

CHLOR NÁS PŘÍLIŠ ČASTO DĚSÍ

Chlorine terrifies us too frequently

7: 1-200, 2005
ISSN 1212-4117

Jiří Patočka ^{1,2} a Vladimír Měrka ¹

¹ Univerzita obrany v Hradci Králové, Fakulta vojenského zdravotnictví

² Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Zdravotně sociální fakulta

Summary

Under conditions of normal temperature and pressure, chlorine is yellow-green, strongly irritating gas, heavier than the air. It is employed for the chlorination of drinking water and disinfection of waste waters. It is an important industrial chemical substance used in the manufacture of pesticides, disinfecting, bleaching and cleaning agents, products for swimming-pool chemistry, PVC-based plastic materials and synthetic rubbers and a great variety of chlorinated compounds. Gaseous chlorine exerts irritating and corrosive effects on the respiratory tract, eyes and skin. Its effect depends on its concentration and exposure period. The exposure to low concentrations of gaseous chlorine (1 to 10 ppm) results in sore throat, cough and irritation of the eyes and skin. The exposure to higher doses induces burning of the eyes and skin, accelerated breathing, narrowing of bronchi, wheezing, blue skin, accumulation of fluids in the lung and pain on the lung. The exposure to high doses can lead to lung collapse and death. Only few inspirations may be fatal.

Key words: chlorine – history – manufacture – war gas – World War I – chemical disaster – human environment – chemical terrorism

Souhrn

Chlor je za normální teploty a tlaku žlutozelený silně dráždivý plyn, těžší než vzduch. Je používán k chlorování pitné vody a k dezinfekci odpadních vod. Je to důležitá průmyslová chemikálie používaná při výrobě pesticidů, dezinfekčních, bělicích a čistících prostředků, prostředků bazénové chemie, plastických hmot na bázi PVC a syntetických kaučuků a nejrůznějších chlorovaných látek. Plyný chlor má dráždivé a korozivní účinky na dýchací trakt, oči a kůži. Jeho účinek je závislý na koncentraci a době expozice. Expozice nízkým koncentracím plynného chloru (1 až 10 ppm) způsobuje bolesti v krku, kašel a dráždí oči a kůži. Expozice vyšším dávkám vyvolává pálení očí a kůže, zrychlené dýchání, zúžení bronchů, sípot, modré zbarvení kůže, akumulaci tekutin v plicích a bolest na plicích. Expozice vysokým dávkám může způsobit plicní kolaps a smrt. Již několik nádechů může být smrtící.

Klíčová slova: chlor - historie - výroba - bojový plyn - první světová válka - chemická katastrofa - životní prostředí - chemický terorismus

ÚVOD

Veřejné informační prostředky přinášejí každou chvíli informace o únicích chloru a děsí veřejnost informacemi, často i zkreslenými, o jeho nebezpečných účincích na lidské zdraví. Mezi nejčastějšími viníky těchto havárií jsou bezesporu Spolana Neratovice a Spolchemie Ústí nad Labem. Ke dni napsání článku bylo možno na internetu pomocí vyhledávače Google nalézt 5610 českých stránek na klíčová slova chlor + Spolana a 3750 stránek na kombinaci chlor + Spolchemie. Taková přemíra informací nás nutí k zamyšlení, zda je vůbec

ještě nutné přinášet nějaká další data o chloru a rozmnožovat již beztak rozbuřelý informační boom o tomto jedovatém plynu. Podíváme-li se na charakter internetových informací o chloru, vidíme, že jde převážně o převzaté novinové zprávy, často psané tendenčně z toho či onoho úhlu pohledu, ale o chloru jako takovém, o jeho chemických a biologických vlastnostech se z nich mnoho nedovíme. Náš článek by chtěl podat nezkrácenou informaci o tomto tolik veřejnosti diskutovaném a nejčastěji unikajícím plynu při

chemických haváriích. Zprávy o něm příliš často děsí obyvatele žijící v blízkosti chemických továren. Důvěrně se ale s chlorem setkává každý z nás, i když si to jen málokdy uvědomujeme. Koupíme a sprchujeme se ve vodě, do níž se přidává chlor. Chlorovaná voda nám teče z vodovodního kohoutku, a tak v ní vaříme a dokonce ji pijeme (Monarca et al., 2004). Pokud se někdo domnívá, že je možné se vyhnout konzumaci chloru kupováním balené vody, nemusí to být vůbec pravda. Chlor a chlor-obsahující látky nás pronásledují na každém kroku, ať chceme, nebo nechceme.

HISTORIE CHLORU

Chlor byl objeven v roce 1774 při pokusech s kyselinou solnou švédským chemikem Carlem Wilhelmem Scheelem (1742-1786). Teprve později se zjistilo, že chlor je chemický prvek. Za obvyklých teplot je chlor žlutozelený plyn (Cl_2), dvaapůlkrát těžší než vzduch, který se dá snadno zkapalnit již při tlaku šesti kilopascalů. Bod varu kapalného chloru je minus $34,1^\circ\text{C}$. Suchý chlor nekoroduje železo, takže se může přechovávat v železných tlakových nádobách. Jeden litr kapalného chloru váží 1,76 kg a vytvoří po vypaření 455 litrů plynného chloru.

Dlouho byl chlor vyráběn jen v omezeném množství v laboratořích a jeho praktické využití bylo malé. V druhé polovině 19. století se však začal chlor využívat v textilním a papírenském průmyslu k bělení a jeho výroba se začala prudce zvyšovat. Chlor se vyráběl jako vedlejší produkt při Leblancově výrobě sody z kuchyňské soli. Z odpadní kyseliny solné se tehdy chlor získával oxidací oxidem manganičitým (burelem) nebo vzdušným kyslíkem při teplotách $400\text{--}450^\circ\text{C}$. Výroba se vyplácela jen proto, že chlorovodík byl vlastně odpadní produkt. Když koncem 19. století Leblancovu výrobu sody začala vytlačovat metoda Solvayova při níž nevznikal volný chlorovodík, ale chlorid vápenatý, ztrácela výroba chloru surovinovou základnu.

Rozvoj elektrotechniky a vynález dynamu jako zdroje levného elektrického proudu však umožnil získávat chlor novým způsobem, elektrolýzou kuchyňské soli. Prvou průmyslovou výrobu chloru pomocí elektrolýzy uvedli do provozu roku 1892 v Giesheimu v Německu. Vznikal při ní vedle plynného chloru také hydroxid sodný, který byl začátkem 20. století důležitějším produktem než chlor. Dnes je to naopak chlor, který se využívá v širokém měřítku v chemickém průmyslu pro přípravu řady významných chemikálií. V roce 1892 byly v Německu vyrobeny prvé tři tuny chloru, ale již v roce 1900 to bylo 23 tun, v roce 1913 57 tun, v roce 1918 66 tun a jeho poválečná výro-

ba se v Německu pohybuje ve stovkách tun. V současné době se jen v Evropě vyrábí ročně kolem 10 milionů tun tohoto plynu a jeho celosvětová roční produkce se pohybuje kolem 100 milionů tun (Anonym, 2003).

PŘÍPRAVA NA CHEMICKOU VÁLKU

Sarajevským atentátem, uskutečněným dne 28. 6. 1914 na rakouského následníka trůnu Františka Ferdinanda d'Este a jeho choť Žofii, vévodkyni z Hohenburgu, vyvrcholilo napětí mezi evropskými mocnostmi. Rakušané vyhlásili Srbsku válku, což vyvolalo okamžitou mobilizaci v Rusku, která byla brzy následována i mobilizací Německa a Francie. Nic už nemohlo nastávající konflikt odvrátit. 2. srpna 1914 přepadlo Německo neutrální Lucembursko, o den později vyhláší nepřítelství Francii a Rusku a jeho armády vstupují na půdu neutrální Belgie. Tím byla zatažena do války i Velká Británie.

Když se rozpoutaly boje, zvýšila se spotřeba hydroxidu sodného potřebného k výrobě celulózy jako suroviny pro přípravu bezdýmého střelného prachu a obrovská množství chloru, pro nějž nebylo využití, byla bez užítu vypouštěna do vzduchu a kontaminovala rozsáhlé průmyslové oblasti, zejména v Porýní. S návrhem na využití odpadního chloru přichází profesor technické chemie na Vysoké škole technické v Karlsruhe a ředitel Ústavu císaře Viléma pro fyzikální chemii a elektrochemii v Berlíně Fritz Haber (1868-1934) a doporučuje vedení německé armády využít chlor jako bojovou otravnou látku. Byl to tentýž profesor Haber, který o tři roky později (1918) získal Nobelovu cenu za vysokotlakou syntézu amoniaku ze vzdušného dusíku a vodíku připraveného z vody. Tento objev učinil Německo nezávislým na přírodních dusičnanech, nutných pro válečnou výrobu a pro přípravu zemědělských hnojiv. Když fyzikální chemik Hermann Walter Nerst (1864-1941) přichází s teoretickými podklady pro vlnový útok jedovatým plynem, je o využití chloru rozhodnuto. Je plněn do ocelových lahví a ukládán do vojenských skladů pro vhodnou příležitost.

CHLOR JAKO BOJOVÁ OTRAVNÁ LÁTKA

Taková vhodná příležitost nastává na jaře roku 1915 na německo-francouzské frontě (Patočka a Měrka, 2005). Vzestup palebné mohutnosti pečotních zbraní přiměl obě válčící strany, aby se zakopaly do země a začala poziciční válka, která se vyznačovala velkou spotřebou střeliva. Přestože Německo plnilo své muniční sklady již od prusko-francouzské války v roce 1870, pocíťovalo po několika měsících bojů nedostatek střeliva. Výroba nestačila krýt zvýšené nároky a bylo proto roz-

hodnuto o použití chloru. Chemické otravné látky typu slzotvorných plynů byly již na frontě použity dříve, ale bez velkého efektu. Od velmi jedovatého chloru se očekávalo více, a jak se později ukázalo, ten nezklamal.

Plán na provedení akce byl jednoduchý. Protože zkapalněný chlor je v láhvi pod tlakem, po jejím otevření vytéká a na vzduchu se odpařuje. Protože je těžší než vzduch, drží se u země a za vhodných meteorologických podmínek je schopen vytvořit po vypuštění dostatečně velkého množství plynu smrtící oblak do hloubky několika kilometrů. V prosinci 1914 byl německou armádou zformován zvláštní ženijní prapor, který byl během několika měsíců vybaven láhvemi s chlorem, kyslíkovými přístroji, vycvičen v obsluze a přesunut na frontu u belgického města Ypres (Ieper), kde byla rovina vhodná pro útok. Právě toto místo na frontě, v úseku 4. armády generála prince Albrechta von Württemberga, bylo vybráno na poradě náčelníků štábů všech armád 25. ledna 1915 jako nejvhodnější. Okamžitě byly zahájeny rozsáhlé přípravy na plynový útok, který nezůstal protivníkovi utajen. Vždyť do blízkosti fronty bylo nutné dopravit tisíce lahví chloru. Francouzi však netušili, jaké nebezpečí jim hrozí, a nevěnovali přípravám Němců patřičnou pozornost.

Po skončení příprav se na příznivý vítr čekalo celých jedenáct dní. Ten začal vanout v podvečerních hodinách 22. dubna 1915 a v 18.00 byl vydán rozkaz k útoku. Během pěti minut bylo otevřeno 5730 lahví se 168 tunami chloru. Žlutozelený mrak jedovatého plynu postupoval k francouzským zákopům a zanechával v nich raněné a mrtvé. Německé jednotky vyšly na zteč deset minut po vypuštění chloru a na frontě široké 6 kilometrů našly v zákopech 5000 mrtvých a 15000 raněných. Postupovaly vpřed téměř bez výstřelu až do splnění úkolu. Německé velení nebylo na takový úspěch akce připraveno. Operační zálohy nebyly připraveny a průlom do první linie nebyl využit k větší ofenzívě. Když zprávy z bojiště přinesly informace o mrtvých a raněných, byl celý svět šokován. Stejně jako o třicet let později, když uviděl výsledky účinku atomových pum, radioaktivní hříby nad Hirošimou a Nagasaki. 22. duben 1915, kdy byl u Ypres proveden první plynový útok chlorem, znamenal podobný předěl v dějinách válek jako svržení atomové bomby na Hirošimu.

Válka, která byla ukončena podepsáním podmínek příměří mezi státy Dohody (USA, Francie, Itálie, Británie) a Německem dne 11. listopadu 1918, přinesla obrovské utrpení milionům lidí. V zemích, které vstoupily do války, bylo zmobili-

zováno 65 038 810 mužů, z toho zahynulo 8 538 316 a raněno bylo 21 219 452 vojáků. Zajato bylo 7 750 919 mužů. Ve válce zahynuly i miliony civilistů.

V současné době se již nepředpokládá, že by mohl být chlor zneužit jako prostředek chemické války (Patočka et al., 2004).

CHLOR A PRŮMYSLOVÉ HAVÁRIE

Chlor jako významná surovina chemického průmyslu je vyráběn celosvětově v tak obrovských množstvích, že riziko ohrožení obyvatelstva tímto plynem stále trvá. Není to tedy zdaleka jen problém České republiky, ale všech průmyslově vyspělých zemí na celém světě. K haváriím spojeným s únikem chloru může docházet a také dochází při jeho výrobě, přepravě i použití (Tukker et al., 1997). Podle informací Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) došlo v období od začátku roku 1993 do konce roku 2000 celkem ke 44 164 chemickým haváriím, při nichž chlorem byli lidé ohroženi v 952 případech (2,2 %). V 865 případech byl život ohrožující látkou výhradně chlor. Stručný přehled o chemických haváriích spojených s únikem chloru poskytuje tabulka I (Horton et al., 2002).

KLINICKÉ PŘÍZNAKY INTOXIKACE CHLOREM

Chlor dráždí a poškozuje dýchací cesty, oči a sliznice. Čichem jej člověk vnímá již při koncentracích 0,3 až 0,5 ppm. Koncentrace vyšší než 1 ppm jsou již považovány za toxické. Koncentrace 3 - 6 ppm vyvolává pálení očí, slzení, dráždění nosní sliznice a hrdla, kašel, ztížené dýchání a bolest hlavy. Koncentrace 10 - 15 ppm způsobuje okamžité dráždění horních cest dýchacích, koncentrace 30 ppm vyvolává bolest na prsou, dráždivý kašel a zvracení, 50 ppm vyvolává bronchitidu a pneumonii, koncentrace 200 ppm vyvolává prudkou bronchokonstrikci spojenou s dušením. Může se vyvinout plicní edém. Letální koncentrace pro člověka je 800 až 1000 ppm a ke smrti dochází během 30 minut. Nejnížší letální koncentrace pro 30 min. expozici je udávána 430 ppm. Při koncentracích vyšších než 1000 ppm dochází ke smrti již po několika nadechnutích (Das a Blanc, 1993). Typickým příznakem otravy plyným chlorem je dráždivý až dávivý kašel, bolest za sternem, prohlubující se dušnost a spastické dýchání (asthma cardiale). Na plicích nacházíme poslechové chropy a otrávený člověk vykašlává zpěněné, krvavé sputum. Při dlouhodobém pobytu v prostorách kontaminovaných chlorem mohou být nebezpečné již koncentrace 0,8 až 1 ppm, které zanechávají nevratné změny na plicích.

Pro otravu je dále typická šedavá, zpcená a studená kůže. Účinek chloru na kardiovaskulární systém se projevuje počáteční tachykardií a hypertenzí, která je později vystřídána hypotenzí s hrozcím kardiovaskulárním kolapsem. Hrozí též nebezpečí srdečních arytmií. Intoxikace plynným chlorem je dále charakterizována neobvyklou formou acidobazické disbalance, způsobené jednak acidózou v důsledku dušení, jednak zvýšením koncentrace chloridových iontů v krvi. Účinek chloru na kůži je charakterizován prudkým drážděním, pálením, vznikem erytému až popáleninami, provázenými puchýři. Ve styku s kapalným chlorem může dojít k omrzlinám. Četné jsou neurologické poruchy (závratě, úzkostné stavy, poruchy paměti, neklid a nervozita), které u překonaných intoxikací přetrvávají ještě dlouhou dobu (Dilks a Matzenbacher, 2003; Matzenbacher et al., 2003). Přes všechna nebezpečí, která chlor představuje, v laboratorních testech nevykazuje mutagenní účinky (Shimizu et al., 1985; Wolf et al., 1995).

OCHRANA PŘED CHLOREM A ZDRAVOTNICKÁ POMOC PŘI ZASAŽENÍ

Nejlepší ochranou před plynným chlorem je izolační dýchací přístroj a ochranné prostředky zakrývající celý povrch těla. Jestliže je nutno improvizovat, doporučuje se dýchat přes kapesník či jinou tkaninu a co nejrychleji opustit kontaminovaný prostor. Pro zvýšení ochranného účinku před chlorem lze navlhčit roušku roztokem jedlé sody. Pokud dojde k zasažení nadýcháním, nemají se podávat tekutiny. Proti dráždivému kašli podáváme kodein. Zasažené je nutné uložit v teple a zajistit jim úplný klid na lůžku až do vymizení příznaků. Neexistuje antidotní ani žádná specifická terapie, doporučuje se podávání kyslíku a udržování životních funkcí. Dojde-li k vniknutí chloru do oka, provedeme ihned důkladný výplach spojivkového vaku velkým množstvím vody. Je nutné zabránit vzniku plicního edému, který se může objevit i opožděně, někdy až 48 hodin po nadýchání chloru. Protože hrozí bakteriální infekce, je vhodné podávat preventivně antibiotika.

CHLOR A CHEMICKÝ TERORISMUS

Plynný chlor, stejně jako i jiné průmyslové toxické látky může být zneužit teroristy, ale připouští se také zneužití jednotlivcem, respektive skupinou, která použije jedovaté chemické látky nepřátelským způsobem (Mika, 2002; Prymula et al., 2002). Chlor je pro účely terorismu snadno zneužitelný pro svou dostupnost a dostatečnou toxicitu (Salem, 2003; Patočka a Fusek, 2004). Podle Millara (2002) může smrtící oblak chloru

z jedné železniční cisterny dosáhnout při příznivém větru a vhodných klimatických podmínkách až do vzdálenosti 24 km. Riziko nehody spojené s únikem chloru je na území České republiky poměrně vysoké (Matoušek a Středa, 2000).

ZÁVĚR

Protože chlor je nenahraditelnou surovinou chemického průmyslu a je používán ve velkých množstvích k mnoha účelům, je nutno s úniky chloru i nadále počítat. Největší riziko představují chemické provozy, které chlor vyrábějí nebo jej používají pro další chemickou výrobu (PVC, chlorkaučuk, léčiva, pesticidy), zařízení, v nichž je chlor využíván k dezinfekci či bělení (úpravný vody, koupaliště, textilní továrny a papírny), a konečně přeprava kapalného chloru po silnici a železnici. V mnoha průmyslově vyspělých zemích se vedou diskuse o tom, jak snížit rizika úniku chloru a omezit tak jeho vliv na obyvatelstvo a životní prostředí. Je však zřejmé, že úplného odstranění tohoto rizika nelze nikdy dosáhnout a lidstvo se bude muset bát chloru i nadále.

LITERATURA

- Anonym, 2003:** European chlorine production falls slightly. Europe Environment, February 21, 2003 (<http://static.highbeam.com/e/europeenvironment/february212003/index.html>).
- Das, R., Blanc, P. D. 1993:** Chlorine Gas Exposure and the Lung: A Review. Toxicol Industrial Health 9(3), 439-455.
- Dilks, L. S., Matzenbacher, D. L. 2003:** Residual neuropsychological sequelae of chlorine gas exposure. Neurotoxicol Teratom 25(3), 391.
- Horton, D. K., Berkowitz, Z., Kaye, W. E. 2002:** The public health consequences from acute chlorine releases, 1093-2000. J Occup Environ Med 44(10), 906-913.
- Matoušek, J., Středa, L. 2000:** Rizika nehod s výskytem toxických chemických látek a úloha dekontaminace při záchranných a likvidačních pracích. 5. mezinárodní konference Medicína katastrof, Zlín-Lukov 2000. Sborník přednášek s. 13.
- Matzenbacher, D. L., Dilks, L. S., Christianson, L. M., Davis, C. S., Dilks, S. S. 2003:** Memory and IQ deficits subsequent to chlorine gas exposure. Arch Clin Neuropsychol 18 (7), 728.
- Mika, O. 2002:** Chemický terorismus, nepřátelské použití chemických látek. 6. mezinárodní konference Medicína katastrof, Zlín-Lukov 2002 (<http://www.egozlin.cz/Ego2002/Prednasky/13.doc>).
- Millar, F. 2002:** Guest Viewpoint: Schools must protect against the threat of terrorism at nearby chemical facilities. (<http://www.nsba.org/site/>

print.asp?

Monarca, S., Zani, C., Richardson, S. D., Thruston, A. D. Jr., Moretti, M., Feretti, D., Villarini, M. 2004: A new approach to evaluating the toxicity and genotoxicity of disinfected drinking water. *Water Res* 38 (17), 3809-3819.

Patočka, J. a kol. 2004: *Vojenská toxikologie*. Grada Publishing, Praha. ISBN 80-247-0608-3

Patočka, J., Fusek J. 2004: Chemical agents and chemical terrorism. *Cent Eur J Publ Health, Suppl. 1*, 75-77 (http://www.szu.cz/svi/cejph/sup_2004/28.pdf)

Patočka, J., Měrka, V. 2005: L'humanité a peur du chlore depuis 90 ans déjà. *Rev Int Serv Sante Armees*. In print.

Prymula, R. a kol. 2002: *Biologický a chemický terorismus*. Grada Publishing, Praha. ISBN 80-

247-0288-6

Salem, H. 2003: Issues in chemical and biological terrorism. *Int J Toxicol*. 22 (6): 465-471.

Shimizu, H., Suzuki, Y., Takemura, N., Goto S., Matsushita, H. 1985: Results of microbial mutation test for forty-three industrial chemicals. *Sangyo Igaku* 27(6), 400-419.

Tukker, A., Kleijn, R., van der Voet, E., Smeets, E. R. W. 1997: Chlorine in the Netherlands Part II: Risk management in uncertainty for chlorine. *Industr Exil* 1(2), 91-110.

Wolf, D.,C., Morgan, K. T., Gross, E. A., Barrow, C., Moss, O. R., James, R. A., Popp, J. A. 1995: Two-year inhalation exposure of female and male B6C3F1 mice and F344 rats to chlorine gas induces lesions confined to the nose. *Fundam Appl Toxicol* 24(1), 111-131.

Tab 1: Chemické havárie spojené s únikem chloru v letech 1993 až 2000
(zpracováno podle Horton et al., 2002)

Rok	Počet zemí, v nichž došlo k haváriím spojeným s únikem chloru	Počet havárií spojených s únikem chloru	Počet havárií, při nichž došlo k zasažení lidí chlorem
1993	11	120	38
1994	12	129	42
1995	14	133	43
1996	14	105	32
1997	13	107	34
1998	13	95	28
1999	13	78	27
2000	15	98	31
Celkem	-	865	275

Jiří Patočka a Vladimír Měrka
patocka@pmfhk.cz