

**Vysoká škola báňská - Technická univerzita
Ostrava**

Fakulta bezpečnostního inženýrství

Katedra požární ochrany a ochrany obyvatelstva

**Zhodnocení rizik při zásahu na objekty
s výskytem pesticidů a hnojiv**

Student: Bc. Štěpán Buchta

Vedoucí diplomové práce: doc. Ing. Ivana Bartlová, CSc.

Studijní obor: Technika požární ochrany a průmyslová bezpečnost

Datum zadání diplomové práce: 17. října 2007

Termín odevzdání diplomové práce: 30.4.2008

Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci vypracoval samostatně.

V Olomouci 30. 4. 2008

.....

Anotace:

Klíčová slova: hnojiva, pesticidy, chemická analýza, rizika

Diplomová práce je věnována celkovému zhodnocení bezpečnosti skladovacích objektů pro hnojiva a pesticidy. Má za úkol zmapovat veškerá rizika, která hrozí v případě vzniku požáru v těchto objektech a současně hodnotí legislativní podmínky v oboru agrochemie. Současně se zabývá ochranou zasahujících složek IZS a obyvatel nacházejících se v přímé blízkosti těchto staveb. V závěrečné části jsou uvedeny připomínky k současnému stavu a rovněž návrhy na zlepšení ve všech inkriminovaných oblastech (požární ochrana, legislativa, přístup k informacím).

Annotation:

Key words: fertilizers, pesticides, chemical analysis, risks

Diploma thesis evaluates the assessment of safety of storage objects used for fertilizers and pesticides. The thesis describes all the risks threatened in case of fire danger in these objects and also evaluates legislative conditions in the branch of agricultural chemistry. Thesis currently deal with the protection of intervening organs of integrated rescue system and the protection of inhabitants living nearby these storage buildings. The final part consists remarks on contemporary situation and also suggestion for improvement in incriminate sphere (fire protection, legislation, data access).

Děkuji doc. Ing. Ivaně Bartlové, CSc. za poskytnuté informace, konzultace, podněty a odborný dohled při tvorbě této práce. Dále děkuji příslušníkům chemické laboratoře Moravskoslezského kraje ve Frenštátě pod Radhoštěm a Technického ústavu požární ochrany v Praze – Modřanech za čas a pomoc při chemických analýzách.

OBSAH

ÚVOD.....	2
1. Legislativa.....	3
1.1 Hnojiva jako chemický přípravek.....	3
1.2 Legislativa pro zásahy JPO.....	6
2. Taktika zásahu JPO a dalších složek IZS	9
2.1 Základní podklady pro velitele zásahu.....	9
2.2 Ohrožení pro zasahující jednotky	9
2.3 Možné ohrožení pro osoby v přímé blízkosti mimořádné události	11
3. Vlastnosti hnojiv a pesticidů.....	14
3.1 Hnojiva	14
3.2 Pesticidy.....	16
4. Analýzy vzorků, postupy a výsledky měření.....	19
4.1 Systém detekce pomocí trubiček GASTEC	19
4.2 Souprava pro určení ohrožujících vlastností nebezpečných látek SOUL.....	21
4.3 Systém GC-MS - metoda SPME (Solid Phase Microextraction).....	23
4.4 Analýzy plynných zplodin hoření herbicidů dle DIN 53436	29
5. Závěr	36

ÚVOD

Likvidace požárů ve skladech hnojiv a pesticidů představují významné riziko pro zásahové jednotky požární ochrany (dále jen „JPO“), okolní obyvatele a životní prostředí. Při požárech či působení vysokých teplot, které při požárech vznikají, dochází k tepelným degradacím a vzniku následných nebezpečných produktů hoření. Při použití vody, jako hasícího prostředku, dochází k následnému ohrožení pro životní prostředí (viz kap. 2.2 a 5.3).

Proto je důležité zabývat se stavem těchto objektů již od počátku – projektování skladů hnojiv a pesticidů, jejich rozdělením do požárních úseků, tvorbou zásahových cest pro jednotky PO a samotnou taktikou zásahu u popisovaných mimořádných událostí. V neposlední řadě je rovněž důležité umístění jednotlivých skladovaných materiálů v souvislosti s jejich fyzikálně – chemickými vlastnostmi a požárně - technickými charakteristikami.

Nelze opomenout fakt, že hnojiva a pesticidy jsou z pohledu likvidace požáru vysoce rizikovou skupinou – nebezpečným přípravkem. Je potřeba chránit zasahující hasiče a ostatní osoby spojené s likvidací těchto událostí, včetně obyvatel, kteří mohou být ohroženi toxickými zplodinami hoření či tepelné degradace. Následně je nutné zabránit úniku požární vody do životního prostředí. To vše je vysoce náročné na organizaci, personální a technické obsazení jednotlivých zasahujících složek integrovaného záchranného systému (dále jen „složek IZS“) u takovýchto typů zásahů.

Další nemalé nároky jsou kladeny na informační podporu pro velitele zásahu ze strany operačních a informačních středisek integrovaného záchranného systému (dále jen „OPIS IZS“) a úzkou součinnost mezi dalšími subjekty, které budou na místě spolupracovat s velitelem zásahu.

Cílem této práce je upozornit na rizika spojená s likvidací požárů ve skladech hnojiv a pesticidů, která hrozí nejen zasahujícím složkám IZS, ale i dalším – nepřímým účastníkům takových mimořádných událostí. Poskytnutí komplexní informace týkající se otázky hnojiv a pesticidů a jejich neobvyklého postavení v oblasti požární nebezpečnosti a chemického pohledu na věc. Současně si stanoví za cíl skloubení obou aspektů dotýkajících se problematiky objektů pro skladování průmyslových hnojiv a pesticidů.

1. Legislativa

Ve světě, Evropě i přímo v České republice jsme byli již nesčetněkrát svědky požárů hnojiv, pesticidů a dalších organických i anorganických látek, používaných v oblasti agronomie. Jako příklady lze uvést:

- ♦ JZD Rájec (okr. Šumperk), 1975,
- ♦ ACHP, sklad hnojiv v Hustopečích (okr. Břeclav), 1985
- ♦ Sklad hnojiv, Kyjov – Boršov, (okr. Hodonín), 1988 – škoda 5,7 mil korun, hospitalizováno 90 zasahujících příslušníků a osob zapojených do likvidace požáru,
- ♦ Agropodnik a.s. Podivín, Modřice, 1999 – škoda 10 mil. Kč, zranění 2 hasiči,
- ♦ Sklad dusičnanu amonného pro výrobu hnojiv, Francie, Toulouse, 2001.

Rád bych se blíže zmínil o havárii v Toulouse, kde v dopoledních hodinách 21. září 2001 došlo ve výrobním závodu AZF společnosti Grande Paroisse Copany, TotalFinaElf Group, na předměstí francouzského Toulouse k jedné z největších průmyslových katastrof ve Francii. Při explozi skladovaného dusičnanu amonného přišlo o život 30 lidí, přes 2 200 jich bylo zraněno, škoda dosáhla 1,5 miliardy euro. K explozi došlo ve skladišti umístěném mezi výrobní částí, skladem a plochami pro balení dusičnanu amonného (dále „AN“ podle „amonium nitrate“). Toto skladiště sloužilo k dočasnému umístování nspecifikovaného AN nižší kvality a rozličného původu, rovněž zde byly skladovány znečištěné zbytky AN z výroby.

Skladiště nemělo žádné plynové ani parní potrubí, osvětleno bylo přírodním světlem. Ve skladišti s AN manipulovaly tři různé firmy, pracovník žádné z nich v okamžiku výbuchu naštěstí v prostoru skladu nebyl. Podle počátečních zjištění výzkumného střediska INERIS se množství uskladněného AN pohybovalo mezi 300 a 400 tunami. Pozdějším vyšetřováním pak dospělo k hodnotám mezi 390 a 450 tunami nspecifikovaného AN uskladněného zde den před explozí. [12]

1.1 Hnojiva jako chemický přípravek

Zmíněné události (zejména pak událost ve Francii) se vryly do podvědomí odborné i laické veřejnosti natolik, že zavdaly příčinu k zapracování bezpečnostních pravidel do legislativy. Odrazily se i ve zpracování právních norem upravujících problematiku krizového řízení při řešení událostí spojených s požárem skladů hnojiv a pesticidů.

Důkazem je i důvodová zpráva k zákonu č. 59/2006 Sb., o prevenci závažných havárií a Nařízení Rady Evropy a EP č. 2003/105/2003. Na hnojiva a pesticidy je nutno nahlížet rovněž z hlediska nebezpečných přípravků (toxicita).

Současně je potřeba na vývoji legislativy pracovat i nadále s ohledem na technický pokrok a zabezpečit spolupráci odborníků všech oborů, které se bezpečnosti, chemického a agrochemického průmyslu dotýkají a musí být v souladu.

Nařízení Komise (ES) č. 162/2007, které mění Nařízení Evropského parlamentu a Rady Evropy č. 2003/2003Sb., o hnojivech

Vztahuje se na výrobky, které jsou uváděny na trh jako hnojiva s označením „hnojiva ES“ a platí pro členské státy Evropského společenství. V nařízení jsou řešeny následující oblasti:

- ♦ identifikace,
- ♦ složení,
- ♦ sledovatelnost,
- ♦ označení,
- ♦ obaly,
- ♦ požadavky na hnojiva,
- ♦ ochranné doložky,
- ♦ bezpečnostní opatření a kontroly,
- ♦ zkoušky odolnosti proti výbuchu,
- ♦ posuzování shody hnojiv,

Zákon č. 59/2006 Sb. o prevenci závažných havárií, ve znění pozdějších předpisů,

Zákon řeší systém prevence závažných havárií pro objekty a zařízení v nichž je umístěna vybraná nebezpečná chemická látka nebo chemický přípravek a jejich zařazení do kategorií s vazbou na množství skladovaných nebezpečných látek. Ukládá povinnosti právnickým a podnikajícím fyzickým osobám, které vlastní nebo užívají objekt nebo zařízení s umístěnou nebezpečnou látkou. Jedná se o zpracování bezpečnostních programů a zpráv, zpracování vnitřních a vnějších havarijních plánů. Zákon nemá žádný vztah k činnostem OPIS, ani k represivním složkám v rámci IZS a zabývá se pouze prevencí a připraveností na závažné havárie.

Zákon č. 156/1998 Sb., o hnojivech ve znění pozdějších předpisů

Zákon se vztahuje na hnojiva, pomocné půdní látky, pomocné rostlinné přípravky a substráty, určené k použití jako suroviny k dalšímu zpracování. Dále se zabývá:

- ♦ uváděním hnojiv do oběhu,
- ♦ registrací hnojiv,
- ♦ skladováním,
- ♦ používáním hnojiv.

Vyhláška Ministerstva zemědělství č. 474 /2000 Sb., stanovování požadavků na hnojiva

Stanoví v souladu se zákonem č. 156/1998 Sb., o hnojivech, rizikové prvky a jejich limitní hodnoty obsažených v hnojivech, pomocných půdních látkách, pomocných rostlinných přípravcích a substrátech. Současně stanoví jejich přípustné odchylky. Dále řeší problematiku označování a balení hnojiv a jejich rozpustnost.

Vyhláška 274/1998 Sb., o skladování a způsobu používání hnojiv

Řeší používání průmyslových a statkových hnojiv, pomocných půdních látek a rostlinných přípravků a substrátů. Dále se věnuje skladování a balení:

- ♦ minerálních hnojiv
 - tuhých,
 - kapalných
- ♦ statkových hnojiv,

Zákon č. 356/2003 Sb., o chemických látkách a chemických přípravcích, ve znění pozdějších předpisů

Je právní normou, která upravuje pojem „nebezpečný přípravek“. Zabývá se klasifikací a registrací nebezpečných látek, označováním a balením nebezpečných látek a přípravků. Upravuje výkon státní správy na všech úrovních spojený s výskytem nebezpečných látek a přípravků. Ukládá povinnost (podle § 3, odst. 7) Ministerstvu průmyslu a obchodu stanovit zvláštním právním předpisem Seznam závazně klasifikovaných nebezpečných látek. Pro každou nebezpečnou látku a nebezpečný přípravek musí být zpracován bezpečnostní list. V případě absence informací v bezpečnostním listě může Ministerstvo zdravotnictví poskytnout informace považované za obchodní tajemství OPISu MV GŘ HZS ČR. Zákon č. 356/2003 Sb. se

nevztahuje na hnojiva. Na přípravky na ochranu rostlin a na pomocné prostředky ochrany rostlin se z povinností stanovených v tomto zákoně vztahují pouze povinnosti klasifikace, balení, označování, vypracování bezpečnostních listů a povinnosti při dovozu a vývozu.

1.2 Legislativa pro zásahy JPO

Z důvodu zásahové činnosti je potřeba uvést i legislativu spojenou s činností JPO a dalších složek IZS na všech úrovních řízení.

Zákon 238/2000 Sb., o Hasičském záchranném sboru České republiky a o změně některých zákonů

Tento zákon se nijak nespécifikuje na zásahy s výskytem nebezpečných látek, ale je základní právní normou pro činnosti, které jsou tímto sborem vykonávány.

Zákon č. 239/2000 Sb., o integrovaném záchranném systému České republiky a o změně některých zákonů

Touto právní normou jsou dány základní standardy pro fungování složek IZS při společném zásahu. Obsahuje:

- ♦ vymezení pojmu integrovaný záchranný systém a stanoví jednotlivé složky IZS a jejich působnost,
- ♦ použití IZS,
- ♦ stálé orgány pro koordinaci složek IZS,
- ♦ postavení a úkoly státních orgánů a orgánů územních samosprávných celků při přípravě na mimořádné události při provádění záchranných a likvidačních prací,
- ♦ organizaci záchranných a likvidačních prací v místě zásahu,
- ♦ práva a povinnosti právnických a fyzických osob při mimořádné situaci.

Vyhláška č. 328/2001 Sb., o některých podrobnostech zabezpečení integrovaného záchranného systému

Upravuje organizaci záchranných a likvidačních prací u mimořádných událostí, dohody o poskytnutí pomoci. Definuje obsah havarijního plánu kraje a vnějšího havarijního plánu.

Organizace záchranných a likvidačních prací:

- ♦ koordinaci složek IZS na taktické, operační a strategické úrovni,
- ♦ stálá skupina krizového štábu kraje udržuje prostřednictvím OPIS spojení s MV GŘ HZS ČR, s příslušnými krizovými štáby sousedních krajů a krizovými štáby obcí s rozšířenou působností (dále jen „ORP“),
- ♦ OPIS informují o nebezpečí vzniku určené osoby dotčených správních úřadů s krajskou působností nebo s působností ve správním obvodu ORP.
- ♦ OPIS vyhledává odpovídající stupeň poplachu při prvotním povolávání sil a prostředků složek na místo zásahu,
- ♦ uvádí zásady krizové komunikace a spojení v IZS,
- ♦ upřesňuje poplachový plán a stanoví další podrobnosti o vyhledávání jednotlivých stupňů poplachů.

Dále upravuje zpracování havarijního plánu (dále jen HP“) kraje a vnějšího HP, kde:

- ♦ HP kraje je zpracováván HZS kraje a slouží pro řešení mimořádných událostí vyžadující vyhlášení třetího nebo zvláštního stupně,
- ♦ upravuje způsob zpracování HP kraje a stanoví jeho obsah
- ♦ dává za povinnost zpracování vnějšího HP pro :
- ♦ jaderné zařízení nebo pracoviště IV. kategorie (zákon č. 18/1997 Sb.),
- ♦ objekty a zařízení, u kterých je možnost vzniku závažné havárie (zákon č. 353/1999 Sb.), způsobené chemickými látkami a přípravky (dle vyhlášky 383/2000 Sb.).

Vyhláška Ministerstva vnitra 383/2000 Sb., kterou se stanoví zásady pro zóny havarijního plánování a rozsah a způsob vypracování vnějšího havarijního plánu pro havárie způsobené vybranými nebezpečnými chemickými látkami a chemickými přípravky

Určuje, že pokud zdroj rizika zahrnuje různé nebezpečné látky, rozhoduje pro volbu vnější hranice zóny největší poloměr, což je důležité hledisko pro určování nebezpečné zóny a provádění jednotlivých činností velitelem zásahu. Dále tento předpis řeší povolání jednotlivých sil a prostředků, které vysílá OPIS podle poplachového plánu IZS, který obsahuje:

- ♦ seznam složek IZS určených k plnění úkolů při havárii,
- ♦ způsob vyrozumění těchto složek,
- ♦ vybavenost ochrannými a technickými prostředky,

- ♦ předurčenost k plnění konkrétních úkolů,
- ♦ pravděpodobnou lokalitu jejich nasazení,
- ♦ trasy příjezdu a odjezdu.

Interní předpis generálního ředitele Hasičského záchranného sboru a náměstka ministra vnitra - metodická pomůcka (PO-1590/IZS-2003)

Doporučuje zásady pro jednotné rozlišování a vymezení preventivních, záchranných, likvidačních a obnovovacích (asanačních) prací spojených s předcházením, řešením a odstraněním následků mimořádných událostí.

2. Taktika zásahu JPO a dalších složek IZS

2.1 Základní podklady pro velitele zásahu

Velitel zásahu pro své rozhodování potřebuje co nejvíce relevantních informací. Nejdůležitějšími jsou informace o dispozičním řešení stavby, dostupných hasebních látkách a samozřejmě o látkách, které se vyskytují v prostorech požářiště a současně v přilehlých prostorách, které jsou požárem ohroženy, ale nejsou zachváčeny. Pro ucelenou situaci je nejlépe spolupracovat s místně příslušným personálem firmy (skladu).

Pro další přehled vývoje situace je potřeba komunikovat s operačním střediskem, které mu poskytne další údaje. Tyto budou mít vliv na komplexní řešení situace. Jedná se zejména o informace, které bezprostředně ohrožují zasahující složky IZS v bezprostřední blízkosti místa události a dále informace o následném nebezpečí, které hrozí osobám v blízkosti místa události. Dále informace o možném znečištění životního prostředí a možnosti řešení této situace v rámci dostupných možností. Vyrozumí orgány státní správy a samosprávy, které se budou podílet na řešení situace a v neposlední řadě rovněž zástupce jednotlivých štábů, které řeší situaci z pohledu strategického řízení – vytvoří se štáb velitele zásahu.

2.2 Ohrožení pro zasahující jednotky

Na základě zjištěných údajů, které byly naměřeny v laboratorních podmínkách dvou nezávislých laboratoří lze konstatovat, že agrochemikálie a jejich zplodiny hoření jsou při působení vyšších teplot, které se u požárů vyskytují, obecně velmi toxické látky. Z tohoto důvodu nastává situace, která je za normálních podmínek velice složitě řešitelná.

Jedná se o likvidaci události, kde se setkává výskyt vysoce nebezpečných toxických látek, které poškozují zdraví zasahujících hasičů a životního prostředí s působením požáru a sálavého tepla o teplotě přesahující 600 – 800 °C.

Jednotlivé metodické listy, které platí pro zásahy jednotek PO – bojový řád, řeší tyto situace pouze odděleně. Samostatně řeší požár a zásahy s výskytem nebezpečných látek.

Při kombinaci těchto vlivů však hrozí zasahujícím složkám nebezpečí ve formě intoxikace všech zúčastněných (viz tab. 1).

Dalším, neméně důležitým faktorem je vznik nebezpečných látek při použití vody jako hasební látky. Při skrápění zplodin hoření vodou budou vznikat slabé kyseliny, které mohou vážně poškodit životní prostředí a budou zneprůjemňovat zásah zasahujícím jednotkám PO a dalším složkám IZS, včetně poškození přistavené techniky, která bude v přímé blízkosti požářiště.

Název plynu	Koncentrace IDLH*		Naměřené hodnoty koncentrací [ppm]				Výbušné koncentrace [ppm]	
	[kg.m ⁻³]	[ppm]	Mustang	Galera		NPK 15_15_15	LEL	UEL
			plamenné hoření	tepelná degradace	plamenné hoření	tepelná degradace		
O ₂				208000	164000			
CO	0,0017	1377,7	2500	500	960		12,5	74
CO ₂	0,09242	47669,5	25000	2300	54500			
NO			22	16	50			
NO ₂	0,00092	45,4		0,2	0,2			
SO ₂	0,000269	95,4	260	32	118			
VOC**			2,2	3,2	86			
HCN	0,000055	46,2	30	100	200		5,4	42
NH ₃	0,00036	472,4				Výskyt >100	15	21
Cl ₂	0,000089	28,5				Výskyt > 8		
HCl (g)	0,000155	96,5				Výskyt > 20		

Tab. 1 - Porovnání některých vlastností zplodin hoření

* ¹ Koncentrace IDLH je maximální koncentrace, která při expozici 30 minut nemá člověk trvalé poškození na zdraví

** těkavé organické látky

Pro přepočet koncentrací byl použit následující vzorec:

$$poč[ppm] = poč[mg \times m^{-3}] \times \left(\frac{22,7}{\mu} \right)$$

kde:

poč hodnota v dané jednotce

μ relativní molekulová hmotnost nebezpečné látky (uvedená v Mendělejevově tabulce chemických prvků)

2.3 Možné ohrožení pro osoby v přímé blízkosti mimořádné události

Přímé ohrožení však nehrozí pouze zasahujícím složkám IZS, ale rovněž osobám, které se nacházejí v blízkosti mimořádných událostí tohoto typu. Tyto vzdálenosti však nejsou nijak zanedbatelné. Pro potřeby vyčíslení nebezpečné zóny jsem využil modelačního programu Rozex Alarm, verze 2.1.399 a programu Terex, verze 2.9.1. Unikající nebezpečnou zplodinou hoření byl zvolen kyanovodík (HCN).

Zadané podmínky pro možné šíření zplodin hoření pro program Rozex Alarm byly následující:

Typ úniku: **kontinuální únik toxické látky**

Zvolená nebezpečná látka: **kyanovodík (plyn)**

Teplota látky: **200 °C**

Hmotnost unikající látky [$kg \cdot s^{-1}$]: **1**

Rychlost větru [$m \cdot s^{-1}$]: **2**

Typ atmosférické stálosti: **F – středně stabilní**

Typ povrchu pro šíření oblaku: **obytná plocha s nízkými budovami**

Volba toxické koncentrace: **IDLH – expozice 30 minut bez trvalých změn na organismus** ($0,000057 kg \cdot m^{-3}$, 50 ppm)

Výsledek výpočtu: **Maximální dosah oblaku: 2930 m**

Při změně teploty toxické látky na 300 °C se nebezpečná vzdálenost nezměnila !!!

Zadané podmínky pro možné šíření zplodin hoření pro program TerEx byly následující:

Typ úniku: *kontinuální únik toxické látky*

Zvolená nebezpečná látka: *kyanovodík (plyn)*

Přetlak v havarovaném zařízení: *1 kPa*

Rychlost větru [$m \cdot s^{-1}$]: *2*

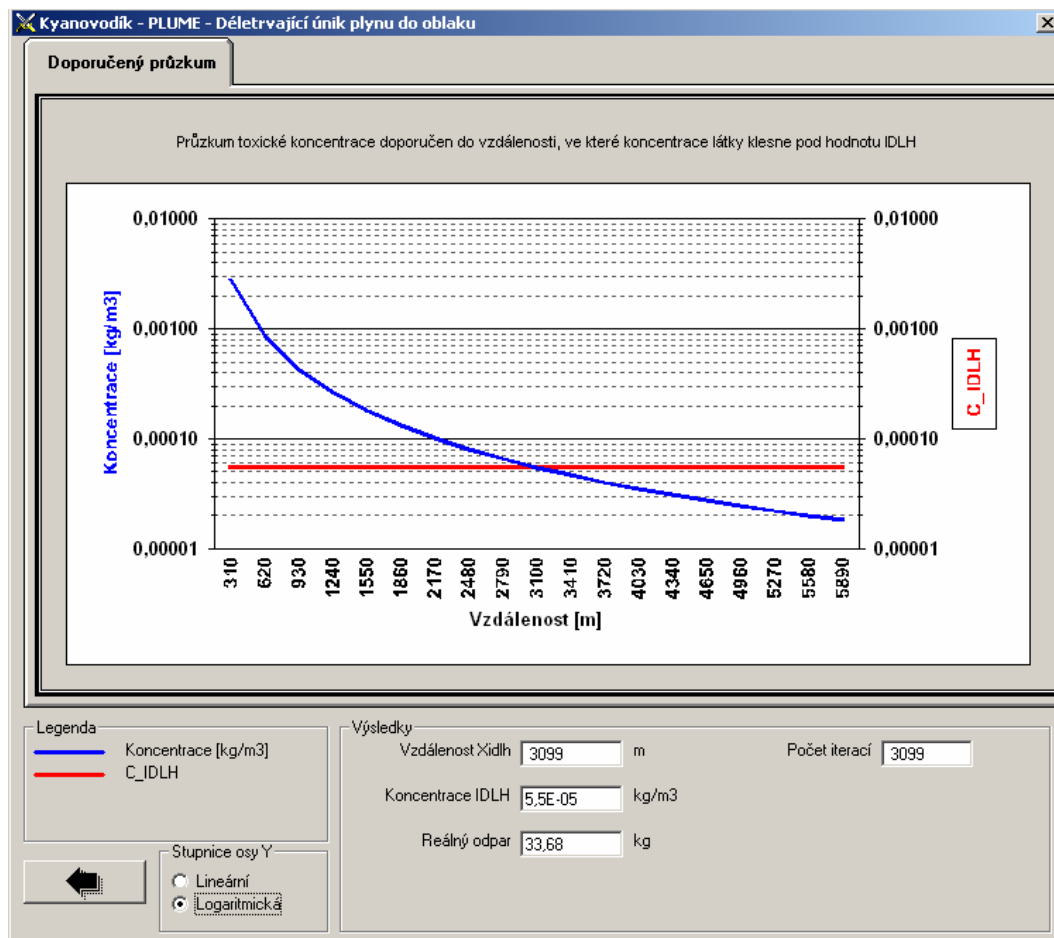
Typ atmosférické stálosti: *B – konvekce*

Pokrytí oblohy mraky: *50%*

Doba vzniku a průběhu havárie: *Léto - den*

Typ povrchu pro šíření oblaku: *obytná plocha s nízkými budovami*

Volba toxické koncentrace: *IDLH – expozice 30 minut bez trvalých změn na organismus* ($0,000057 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 50 ppm)



Obr. 1 - Graf průběhu koncentrace a doporučeného průřezu (TerEx)

Výsledek modelování programu TerEx:

Nezbytná evakuace osob: 3100 m

Doporučený průzkum toxické koncentrace od místa úniku: 4650

Tato informace není pro zasahující složky a další spolupracující orgány působící v krizovém řízení nijak zanedbatelná a zasluhuje velkou pozornost. Vyžaduje kvalitní organizační zabezpečení od všech zainteresovaných, kteří se na likvidaci mimořádné události podílejí. Zejména klade vysoké personální nároky na síly a prostředky zabezpečující monitoring nebezpečné zóny, evakuaci osob (lidi, přístroje pro detekci neb. látek, ochranné prostředky, střežení přístupových komunikací, autobusy pro evakuaci, ubytování pro evakuované osoby, včetně ostrahy opuštěných budov).

3. Vlastnosti hnojiv a pesticidů

V České republice se používá pro různé účely v oblasti agrochemie široké množství různých přípravků pro hnojení a zneškodňování škůdců, plevelů a parazitujících organismů na nejrůznějších plodinách. Nelze proto obsáhnout všechny vlastnosti a problémy u každého z nich. Proto jsem provedl, na základě doporučení zástupců firmy Agrofert Holding, a.s., která je jedním z největších distributorů v této oblasti, průřez spektrem agrochemických přípravků, jež patří mezi nejvíce používané. Pro účely této práce bylo vybráno 9 vzorků, které byly použity pro chemické rozborů.

3.1 Hnojiva

Hnojiva jsou směsi (přípravky) používané pro zlepšení růstu rostlin. Obvykle jsou aplikována přes půdu (pro příjem kořeny) nebo hnojením listů (pro příjem listy).

Hnojiva poskytují v různých poměrech tři hlavní biogenní prvky (dusík, fosfor, draslík), sekundární biogenní prvky (vápník, síra, hořčík) a někdy také stopové prvky, které jsou užitečné pro hnojení (bór, chlór, mangan, železo, zinek, měď a molybden).

Hnojiva lze rozdělit:

- ♦ podle původu
 - statková,
 - průmyslová.

- ♦ podle počtu složek:
 - jednosložková (močovina),
 - vícesložková (NPK).

- ♦ podle skupenství
 - tuhá (granule),
 - kapalná.

Z průmyslových hnojiv byly vybrány vzorky – (DAM 390, dusičnan amonný, granulovaná močovina, síran amonný, NPK 15_15_15). Jedná se o hnojiva, která se vyrábějí chemickou cestou. Ve všech vybraných vzorcích jsou základem složky dusíku

v různých koncentracích. Vzorčky byly dodány výrobcí, nebo distributory působící v České republice.

3.1.1 DAM 390

DAM 390 je čirá, netěkavá kapalina. Používá se k základnímu hnojení neředěná. Jedná se o vodný roztok dusičnanu amonného a močoviny, s průměrným obsahem 30 hm. % dusíku, z toho 1/4 N₂ nitrátového, 1/4 N₂ amonného a 1/2 N₂ amidového. Objemová hmotnost je 1300 kg . m⁻³, 100 l hnojiva tedy obsahuje 39 kg N. Ve vodném roztoku je obsaženo 42,2 hm. % dusičnanu amonného (NH₄NO₃) a 32,7 hm. % močoviny [CO(NH₂)₂].

V seznamu povolených hnojiv je toto hnojivo zaregistrováno různými našimi i zahraničními výrobcí pod jiným názvem, i když se jedná o zcela identický přípravek ve vztahu k chemickému složení.

Má korozivní účinky, je silně agresivní vůči mědi, jejím slitinám a betonu, méně agresivní je k uhlíkaté oceli. Slouží také jako složka při výrobě kapalných vícesložkových hnojiv.

3.1.2 Dusičnan amonný (LAD 27)

Dusičnan (ledek) amonný je bílá krystalická sůl nebo je granulovaný, ve vodě dobře rozpustný, značně hygroskopický. Je fyziologicky neutrální. Dusičnan amonný je reaktivní, proto se pro agrotechnické účely stabilizuje většinou vápencem (LAV), nebo dolomitom (LAD).

Jedná se o výrobek, který vzniká granulací směsi NH₄NO₃ s dolomitickým vápencem za přidání aditiv [FeSO₄ a (NH₄)₂SO₄]. Obsahuje 27,5 hm.% N₂ - polovinu amonného, polovinu nitrátového. Dodává se v granulích skořicové barvy, balený i volně ložený. Navíc obsahuje 2,9% MgO. V půdě působí alkalicky. Používá se k základnímu hnojení i k přihnojování během vegetace. Je vhodný pro všechny plodiny i půdy. Předně by se měl používat na půdách s deficiencí hořčíku a hodnotou pH pod 6.

3.1.3 Močovina

Močovina $[CO(NH_2)_2]$ je amid kyseliny uhličitě (karbamid). Obsahuje 46 hm.% dusíku a je nejkoncentrovanějším tuhým dusíkatým hnojivem. Vyrábí se granulovaná ve formě lesklých bílých granulek.

Močovina se používá jako dusíkaté hnojivo s pozvolně působící formou dusíku k základnímu hnojení, tj. před setím, případně s ní přihnojujeme v době vegetace. Dobře se rozpouští ve vodě.

3.1.4 Síran amonný

Síran amonný $[(NH_4)_2SO_4]$, chemicky se jedná o amonnou sůl kyseliny sírové a obsahuje 85,0 hm. % $[(NH_4)_2SO_4]$; dusičnan vápenatý obsahuje 14,8 hm. % $Ca(NO_3)_2$, 0,2 % prostředek na povrchovou úpravu. Jako granulační prvek je použitý dusičnan vápenatý. Fyziologicky i chemicky je kyselý.

Ve vodě je dobře rozpustný (rozpustnost 71 %), částečně hygroskopický (je třeba ho skladovat v suchu). Zemědělcům je dodáván jako krystalický, granulovaný nebo v roztoku. V pevné formě má světle béžovou barvu. Je vhodný ke hnojení všech plodin na neutrálních půdách.

3.1.5 NPK 15 15 15

Je kombinované hnojivo obsahující dusík hm.15%, fosfor hm.15% a draslík hm.15%. Je distribuováno ve formě šedobílých granulí o velikosti 2-5 mm, které jsou povrchově upraveny proti spékání.

3.2 Pesticidy

Jsou přípravky a prostředky, které jsou určeny k tlumení a hubení rostlinných a živočišných škůdců, a k ochraně rostlin, skladových zásob, technických produktů, bytů, domů, výrobních závodů nebo i zvířat a člověka. Nejvíce se pesticidy uplatňují v zemědělství.

Podle určení k hubení určitého škůdce pesticidy dělíme na:

- ♦ Akaricidy: přípravky určené k hubení roztočů,
- ♦ Algicidy: přípravky určené k hubení řas,
- ♦ Arborocidy: pesticidy určené k hubení stromů a keřů,
- ♦ Avicidy: přípravky určené k hubení ptáků,

- ◆ Fungicidy: prostředky určené k ochraně před houbovými chorobami,
- ◆ Herbicidy: pesticidy určené k hubení rostlin,
- ◆ Insekticidy: přípravky určené k hubení hmyzu (dezinsekce),
- ◆ Molluskocidy: prostředky určené k hubení měkkýšů,
- ◆ Piscicidy: přípravky určené k hubení ryb,
- ◆ Rodenticidy: přípravky určené k hubení hlodavců (deratizace).

Podle způsobu aplikace se dělí:

- ◆ postřiky, aerosoly,
- ◆ fumiganty,
- ◆ popraše,
- ◆ pevné a tekuté nástrahy,
- ◆ mořidla,
- ◆ nátěry a impregnace.

Podle původu se dělí:

- ◆ přírodního původu,
- ◆ syntetické látky,
- ◆ biopreparáty.

Použití pesticidů a látek, které jsou za pesticidy považované, je upravené zákonem č. 147/1996 Sb., o rostlinolékařské péči, ve znění pozdějších. Jako prostředky na ochranu rostlin smí být v České republice použity jen ty přípravky, které jsou uvedeny v Seznamu registrovaných prostředků na ochranu rostlin.

Vliv pesticidů na přirozené fungování ekosystému a zdraví člověka je většinou nepříznivý, žádoucí je omezené užívání.

Ze skupiny pesticidů byly vybrány vzorky – (Galera, Mustang, Stomp 400 SC).

3.2.1 Galera

Je kapalná látka hnědé barvy. Hustota přípravku je 1,165 g.cm⁻³. Teplota samovznícení je dle bezpečnostního listu nad hodnotou 600 °C. Přípravek nesmí přijít do styku se silnými zásadami, kyselinami a oxidačními činidly. Jedná se o širokospektrální herbicid na vzešlý plevel.

Dle bezpečnostního listu, který je uveden v příloze č. 1 (pouze elektronická forma) patří mezi nebezpečné složky následující látky:

- ♦ Clopyralid; 22,9 hm. %,
- ♦ Picloram; 5,7 hm. %,
- ♦ 2-Aminoethan-1-ol; 8,8 hm. %.

3.2.2 Mustang

Je jasně bílá kapalina rozpustná ve vodě. Hustota přípravku je $1,07 \text{ g.cm}^{-3}$. Přípravek se nesmí přijít do styku se silnými zásadami, kyselinami a oxidačními činidly. Přípravek je prodáván jako herbicid.

Dle bezpečnostního listu, který je uveden v příloze č. 1 (pouze elektronická forma) patří mezi nebezpečné složky následující látky:

- ♦ 2-Ethylhexylester kyseliny 2,4-dichlorfenoxyoctové; 42,32 hm. %,
- ♦ Florasulam; 0,58 hm. %.

3.2.3 Stomp 400 SC

Kapalina žlutavo-oranžové barva s jemným specifickým oděrem. Hustota přípravku je $1,11 \text{ g.cm}^{-3}$. Je nesnadno odbouratelný ve složkách životního prostředí.

Dle bezpečnostního listu, který je uveden v příloze č. 1 (pouze elektronická forma) patří mezi nebezpečné složky následující látka:

- ♦ Pendimethalin; 36 hm. %.

4. Analýzy vzorků, postupy a výsledky měření

Z hlediska požárního zásahu, ochrany zasahujících složek IZS a ochraně obyvatel v přilehlých oblastech je potřebné znát toxické zplodiny, které vznikají hořením (resp. tepelným rozkladem) agrochemikálií. Výskyt zplodin a jejich složení a nebezpečnost jsou v současné době uváděny pouze v bezpečnostních listech, a to ve velmi obecné formě. Tyto informace jsou však pro vedení zásahů nedostačující. Do současnosti jsem se však nesetkal se zdrojem informací, který by řešil problém tepelné degradace či vývinu zplodin hoření a následnou toxikologii pro zasahující složky IZS a osoby, které jsou u požáru přímo ohroženy. Z tohoto hlediska jsou zvolené způsoby, analýzy a výsledky měření prvním a základním kamenem, kdy můžeme výsledky pouze konstatovat.

Pro získání těchto hodnot a informací jsem využil těchto chemických laboratoří:

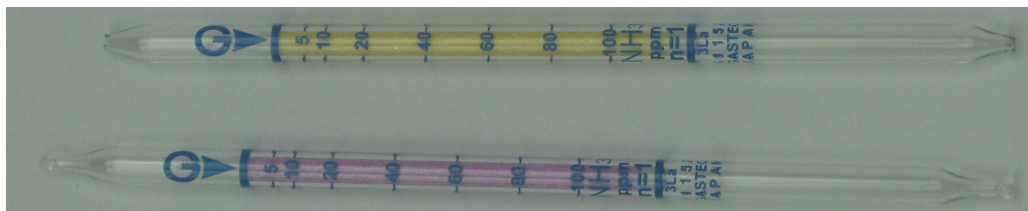
- ♦ Technický ústav požární ochrany v Praze, akreditovaná zkušební laboratoř,
- ♦ Chemickou laboratoř Frenštát pod Radhoštěm, HZS Moravskoslezského kraje.

Pro analýzu toxických zplodin hoření byly vybrány následující způsoby a metody:

- ♦ Systém detekce pomocí trubiček GASTEC,
- ♦ Soupravou SOUL pro určení ohrožujících vlastností nebezpečných látek,
- ♦ systém GC-MS Agilent technologies (SPME),
- ♦ Analýza plyných zplodin hoření dle DIN 53436.

4.1 Systém detekce pomocí trubiček GASTEC

Jedná se o univerzální systém detekce plynů a par. Klíčovou částí systému jsou klasické skleněné detekční trubičky s tištěnou stupnicí k přímému odečtu koncentrace sledované látky (viz. obr. 2). K dané analýze byly použity trubičky na potvrzení přítomnosti těchto plynů: amoniak, oxid uhelnatý, kyanovodík, chlor, chlorovodík a sirovodík (viz obr. 3).



Obr. 2 - výskyt amoniaku trubičkami GASTEC

Každá trubička obsahuje činidla reagující změnou barvy na přítomnost monitorované sloučeniny (výška vrstvy se změněným zbarvením je úměrná koncentraci). Trubičky jsou hermeticky uzavřené a otevírají se těsně před měřením. Výsledky analýzy jsou uvedeny v tab. 2 diplomové práce.

Tabulka testů na trubičky GASTEC

	CO	HCN	Cl ₂	HCL	H ₂ S	NH ₃	Poznámka
Močovina granulovaná	N	N	N	N	N	P	
NPK 15_15_15	N	N	P	P	N	P	zahříváno
Síran amonný - granulovaný	-	N	P	-	N	P	
LAD 27	-	N	-	P	N	P	
DAM 390	N	N	-	N	-	P	

Tab. 2 - Výsledky zkoušky na přítomnost základních plynů

Legenda :

P = pozitivní reakce, dochází ke změně barvy

N = negativní reakce, ke změně zbarvení na trubičce nedošlo



Obr. 3 - Zjišťování výskytu plyných látek pomocí trubiček GASTEC

4.2 Souprava pro určení ohrožujících vlastností nebezpečných látek SOUL

Souprava pro určení ohrožujících vlastností nebezpečných látek SOUL je určena k provedení základních jednoduchých testů pro charakterizaci kapalných a pevných látek. Na jejich základě je možno určit, potvrdit nebo ověřit rozhodující ohrožující účinky nebezpečných látek (celkový popis a postup je popsán v příloze 2), kterými jsou:

- ♦ výbušnost,
- ♦ hořlavost,
- ♦ inhalační otravy,
- ♦ výparnost,
- ♦ oxidační vlastnosti,
- ♦ žíravost,
- ♦ nebezpečná reakce s vodou.

Metoda SOUL se skládá z několika dílčích testů:

- ♦ zuhelnovací test na drátku (provádí se jako úplně první – účelem je upozornit na případnou možnost exploze),
- ♦ test hořlavosti (používá se u kapalných vzorků),
- ♦ test výparnosti (používá se u kapalin),
- ♦ oxidační test (Provádí se pomocí detekčních papírků, které se testují na kapaliny i pevné látky. Pokud detekční proužek zčerná – látka se silnými oxidačními účinky – ředíme vodou 1:10 a detekci proužkem opakujeme),
- ♦ stanovení obsahu aktivního chlóru (tento test je možno využít také ke stanovení obsahu aktivního chlóru v dekontaminačních látkách a směsích),
- ♦ pH test (používá se u kapalných vzorků, u pevných vzorků rozpustných i nerozpustných ve vodě),
- ♦ test reakce s vodou (Sleduje se teplota připraveného roztoku. Používáme co nejmenší množství vzorku na zkoušku).

Výsledky zkoušky soupravou pro určení ohrožujících vlastností nebezpečných látek SOUL jsou uvedeny v tab. 3.

Tabulka testů SOUL

přípravek typ testu	Močovina granulovaná	NPK 15_15_15	Síran amonný - granulovaný	Síran amonný - krystalický	DAM 390	Dusičnan amonný – LAD	Stomp 400 SC	Mustang	Galera
Zuhelňovací test na drátku	po zapálení na jehle se spéká na voskovou směs, jemně bílý kouř	syčí a uniká bílý dým, na jehle se taví, jemně prská	po zapálení granule získají hnědou barvu, spékají se	na jehle se spéká	uvolňuje bílý dým, nehoří, na jehle vaří	spéká se, uvolňuje bílý dým	únik žlutozeleného plynu, žlutý plamen, prská	uvolnění bílého dýmu, v ohni prská, na jehle nehoří, žlutooranžové jiskry	nehoří
Test hořlavosti (zkušební drátek)	nehoří, v plameni se rozpouští	nehoří	nehoří	nehoří	při vložení plamene do látky kapalina vaří	při vyšší teplotě pravděpodobnost hoření	knotový efekt	knotový efekt	není explozivní
Test výparnosti	netěkavá látka	netěkavá látka	netěkavá látka	netěkavá látka	netěkavá látka	netěkavá látka	netěkavá látka	netěkavá látka	netěkavá látka
Oxidační test	nulový	nulový	nulový	nulový	nulový	nulový	látka je okrové barvy-nelze zjistit	nulový	světle okrová
Stanovení obsahu aktivního Cl₂	nulový	nulový	nulový	nulový	nulový	nulový	nulový	nulový	nulový
Test reakce s vodou	rozpouští se	tvoří kašovitou směs	tvoří kašovitou hmotu	při větším množství H ₂ O se rozpouští	tvoří rosolovitou směs, poté se rozpouští	tvoří kašovitou směs, pak se rozpouští	částečně se rozpouští	při větším množství H ₂ O se rozpouští, jinak tvoří nasycený roztok	mísí se s vodou
pH test	5	6	5	5	7	7	6	5	5

Tab. 3 - Výsledky zkoušky soupravou pro určení ohrožujících vlastností nebezpečných látek SOUL

4.3 Systém GC-MS - metoda SPME (Solid Phase Microextraction)

Je jednoduchá a účinná sorpčně - desorpční technika zakoncentrování analytu, která nevyžaduje rozpouštědla nebo komplikované aparatury. Principem je expozice malého množství extrakční fáze nadbytkem vzorku. Analyty jsou sorbovány na SPME vlákne dokud není dosaženo rovnováhy. Množství extrahovaného analytu závisí na hodnotě rozdělovacího koeficientu. Metoda je použitelná ve spojení s plynovou i kapalinovou chromatografií (viz obr. 4). Dává lineární výsledky v širokém koncentračním rozsahu. Volbou vhodného typu vlákna se dosáhne reprodukovatelných výsledků i pro nízké koncentrace analytů.



obr. č. 4 - Systém GC-MS

Poskytuje lineární výsledky pro široký rozsah koncentrací analytů. Je použitelná v kombinaci s náplňovými i kapilárními kolonami v plynové chromatografii. Pro zpracování této diplomové práce bylo použito přímého nástřiku odebraných zplodin hoření přehřátou injekční stříkačkou na teplotu 60 °C na kolonu spektrálního chromatografu.

Popisovaná metoda byla využita v obou laboratořích. V laboratoři TUPO nebyl spektrálním analyzátozem zkoumán vzorek pesticidu STOMP 400 SC. Tento vzorek byl zkoumán v laboratoři HZS Moravskoslezského kraje ve Frenštátě p./ R. Na konci měření však docházelo vlivem agresivního působení zplodin hoření ke znečištění nosného vlákna. Po těchto zkušenostech nebyla požadována další (totožná) zkouška.

Proto jsou do této práce použity výsledky pro metodu SPME následovně:

- laboratoře TUPO Modřany Galera a Mustang,
- laboratoře HZS Moravskoslezského kraje vzorek STOMP 400 SC.

Bylo zkoumáno složení toxických zplodin hoření a jejich poměrné zastoupení.

Výsledky měření pro vzorek Mustang jsou uvedeny v tabulce č. 4 . Pro vzorek pesticidu Mustang bylo provedeno jedno měření. Průběh probíhal konstantně – vzorek po vložení do trubice se po několika sekundách vzňal a po celou dobu zkoumání hořel. U vzorku Galera jsou dva výsledky měření z důvodu nestejného průběhu. Tento vzorek se vzňal až po 9 minutách působení tepla v trubici. Proto se zkoumaly zplodiny tepelné degradace přípravku (výsledky viz tab. 5) a následně zplodiny plamenného hoření (viz. tab. 6).

Oba vzorky byly zkoušeny při teplotě 800 °C, za normálního tlaku (101,325 kPa).

Pro výsledky vzorku STOMP 400 SC jsou využity výsledky, které jsou uvedeny v tabulce č. 7. Pro získání zplodin hoření bylo v tomto případě využito působení vařiče, kde teplota zahřívání vzorku byla 300 °C (viz obr. č. 5). Výsledky jsou uvedeny pouze pro dominantní složky zplodin hoření. Pro další informace jsou příslušné protokoly o zkouškách uvedeny v příloze č. 3.



Obr. č. 5 - zahřívání a zachytávání zplodin tepelné degradace (STOMP 400 SC)

Mustang "M01"

pořadové číslo	složka / skupina složek	sumární vzorec	poměrné zastoupení %	Plocha píku	výpočet podílu
1	Chlorbenzen	C ₆ H ₅ Cl	9,1	338	9,1
2	Fenylethin	C ₈ H ₆	2,7	100	2,7
3	Styren	C ₈ H ₈	2,7	100	2,7
4	m-dichlor benzen	C ₆ H ₄ Cl ₂	15,9	589	15,9
5	Inden	C ₉ H ₈	2,1	78,5	2,1
6	2,4-dichlor fenol	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	24,3	900	24,3
7	7-chlor benzofuran	C ₈ H ₅ ClO	28,6	1060	28,6
8	2,4-dichlor benzaldehyd	C ₇ H ₄ Cl ₂ O	4,7	174	4,7
9	5,7-dichlor benzofuran	C ₈ H ₄ Cl ₂ O	2,0	75	2,0
10	1-chlor naftalen	C ₁₀ H ₇ Cl	2,5	92	2,5
11	Bifenylen	C ₁₂ H ₈	2,2	82	2,2
12	1,4-dichlor naftalen	C ₁₀ H ₆ Cl ₂	0,6	23	0,6
13	Fluoren	C ₁₃ H ₁₀	0,8	30	0,8
14	Fenantren	C ₁₄ H ₁₀	1,0	37,5	1,0
15	2-ethylhexyl(2,4-dichlor fenoxi) acetát	C ₁₆ H ₂₂ Cl ₂ O ₃	0,7	25,5	0,7
Celková bilance			100,0	3704,5	100,0

Tab. 4 - Výsledky měření pro vzorek Mustang, metoda SPME

Galera - tepelný rozklad "G01"

pořadové číslo	složka / skupina složek	sumární vzorce	poměrné zastoupení %	plocha píků	výpočet podílu
1	monochlor pyridinů	C ₅ H ₄ ClN	1,3	254	1,3
2	skupina dichlor pyridinů	C ₅ H ₃ Cl ₂ N	35,9	7182	35,9
3	5-chlor styren	C ₈ H ₇ Cl	0,4	79	0,4
4	skupina trichlor pyridinů	C ₅ H ₂ Cl ₃ N	1,5	296	1,5
5	skupina dichlor styrenů	C ₅ H ₆ Cl ₂	1,8	364	1,8
6	5-chlor pyridin-3-ol	C ₅ H ₄ ClNO	4,2	831	4,2
7	2,3,6-trichlor fenol	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	2,0	403	2,0
8	4,6-dichlorpyrtidin-3-amin	C ₅ H ₄ Cl ₂ N ₂	2,7	534	2,7
9	Picloram	C ₆ H ₃ Cl ₃ N ₂ O ₂	43,8	8763	43,8
10	2,3,5,6-tetrachlor fenol	C ₆ H ₂ Cl ₄ O	0,4	86	0,4
11	2,4,5,6-tetrachlor pyridin-3-amin	C ₅ H ₁₂ Cl ₄ N ₂	0,8	159	0,8
12	nečistoty	-	5,3	1066	5,3
Celková bilance				20017	100

Tab. 5 - Výsledky měření pro vzorek Galera (tepelný rozklad), metoda SPME

Galera - plamenné hoření "G02"

pořadové číslo	složka / skupina složek	sumární vzorce	poměrné zastoupení %	plocha píků	výpočet podílu
1	2-chlor pyridin	C ₅ H ₄ ClN	1,0	331,5	1,0
2	Benzonitril	C ₇ H ₅ N	0,7	216,5	0,7
3	skupina dichlor pyridinů	C ₅ H ₃ Cl ₂ N	42,5	14058	42,5
4	skupina trichlor pyridinů	C ₅ H ₂ Cl ₃ N	1,5	484,5	1,5
5	skupina dichlor styrenů	C ₅ H ₆ Cl ₂	2,6	849,5	2,6
6	skupina trichlor fenolů	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	4,9	1636	4,9
7	4,6-dichlorpyridin-3-amin	C ₅ H ₄ Cl ₂ N ₂	0,7	235	0,7
8	Picloram	C ₆ H ₃ Cl ₃ N ₂ O ₂	41,0	13576	41,0
9	2,3,5,6-tetrachlor fenol	C ₆ H ₂ Cl ₄ O	0,7	224	0,7
10	2,4,5,6-tetrachlor pyridin-3-amin	C ₅ H ₁₂ Cl ₄ N ₂	0,5	154	0,5
11	Methylester kys. 2,3-dichlor isonikotýnové	C ₇ H ₅ Cl ₂ NO ₂	1,1	349,5	1,1
12	Ethylester kys. 2,3-dichlor isonikotýnové	C ₈ H ₇ Cl ₂ NO ₂	0,9	309	0,9
13	nečistoty	-	2,0	670	2,0
Celková bilance				33093,5	100

Tab. 6 - Výsledky měření pro vzorek Galera (plamenné hoření), metoda SPME

Stomp 400 SC

pořadové číslo	složka / skupina složek	sumární vzorce	poměrné zastoupení %	plocha píků	výpočet podílu
1	Propylenglykol	C ₃ H ₈ O ₂	25	21,85	25
2	1,2-dimethyl-4-nitrobenzen	C ₈ H ₉ NO ₂	1	0,49	1
3	Penoxaline	C ₁₃ H ₁₉ N ₃ O ₄	74	64,05	74
Celková bilance				86,39	100

Tab. 7 - Výsledky měření pro vzorek Stomp 40 SC, metoda SPME

4.4 Analýzy plynných zplodin hoření herbicidů dle DIN 53436

Koncentrované herbicidy "Mustang", "Galera" a "STOMP 400 SC" byly za různých podmínek tepelně zatěžovány v trubicové peci (zařízení dle DIN 53 436). Plynné produkty vytvořené při tepelném rozkladu materiálů byly vzorkovány a analyzovány.

- ♦ pomocí analyzátorů toxických plynů Multi-Rae Plus, Multor 610 a Testo 350 XL,
- ♦ pomocí SPME (GC-MS metodou přímé Head Space) analýzy odebraného podílu plynného vzorku (výsledky této metody viz. kapitola 3.3).

Použitá zařízení:

Spalovací zařízení - trubicová pec - požární model dle DIN 53 436

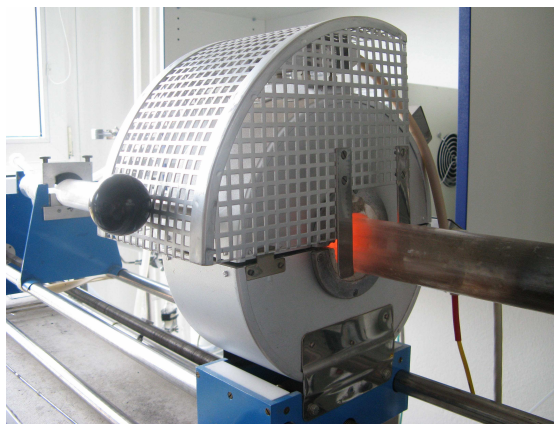


Obr. 6 - Zkušební aparatura dle DIN 5343

Popis spalovacího zařízení:

Zkušební aparatura dle DIN 53 436 (viz. obr. 6) sestává z trubice z křemenného skla o délce 1 m a průměru 40 mm zakončené kulovými zábrusy, lodičky z křemenného skla na kapalné vzorky o délce 400 mm a kruhové topné píčky šířce 100 mm, jež trubicí obepíná. Píčka se pohybuje podél trubice rychlostí $1 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ pomocí motorku

a šroubovice uložené pod trubici. Teplotu pícky lze nastavit pomocí regulačního modulu, jímž se zároveň spouští motorek pohonu pícky. Zařízení je doplněno systémem pro zabezpečení měřitelného průtoku vzduchu, resp. inertní atmosféry, která je vháněna do trubice ve směru proti pohybu kruhové pícky.



Obr. č. 7 – pozorování hoření a vývinu zplodin hoření

Tlakový vzduch z laboratorního rozvodu je regulován jehlovým ventilem. K trubici je přiváděn nejprve předsoušecí patronou s krystalickým CaCl_2 a potom univerzálním, plováчковým průtokoměrem pro plyny a kapaliny, kalibrovaným v potřebném rozsahu průtoků. Spalovací trubice je zakončena kulovým zábrusem těsnícím přechod skrz propojovací skleněnou předlohu do směšovací nádoby. Směšovací, přírubová nádoba o objemu cca. 5 litrů je umístěna ve skříňovém termostatu (40x40x70 cm) s nuceným prouděním vyhřívaného vzduchu, ve kterém jsou zplodiny hoření udržovány při konstantní teplotě. Přední prosklená stěna umožňuje přímé pozorování (viz obr. č. 7) proudění spalin během spalovacího procesu (celkový popis metody, výsledky z plynového chromatografu a grafický popis metody je součástí přílohy č. 3).

Dominantní zplodiny hoření byly zjišťovány dvěma způsoby (2 typy analyzátorů.)

- ♦ detektor plynů **Multi-Rae PLUS** (viz. obr. 8) osazený PID detektorem pro stanovení VOC (organické těkavé látky) a senzory pro stanovení CO a HCN. Tento detektor je běžně ve výbavě výjezdních jednotek chemických laboratoří při HZS krajů.



Obr. 8 - Detekční přístroj Multi-Rae plus

- ♦ analyzátor plynů **TESTO 350 XL** (viz. obr. 9) je vybavený odlučovačem vlhkosti, filtrační jednotkou a senzory pro stanovení CO, CO₂, NO, NO₂, SO₂, O₂ s možností ředění vzorkovaného plynu až 40x.



Obr. 9 - Analyzátor plynů TESTO 350 XL

Rozsahy měření přístroje TESTO 350 XL:

- ♦ CO 0 - 10000 ppm;
- ♦ CO₂ 0 - 25 obj. %;
- ♦ NO 0 - 3000 ppm ;
- ♦ NO₂ 0 - 500 ppm
- ♦ SO₂ 0 – 5000 ppm;
- ♦ O₂ 0 - 25 obj.%

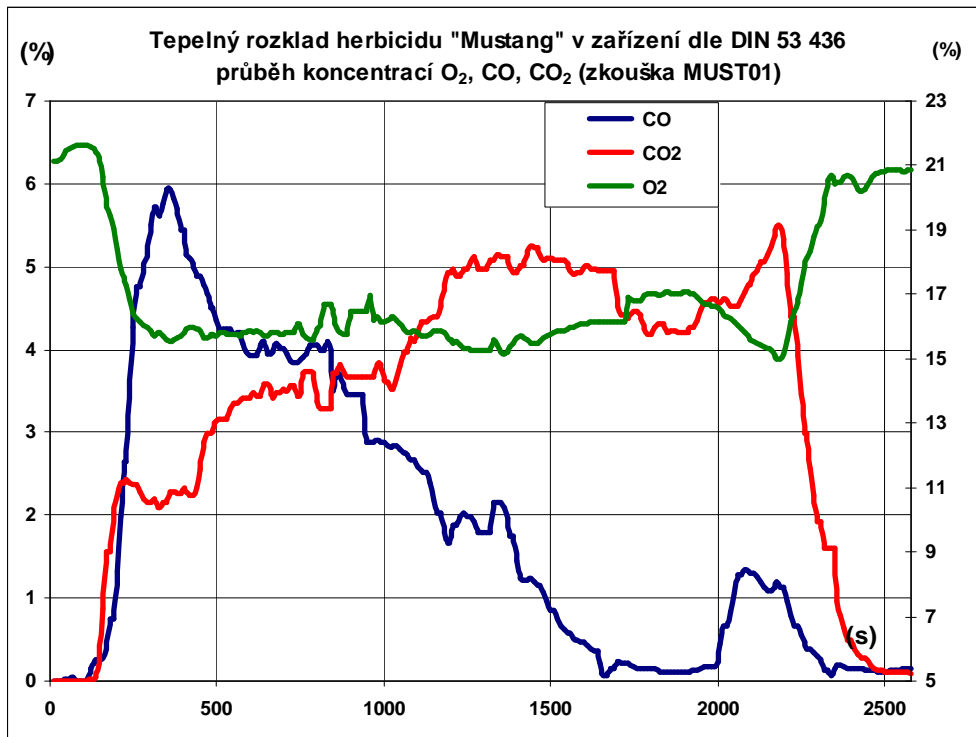
Naměřené hodnoty plynných dominantních zplodin hoření a koncentrací kyslíku jsou pro studované pesticidy zpracovány tabulkově (viz tab. č. 8).

Název plynu	Naměřené hodnoty koncentrací [ppm]					
	Mustang		Galera			
	<i>plamenné hoření</i>		<i>tepelná degradace</i>		<i>plamenné hoření</i>	
	Testo 350	MultiRae	Testo 350	MultiRae	Testo 350	MultiRae
O₂			208000		164000	
CO	2500		500		960	
CO₂	25000		2300		54500	
NO	22		16		50	
NO₂			0,2		0,2	
SO₂	260		32		118	
VOC²		2,2		3,2		86
HCN		30		100		200

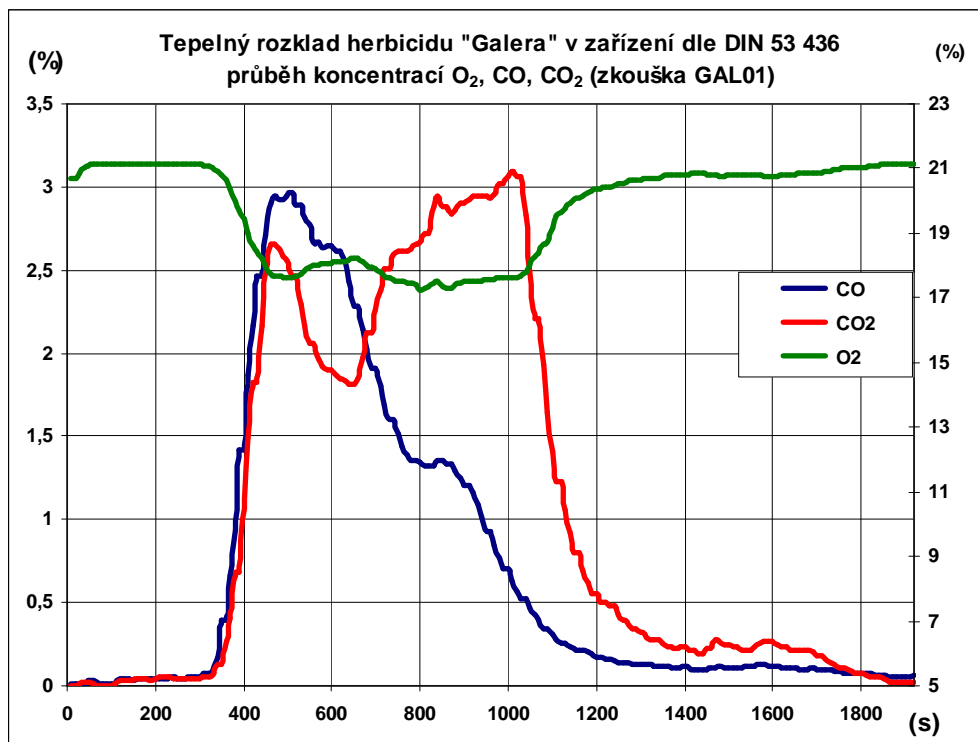
Tab 8. - Hodnoty plynných dominantních zplodin hoření a koncentrací kyslíku

² VOC – těkavé organické látky

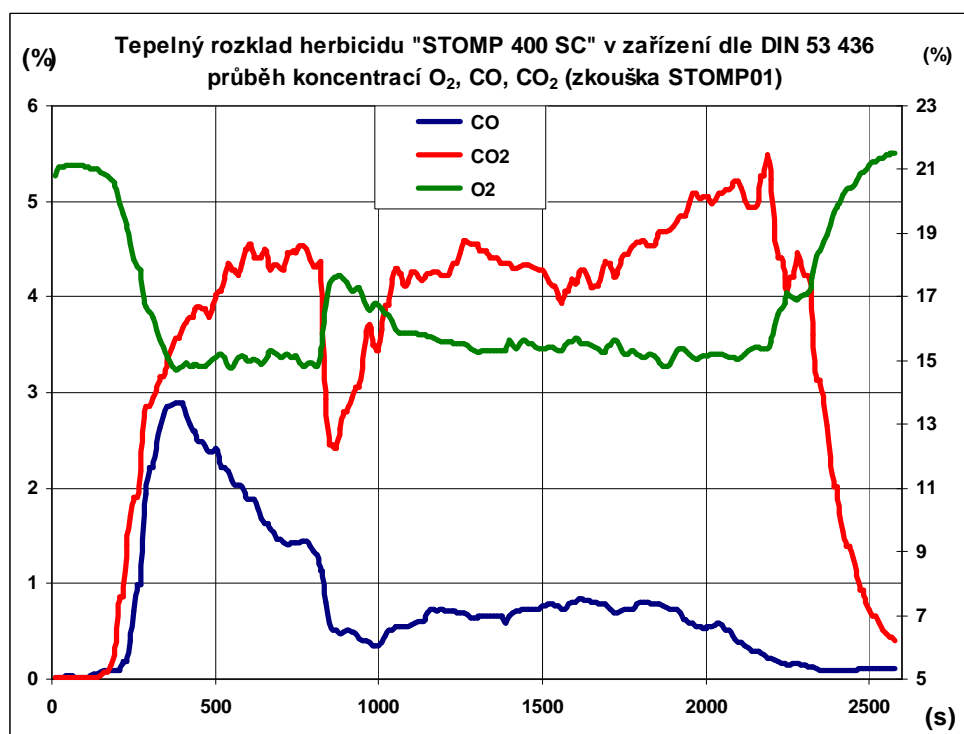
Porovnání poměru CO, CO₂ a O₂ v průběhu jednotlivých zkoušek zkušebních vzorků je zpracováno graficky (viz graf č. 1, 2, 3).



graf 1 - Tepelný rozklad pesticidu Mustang



graf 2 - Tepelný rozklad pesticidu Galera



graf 3 - Tepelný rozklad pesticidu STOMP 400 SC

Z průběhů koncentrací CO, CO₂ a úbytku kyslíku při tepelném rozkladu vzorků herbicidů je patrné, že i bez podrobného vyhodnocení množství vyprodukovaného kyanovodíku (HCN) a chlorovodíku (HCl) se z hlediska toxicity zplodin hoření jedná zjevně o vysoce toxické látky.

5. Závěr

Diplomová práce upozorňuje na rizika, která sklady hnojiv a pesticidů představují v případě vzniku požáru a jeho likvidace pro zasahující jednotek PO a složky IZS. Velmi ohroženou skupinou jsou obyvatelé, pohybující se v bezprostřední blízkosti vzniklé mimořádné události a v neposlední řadě hrozí reálné nebezpečí životnímu prostředí

Z těchto důvodů je potřeba, aby objekty se zaměřením na skladování hnojiv a pesticidů (obecně) byly vybaveny vnitřní kanalizací a havarijní jímkou s dostatečným objemem na odtok požární vody. Důvodem je zamezení úniku požární vody do životního prostředí, kdy při hašení mohou vznikat slabé kyseliny (kyselina kyanovodíková, kyselina dusičná, apod.). Tyto mohou nenávratně poškodit okolní životní prostředí.

V České republice je používáno mnoho agrochemikálií. Výběr vzorků jednotlivých hnojiv a pesticidů byl prováděn na doporučení jednotlivých distributorů působících na našem území, které mají charakterizovat běžně používané přípravky v agronomii a tím pádem jejich největší zastoupení ve skladech hnojiv a pesticidů (které se pohybuje v řádu tun u hnojiv, v řádu desítek až stovek litrů u pesticidů - z důvodu jejich koncentrace). Pro analýzu jednotlivých vzorků jsem využil znalostí a možností chemických laboratoří

Je potřeba se zaměřit na kontrolu zpracování bezpečnostních listů pro hnojiva a pesticidy, jejichž zpracování se řídí vyhláškou Ministerstva průmyslu a obchodu č. 231/2004 Sb. Ta stanoví podrobný obsah bezpečnostního listu k nebezpečné chemické látce a chemickému přípravku. V některých případech však forma uvedených informací bezpečnostních listů neodpovídá potřebám při předpokládaném zásahu. Jedná se zejména o informace týkající se zplodin hoření. Tyto jsou uvedeny pouze z části, v některých případech nejsou uvedeny vůbec. V některých případech se bezpečnostní listy odkazují na zákon č. 356/2003 Sb., o chemických látkách. Tento zákon se však dle §1 na hnojiva, pomocné půdní látky, pomocné rostlinné přípravky a substráty nevztahuje. Řeší pouze otázku klasifikace, balení atd. (viz. 1.1).

- ♦ Bezpečnostní listy neupozorňují, ani v jednom z analyzovaných vzorků, na vznik toxických zplodin hoření, které podle výsledků analýz vznikají. Vysoké hodnoty HCN, CO₂, SO₂ vysoce překračují hodnoty bezprostředně ohrožující lidský život. Současně je potřebné upravit zabezpečení skladů z hlediska požární ochrany, které je

nedostatečné. Do nově budovaných skladů je nutno bezpodmínečně instalovat stabilní (případně polostabilní) hasicí zařízení. Za současných podmínek tato povinnost nevyplývá z žádného (ani nezávazného) předpisu, který se požární prevencí zabývá. Důvodem je ohrožení zasahujících příslušníků a dalších osob u požáru a následné likvidace toxickými zplodinami hoření.

Je potřeba, aby objekty se zaměřením na skladování hnojiv a pesticidů (obecně) byly vybaveny vnitřní kanalizací a havarijní jímkou s dostatečným objemem na odtok požární vody. Důvodem je zamezení úniku požární vody do životního prostředí, kdy při hašení mohou vznikat slabé kyseliny (kyselina kyanovodíková, kyselina dusičná apod.). Tyto mohou nenávratně poškodit okolní životní prostředí.

Jak dokladují naměřené hodnoty (viz. kapitola 4), všichni zúčastnění u požárů skladů hnojiv a pesticidů jsou ohroženi zejména vznikajícími toxickými zplodinami hoření. Ve výše uvedených koncentracích se musejí zasahující osoby chránit nejen dýchací technikou, ale i protichemickým ochranným oblekem.

Tepelná odolnost protichemických obleků (OPCH 90), je (dle sdělených informací zástupce firmy ECOPROTEC) 200 °C , což představuje polovinu až čtvrtinu faktické teploty vyskytující se u požáru. Prakticky je však použití těchto obleků u požáru, které jsou ve výbavě jednotek PO, nemožné z důvodu působení vysokých teplot na člověka a vzniku tepelného šoku. Jedná se o obleky proti nebezpečným látkám, které nemají žádné technické vylepšení na ochranu osob pracujících v těchto oblecích. Výše uvedené důvody poté tvoří základní podmínky pro taktiku celého zásahu. Vzhledem k vysokým toxicitám a teplotám proto navrhuji následující postup likvidace požárů skladů hnojiv a pesticidů:

- ♦ u skladů, které jsou vybaveny stabilním (polostabilním) zařízením použít k likvidaci pouze toto zařízení,
- ♦ u skladů, které tato požárně – technická zařízení nemají, jednotky PO použijí k hašení pouze takové technické prostředky, které zabezpečují vnější možnosti ovládní. Příkladem může být použití proudnic na automobilových žebřících a plošinách. Zásah vnitřkem budovy však nedoporučuji.

Jednotky PO se zaměří na ochranu okolních budov před sálavým teplem, zamezí úniku požární vody vně objektu (tzn. vnitřní kanalizace a havarijní jímky pro daný objekt) a zabezpečí kontinuální měření emisí zplodin hoření v místě zásahu.

Sklady nelze umísťovat v přímé blízkosti obcí, nebo dokonce přímo dislokovat do obecní zástavby, jako jsme v některých případech svědky. Koncentrace zplodin hoření

jsou tak vysoké, že nelze vyloučit kontaminaci i přes zavřená okna obytných budov. Proto osoby, které se nacházejí v nebezpečné zóně, je nutno evakuovat. OPIS IZS nedisponují programovým vybavením, na kterém by se dal modelovat průnik nebezpečných látek do obytných budov. Jsou dostupné pouze 2 modelační programy na modelování úniků nebezpečných látek – Rozex Alarm a TerEx. Výsledky modelování jsou uvedeny v kap. 2.3, na jejichž základě by byla provedena evakuace osob.

Použitá literatura

Právní normy:

1. Nařízení Komise (ES) č. 162/2007, které mění Nařízení Evropského parlamentu a Rady Evropy č. 2003/2003 Sb., o hnojivech
2. Zákon č. 59/2006 Sb. o prevenci závažných havárií, ve znění pozdějších předpisů,
3. Zákon č. 156/1998 Sb., o hnojivech ve znění pozdějších předpisů
4. Vyhláška Ministerstva zemědělství č. 474 /2000 Sb., stanovování požadavků na hnojiva
5. Vyhláška 274/1998 Sb., o skladování a způsobu používání hnojiv
6. Zákon č. 356/2003 Sb., o chemických látkách a chemických přípravcích, ve znění pozdějších předpisů
7. Zákon 238/2000 Sb., o Hasičském záchranném sboru České republiky a o změně některých zákonů
8. Zákon č. 239/2000 Sb., o integrovaném záchranném systému České republiky a o změně některých zákonů
9. Vyhláška č. 328/2001 Sb., o některých podrobnostech zabezpečení integrovaného záchranného systému
10. Vyhláška Ministerstva vnitra 383/2000 Sb., kterou se stanoví zásady pro zóny havarijního plánování a rozsah a způsob vypracování vnějšího havarijního plánu pro havárie způsobené vybranými nebezpečnými chemickými látkami a chemickými přípravky
11. Interní předpis generálního ředitele Hasičského záchranného sboru a náměstka ministra vnitra - metodická pomůcka (PO-1590/IZS-2003)

Bibliografie:

12. Autor: Kelnar Lubomír, zdroj: Rescue report, č. 1 (2005), s. 4-5 a 10., 25.7.2005

Internet:

13. Prof. Ing. Jaroslav Hlušek, CSc Multimediální učební texty z výživy rostlin.

http://www.af.mendelu.cz/external/relay/agrochem/multitexty/html/hnojiva/A_index_hnojiva.htm

14. Důvodová zpráva k zákonu 356/2003 Sb, o prevenci závažných havárií

<http://www.env.cz/www/zamest.nsf/5eafc5e970f63e14c1256c5500784c48/76610d6f8fa8d15bc1256bec00293763?OpenDocument>

Příloha 1

Příloha 2

Příloha 3