie reaktivátorov je neúčinné a v niektorých prípadoch kontraindikované, pretože aj oximy zvyšujú inhibíciu cholinesterázy. Liečba je skôr účinnejšia atropínom.

Detekcia karbamátov je možná na biochemickom princípe – súčasnými PT ako v prípade NPL.

Výstražné symboly nebezpečenstva karbamátov:



2.1.10.3 Bicyklické fosfáty

Medzi potenciálne zneužiteľné toxické látky môžeme zaradiť aj také jedy, ktoré spĺňajú kritériá pre ich možné využitie ako hlavných komponentov chemických zbraní. V minulosti bolo o nich uvažované ako o možných zložkách chemických zbraní a v súčasnej dobe môže hroziť ich zneužitie hlavne proti obyvateľstvu.

Jedná sa o **bicyklické fosforové estery**. Význam bicyklických fosforových esterov spočíva v ich vysokej toxicite pri parenterálnej expozícii a v ich pomerne ľahkej príprave z dostupných surovín.

Okrem toho **spôsob priamej detekcie** týchto toxických látok **nebol** dosiaľ vyvinutý, pretože zatiaľ nepredstavovali reálne nebezpečenstvo zneužitia ako potenciálne chemické zbrane.

U niektorých derivátov je toxicita porovnateľná s nervovo paralytickými látkami. Sú chemicky charakterizované ako deriváty **2,6,7-trioxa-1-fosfabicyklo[2,2,2] oktánu**.

V prvej polovici 70. rokov bola popísaná nová skupina vysoko toxických **alkyl derivátov 2,6,7-trioxa-1-fosfabicyklo - (2,2,2) oktán-1-oxid**.

Látky tohto typu sa môžu používať k spektroskopickým štúdiám ako retardéry horenia, či antioxidanty alebo ako stabilizátory polyvinylových živíc. Je skutočnosťou, že deriváty substituované **alkylom v polohe 4** vykazujú pri injekčnom podaní laboratorným zvieratám toxicitu porovnateľnú s NPL.

Jednou z najúčinnějších látok tejto rady je **4-izopropyl-2,6,7-trioxa-1-fosfabicyklo-(2,2,2) oktán** (pre predstavu uvádzam, že LD₅₀ pre laboratorného potkana činí 0,18 mg/kg, čo je toxicita zhodná so sarínom).

Podľa chemickej štruktúry môžeme bicyklické fosforové estery rozdeliť na **fosfity, fosfáty a tiofosfáty**:

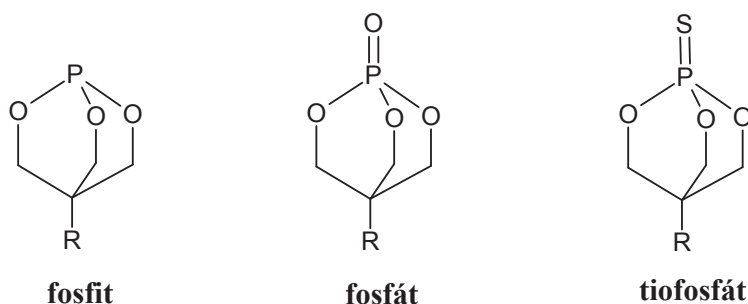


Schéma14: Rozdelenie bicyklických fosforových esterov

Ide o stabilné kryštalické zlúčeniny s teplotou topenia u **fosfitov** medzi 50 a 100 °C, u **fosfátov** a **tiofosfátov** cez 200 °C. Ich syntéza je pomerne jednoduchá a ľahko realizovateľná.

Tieto chemické zlúčeniny sú za bežných atmosférických podmienok stabilné, avšak v prítomnosti zvýšenej vlhkosti ľahko podliehajú hydrolýze za vzniku netoxických produktov.

Rýchlosť hydrolýzy sa zvyšuje pôsobením alkalického prostredia.

Predpokladom je použitie týchto látok na diverznú činnosť v uzavretých priestoroch, kde by nedochádzalo k ich samovoľnému odmorovaniu.

Toxicita bicyklických fosforových esterov značne kolíše v závislosti od chemickej štruktúry, predovšetkým na polohe a rozvetvenosti alkylov.

Otrava bicyklickými fosforovými esterami prebieha pomerne rýchlo: v priebehu niekoľkých minút sa prejaví nepokoj s pocitom svalovej slabosti, hyperaktivitou, záškľbmi svalstva a neskôr s nepríliš výraznými kŕčmi, ktoré prechádzajú v paralýzu.

Smrť nastáva zástavou dychu a srdcovej činnosti. Mechanizmus účinku nie je doposiaľ úplne vysvetlený, nejedná sa však ako v prípade NPL o cholinergné dráždenie.

Detekcia – spôsob priamej detekcie ešte nebol vyvinutý.

Tabuľka 17 Toxicita vybraných bicyklických zlúčenín[4]

LÁTKA	LD ₅₀ pre myš(i.p., [mg/kg])	LÁTKA	LD ₅₀ pre myš(i.p., [mg/kg])
t-butylfosfát	0,036	n-propylfosfát	0,38
t-butyltiofosfát	0,04	n-propyltiofosfát	0,79
t-butylfosfit	0,053	n-propylfosfit	0,39
i-propylfosfát	0,18	etylfosfát	1
i-propyltiofosfát	0,26	etylthiofosfát	1
i-propylfosfit	0,22	etylfosfit	1

2.1.10.4 Perfluórizobutén

Perfluórizobutén je chemicky **1,1,3,3,3-pentafluór-2-(trifluórmetyl)prop-1-én**, ktorý vzniká pri pyrolýze **polytetrafluóretánu** (teflónu). Je to bezfarebný plyn teploty varu 7 °C , jeho toxicita je asi desať krát vyššia ako fosgénu.

Pri styku s vodou dochádza k rýchlej hydrolyze **perfluórizobuténu**, vznikajú rôzne reaktívne zlúčeniny a **fluórfosgén**, ktorý sa potom rozkladá na oxid uhličitý a fluorovodík.

Perfluórizobutén je silne elektrofilný, ktorý reaguje so všetkými nukleofilmi.

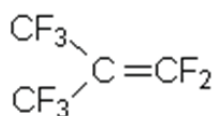


Schéma 15: 1,1,3,3,3-pentafluór-2-(trifluórmetyl)prop-1-én (C₄F₈)

Perfluórizobutén pôsobí tzv. horúčku z horiacich polymérov. Asi za hodinu po expozícii sa otrava prejavuje bolesťami hlavy, kašľom, horúčkou, môže sa vyvinúť pľúcny edém.

U zvierat je pozorovaná určitá doba latencie (až hodiny), potom nasleduje inaktivita, zrýchlené dýchanie, nestabilná chôdza, kŕče, kolaps a smrť. Postmortálne sa u postihnutého nachádza pľúcny edém.

Inhalačná toxicita (LC₅₀) je pre myši 923, pre potkany 1 234 a pre morčatá 3 987 mg. min/m³. Látka sa nachádza v zoznamoch CWC.

Pre detekciu možno využiť súčasné preukazníkové trubičky (PT) určené pre zisťovanie fosgénu.

2.1.10.5 Metylizokyanát (MIC)

Metylizokyanát ako najjednoduchší ester **kyseliny izokyanatej** je známy pod označením MIC:

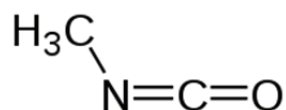


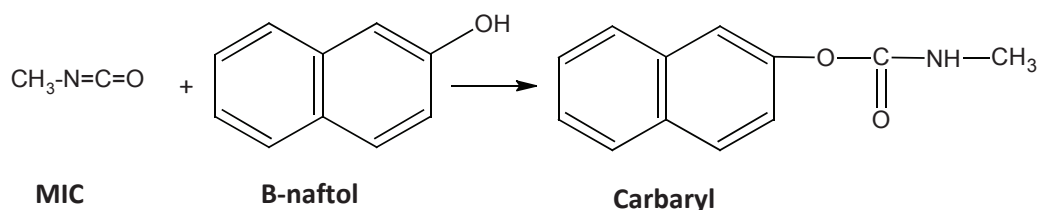
Schéma16: Metylizokyanát

Metylizokyanát sa považuje v celom svete za jeden z mimoriadne nebezpečných prostriedkov chemického terorizmu.

Vyznačuje sa vysokou toxicitou a reaktivitou a využíva sa pri výrobe **polyuretánov** alebo pri výrobe pesticídov či insekticídov. O účinkoch tejto chemickej zlúčeniny sa na vlastnej koži presvedčili obyvatelia indického Bhopálu, kde v priebehu noci z 2. na 3. decembra 1984 došlo k najzávažnejšej chemickej havárii 20. storočia.

V dôsledku poruchy technologického zariadenia v jednej z fabrík amerického chemického koncernu Union Carbide Corporation, ktorá sa nachádza v blízkosti takmer miliónového indického mesta Bhopálu, uniklo do životného prostredia približne 40 ton metylizokyanátu.

Táto chemická zlúčenina slúžila na výrobu systémového insekticídu Carbaryl, ktorý je ako už bolo spomínané konečným produktom reakcie **naftolu s izokyanátom**:



Niektoré vlastnosti metylizokyanátu

Metylizokyanát je bezfarebná prchavá kvapalina s prenikavým zápachom. Je horľavá a vyznačuje sa nízkou teplotou vzplanutia, ktorého hodnota je $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$. Už pri nevýraznom zvýšení teploty, napr. nad $38\text{ }^{\circ}\text{C}$ prechádza do plynného skupenstva.

Metylizokyanát v plynnom skupenstve je asi dvakrát ťažší ako vzduch a tvorí s ním v rozmedzí od 5,3 – 26 objemových percent výbušné zmesi. V plynnej skupenskej forme začína samovoľne horieť pri teplote $535\text{ }^{\circ}\text{C}$. Požiar a výbuch MIC je nutné považovať za akútne formy ohrozenia obyvateľstva.

Tabuľka 18 Údaje a dôležité fyzikálne vlastnosti metylizokyanátu [4]

VYBRANÉ ÚDAJE			
Názov	Metylizokyanát (Sk)	Mólová hmotnosť	57,05 g/mol
Iné názvy	Isocyanatomethane	Hustota kvapaliny	960 kg/m ³
	MIC	Teplota topenia	$-45\text{ }^{\circ}\text{C}$, (228 K)
	Isocyanate de methyle	Tepl. varu (101 kPa)	$38\text{ }^{\circ}\text{C}$ (311 K)
	Methyl isocyanat	Tlak pár ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$)	46,4 kPa,
	Isocyanid Acid		348 mm Hg
	TL 1450	Rozpustnosť v H ₂ O	6,7 g/100 ml rozklad
	Methylcarboxylamine	Hutnosť pár (vzduch 1)	1,97
Molekulový vzorec	C ₂ H ₃ NO		

CAS* číslo	624-83-9	Relat. hustota pár	1,4
UN kód	2480	Para/vzduch (20 °C)	
Fyzikálny stav	bezfarebná, prchavá kvapalina		

Vo všeobecnosti možno z hľadiska reaktivity konštatovať, že **metylizokyanát** je silne reaktívna chemická zlúčenina.

Pri zvýšení teploty, vplyvom pôsobenia vody či katalyzátorov polymerizuje. Pri reakcii s vodou sa **metylizokyanát** v nádrži varí, vzniká tak tlak, ktorý rozbíja bezpečnostné ventily a jedovatá látka, teraz už v plynnej forme, uniká von.

Pri zahrievaní sa rozkladá za vzniku toxických plynov (HCN, oxidov dusíka) a reaguje tiež so silnými oxidačnými činidlami, ako aj kyselinami, zásadami, oceľou, železom, meďou alebo zinkom.

Vyznačuje sa schopnosťou **narušovať gumu**, umelú hmotu a iné plastické hmoty.

Toxikologická charakteristika metylizokyanátu

Metodika Medzinárodnej agentúry pre atómovú energiu s označením TECDOC-727 z roku 1996 označuje **metylizokyanát** ako "kvapalinu so zvlášť vysokou toxicitou".

Je extrémne toxický pre ľudský organizmus i pri veľmi krátkych expozíciách, s výrazne dráždivými účinkami.

Do organizmu môže vnikáť rôznymi bránami vstupu a to predovšetkým inhalačne, resorpciou cez pokožku alebo expozíciou po zasiahnutí očí. Nezanedbateľná je i možnosť intoxikácie organizmu požitím tejto chemickej látky.

Tabuľka 19 Akútna inhalačná toxicita metylizokyanátu u človeka[4]

KONCENTRÁCIA (mg/l)	ÚČINOK
0,000932	Neprejavuje sa žiadne dráždenie.
0,00466	Látka je registrovateľná ľudským čuchom.
0,023	Dráždi oči, nos a hrdlo.
0,049	Neznesiteľná koncentrácia
0,068	Nebezpečenstvo závažného poranenia organizmu
0,225	Spôsobuje smrť.

Možnosti zneužitia metylizokyanátu a poznámky k dekontaminácii

Metylizokyanát je chemická látka existujúca za normálnych podmienok vo forme kvapaliny, ktorá môže kontaminovať zasiahnuté povrchy.

Okrem toho sa vyznačuje vysokou prchavosťou v dôsledku čoho vytvára po úniku oblak pár, ktorý vzhľadom na ich **relatívnu hustotu(1,4)** môže závažne kontaminovať prízemnú vrstvu atmosféry. Nebezpečná koncentrácia v ovzduší sa pri teplote okolo 20 °C vytvára veľmi rýchlo.

Predovšetkým pri rozprášení sa **metylizokyanát** ľahko mieša so vzduchom, s ktorým môže vytvárať za určitých podmienok výbušné zmesi.

Všetky tieto skutočnosti nám umožňujú prijať záver, že **metylizokyanát** je nutné považovať za zvlášť nebezpečný, reálny a mimoriadne účinný nástroj ohrozenia obyvateľov.

Za zvlášť nebezpečné je nutné považovať použitie tejto látky v uzavretých priestoroch, s veľkou frekvenciou ľudí a s nedostatočnou možnosťou vetrania.

Využitie systému klimatizácie objektov možno považovať za jeden z dôležitých spôsobov ich kontaminácie. Inhalácia pár môže totiž viesť, okrem už popísaných symptómov aj k edému pľúc, čo vedie až k usmrteniu zasiahnutých osôb.

V prípade úniku **metylizokyanátu** v dôsledku technologickej havárie alebo aj zámerného pôsobenia je možné za určitých podmienok vykonať účinné opatrenia na zníženie účinku na živé organizmy.

Dekontaminačné opatrenia sú účinné len v prípade kontaminácie terénu kvapalným skupenstvom tejto chemickej látky.

Skúsenosti s likvidáciou úniku **metylizokyanátu** unikajúceho vo forme oblaku toxického plynu totiž ukázali, že **zamedzenie jeho šírenia formou vodnej clony je nedostatočne účinné**.

Kvapalina kontaminujúca povrch sa musí najskôr mechanicky odstrániť (zozbierať) do pripravených pevne uzatvárateľných zberných nádob.

Zostatky sa posypajú inertnými sorbentmi, ktoré je nutné potom skladovať na bezpečnom mieste. Dekontamináciu je nutné vykonávať v hermetických protichemických odevoch.

2.1.10.6 Fluorid chloritý

Fluorid chloritý je nehorľavý, korozívny, takmer bezfarebný plyn sladkastej vône. Je to látka extrémne reaktívna.

Fluorid chloritý je nebezpečná zlúčenina, silne dráždi pokožku, oči a sliznice. Neexistujú vierohodné štúdie o jeho pôsobení na ľudí, ktoré by charakterizovali prejavy inhalácie fluoridu chloritého vo vzťahu k celkovému účinku, ale informácie z experimentálnych inhalačných otráv laboratórnych potkanov a psov ukazujú, že cieľovými orgánmi akútnej aj chronickej intoxikácie fluoridu chloritého sú oči a respiračné orgány.

Fyzikálne a chemické vlastnosti:

Fluorid chloritý, ClF_3 , molekulová hmotnosť 92,448 g / mol je za normálnych podmienok bezfarebný plyn sladkastého zápachu s bodom varu $-11,3^\circ\text{C}$ a bodom topenia $-76,3^\circ\text{C}$, tlaku pár 101,3 kPa pri 20°C .

Plyn nie je horľavý, ale je silne korozívny. Koroduje aj početné kovy. Jeho hustota je 3,2 krát vyššia ako je hustota vzduchu, z toho vyplýva, že bude kontaminovať prízemné vrstvy atmosféry.



Schéma 17: Štruktúrny a Lewisov vzorec fluoridu chloritého

V skvapalnenom stave je to zelenkavá kvapalina, ktorá pri ďalšom ochladení tuhne na bielu hmotu.

Fluorid chloritý je extrémne reaktívna látka. Kvapalný reaguje s vodou explozívne, uvoľňuje z nej kyslík a vedľa toho vzniká zmes Cl_2 , fluoridu chlórneho, chlór oxid difluoridu, oxid chloričitý a chlorovodík. Pri kontakte s organickými materiálmi môže vyvolať ich vzplanutie.

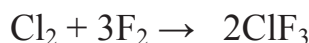
Ochotne reaguje aj s ďalšími látkami, ako napr. s amoniakom, oxidom uhoľnatým, oxidom siričitým, vodíkom a pod.

Podobne ako u iných dusivých látok spočíva mechanizmus toxického účinku fluoridu chloritého v jeho väzbe na bunkové membrány a stimulácii metabolických prejavov bunky, ktoré vedú k postupnému vyčerpaniu ich energetických zásob.

Fluorid chloritý síce nie radený medzi dusivé látky s vojenským významom. Bol však údajne vyrábaný za druhej svetovej vojny v nacistickom Nemecku a bol pripravený na vojenské použitie pod kódovým označením **substancia N**.

Bola dokonca zavedená jeho výroba v poloprevádzkovom meradle. Vo Falkenhagene bol vybudovaný závod s kapacitou 5 ton fluoridu chloritého za deň.

Výroba bola založená na tom, že sa plyný chlór a fluór zmiešali v príslušnom pomere v medenom reaktore pri $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Reakcia bola okamžitá. Produkt sa ešte čistil destiláciou.

Vysoká reaktivita fluoridu chloritého ClF_3 a jeho schopnosť oxidovať organické látky by mohla byť zneužitá ako prostriedok k znehodnoteniu filtrov ochranných masiek. Hlavnou náplňou ochranných filtrov je aktívne uhlie, s ktorým látka reaguje za uvoľnenia veľkého množstva tepla, ktoré môže viesť aj k jeho vznieteniu.

Fluorid chloritý je z halogénfluoridov najviac preskúmaný. Okrem zápalných účinkov vyvoláva tiež opuch pľúc a na koži pľuzgiere.

Účinná koncentrácia tejto látky vo vzduchu by mala ničť predovšetkým jednotlivca (filter ochrannej masky a ochranný odev).

Takúto koncentráciu však nie je ľahké v atmosfére vytvoriť, pretože aerosól aj pary fluoridu chloritého sa rýchlo rozkladajú aj vzdušnou vlhkosťou. Bojovo nebol doteraz použitý.

Extrémnej chemickej reaktivity fluoridu chloritého sa využíva pri výrobe ďalších fluoridov prvkov, ako napr. As, B, C, Ge, I, Mo, P, Re, S, Zb, Se, Si, Te alebo W, ako paliva do rakiet, pri výrobe paliva pre jadrové reaktory a pre leptanie kremíka.

Je dôležitou chemikáliou používanou pri výrobe elektronických súčiastok (polovodičov) pre čistenie od oxidov, predovšetkým kremíka. Pre tieto účely sa najčastejšie pripravuje z chlóru a fluóru v plazmovom generátore.

2.1.10.7 Aziridíny

Aziridíny $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ sú organické zlúčeniny obsahujúce aziridínovú funkčnú skupinu, trojčlenný heterocyklus s jednou aminoskupinou ($-\text{NH}-$) a dvomi metylénovými skupinami ($-\text{CH}_2-$).

Heterocyklická zlúčenina je pomenovanie organickej zlúčeniny, ktorej molekula je tvorená aspoň jedným uhlíkovým cyklom, v ktorom sa však priamo v cykle okrem uhlíka nachádza aj iný prvok, napríklad kyslík, síra, dusík (najčastejšie), vzácnejšie aj fosfor, selén, telúr a iné.

Takýto cyklus sa nazýva heterocyklus a neuhlíkový atóm v ňom sa nazýva heteroatóm; slovo heterocyklus sa alternatívne používa aj ako synonymum výrazu heterocyklická zlúčenina.

Štruktúra aziridínu

Väzbové uhly v aziridíne sú približne 60° , teda podstatne menej než je normálny uhl'ovodíkový väzbový uhol $109,5^\circ$ preto je uhlové napätie porovnateľné s molekulami cyklopropánu (cyklopropán je cykloalkán so sumárnym vzorcom C_3H_6) a oxiránu (oxirán alebo etylénoxid (C_2H_4O) je organická zlúčenina, patriaca medzi heterocyklické zlúčeniny).

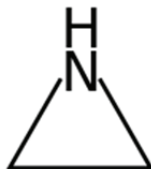


Schéma18: Štruktúrny vzorec aziridínu

Fyzikálne chemické vlastnosti

Molekulová hmotnosť: $43,07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Skupenstvo: číra bezfarebná kvapalina

Teplota topenia: $-77,9^\circ\text{C}$

Teplota varu: 56°

Rozpustnosť vode: miešateľný s vodou

Aziridín je menej zásaditý než acyklické alifatické amíny, jeho disociačná konštanta pre konjugované kyseliny je 7,9 a to vďaka posilnenému *s*- charakteru voľného elektrónového páru dusíka.

Uhlové napätie v aziridíne zvyšuje aj bariéru k dusíkovej inverzii. Výška tejto bariéry umožňuje izoláciu samostatných **invertomérov**, napríklad *cis* a *trans* invertomérov ***N*-chlór-2-metylaziridínu**.

Toxikologické vlastnosti určitej aziridínovej zlúčeniny závisia od jej štruktúry a aktivity, hlavné charakteristiky sú však pre aziridíny spoločné.

Ako elektrofilý podliehajú aziridíny otváraniu kruhu endogénnymi nukleofilmi, napríklad dusíkatými bázami v pároch DNA, čo vedie k potenciálnej mutagenite.

Bolo zistené, že používanie ochranných rukavíc nezabránilo priechodu aziridínu. Je preto dôležité, aby používatelia kontrolovali dobu priechodu skrz rukavice a dávali obzvlášť veľký pozor, aby nedošlo ku kontaminácii pri snímaní rukavíc.

Aziridíny dráždia sliznice (oči, nosnú sliznicu, dýchaciu soustavu) a pokožku. V dýchanom ústrojenstve vyvolávajú astma.

V niektorých prípadoch sa jedná konkrétne o 2-(trisubstituované fenyly) etylaziridíny (FAZ), vyvolávajúce zmeny správania a motorických funkcií vďaka svojmu pôsobeniu na prenos nervového vzruchu.

Používajú sa aj preto ako modelové látky pre experimentálnu indukciu niektorých patologických stavov, ako je cholinergný deficit modelujúci tzv. Alzheimerovu chorobu.

Uvedená chemická zlúčenina je na zozname zakázaných látok.

2.1.10.8 Tremorín

Chemicky sa jedná o **1-(4-pyrrolidín-1-yl-but-2-ynyl)pyrrolidín** ($C_{12}H_{20}N_2$), ktorý vyvoláva u myši či opíc stav pripomínajúci Parkinsonov syndróm. Počas 15 až 30 minút po podaní sú pozorované slzenie, mióza, svalová slabosť, bradykardia (spomalenie srdcového rytmu).

Typické sú roztrúsené svalové zášklby alebo jemný tras hlavy a končatín, ďalej pokles telesnej teploty a analgéza, trvajúca aj niekoľko hodín. Liečba je len symptomatická a nie príliš efektívna.

Fyzikálne a chemické vlastnosti

Relatívna molekulová hmotnosť: 192,30

Skupenský stav: kvapalný

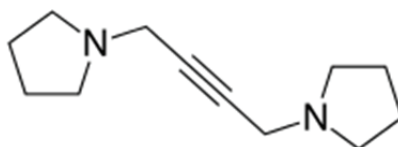


Schéma 19: 1-(4-pyrrolidín-1-yl-but-2-ynyl)pyrrolidín

2.1.10.9 IDPN (Iminodipropionitril) $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2$

Patrí k tzv. lathyrogénnym látkam (neurotoxické látky), boli izolované zo semien *Lathyrus sativus* – hrachor siaty).

Chemicky sa jedná o **imino – β,β -dipropionitril**. Je to bezfarebná ľahko pohyblivá kvapalina sirupovitej konzistencie.

Jeho akútna toxicita je veľmi nízka a po jednorazovom podaní sa neprejavujú takmer žiadne symptómy. Až pri opakovanom podaní vzniká hyperkinetický syndróm ktorý, je charakterizovaný krúživými pohybmi v oboch smeroch ("Waltzingov syndróm"), niekedy i s retropulznými a chereiformnými pohybmi hlavy.

Pri pokusoch dávky **iminodipropionitrilu** 0,2 mg/g hmotnosti u potkanov nevyvolali neurologické syndrómy.

Pri perorálnom podávaní myšiam je LD_{50} vyššia ako 3 g / kg.

Pri orálnom podaní **iminodipropionitrilu** je LD_{50} u potkanov 2700 mg / kg.

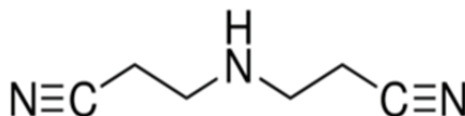


Schéma 20: 3,3'-Imino-dipropionitril

Po aplikácii sú zvieratá v neustálom pohybe a zastavujú sa len na niekoľko okamihov, aby sa napili, nažrali a vyspali. Vysoké dávky **3,3'- imino-dipropionitrilu** poškodzujú oči – opuch viečok, zápal spojiviek, v ťažších prípadoch aj krvácanie do sietnice s možnosťou ablácie a oslepnutia.

U ľudí je popisovaná spastická paraplégia (kŕčové ochrnutie).

Tento hyperkinetický syndróm (charakteristická je neposednosť, porucha pozornosti, učenia a motorická neobratnosť) je ireverzibilný a nereaguje na terapiu.

Toxicita **3,3'- imino-dipropionitrilu** nie je príliš vysoká (hodnota LD₅₀ sa pohybuje v jednotkách až desiatkach mg/g) a preto by ich použitie bolo skôr asi obmedzené len na diverzné účely.

Fyzikálne chemické vlastnosti

Relatívna molekulová hmotnosť: 123,16

Skupenstvo: bezfarebná kvapalina

Rozpustnosť: rozpustný vo vode, etanole, acetóne, benzéne

Skladovanie: **nebezpečenstvo** pri skladovaní, môže dôjsť k explózii v hermeticky uzavretej nádobe

2.1.11 Zoznam a charakteristiky ďalších prchavých nebezpečných toxických látok

Názov látky	Hutnosť pár	Bod varu °C	Trieda akútnej toxickej nebezpečnosti *	Doporučený typ ochranného filtra
Fosgén	3,4	+ 8	7	B
Fluorovodík	0,69	+ 19	8	B
Chlorovodík	1,24	- 85	4	E, B
Sírouhlík	2,6	+ 46	4	A
Arzán	2,7	- 55	10	AX, B
Bromovodík	2,8	- 67	4	B
Diborán	0,97	- 92	9	AX
Dikyán	1,8	- 21	8	B
Diazometán	1,5	- 23	6	AX
Dimetylfosfin	2,1	+ 25	9	B
Dimetylsulfid	2,1	+ 37	4	B
Dimetylamín	1,6	+ 7	4	K
Etylénoxid	1,5	+ 10	4	AX
Etylchlorid	2,2	+ 13	3	AX
Etylamín	1,6	+ 16	4	K
Etylnitrit	2,6	+ 17	7	AX, B
Etylizokyanát	2,5	+ 60	4	B
Fluorid boritý	2,3	-101	8	B
Fluór	1,3	-187	9	B
Fosforovodík	1,2	- 88	10	B
Chlorid boritý	4	+ 13	3	B
Chlorid fosforečný	7,2	+100 sublimuje	8	B
Chlorid fosforitý	4,7	+ 75	8	B
Chlorid sírnatý	3,6	+ 59	6	B
Chloroform	4,1	+ 61	5	AX
Chlorkyán	2,1	+ 13	9	B
Metylizokyanát	2	+ 38	5	B
Metylamín	1,1	- 7	3	K
Oxid sírový	2,8	+ 45	3	E
Vinylchlorid	2,2	- 14	3	AX

2.1.12 Fyzikálne chemické parametre najvýznamnejších bojových otravných látok a látok použiteľných v chemickom terorizme

Látka	bod varu °C	Prchavosť v ppm pri 25 °C	zápach	stálosť	
				v zime	v lete
sarín	151	3800	jablčný mušt	2-6 hod	6-12 hod
soman	167	520	gáfor, kozlík lekársky	1-2 dni	týždeň
tabun	108	90	ovocie až horké mandle	2 dni	do 1 dňa
VX	cca 300	0,9	fermež	2 dni - týždeň	nad týždeň
yperit	228	140	cesnak, horčica	2-6 dní	mesiac
lewisit	190	300	pelargónia	2-3 dni	nad týždeň
fosgén	8	1000 000	čerstvé seno	Do 0,3 hod	0,1 hod
chlóracetofenón	228	20	cesnak	2-3 týždne	1-2 dni
CS	310	0,01	korenie	2-3 týždne	2-3 dni
Látka:	charakteristika vnemu:				
Diallylsulfid	dráždi až spôsobuje nevoľnosť				
Butyltiol	silno páchne po skazených vajciach				
Fenylizonitril	spôsobuje nevoľnosť odporne mŕtvolným zápachom				
Nitrobenzén, Benzaldehyd	pach vône po horkých mandliach pripomína kyanovodík a tabun				
Octan etylnatý	vôňa po jablčnom muštu pripomína vôňu sarínu				

2.1.13 Popis účinkov najvýznamnejších bojových otravných látok a látok použiteľných v chemickom terorizme

Látka	Príznaky otravy
sarín soman tabun VX	Typické príznaky otráv nervovými látkami vo forme plynu alebo aerosólu na nechránené oči je mióza, t.j. zúženie zornice, vyvolané už vo veľmi nízkych dávkach, čo vedie k zhoršeniu videnia. Nervové látky sú omnoho viacej účinné, keď sú absorbované očnými sliznicami. Smrteľné dávky a aplikácia kvapalnej látky do oka usmrčuje od 1 do 10 minút. Po kontaminácii kože sa príznaky neobjavujú do pol hodiny. Smrť môže nastať oneskorene v období od 1 do 2 hodín.

yperit	Miestne pôsobenie yperitu na kožu sa vyvíja od svrbivého a boľavého zapálenia, podobajúceho sa popáleninám prvého stupňa. Dochádza k vytváraniu rozsiahlych pľuzgierov naplnených tekutinou, pritom existuje vážne nebezpečenstvo infekcie. Yperit zasahuje najviac vlhké oblasti tela, ako krk, pod pazuchami, genitálie a hrud' nebo brucho. Látka dráždi oči, očné viečka môžu napuchnúť. Priama kontaminácia očí kvapalným yperitom môže indukovať zranenie rohovky a dúhovky, vedúce k permanentnej slepote. Po inhalácii pôsobí yperit na pľúca podobne ako fosgén a ťažké intoxikácie môžu viesť k smrteľnému opuchu pľúc. Pri zasiahnutí tráviaceho ústroja sa klinický obraz zasiahnutia rozvíja takmer okamžite, bez vyznačenia dlhej doby latencie. Už v prvej hodine po požití kontaminovanej potravy alebo vody sa dostavujú bolesti v podbrušku, nevoľnosť a úporné opakované vracanie. Dochádza k nekróze sliznice, čo sa prejavuje horúčkou a hnačkami s prímiesou krvi.
lewisit	Príznaky ako u yperitu. Lewisit spôsobuje okamžitý pocit bolesti na koži. Lewisit pôsobí tiež na pečeň, ľadviny, červené krvinky, zmena na koži začína do 30 minút, pľuzgiere sú tvorené po 10 až 15 hodinách. Hojenie prebieha rýchlejšie než po kontaminácii yperitom. Kvapalný lewisit vyvolá okamžitý účinok pálenia očí a stálu slepotu, ak nie je dekontaminované takmer okamžite. Podráždenie pľúc sa objavuje v relatívne krátkom období po inhalovaní látky. Lewisit spôsobí edém pľúc, hnačky, všeobecnú slabosť a zníženie krvného tlaku.
fosgén	Dochádza k podráždeniu nervových zakončení v sliznici nosu a horných ciest dýchacích. Vyvolá dráždivý kašeľ, dýchavičnosť, pocit tiaže a pálenie na prsiach a tiež vznik pľúcneho opuchu. Pod toxické dávky dusivých látok vyvolávajú dráždivý kašeľ, dýchavičnosť, pocit tiaže a pálenie na prsiach, nevoľnosť a vracanie, bolesti hlavy, pálenie a slzenie očí, celkovú malátnosť, slabosť a bolesti v krajine srdcovej s negatívnym nálezom na EKG.
chlór-acetofenón	Silné slzenie a podráždenie dýchacieho systému. Vo vyšších koncentráciách dráždi kožu, vyvoláva popálenie a pocit svrbenia. Vysoké koncentrácie môžu spôsobiť pľuzgiere, ktoré sú neškodné a zmiznú v priebehu niekoľkých hodín. Látka môže vyvolať nevoľnosť.
látka CS	Pálenie očí, sprevádzané hojným slzením, kašľom, ťažkosťami pri dýchaní, pocitom štipania na vlhkej koži, výtokom z nosu a závratmi. Vysoké koncentrácie môžu tiež vyvolať nevoľnosť, vracanie, hnačky, krvácanie z nosu, zvýšenie tepovej frekvencie a dlhodobé zvýšenie krvného tlaku. Účinok CS na kožu je charakterizovaný začervenaním a pocitmi napínania a svrbenia v zasiahnutom mieste, v ťažších prípadoch vznikajú i drobné pľuzgiere a nekrózy.

3. PREVENCIA ZÁVAŽNÝCH PRIEMYSELNÝCH HAVÁRIÍ (PZPH) A LEGISLATÍVA EÚ A SR

3.1 Základné pojmy

Prevencia závažnej priemyselnej havárie (PZPH) je súbor organizačných, riadiacich, personálnych, výchovných, technických, technologických a materiálnych opatrení na zabránenie vzniku závažnej priemyselnej havárie.

Závažná priemyselná havária (ZPH) je udalosť, akou je najmä nadmerná emisia, požiar alebo výbuch s prítomnosťou jednej alebo viacerých vybraných nebezpečných látok, vyplývajúca z nekontrolovateľného vývoja v prevádzke ktoréhokoľvek z podnikov, ktorá vedie bezprostredne alebo následne k vážnemu poškodeniu alebo ohrozeniu života alebo zdravia, životného prostredia alebo majetku v rámci podniku alebo mimo neho.

Riziko závažnej priemyselnej havárie je pravdepodobnosť vzniku závažnej priemyselnej havárie a rozsah (závažnosť) jej možných následkov, ktoré môžu nastať počas určitého obdobia alebo za určitých okolností.

Nebezpečenstvo (zdroj rizika) je vlastnosť vybranej nebezpečnej látky alebo fyzická situácia s potenciálom poškodenia zdravia, životného prostredia alebo majetku.

Vybraná nebezpečná látka je chemická látka alebo zmes uvedená v tabuľke I časti 1 prílohy č. 1 zákona PZPH alebo vykazujúca jednu alebo viac nebezpečných vlastností podľa tabuľky II časti 1 prílohy č. 1 k zákonu PZPH označovaná ako surovina, výrobok, vedľajší produkt, zvyšok alebo polotovar vrátane takej, o ktorej sa dá predpokladať, že môže vzniknúť v prípade straty kontroly nad chemickým procesom alebo v prípade závažnej priemyselnej havárie.

Ohrozenie je obdobie, počas ktorého sa predpokladá nebezpečenstvo vzniku alebo rozšírenia následkov mimoriadnej udalosti a nastáva okrem iného aj počas úniku nebezpečnej látky do okolitého prostredia.

Pod pojmom **rozsah ohrozenia** rozumieme informácie a údaje o druhu ohrozujúcej mimoriadnej udalosti spojenjej s únikom nebezpečnej látky, oblasti ohrozenia, charakteristikách nebezpečných látok, ich nepriaznivých účinkoch na život a zdravie, časových faktoroch ohrozenia a následkoch mimoriadnej udalosti spojenjej s únikom nebezpečnej látky na životnom prostredí.

Oblasťou ohrozenia rozumieme ohrozené územie, v ktorom pri mimoriadnej udalosti spojenjej s únikom nebezpečnej látky môže byť ohrozený život, zdravie alebo majetok.

Havarijný plán je dokumentácia obsahujúca súbor technických, organizačných a iných opatrení na zdolanie závažnej priemyselnej havárie a na obmedzenie jej následkov na území podniku.

Bezpečnostná správa ide o dokumentáciu obsahujúcu technické, riadiace a prevádzkové informácie o nebezpečenstvách a rizikách podniku kategórie B a opatreniach na ich vylúčenie alebo zníženie.

Prevádzkovateľ je podnikateľ, ktorý riadi podnik alebo zariadenie; prevádzkovateľom je aj správca konkurznej podstaty podniku alebo zariadenia.

Podnik je celý areál pod riadením toho istého prevádzkovateľa, v ktorom je prítomná vybraná nebezpečná látka v jednom alebo vo viacerých zariadeniach vrátane spoločných alebo súvisiacich infraštruktúr a činností.

Právne predpisy EÚ a SR

V rámci krajín Európskej únie je prevencia závažných priemyselných havárií upravená smernicou Rady 96/82/ES o kontrole nebezpečenstiev veľkých havárií s prítomnosťou nebezpečných látok, nazývanej tiež SEVESO II, ktorá je zameraná nielen na prevenciu veľkých havárií, ale aj na obmedzenie ich následkov pre človeka a životné prostredie.

Dokument je pomenovaný podľa talianskeho mesta, kde po výbuchu chemickej továrne v roku 1976 unikol dioxín, čo spôsobilo hromadnú otravu obyvateľstva. Mesto **Seveso** sa tak stalo synonymom ekologickej hrozby. Vzhľadom na závažné priemyselné havárie (pretrhnutie hrádze banského odkaliska v rumunskom Baia Mare, následkom ktorého sa zamorila kyanidmi rieka Tisa, výbuch továrne na pyrotechniku v holandskom Enschede, výbuch v podniku na výrobu hnojív vo francúzskom Toulouse) vznikla požiadavka Európskej Rady na novelizáciu danej smernice, a tak v roku 2003 bola schválená smernica Rady 2003/105/ES.

V roku 2008 sa rozhodlo, že sa uskutoční rozsiahlejšie preskúmanie smernice SEVESO II, pretože jej základná štruktúra a hlavné požiadavky zostali od jej prijatia nezmenené. Aj keď sa preskúmaním potvrdilo, že smernica pomohla znížiť pravdepodobnosť a následky chemických havárií, a existujúce ustanovenia plnia svoj účel, identifikovalo sa niekoľko oblastí, v ktorých by boli vhodné zmeny.

Tieto rieši nová smernica Európskeho parlamentu a Rady 2012/18/EÚ o kontrole nebezpečenstiev závažných havárií s prítomnosťou nebezpečných látok (ďalej len SEVESO III), ktorou sa mení a dopĺňa a následne ruší smernica 96/82/ES, ktorá nadobudla účinnosť 13. 8. 2012. Právne predpisy SEVESO sa považujú za veľmi dôležité pri znižovaní pravdepodobnosti a následkov havárií, v ktorých sú prítomné nebezpečné látky. Smernicou SEVESO III sa zabezpečí lepšia informovanosť občanov EÚ o závažných hrozbách, ktoré predstavujú priemyselné komplexy nachádzajúce sa v ich blízkosti, ako aj o tom ako sa správať v prípade havárie; účinnejšie predpisy o účasti dotknutej verejnosti na projektoch územného plánovania týkajúcich sa zariadení, na ktoré sa vzťahujú ustanovenia tejto smernice; prístup občanov k spravodlivosti, ak im nebol umožnený náležitý prístup k informáciám alebo účasť na rozhodovaní; prísnejšie normy pre kontroly podnikov, aby sa zaistilo účinnejšie presadzovanie pravidiel bezpečnosti.

Hlavné zmeny smernice Európskeho parlamentu a Rady SEVESO III sú technického charakteru. Súvisia so zohľadnením zmien v klasifikácii chemikálií v EÚ (nariadenie č. 1272/2008 o klasifikácii, označovaní a balení látok a zmesí - tzv. CLP nariadenie o klasifikácii, označovaní a balení látok a zmesí), nakoľko rozsah pôsobnosti SEVESO II je založený na predchádzajúcej klasifikácii chemikálií, ktorá sa do júna 2015 nariadením CLP zruší. V dôsledku toho dochádza v SEVESO III ku komplexnému prepracovaniu Prílohy I smernice SEVESO II - zosúladenie kategórií nebezpečnosti s nariadením CLP.

Členské štáty EÚ sú povinné transponovať smernicu SEVESO III do svojich právnych predpisov do 31. mája 2015, s výnimkou článku 30 – doplnenie ťažkého vykurovacieho oleja v časti 1 prílohy smernice 96/82/ES (SEVESOII), kde je termín do 14. februára 2014; smernica SEVESO II sa s účinnosťou od 1. júna 2015 zrušuje.

Ďalším zo základných medzinárodných dokumentov v tejto oblasti uzavretých pod záštitou Európskej hospodárskej komisie OSN je Dohovor o cezhraničných účinkoch priemyselných havárií, ktorý bol otvorený na podpis 17. a 18. marca 1992 v Helsinkách.

Cieľom dohovoru je v záujme trvalo udržateľného rozvoja a na základe princípov medzinárodného práva a zvyklostí **zabezpečiť koncepcnú a systematickú činnosť zmluvných strán na úseku prevencie priemyselných havárií, ktoré môžu mať cezhraničné účinky, pripravenosť na takéto havárie a zdolávanie priemyselných havárií vrátane obmedzovania ich účinkov na ľudí, životné prostredie a majetok.**

V Slovenskej republike danú problematiku komplexne rieši zákon č. 261/2002 Z. z. o prevencii závažných priemyselných havárií a o zmene a doplnení niektorých zákonov a vykonávacie predpisy (vyhláška MŽP SR č. 489/2002 Z. z., ktorou sa vykonávajú niektoré ustanovenia zákona o prevencii závažných priemyselných havárií a o zmene a doplnení niektorých zákonov v znení neskorších predpisov, a vyhláška MŽP SR č. 490/2002 Z. z. o bezpečnostnej správe a havarijnom pláne).

Zákonom a jeho vykonávacie vyhlášky boli posledný raz novelizované v roku 2005 (viď legislatíva PZPH). Týmto novelami bola do právneho systému Slovenskej republiky v plnom rozsahu transponovaná smernica 2003/105/ES.

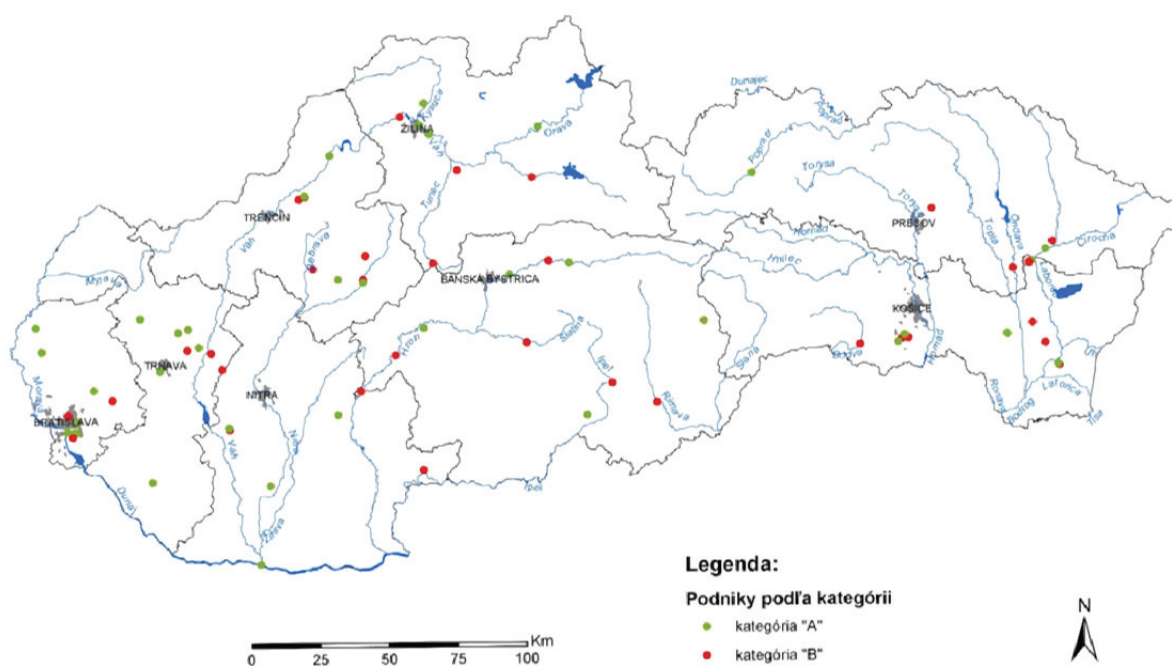
Zákon rieši nielen **prevenciu pred haváriami**, v ktorých zohrávajú významnú úlohu nebezpečné chemické látky, ale **zaoberá sa aj pripravenosťou na rýchle a efektívne zdolanie havárie s obmedzením jej dôsledkov**. Okrem iného uložil prevádzkovateľom podnikov povinnosť **identifikovať a zhodnotiť riziká možných havárií, prijať bezpečnostné opatrenia, plniť si ohlasovaciu a informačnú povinnosť a zabezpečiť výcvik a vybavenie zamestnancov** pre prípad vzniku závažnej priemyselnej havárie.

V nadväznosti na vyššie uvedené zmeny v predpisoch EÚ, Slovenská republika, ako členský štát EÚ transponovala čl. 30 smernice SEVESO III zákonom č. 345/2013 Z. z. zo 16. októbra 2013, ktorým sa mení a dopĺňa zákon č. 261/2002 Z. z. o prevencii závažných priemyselných havárií a o doplnení niektorých zákonov v znení neskorších predpisov; tzv. malá novela zákona o haváriách nadobudne účinnosť 15. februára 2014.

V súčasnosti prebiehajú pracovné stretnutia k príprave nového zákona o haváriách, ktorým bude smernica SEVESO III úplne transponovaná do národnej legislatívy - účinnosť nového zákona je od 1. júna 2015.

Navrhované nové pravidlá budú posilňovať právne predpisy v oblasti prevencie závažných priemyselných havárií a zabezpečovať potrebnú vysokú úroveň ochrany životov a zdravia ľudí i životného prostredia.

Územná lokalizácia SEVESO podnikov v Slovenskej republike



V Sevese boli vytýčené dve oblasti vysoko nebezpečnej koncentrácie TCDD. Jednalo sa o **oblasť A** (o rozsahu asi 1 mil.m²) s koncentráciou nad 50 mikrogramov / m², kde žilo asi 700 obyvateľov a **oblasť B** (o rozsahu asi 2 mil.m²) s koncentráciou 7,5 -50 mikrogramov / m², kde žilo asi 5000 obyvateľov.

3.2 Šírenie nebezpečných škodlivín v atmosfére

V prípade úniku nebezpečných látok je veľkosť zóny, v ktorej sa musia vykonať opatrenia na ochranu obyvateľstva, značne závislá na konkrétnych parametroch atmosféry. Šírenie plynov a ich jej zriedeniu v atmosfére dochádza v dôsledku difúzie plynov a turbulentného prúdenia celej masy ovzdušia.

Z modelov šírenia nebezpečných látok aj reálne vykonaných skúšok vyplýva, že koncentrácia plynov v danom mieste závisí na celkovom pohybe vzduchovej masy a so zväčšujúcou sa vzdialenosťou od zdroja úniku v smere prúdenia vzduchu klesá.

Na šírenie nebezpečných látok v atmosfére majú rozhodujúci vplyv meteorologické parametre atmosféry, medzi ktoré predovšetkým patrí:

- vertikálny teplotný gradient,
- rýchlosť a smer vetra,
- vertikálny gradient rýchlosti vetra,
- atmosférická difúzia.

Vertikálny teplotný gradient

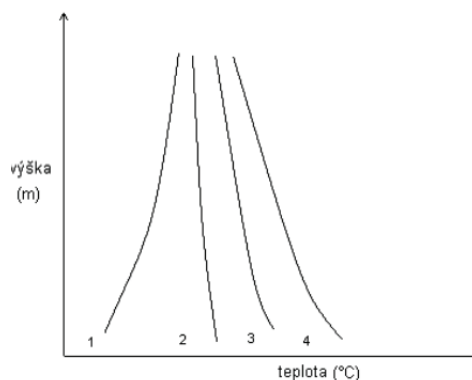
Atmosféru je možné považovať za termodynamický systém, v ktorom za normálnych podmienok nedochádza k výmene teploty s okolitým vzduchom tak rýchlo, aby mohlo dôjsť k vyrovnaniu teplôt. Ak sa vzduchová častica pohybuje v atmosfére vertikálne, potom sa pri vzostupe ochladzuje a pri zostupe zvyšuje teplotu.

Prakticky to znamená, že pri vzostupe sa znižuje tlak na danú časticu, tá sa rozťahuje a jej teplota klesá. Pri zostupe je daná častica podrobená naopak zvyšujúcemu sa tlaku, čo vedie k zvyšovaniu teploty. Pretože vzduchová častica si počas svojho vertikálneho pohybu v atmosfére spravidla nestačí významnejšou mierou vymieňať teplo s okolím, je možné celý proces považovať s vysokým stupňom presnosti za adiabatický.

Mierou ochladzovania častice adiabaticky stúpajúcej v atmosfére je suchý adiabatický gradient, ktorý má hodnotu cca $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$ na 100 metrov výšky. Skutočný pokles teploty vzduchovej častice na jednotku výšky v určitej vrstve atmosféry potom charakterizuje vertikálny teplotný gradient, ktorý udáva konkrétne teplotné rozvrstvenie ovzdušia.

Tento gradient charakterizuje závislosť teploty na výške, tzv. termické zvrstvenie ovzdušia. Vertikálny teplotný gradient sa líši od adiabatického, pretože v reálnych podmienkach existuje prirodzená výmena tepla medzi zemským povrchom a ovzduším, ktoré ho obklopuje. Jeho priemerná európska hodnota predstavuje $-0,6\text{ }^{\circ}\text{C} / 100\text{ m}$. Možný priebeh zmien vertikálneho teplotného gradientu v spodných vrstvách atmosféry je zobrazený na obr. 7

Teplotné zvrstvenie atmosféry zobrazené krivkou 1 je stabilné zvrstvenie, nazývané aj ako inverzia. Krivka 2 zobrazuje neutrálne zvrstvenie, čiže izotermiu a zodpovedá priemernému teplotnému gradientu. Krivka 3 zobrazuje ľahko nestabilné zvrstvenie a zodpovedá adiabatickému gradientu. Krivka 4 charakterizuje nestabilné zvrstvenie, konvekciu.



Obr. 6 Priebeh zmien vertikálneho teplotného gradientu v spodných vrstvách atmosféry

Inverzia je charakteristický jav napríklad pri rýchlom ochladení zemského povrchu a vzniká najmä za jasných bezveterných nocí, v zime niekedy aj cez deň. Teplota vzduchu s výškou rastie, vertikálne pohyby v atmosfére sú značne brzdené a premiešavanie vzduchu je silne utlmené.

Inverzia začína spravidla pred západom slnka a zaniká po jeho východe. Pri inverzii je veľmi sťažená vertikálna výmena vzduchu a preto sa pri inverzii udržiavajú v prízemnej vrstve atmosféry vysoké koncentrácie nebezpečných látok. V ročnom priemere je inverzia najčastejším atmosférickým zvrstvením.

Izotermia vzniká väčšinou v ranných a večerných hodinách a je typická pri vyššom pokrytí oblohy oblačnosťou. Teplota vzduchu klesá s výškou pomalšie než zodpovedá adiabatickému výstupu vzduchovej častice, vertikálne pohyby v atmosfére sú brzdené a premiešavanie vzduchu je tlmené, nie však tak výrazne ako pri inverzii.

Konvekcia je spôsobená prehriatím zemského povrchu, ktorý odovzdáva teplo príľahlej vrstve vzduchu, tá stúpa nahor a na jej miesto prúdi chladnejší vzduch z vyšších vrstiev. Teplota vzduchu klesá s výškou rýchlejšie, než zodpovedá adiabatickému výstupu vzduchovej častice a malý počiatkový impulz môže viesť k rozvoju významných vertikálnych pohybov a k intenzívnemu miešaniu vo vzduchovej hmote.

Ku konvekcii dochádza väčšinou za jasných letných dní. Vzniká prevažne po východe slnka a zaniká pri jeho západe. Vzostupné prúdenie rozptyľuje nebezpečné látky do vyšších vrstiev atmosféry a odvádza ich tak od zemského povrchu.

Tabuľka 20 Triedy stability atmosféry podľa Bubníka [29]

Trieda stability	Popis meteorologických podmienok	Príklad podielov dní v roku (%)
I – veľmi stabilná	Špatný rozptyl, silná inverzia	10,91
II – stabilná	Zhoršený rozptyl, možná inverzia	18,16
III – izotermná	Zhoršené rozptylové podmienky	30,06
IV – normálna	Normálny stav atmosféry	31,24
V – konvektívna	Rychlý rozptyl škodlivín	9,62

Pri kvantitatívnej analýze rizík by malo byť pre modelovanie rozptylu škodlivín použité 6 reprezentatívnych tried počasia - kombináciou stability ovzdušia a rýchlosti vetra. V prípade použitia klasifikácie podľa Pasquilla (6 tried stability A-F od nestabilných, neutrálnych až po stabilné podmienky).

Pri kvantitatívnej analýze rizík by malo byť pre modelovanie rozptylu použitých 6 reprezentatívnych tried počasia - kombináciou stability ovzdušia a rýchlosti vetra. V prípade použitia klasifikácie podľa Pasquilla (6 tried stability A-F od nestabilných, neutrálnych až po stabilné podmienky) je vybrané 6 reprezentatívnych tried počasia.

Tabuľka 21 Šesť vybraných reprezentatívnych tried počasia podľa Pasquilla[29]

Trieda stability	Rýchlosť vetra
B	Stredná – 4 m.s ⁻¹
D	Nízka – 1,5 m.s ⁻¹
D	Stredná – 4 m.s ⁻¹
D	Vysoká – 8 m.s ⁻¹
E	Stredná – 4 m.s ⁻¹
F	Nízka – 1,5 m.s ⁻¹

Obe spomínané klasifikácie sa líšia počtom tried aj charakteristikou stability ovzdušia. Z hľadiska praktických aplikácií sa používa konverzia tried stability podľa Bubníka do tried stability podľa Pasquilla dôležitých pre modelovanie následkov úniku toxických látok.

Triedy stability 1 a 2 podľa Bubníka reprezentujú triedu stability F podľa Pasquilla. Podobne trieda 3 a 4 reprezentuje triedu stability D, trieda 5 reprezentuje triedu B. Pri porovnaní oboch členení možno konštatovať, že inverzia je 1. trieda = F a najčastejšie neutrálne podmienky sú 4. trieda = D.

Vzhľadom k vysokej náročnosti modelovania týchto 6 reprezentatívnych tried počasie je nutné modelovať aspoň dve základné situácie a to:

- Normálna stabilita ovzdušia 4. trieda = D, rýchlosť vetra je stredná 5 m.s^{-1} (najčastejšie podmienky v priebehu roka),

- veľmi stabilné podmienky 1. trieda = F, rýchlosť vetra je nízka $1,7 \text{ m.s}^{-1}$ (najhorší rozptyl, bude zasiahnuté najväčšie územie = najhorší scenár).

Rýchlosť vetra

Vetrom sa nazýva horizontálny pohyb vzduchu. Jeho charakter je opísaný dvoma veličinami: rýchlosťou a smerom. Rýchlosť vetra je uvádzaná spravidla v metroch za sekundu [m.s^{-1}].

Priemernú rýchlosť vetra na danom území môžeme približne pokladať za rýchlosť šírenia nebezpečných látok v atmosfére. Nárast rýchlosti vetra spôsobuje znižovanie vynesenia nebezpečnej látky nad zdroj havárie, ale súčasne urýchľuje jej zried'ovanie v horizontálnom smere. Z hľadiska zriadenia nebezpečnej látky v mieste výronu teda rýchlosť vetra pôsobí ako dvojaký protichodný činiteľ. Je možné konštatovať, že koncentrácia nebezpečnej látky sa vyvíja nepriamo úmerne rýchlosti vetra v horizontálnej vrstve.

Pri určovaní smeru vetra je treba mať na pamäti, že v meteorológii je smer vetra nazývaný podľa svetovej strany, z ktorej vietor veje. Rovnaké pravidlo platí aj pri opise smeru vetra v uhlových stupňoch, pričom uhol je orientovaný v smere pohybu hodinových ručičiek a severnému vetru prislúcha uhol 0° (360°).

Z hľadiska modelovania úniku nebezpečných látok do ovzdušia je potrebné si uvedomiť tú zásadnú skutočnosť, že väčšina modelov predpokladá konštantnú meteorologickú situáciu na celom záujmovom území, to znamená, že predpokladá konštantnú rýchlosť a smer vetra.

So získanými výsledkami je preto potrebné zaobchádzať vždy s ohľadom na skutočnosť, ktorá môže v niektorých prípadoch úplne zásadne ovplyvniť validitu výsledku. Pri premenlivých meteorologických podmienkach je potrebné si vždy uvedomiť, že získaný výsledok o šírení kontaminácie v ovzduší môže byť značne, niekedy aj úplne, nedôveryhodný. Preto je potrebné z hľadiska havarijného plánovania havarijné opatrenia napláňovať všesmerovo, teda bez ohľadu na smer vetra.

Smer vetra ovplyvňuje aj terénny profil a zastavanosť sledovaného územia. Napríklad v mestskej zástavbe vietor veje v smere komunikácií, a to spravidla od centra k okraju mesta. V hlbších údoliach (napr. pozdĺž riek) sa plyny a pary, najmä ťažšie ako vzduch, šíria prevažne v smere, ktorým vedie údolie, a teda aj v smere vietor, a to bez ohľadu na smer vetra udávaný z meteorologickej stanice nachádzajúcej sa na vyvýšenine, hoci aj nie príliš vzdialenej.

Vertikálny profil rýchlosti vetra

Šírenia nebezpečných látok v atmosfére je značne ovplyvnené vertikálnym profilom rýchlosti vetra. Výstupným alebo zostupným pohybom mení kontaminovaný oblak svoju polohu vo vertikálnom zmysle.

V prípade vzostupu (napríklad aj zo zemského povrchu) spravidla dôjde k jeho deformácii v dôsledku zvyšovania rýchlosti vetra s výškou. Naopak pri poklese sa výška kontaminovaného oblaku znižuje a kontaminovaný vzduch zateká do priehlbín v teréne. Pomerne jednoduchý spôsob určenia vertikálneho profilu vetra v prízemnej vrstve ovzdušia je v aproximácii profilu

vetra analytickými metódami obsahujúcimi niektoré parametre závislé na vertikálnej rovnováhe atmosféry.

Ak je vertikálna prekážka pre vzduch nepriepustná, spôsobuje, že sa pred ňou vzduch nazhromaždí, stláča a jeho rýchlosť klesá až k nulovým hodnotám. Vytvára sa akýsi vankúš, po ktorom sa ďalšia vzduchová hmota prelieva cez prekážku.

Nad prekážkou sa prúdnice zhutňujú, takže zvisle nad ňou a v najbližšom okolí sa budú vyskytovať vyššie rýchlosti prúdenia. Vplyv návrší a hrebeňov má celý rad špecifik. Predovšetkým je závislý na relatívnom prevýšení, zemepisnej orientácii, sklonu svahov a charakteru podložia.

Veľký praktický význam má miestna cirkulácia ovzdušia s dennou periodicitou (horské a údolné vetry). Cez deň sa údolia intenzívne prehrievajú, čo napomáha prúdeniu vzduchu údolím v pozdĺžnom smere nahor k horským hrebeňom (tzv. údolný vietor).

Naopak v noci steká chladný vzduch po svahoch do údolia (horský vietor). Nad horskými, rovnako ako nad údolnými vetrami vznikajú protismerné kompenzačné vzdušné prúdy.

Údolia, riečiská s vysokými brehmi a iné tiahle zníženiny majú na smer a rýchlosť vetra tým väčší vplyv, čím sú širšie. Ak veje vietor kolmo na údolie, znižuje sa nad ním jeho rýchlosť. U prevládajúceho smeru vetra nedochádza k zmene, v mieste náhleho zoslabenie vetra sa však objavuje turbulentná zóna, najmä sa prejavujúca zmenami smeru vetra v údolí. Na jeho dne sa vyskytujú buď slabé vetry v smere údolia alebo bezvetrie.

Lesný porast tvorí prirodzenú vertikálnu prekážku, vzduch pred ňou spomaľuje pohyb a jeho prevažná časť sa dvíha nad vrcholky stromov, zvyšok preniká s postupne slabnúcou rýchlosťou do porastu. Vzdialenosť oblasti stíšenia vetra závisí na smere a rýchlosti prevládajúceho prúdenia (vo voľnej krajine) a na charaktere lesa (výška, hustota a druh stromov). Väčšia časť vzduchu sa prelieva nad lesom. Vrcholky stromov tvoria nerovný povrch, ktorý je priepustný a pohyb vzduchu v jeho úrovni má vždy turbulentný charakter. V dôsledku toho dochádza k výmene vzduchu v lese so vzduchom bezprostredne sa presunujúcim nad ním.

Vplyv sídlisk na pohyb vzduchu je pomerne veľmi komplikovaný. Ulice orientované zhodne s prevládajúcim smerom vetra nekladú vetru žiadne prekážky, zatiaľ čo za tej istej situácie je v priečne orientovaných uliciach vietor slabý, ba vyskytuje sa aj bezvetrie.

V miestach vyústenia priečných komunikácií do ulíc s pohybujúcim sa vzduchom existuje silná turbulencia. Silná turbulencia je aj vo výške striech domov. Ulice šikmé vzhľadom k smeru prúdenia môžu spôsobiť odklon pohybu vzduchu od prevládajúceho smeru.

Rozsiahle priestranstvá (námestia) majú veterné pomery podobné tým, ktoré existujú vo voľnej krajine. Vo dne smeruje miestna cirkulácia do mesta a je ovplyvnená všeobecným pohybom ovzdušia.

Hodnoty parametru drsnosti povrchu sú uvedené v tabuľke.

Tabuľka 22 Hodnoty parametru drsnosti povrchu [24]

Typ povrchu	z_0
Veľmi hladký povrch (sneh, ľad)	0,001
Urovnaný kompaktný povrch	0,01
Trávnatá lúka, výška trávy 1 cm	0,1
Rovina s riedkou trávou výšky do 10 cm	0,7
Rovina s hustou trávou výšky do 10 cm	2,3
Rovina s riedkou trávou výšky do 50 cm	5,0
Rovina s hustou trávou výšky do 50 cm	9-10

Atmosférická difúzia

Pri šírení nebezpečných látok v atmosfére dochádza k molekulárnej a turbulentnej difúzii častíc. Molekulárna difúzia je spôsobená chaotickým pohybom molekúl a je závislá na individuálnych vlastnostiach difundujúcej látky. Molekulárna difúzia má na šírenie nebezpečných látok zanedbateľný vplyv, zásadný vplyv má difúzia turbulentná.

Turbulentná (atmosférická) difúzia je dôsledkom turbulencií atmosféry, čo je vlastne sústavné premiešavanie atmosféry vplyvom pôsobenia zložky kolmej na priemerný smer pohybu vzduchu. Premiestňovanie vzduchovej hmoty je spôsobené existenciou neusporiadaných veterných prúdov s priemerom od niekoľkých centimetrov do niekoľkých desiatok metrov.

Priemerné doby trvania turbulentného pohybu dosahujú od jednej sekundy až do približne dvoch hodín. Turbulentný pohyb atmosféry vzniká v dôsledku pôsobenia mechanických, dynamických a termických síl. Mechanickými silami je mienené trenie vzduchu o podlažia, dynamickými silami sú zmeny rýchlosti vetra s výškou a termickými silami sú nadľahčujúce archimedovské sily pôsobiace v dôsledku rozdielu hustoty vzduchu vplyvom teplotného gradientu.

Mikroturbulencia vnútri oblaku toxikkej látky prispieva k jeho homogenite a do značnej miery aj stabilnosti. Hustejšie plyny (častice) sú zo spodných vrstiev vynášané do vrstiev vyšších a naopak plyny s nižšou hustotou uskutočňujú v oblaku pohyb opačný. Pri makroturbulencii, prejavujúcej sa náhlymi nárazmi vetra a zmenami jeho smeru, sa môže toxický oblak rozdeliť na niekoľko častí, ktoré sa premiešavajú s nekontaminovaným vzduchom a nahromadenú plynnú zmes rozptyľujú. Turbulentnú difúziu ovplyvňuje rad činiteľov. Predovšetkým sa to týka priebehu rýchlosti vetra s výškou, vplyvu terénnych útvarov, predmetov a vplyvu rastlinnej pokrývky na vzdušné prúdenie a zvlášť potom vertikálne zvrstvenie (stratifikácia) atmosféry - inverzia, izotermia, konvekcia.

Určenie meteorologických situácií pre modelovanie úniku nebezpečných látok

Pre účely modelovania úniku nebezpečných látok je potrebné stanoviť modelové meteorologické situácie. Je skutočnosťou, že je nereálne určiť s vysokou pravdepodobnosťou meteo situáciu, ktorá by zodpovedala meteorologickej situácii pri skutočnom úniku nebezpečnej látky. Preto je potrebné stanoviť také podmienky, ktoré sú na účely modelovania úniku nebezpečných látok pravdepodobné, a také meteosituaácie, ktoré sú z hľadiska ochrany obyvateľstva kritické.

Na tieto účely sa ďalej vychádza z metodiky americkej agentúry pre ochranu ovzdušia (EPA), ktorá odporúča úniky nebezpečných látok hodnotiť pre dve meteorologické situácie a to neutrálne a kritické klimatické podmienky.

Neutrálne klimatické podmienky

Táto meteorologická situácia vychádza z metodiky EPA, reprezentuje štandardné neutrálne podmienky a je definovaná nasledovne:

- Pasquillova trieda stability D,
- rýchlosť vetra 3 m.s^{-1} vo výške 10 m,
- teplota 9°C ,
- jedná sa o zastavanú oblasť ($z_0 = 100 \text{ cm}$),
- oblačnosť - oblačno 70 % oblohy,
- vlhkosť vzduchu 76 %.

Pasquillova trieda stability a hodnota rýchlosti vetra sú dané metodikou, teplota, oblačnosť a vlhkosť vzduchu sa potom zadáva pre určitú konkrétnu oblasť.

Kritické klimatické podmienky

Táto meteorologická situácia vychádza z už spomínanej metodiky EPA, reprezentuje veľmi stabilné podmienky - teda inverziu, kedy je veľmi silne utlmený vertikálny pohyb vzduchu a v prízemnej vrstve atmosféry sa udržiavajú vysoké koncentrácie uniknutej nebezpečnej látky.

Uvedená meteorologická situácia je definovaná nasledovne:

- Pasquillova trieda stability F,
- rýchlosť vetra $1,5 \text{ m.s}^{-1}$ vo výške 10 m,
- teplota 25°C ,
- jedná sa o zastavanú oblasť ($z_0 = 100 \text{ cm}$),
- oblačnosť - oblačno 70,% oblohy,
- vlhkosť vzduchu 76 %.

Pasquillova trieda stability, hodnota rýchlosti vetra a teploty sú dané metodikou, oblačnosť a vlhkosť vzduchu sa potom zadáva pre určitú konkrétnu oblasť.

Tabuľka 23 Porovnanie toxického účinku látok pre množstvo 500 kg a pri izotermii[24]

Názov látky	Potrebná evakuácia osôb[m]	Doporučená vzdialenosť pre prieskum[m]
Amoniak	166	408
Sírovodík	163	375
Sírouhlík	233	336
Chlór	411	690
Formaldehyd	438	792
Kyanovodík	668	1140

Tabuľka 24 Porovnanie toxického účinku látok pre množstvo 2000 kg a pri inverzii[24]

Názov látky	Potrebná evakuácia osôb[m]	Doporučená vzdialenosť pre prieskum [m]
Amoniak	939	1470
Sírouhlík	736	1220
Sírovodík	846	1360
Chlór	1970	1970
Formaldehyd	2220	2850
Kyanovodík	3360	4100
Fosgén	3360	4000

Z uvedených výsledkov je vidieť, že podobný toxický účinok ako amoniak majú iba sírouhlík a sírovodík, kde sa vzdialenosť nevyhnutnej evakuácie osôb sa u týchto látok pohybuje okolo 200 metrov pri úniku 0,5 tony, respektíve 1 kilometra pri úniku 2 tonového množstva.

V prípade chlóru a formaldehydu je už toxický účinok o poznanie väčšie a napríklad chlór sa v 0,5 tonovom množstve dodáva do veľkých úpravni vôd a takisto na kúpaliská a kryté bazény, kedy sa pohybuje zásoba chlóru medzi 0,4 - 0,5 t, tu je to riziko havárie veľmi pravdepodobné a vzhľadom na umiestnenie väčšiny kúpalísk a krytých bazénov v centrách miest je uvedený 400 metrový okruh toxického účinku veľmi varujúcim signálom.

Posledné dve látky, kyanovodík a fosgén, sú jedni z najtoxickejších látok vôbec. Nie nadarmo sa fosgén používal v prvej svetovej vojne ako bojový plyn. Dnes už je považovaný ako bojový prostriedok za zastaraný a bol nahradený modernejšími bojovými chemickými látkami. Vzhľadom k jeho ľahkej dostupnosti (je vyrábaný ako surovina pre chemický priemysel) nie je však vylúčené jeho možné zneužitie teroristami.

Z uvedených skutočností vyplýva, že aj keď k jednorazovému úniku týchto látok s veľkou pravdepodobnosťou dôjde málokedy, je potrebné byť na tento scenár pripravený, pretože v

pripade havarie by aj takto malé množstvá, vzhľadom k vysokej toxicite týchto látok, mohli spôsobiť závažné zdravotné následky obyvateľov, žijúcich okolo zariadení, kde sú tieto látky vyrábané, prepravované alebo skladované.

3.3 Vyhodnocovanie chemickej situácie

Vyhodnotenie chemickej situácie je skúmanie charakteru a kontaminácie vzduchu, terénu a obyvateľstva nebezpečnými chemickými látkami a ich vplyvu na činnosť v priemyselných objektoch a na život obyvateľstva.

Aby sme mohli správne posúdiť získané výsledky z vyhodnocovacieho procesu, je potrebné poznať niektoré dôležité základné závislosti súvisiace s predpokladaným vývojom rozsahu kontaminovanej oblasti:

Ide o tieto súvislosti:

- oblasť kontaminovaná nebezpečnou látkou je tým rozsiahlejšia, čím väčšie a rýchlejšie je zničenie daného zdroja a čím väčšie množstvo nebezpečnej látky unikne do okolia. Pre samotné určenie možnej hĺbky kontaminovanej oblasti nie je až tak rozhodujúce celkové množstvo nebezpečnej látky skladované v objekte, ale len to množstvo, ktoré sa odparí a to bezprostredne v procese tzv. okamihového odparu,
- teplota v mieste úniku nebezpečnej látky v okamžiku poškodenia objektu rozhoduje o veľkosti okamihového odparu, totiž pri vyššej teplote dôjde k okamihovému odparu väčšieho množstva nebezpečnej látky,
- kontaminovaná oblasť je tým väčšia, čím rýchlejšie sa nebezpečná látka vyparuje (spravidla čím nižšia je ich teplota varu).

Pri nebezpečných látkach tzv. chemicky reaktívnejších (vyššia schopnosť reakcie s látkami v ovzduší a na povrchu terénu na netoxické alebo málo toxické produkty) je kontaminovaná oblasť menšia, hovoríme o tzv. schopnosti samovoľného odmorovania nebezpečnej látky,

- rozloha kontaminovanej oblasti sa zvyšuje s toxicitou nebezpečnej látky,
- rozloha kontaminovanej oblasti závisí aj od aktuálnych meteorologických podmienok (napr. rýchlosť prízemného vetra, smer vetra, vertikálna stálosť atmosféry) a tiež od charakteru terénu (členitosť, prevýšenie, pokrytie, hustota zástavby, lesnatosť a pod.),

Najväčší vplyv na šírenie a rozloženie emisií sa prisudzuje meteorologickým a morfológickým podmienkam.

Ďalšie meteorologické faktory, ktoré pôsobia na rozptyl a rozloženie imisií sú napríklad:

- rýchlosť vetra – ovplyvňuje spádovú rýchlosť častíc,
 - smer vetra – určuje smer dymovej vlečky, (berie sa do úvahy pri projektovaní),
 - teplotné zvrstvenie – určuje typ dymovej vlečky,
 - zrážky – zapríčiňujú tzv. samočistenie atmosféry
 - rýchlosť postupu oblaku vzduchu kontaminovaného nebezpečnou látkou (NL) v smere prízemného vetra je určená rýchlosťou vetra v prízemnej vrstve atmosféry a doba trvania ničivých účinkov je potom daná dobou unikania NL z objektu.
- Členitosť terénu, prevýšenie, hustota zástavby a lesnatosť územia nám ovplyvňuje samotnú hĺbku pásiem ohrozenia nasledovne:
- prevýšenie znižuje hĺbku šírenia NL a to u látok ľahších ako vzduch sa berie do úvahy prevýšenie terénu do 100 m, u látok ťažších ako vzduch uvažujeme o prevýšení terénu do 50 m (pre tento prípad sa prevýšenie počíta od roviny, ktorá prechádza cez najnižšiu výšku v priestore úniku nebezpečnej látky),
 - každý 1 km lesa alebo osady v smere šírenia sa zamoreného oblaku zodpovedá 3,5 km rovného nepokrytého terénu,

- pri určovaní hĺbky pásma ohrozenia v členitom teréne pokrytom lesnými masívmi berieme do úvahy ako prvé hĺbku lesa a až potom prevýšenie (od stanovenej hodnoty hĺbky pásma ohrozenia postupne odpočítavame hodnoty vplyvu osád, lesných masívov a členitosti terénu),
- ak hranica ohrozenia prechádza len časťou zástavby objektu, považujeme za ohrozené územie celý objekt.

Správne vyhodnotenie úniku chemickej nebezpečnej látky nám umožňuje prijať adekvátne opatrenia k ochrane živej sily (evakuácia, profylaxia a pod.), stanoviť rozsah prác potrebných k likvidácii následkov (dekontaminácia, hasenie požiarov, vyslobodzovanie osôb a pod.) a tiež plánovať ďalšiu činnosť v reálnych podmienkach zásahu.

Pred vlastným vyhodnotením chemickej situácie je nutné ujasniť o akú chemickú látku ide. Zistiť jej fyzikálnochemické vlastnosti, aké dostupné informácie máme k dispozícii o priebehu jej úniku, stanoviť si koncentračné limity pre zóny ohrozenia, zistiť všetky dostupné informácie o mieste úniku (terénny reliéf, jeho členitosť, prevýšenie, hustota zástavby, lesnatosť územia, klimatické podmienky, meteorologickú situáciu) a pod.

Samotný únik nebezpečnej látky môžeme definovať ako nekontrolovateľné šírenie nebezpečnej látky do okolia, ktoré vzniklo uvoľnením sa takejto látky haváriou, poruchou alebo narušením technológie, poškodením skladovacieho, prepravného alebo iného obalu, teroristickým útokom alebo iným zámerným alebo náhodným použitím, resp. rozšírením prenosného ochorenia.

Pre potreby vyhodnotenia tohto ohrozenia a určenia oblasti ohrozenia po vzniku mimoriadnej udalosti spojenej s únikom chemickej nebezpečnej látky sa akceptuje použitie hodnotiaceho programu. Túto dôležitú skutočnosť potvrdzuje aj vyhláška MV SR č.533/2006 Z. z., pričom v jej prílohe sú uvedené aj konkrétne parametre, ktoré daný hodnotiaci program musí spĺňať.

3.4 Spôsoby hasenia a likvidácie účinkov vybraných chemických látok

Chemická látka	Spôsob hasenia, opatrenie v mieste likvidácie	Spôsob likvidácie
Chlór	- nádrže naplnené chlóróm, ktoré sú ohrozené ohňom alebo intenzívnym teplom chladiť vodou, Pozor: Voda sa nesmie dostať do nádrže! - zabrániť zvýšeniu tlaku v nádrži, - uvoľnený kvapalný chlór pokryť ťažkou penou.	- používať dýchacie prístroje a úplné ochranné odevy, - utesniť podzemné priestory.
Amoniak	- látka horí len pri vysokých koncentráciách, vyššej teplote a pri pôsobení silného energetického zdroja. Pozor: Kvapalnú amoniak sa nesmie dostať do styku s vodou! - nádrž chladiť vodou.	- utesniť podzemné zdroje, - používať dýchacie prístroje a úplné ochranné odevy, - pri úniku látky do kanalizácie, vzniká leptavá zmes. - ohradiť a odčerpať látku.

Formaldehyd	- pri malom ohni: použiť vodu, suchý prášok, penu, - pri veľkom ohni: suchý prášok, halóny - nádrž s látkou chladiť vodou, - pri zahriatí plynu a v teplých dňoch sa tvorí výbušná zmes, - nepoužívať elektrické prístroje a iskriace spínače.	- postriekať vodou, ohradiť a odčerpať, - odstrániť zdroje ohňa, - zvyšky zakryť nehorľavým pijavým materiálom.
Sírouhlík	- pri malom ohni: použiť vodu, suchý prášok, - pri veľkom ohni použiť vodu, - zastaviť stroje, vypnúť zapáľovanie, - nefajčiť, nepoužívať elektr. prístroje, a iskriace spínače, - nepoužívať radar a signalizačné zariadenia.	- ohradiť, odčerpať a zvyšky zakryť nehorľavým pijavým materiálom, - utesniť podzemné priestory, - odstrániť zápalné zdroje, - používať dýchacie prístroje a ochranné odevy, - pri úniku do kanalizácie je možnosť výbuchu.

Chlorovodík	- nehorľavá látka, - nádrž s látkou chladiť vodou, - uvoľnenú látku postriekať veľkým množstvom vody.	- vznikajúcu HCl ohradiť a odčerpať, - utesniť podzemné priestory a a zvyšky zakryť nehorľavým pijavým materiálom, - ak je plyn v kontakte s vodičmi najmä železom, hliníkom, nepoužívať elektrické a iskriace spínače, radar a signalizačné zariadenie. - pri úniku do kanalizácie budú vznikať žieravé zmesi.
Fluorovodík	- nehorľavá látka, - nádrž s látkou chladiť vodou, - pri styku s vodou riedenou so zlúčeninami kovu vzniká vodík, - môžu sa tvoriť výbušné zmesi so vzduchom Pozor: Po úniku do kanalizácie alebo do odpadových vôd vzniká žieravá zmes!	- zdroj ohradiť, - zriediť veľkým množstvom vody, - neutralizujeme, - utesniť podzemné priestory, - malé množstvá pokryť savým materiálom (suchý piesok, zemina, mletý vápenec a pod.)

Oxid siričitý	- nehorľavá látka, - pri zahriatí nádrž s látkou chladit' vodou, - pri styku s vodou vzniká žieravá H_2SO_3.	- ohradiť a odčerpať, - utesniť podzemné priestory, - zvyšky zakryť nehorľavým pijavým materiálom, - pri úniku do kanalizácie nad hladinou vznikajú silné dráždivé pary.
Sírovodík	- hasiť suchým práškom, penou - nehasiť, kým nie je uzavretý výtokový otvor - zachovať bezpečnú vzdialenosť, - hasením vzniká jedovatý SO_2.	- utesniť podzemné priestory, - odstrániť zápalné zdroje, - zvyšky zakryť nehorľavým pijavým materiálom, - pri úniku do kanalizácie vzniká jedovatá zmes a je reálne nebezpečenstvo výbuchu.
Oxidy dusíka	- nehorľavé látky - pri styku s inými horľavými látkami vrátane textílií, môžu spôsobiť požiar, - hasiť pieskom, suchým práškom, penou, vodou, - pri styku s vodou vzniká žieravá HNO_3, - zastaviť stroje, vypnúť zapáľovanie.	- pri hasení vodou neutralizovať vznikajúce kaluže práškovým vápnom alebo mletým vápencom, - používať dýchacie prístroje a úplné ochranné odevy, - utesniť podzemné priestory.

Oxid uhoľnatý	- pri malom ohni: použiť suchý prášok, kyselinu uhličitú, - pri veľkom ohni použiť vodu, - POZOR: Tlakovú nádrž chladit' vodou. - pri úniku látky do kanalizácie vzniká ihneď nebezpečenstvo explózie.	- odstrániť všetky zápalné zdroje, - utesniť podzemné priestory, - neskákať do vody, - nepoužívať člny so zážihovým motorom, vysielacky, radar.
----------------------	--	--

Záver

Rozvoj priemyselnej výroby, zavádzanie nových technológií, používanie stále väčšieho množstva a nových látok prináša so sebou značné riziká s možnosťou vzniku priemyselných havárií. Za posledných 30 rokov nám história priniesla množstvo priemyselných havárií **s následkami na život, zdravie a majetok ľudí alebo na životné prostredie**. Príčinami havárií bola predovšetkým **nevhodná manipulácia s nebezpečnými látkami, zanedbanie technologických postupov alebo zlyhanie ľudského faktora**.

V rámci krajín Európskej únie je prevencia závažných priemyselných havárií upravená smernicou Rady 96/82/ES o kontrole nebezpečenstiev veľkých havárií s prítomnosťou nebezpečných látok, nazývanej tiež SEVESO II, ktorá je zameraná nielen na prevenciu veľkých havárií, ale aj na obmedzenie ich následkov pre človeka a životné prostredie.

Literatúra

1. MARHOLD, J. : Přehled průmyslové toxikologie. Organické látky zv. 1. a 2. Avicenum, Praha. 1986. 1700 s.
2. MIKA, O.: Chemická havárie v Bhopálu 1984 (stručná případová studie), Sborník konference Medicína katastrof, 23. - 25. června 2003, Ego Zlín, 4 strany.
3. MIKA, O.J.: Analýzy rizika nebezpečných chemických látek a přípravků. Sborník Krizový management, Vítkovice v Krkonoších, 2005, str. 77 – 83. ISBN 80-7194-783-0
4. PATOČKA, J.: Úvod do obecné toxikologie. Manus, Praha 2003, 44 stran. SBN 80-86571-04-1
5. DURDIÁK, J.: Vybrané kapitoly z toxikológie, Verbum Ružomberok, 2010 ISBN 978-80-8084-564-3
6. GAŽO, J. et al.: Všeobecná a anorganická chémia. Bratislava : Alfa, 1981. 804s.
7. COTTON F. A., WILLKINSON, G.: Anorganická chemie. Academia Praha (1973).
8. <https://www.enviroportal.sk/environmentalne-temy/starostlivost-o-zp/pzph---prevencia-zavaznych-priemyselnych-havarii>
9. PATOČKA, J., et al. Vojenská toxikologie. Praha, Grada, 2004. 178 s.
10. BAJGAR, J. – FUSEK, J. Náhodné a cílené použití toxických látek: vojenské konflikty, havárie i terorismus. Voj. zdrav. listy, 2006, roč. 75, č. 2, s. 70–80.
11. HON, Z. – KAŇKOVÁ, J. – PATOČKA, J. Potenciální nástroje CBRN terorismu. *Krizový manažment*, 2008, roč.7, č. 1, s. 52–57.
12. POTENTIAL MILITARY CHEMICAL/BIOLOGICAL AGENTS AND COMPOUNDS, 2005
13. ARROYO, C.M. The Chemistry of Perfluoroisobutylene (PFIB) with Nitron and Nitroso Spin Traps: an EPR/Spin Trapping Study. *Chem Biol Interact* 1997; 105: 119-129.
14. BAJGAR, J. Dusivé otravné látky. In PATOČKA, J., et al. Vojenská toxikologie. Praha, Grada, 2004, s. 94–98.
15. BAJGAR, J. – FUSEK, J. Náhodné a cílené použití toxických látek: vojenské konflikty, havárie i terorismus. Voj.zdrav. listy, 2006, roč. 75, č. 2, s. 70–80.
16. Požární ochrana 2005 : Sborník přednášek / [editor Michail Šenovský ; kolektiv autorů]. - 1. vyd. - Ostrava : Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 2005. - ISBN 80-86634-66-3. - s. 456-464
17. Koncepce chemické služby Hasičského záchranného sboru České republiky Praha: MVGR HZS ČR 2005.44 s. ISBN 80-86640-40-X
18. Ministerstvo životného prostredia SR, Súhrnná správa o závažných priemyselných haváriách v Slovenskej republike za roky 2003-2007, Bratislava, máj 2008
19. Zbierka zákonov č. 128/2015 o prevencii závažných priemyselných havárií a o zmene a doplnení niektorých zákonov
20. <http://www.adr.sk/priklady-nebezpecnych-veci-zaradenych-do-jednotlivych-tried-podla-dohody-adr/>
21. ORAVEC, Milan; KULHAVÝ, Marián; MARKULÍK, Štefan: Aplikácia zákona o závažných priemyselných haváriách v praxi, ARPOS. - ISSN 1335-5910. - Č. 16-17 (2004), s. 7-9.
22. ŠOLC, Marek: Závažné priemyselné havárie v podmienkach Slovenskej a Českej republiky a z nich vyplývajúce možné dôsledky pre spoločnosť, Bezpečnosť a hygiena práce č. 6/2010, ISSN 0006-0453, Index 48 104, s. 23-26.
23. <https://osha.europa.eu/sk/themes/dangerous-substances/clp-classification-labelling-and-packaging-of-substances-and-mixtures>
24. Vyhodnocovanie chemickej situácie. Pomôcka GŠ ASR, Trenčín, 1994

25. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/SK/TXT/HTML/?uri=OJ:L:2008:353:FULL&from=SK>
26. http://www.vzbb.sk/sk/aktuality/sos/odborne_usmernenie_chl.pdf
27. <http://www.ekotox.sk/chemickelegislat-mainmenu-217>
28. <http://www.zakonypreludi.sk/zz/2010-67/suvislosti>
29. <http://www.zakonypreludi.sk/zz/2015-128>
30. http://www.kr-kralovehradecky.cz/file/rozvoj/ovzdusi/J/priloha_1.pdf
31. www.pluska.sk/zahranicie/prehľad-najvýznamnejších-priemyselných-katastrof.html
32. https://www.minzp.sk/files/oblasti/prevencia...havarii/.../sprava-zph-2003_2007.pdf
33. fo.uniza.sk/stare/Euso/Uloha11_2.doc

Názov **Priemyselné toxické látky**

Rozsah 94 strán
Vydanie prvé

Vydavateľ Belianum. Vydavateľstvo Univerzity Mateja Bela
v Banskej Bystrici,
Edícia: Fakulta prírodných vied, 2017

Tlač: EQUILIBRIA s.r.o., Košice

ISBN 978-80-557-1263-5
EAN 9788055712635