



**ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE**

---

**Fakulta biomedicínského inženýrství  
Katedra zdravotnických oborů a ochrany obyvatelstva**

**Využití nanotechnologií v ochraně před účinky toxických látek**

**The use of nanotechnology in protection against the effects of  
toxic substances**

Diplomová práce

Studijní program: Ochrana obyvatelstva

Studijní obor: Civilní nouzové plánování

Vedoucí práce: doc. Ing. Vladimír Pitschmann, CSc.

**Kateřina Vobecká**

---

**Kladno, květen 2015**

## Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Kateřina Vobecká**  
Studijní obor: Civilní nouzové plánování  
Téma: **Využití nanotechnologií v ochraně před účinky toxických látek**  
Téma anglicky: The use of nanotechnology in protection against the effects of toxic substances

### Zásady pro vypracování:

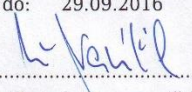
Spolu se stále se rozvíjejícími vědeckými poznatky v oblasti fyziky, chemie a biologie se zároveň posouvají i možnosti ochrany před toxickými (chemickými) látkami, která patří mezi základní úkoly ochrany obyvatelstva i vojsk. Mezi nejprogresivnější multidisciplinární obory zasahující do různých oblastí vědy, techniky a společenského života (včetně zachování jeho podstaty a funkce) patří nanotechnologie. Cílem práce je zhodnotit stav soudobých poznatků v těchto dnes již rozsáhlých technických oborech a zhodnotit jejich využití zejména při konstrukci prostředků protichemické ochrany, detekce toxických látek, dekontaminace, diagnózy a terapie s důrazem na první pomoc. Na základě provedené analýzy pak odhadnout krátkodobé i dlouhodobé perspektivy nanotechnologií v oblasti ochrany obyvatelstva i vojsk před účinky toxických látek.

### Seznam odborné literatury:

- [1] Schulenburg M., Nanotechnologie. Inovace pro zítřejší svět, Evropská komise - Generální ředitelství pro výzkum, 2007, ISBN 92-79-00879-X  
[2] Nováková T., Šváb M., Šváb M., Využití nanočástic v dekontaminačních technologiích: současný stav, 2009, Chem. Listy 103, 0009-2770

Vedoucí: doc. Ing. Vladimír Pitschmann, CSc.

Zadání platné do: 29.09.2016

  
vedoucí katedry / pracoviště



  
děkan

V Kladně dne 22.09.2014

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci s názvem *Využití nanotechnologií v ochraně před účinky toxických látek* vypracovala samostatně a použila k tomu úplný výčet citací použitých pramenů, které uvádím v seznamu přiloženém k diplomové práci.

Nemám závažný důvod proti užití tohoto školního díla ve smyslu §60 Zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon).

V Kladně dne 22. 5. 2015

.....

podpis

## **Poděkování**

Touto cestou bych chtěla poděkovat svému školiteli, panu doc. Vladimíru Pitschmannovi, CSc. za vynikající vedení při tvorbě této diplomové práce, za poskytnuté materiály a cenné rady. Vypracování diplomové práce pod jeho vedením pro mne bylo výbornou zkušeností, která mne obohatila jak v profesním, tak osobním životě.

Zároveň můj dík patří i kolegovi Romanu Říhovi, který mi byl po dobu našeho společného studia pevnou oporou a díky jehož pomoci a podpoře bylo celé studium báječným zážitkem.

V neposlední řadě bych chtěla poděkovat své rodině, protože bez jejich podpory bych nikdy nemohla dále studovat.

## **Abstrakt**

Předkládaná diplomová práce je zaměřena na problematiku nanomateriálů a jejich potenciálního využití v ochraně před otravnými látkami. V diplomové práci je popsána základní legislativa týkající se problematiky, jsou popsány jednotlivé typy otravných látek dle účinku na člověka a zároveň jsou zde shrnuty současné prostředky ochrany – detekce, dekontaminace a prostředky osobní ochrany. V další části je stručně nastíněna problematika nanotechnologií včetně způsobů přípravy a možných aplikací. V praktické části je zhodnocen stávající stav literatury zabývající se nanotechnologiemi v ochraně a vyhodnoceny perspektivy nanotechnologií v této oblasti. V závěru jsou popsány projekty společnosti ORITEST spol. s r.o., ve kterých jsou nanomateriály využity, a představen pozitivní vliv nanomateriálů při vývoji nové detekční trubičky. Výsledky této práce umožňují získat přehled ve výzkumu probíhajícím v této oblasti a zhodnotit uplatnitelnost nanomateriálů v ochraně před účinky otravných látek.

**Klíčová slova:** otravné látky, nanomateriály, CBRN, detekční trubičky, ochrana

## **Abstract**

This diploma thesis is focused on nanomaterials and their potential use in protection against the chemical warfare agents. The thesis describes basic legislative acts related to this issue, it describes different types of chemical warfare agents according to the effects of toxicity on humans and it concurrently summarizes means of protective equipment currently used for detection, decontamination and personal protection. The next part briefly summarizes the field of nanotechnology including methods of preparation and possible applications. The final part of this diploma thesis assesses current articles focused on the use of nanotechnologies in protection and it evaluates prospects of nanotechnology in this field. In the last part there are described new projects of ORITEST spol. s r.o. In these projects, nanomaterials are used in the development of new detection tubes. The results of this work bring an overview of ongoing research in this area and evaluate the applicability of nanomaterials in protection against the chemical warfare agents.

**Key words:** chemical warfare agents, nanomaterials, CBRN, detection tubes, protection

# OBSAH

ÚVOD.....	10
1 LEGISLATIVA.....	12
1.1 Mezinárodní smlouvy a úmluvy .....	12
1.1.1 Úmluva o zákazu chemických zbraní.....	13
1.2 Platná legislativa České republiky .....	15
2 OTRAVNÉ LÁTKY A CHEMICKÉ ZBRANĚ.....	16
2.1 Otravné látky dle účinku na lidský organismu .....	16
2.1.1 Nervově paralytické látky .....	16
2.1.2 Zpuchýřující látky.....	18
2.1.3 Dráždivé látky.....	19
2.1.4 Dusivé látky .....	21
2.1.5 Zneschopňující látky .....	22
2.1.6 Všeobecně jedovaté látky.....	24
2.2 Přírodní jedy a toxiny .....	25
2.3 Fytotoxické látky .....	26
2.4 Chemické zbraně .....	27
3 SOUČASNÉ PROSTŘEDKY OCHRANY PROTI OTRAVNÝM LÁTKÁM....	28
3.1 Terapie při zasažení otravnými látkami.....	28
3.2 Metody detekce otravných látek .....	29
3.2.1 Jednoduché prostředky pro detekci otravných látek.....	30
3.2.2 Instrumentální technika určená k detekci otravných látek.....	31
3.2.3 Mobilní laboratoře .....	32
3.3 Prostředky osobní ochrany .....	33
3.3.1 Prostředky ochrany dýchacích cest.....	33
3.3.2 Ochranné oděvy .....	37
3.4 Dekontaminace .....	39
3.4.1 Dekontaminace osob .....	40
4 NANOTECHNOLOGIE .....	42
4.1 Typy nanoobjektů .....	43
4.1.1 Kovové nanomateriály .....	44

4.1.2	Uhlíkové nanomateriály .....	45
4.1.3	Nanomateriály anorganických sloučen .....	46
4.2	Příprava nanomateriálů.....	47
5	STANOVENÉ HYPOTÉZY.....	49
6	ANALÝZA ZAHRANIČNÍ LITERATURY .....	50
6.1	Detekce otravných látek s použitím nanosenzorů na bázi oxidů kovů .....	50
6.2	SnO <sub>2</sub> nanodráty v detekci otravných látek.....	51
6.3	Polovodivé nanodráty a tenké filmy oxidu cínatého v detekci otravných látek ...	51
6.4	Detekce nervově paralytických látek s využitím sítě uhlíkatých jednostěnných nanotrubek .....	52
6.5	Metodika analýzy vybrané literatury .....	53
7	NANOTECHNOLOGIE VE VÝVOJI NOVÉHO KOLORIMETRICKÉHO TRUBIČKOVÉHO SENZORU .....	54
7.1	Realizace a metodika projektu NANO .....	54
7.1.1	Příprava pelet a jejich vlastnosti.....	54
7.1.2	Impregnace pelet enzymem a kontrola jeho aktivity .....	56
7.1.3	Detekční trubička určená k detekci fosgenu a difosgenu ze vzduchu.....	58
7.2	Realizace a metodika projektu TRUBIČKA.....	59
7.2.1	Příprava pelet a hodnocení jejich vlastností na základě složení.....	60
7.2.2	Hodnocení enzymatické aktivity .....	61
8	VÝSLEDKY .....	64
8.1	Analýza článků zabývajících se detekcí otravných látek.....	64
8.2	Projekt NANO .....	67
8.2.1	Vlastnosti pelet s obsahem nanočástic oxidů kovů.....	67
8.2.2	Výsledky testování detekční trubičky pro detekci fosgenu a difosgenu .....	70
8.3	Projekt TRUBIČKA .....	71
8.3.1	Výsledky testování aktivity enzymů na nosiči.....	71
9	DISKUZE .....	73
	ZÁVĚR .....	76
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....	78
	SEZNAM ZKRATEK .....	86
	SEZNAM TABULEK .....	87
	SEZNAM OBRÁZKŮ.....	87
	SEZNAM GRAFŮ .....	88



SEZNAM PŘÍLOH .....	88
PŘÍLOHY .....	i
Příloha 1: Seznam článků týkající se detekce použitých pro analýzu literatury .....	i
Příloha 2: Seznam článků týkající se dekontaminace použitých pro analýzu literatury... i	
Příloha 3: Seznam článků týkající se nových materiálů použitých pro analýzu literatury .....	iii
Příloha 4: Tvar pelet z mikrokrystalické celulózy Avicel 101 (ORITEST, 2012) .....	iv
Příloha 5: Tvar pelet z mikrokrystalické celulózy Avicel 101 se 70% obsahem MgO (ORITEST, 2012).....	iv
Příloha 6: Tvar pelet z mikrokrystalické celulózy Avicel 101 se 70% obsahem TiO <sub>2</sub> (ORITEST, 2012).....	v
Příloha 7: Vřetenovitý tvar pelet z mikrokrystalické celulózy Avicel 101, Avicel 581 a dalších plniv (ORITEST, 2012) .....	v

## ÚVOD

*„There's plenty of room at the bottom.“*

Richard Feynman, 1959

Ochrana proti otravným látkám je stará asi jako otravné látky samotné. Největší pozornost jí ovšem byla věnována v době první světové války, kdy byly otravné látky použity v masovém měřítku, poprvé ve formě vlnového útoku chlórem. Tento akt zapříčinil překotný vývoj nových typů otravných látek a obecně měl značný psychologický efekt jak na vojáky, tak na civilní obyvatelstvo (problematika psychologického dopadu na účastníky CBRN incidentů je řešena v rámci diplomové práce R. Říhy, 2015). S tím souvisí i značný pokrok v oblasti vývoje ochranných prostředků. Dalším historickým milníkem pak byla éra studené války, kdy docházelo s různou intenzitou k masivnímu zbrojení na obou stranách. Součástí tohoto zbrojení byl i vývoj nových typů otravných látek a moderních prostředků chemického napadení.

Ačkoliv od konce studené války uplynulo již mnoho let, problém chemických zbraní, stejně jako ostatních druhů zbraní hromadného ničení, je stále aktuální. V současnosti je jedním ze základních způsobů ochrany legislativa, která usiluje o zákaz výzkumu, výroby, skladování a použití chemických zbraní a o jejich důslednou kontrolu. Tímto aspektem se zabývá úvodní část předkládané diplomové práce.

V další části budou představeny jednotlivé typy otravných látek, jejich vlastnosti a účinky na lidský organismus a bude osvětlen vztah mezi otravnou látkou a chemickou zbraní. Na to bude navazovat část zabývající se současnými prostředky ochrany proti účinkům toxických látek obecně. Stručně budou popsány možnosti terapie, pokud již k zasažení člověka otravnou látkou dojde. Hlavní pozornost bude věnována metodám detekce, dekontaminace a stavu v oblasti prostředků osobní ochrany.

Následovat bude část, jejímž cílem je přiblížit problematiku nanotechnologií. Vzhledem k zaměření diplomové práce nebylo cílem zpracovat komplexní pojednání o tomto širokém tématu, ale upozornit na základní vlastnosti nanoobjektů a jaký mají tyto vlastnosti vliv pro potenciální aplikace zejména (a nejen) v oblasti ochrany.

S výše uvedeným je úzce spojena část praktická, která si klade za cíl částečnou analýzu současných trendů v oblasti ochrany, kde je využito zvláštních vlastností nanomateriálů.

Hlavním cílem předkládané diplomové práce je tedy analyzovat stav současných poznatků ze získané literatury, zhodnotit, zda jsou nanomateriály vhodné pro využití v protichemické ochraně a odhadnout, zda jsou v této oblasti do budoucna perspektivní.

V poslední části diplomové práce pak budou představeny dva projekty společnosti ORITEST spol. s r.o., které využívají nanočástic v oblasti detekce. Průběh řešení a výsledky těchto projektů (na řešení jednoho z nich se autor diplomové práce ve vymezené oblasti podílel) umožňují konkrétně a názorně demonstrovat jeden z možných přístupů k aplikacím nanomateriálů v praxi protichemické ochrany.

# 1 LEGISLATIVA

Snaha zakázat či alespoň výrazně omezit možnost použití chemických látek pro vojenské účely sahá celkem hluboko do historie, a to především v mezinárodním měřítku. Vývoj smluv týkajících se užívání chemických látek pro válečné účely je značně ovlivněn historickými událostmi, zvláště pak vojenskými konflikty velkých rozměrů, jakým byla v souvislosti s touto problematikou především I. světová válka.

## 1.1 Mezinárodní smlouvy a úmluvy

Historicky pravděpodobně nejstarším mezinárodním dokumentem upravujícím použití chemických zbraní je dvoustranná dohoda mezi Francií a Německem uzavřená roku 1675 ve Štrasburku, kde je uveden zákaz jakéhokoliv použití jedů, a to např. při otravování studní, potravin či zbraní (Uchytíl, 2012). O dvě století později, v roce 1868, se v tzv. Petrohradské deklaraci hovoří o tom, že „...*jediný legitimní cíl, který by měly mít státy v průběhu války na zřeteli, je oslabení vojenských sil protivníka. Tento cíl by byl překročen použitím zbraní, které zbytečně zvyšují utrpení lidí vyřazených z boje nebo činí jejich smrt nevyhnutelnou.*“ (MVČK, 2009, str. 7) Na Petrohradskou deklaraci přímo navazuje Bruselská deklarace, jakožto jeden z významných mezinárodních dokumentů upravujících oblast válečného práva. Zde se v čl. 12 vysloveně zakazuje používat jedy nebo otrávené zbraně a dále zbraně, které by mohly působit zbytečné útrapy (Uchytíl, 2012). Bruselská deklarace sice nikdy nevešla v platnost, i tak se ale stala podkladem pro další mírová jednání. Výsledkem jsou pak normy o obyčejích války vycházející z Haagských mírových konferencí z let 1899 a 1907, kde se smluvní strany dohodly na „*neužívání střel, jejichž jediným cílem je šíření dusivých nebo jinak škodlivých plynů.*“ (OPCW, 2015) Bohužel tyto dohody se v průběhu I. světové války ukázaly jako bezpředmětné – během jejího trvání byly chemické látky využívány v boji v tak širokém měřítku, že to mělo za následek více než 100 tis. obětí a milion zasažených (OPCW, 2015).

Tak obrovský konflikt, jakým I. světová válka byla, vyvolal ve společnosti velmi silné odezvy, které se promítly i do všech společenských oblastí včetně mezinárodní politiky a práva. Hlavní snahou bylo do budoucna zabránit opakování takové události. Výsledkem této snahy bylo ustanovení *Společnosti národů*, nicméně to neřešilo další zásadní problém, kvůli němuž byl na politiky vyvíjen celospolečenský tlak. A to problém chemických zbraní,

o nichž byla prostřednictvím velitelů, armádních lékařů a vojáků veřejnost informována (Novotný, 2011). Výsledkem byla *Úmluva o zákazu užívat ve válce dusivých, otravných nebo podobných plynů a bakteriologických prostředků* uzavřená v Ženevě v roce 1925. Tento tzv. Ženevský protokol v té době podepsalo celkem 38 států a v platnost vstoupil roku 1928. Řada smluvních států (včetně tehdejšího Československa) k němu ovšem připojila vlastní výhrady – mj. právo na odvetné použití chemických zbraní, pokud by byl proti nim těmito prostředky veden útok (Středa & Bajgar, 2001). Nicméně v průběhu času některé smluvní státy své podmínky stáhly a přijaly absolutní zákaz použití jak chemických, tak biologických zbraní (OPCW, 2015).

Jedním ze zásadních nedostatků Ženevského protokolu byla skutečnost, že zakazoval pouze válečného použití těchto prostředků, nikoliv jejich držení, produkci a vývoj. Nicméně i tak zůstal až do vstupu Úmluvy o zákazu chemických zbraní v platnost jediným dokumentem omezujícím použití chemických zbraní v boji.

#### *1.1.1 Úmluva o zákazu chemických zbraní*

Zásadním mezníkem v oblasti zákazu chemických zbraní byla mezinárodní konference, která se uskutečnila roku 1989 v Paříži, a to mj. za účelem projednání otázek týkajících se Ženevského protokolu. Konference se zúčastnilo 149 států včetně 113 signatářů Protokolu (Uchytíl, 2012). Jednání nakonec skončila vypracováním textu Úmluvy o zákazu chemických zbraní (celým názvem *Úmluva o zákazu vývoje, výroby, hromadění zásob a použití chemických zbraní a o jejich zničení*), který byl schválen v září roku 1992 a předložen k podpisu v dubnu 1993. Jedná se v současnosti o nejdokonalejší platný multilaterální odzbrojovací dokument o úplném a všeobecném zákazu jednoho druhu zbraní hromadného ničení (Matoušek & Linhart, 2005).

Text Úmluvy sestává z preambule, 24 článků a 3 příloh (Příloha o chemických látkách, Kontrolní příloha a Příloha o ochraně důvěrných informací). Úmluva má neomezenou platnost a vešla v účinnost dne 29. dubna 1997 po ratifikaci příslušným počtem zemí.

V Článku 1 Úmluvy jsou tedy dohodnuty tyto závazky:

- I. Každý smluvní stát této Úmluvy se zavazuje nikdy za žádných okolností:
  - a) nevyvíjet, nevyrábět, jinak nenabývat, nehromadit ani nepřechovávat chemické zbraně ani přímo nebo nepřímo nikomu chemické zbraně nepřevádět;*
  - b) nepoužít chemické zbraně;**

c) *neprovádět žádné vojenské přípravy k použití chemických zbraní;*  
d) *žádným způsobem nikomu nepomáhat, ani jej nevyzývat či nepodněcovat k provádění jakékoli činnosti zakázané smluvnímu státu na základě této Úmluvy.*

- II. *Každý smluvní stát se v souladu s ustanoveními této Úmluvy zavazuje zničit chemické zbraně, které vlastní nebo má v držení nebo které jsou umístěny na jakémkoli místě pod jeho jurisdikcí nebo kontrolou.*
- III. *Každý smluvní stát se v souladu s ustanoveními této Úmluvy zavazuje zničit veškeré chemické zbraně, které zanechal na území jiného smluvního státu.*
- IV. *Každý smluvní stát se v souladu s ustanoveními této Úmluvy zavazuje zničit veškeré objekty na výrobu chemických zbraní, které vlastní nebo má v držení nebo které jsou umístěny na jakémkoli místě pod jeho jurisdikcí nebo kontrolou.*
- V. *Každý smluvní stát se zavazuje nepoužít látky určené k potlačování nepokojů jako bojové prostředky.*

Z výše uvedených závazků je jasné patrné, že se Úmluva snaží obsáhnout všechny možnosti využití chemických zbraní, a tím docílit jejich absolutního zákazu a zničení.

K implementaci Úmluvy byla vytvořena mezinárodní *Organizace pro zákaz chemických zbraní* (OPCW) se sídlem v Haagu (Uchytil, 2012). Úkolem OPCW je především monitorování (a následně ověřování) ničení existujících zásob chemických zbraní a objektů na jejich výrobu. Dále je jejím úkolem kontrola nešíření chemických zbraní, která zahrnuje také monitoring chemického průmyslu a látek, které jsou pro Úmluvu relevantní (Středa & Patočka, 2014). K dosažení výše uvedených cílů jí slouží tři orgány – Konference smluvních států, Výkonná rada a Technický sekretariát, jejichž činnost je podrobně popsána v souvisejících článcích (Středa, Uchytil, & Kobliha, 1999).

Ke splnění hlavního cíle, tj. zničení veškerých arzenálů chemických zbraní, Úmluva stanovila termín maximálně do 29. dubna 2012 (Středa & Patočka, 2014). Dnes již víme, že se tento termín nepodařilo splnit, a proto byl prodloužen. I tak má Úmluva svá opodstatnění a za dobu své platnosti dosáhla celé řady výsledků.

## 1.2 Platná legislativa České republiky

Česká republika, jakožto smluvní stát Úmluvy o zákazu chemických zbraní, se mimo jiné snaží prostřednictvím vnitřních legislativních prostředků dodržovat povinnosti z Úmluvy vyplývající a uvádět ustanovení daná Úmluvou do právních podmínek ČR.

Základním zákonem týkajícím se této problematiky je zákon č. 19/1997 Sb., jímž je zakázán vývoj, výroba a dovoz chemických zbraní a dále jsou tímto zákonem stanoveny podmínky udělování licencí pro nakládání s vysoce nebezpečnými látkami. Zákon č. 19/1997 Sb. se dále zabývá řešením povinností při nálezu chemických zbraní a vysoce nebezpečných látek, ohlašování stanovených látek, jejich evidencí a v závěru stanovuje druhy sankcí za porušování tímto zákonem daných nařízení (SÚJB, 2015). Tento zákon byl několikrát novelizován, naposledy zákonem č. 138/2008 Sb.

Výše uvedený zákon dále upřesňuje vyhláška č. 208/2008 Sb., kde je specifikováno členění stanovených látek, konkretizovány podmínky nakládání s vysoce nebezpečnými látkami a stanoveno množství nebezpečných látek, na které se vztahuje ohlašovací povinnost. Touto vyhláškou jsou dále rozděleny stanovené látky do seznamů dle nebezpečnosti (SÚJB, 2015).

Obě výše zmíněné právní normy ustanovují Státní úřad pro jadernou bezpečnost (SÚJB) hlavním orgánem pro plnění úkolů souvisejících právě s kontrolou zákazu chemických zbraní.

Jak tedy vyplývá z uvedeného, Česká republika nevlastní chemické zbraně ani otravné látky. V některých výzkumných ústavech se sice nachází malé množství otravných látek, ale to je určeno výhradně pro testování ochranných masek a filtrů, dekontaminačních prostředků aj. Tyto aktivity nejsou Úmluvou zakázány (Mika & Patočka, 2007). Přesto je Úmluva a na ní navazující legislativa pro ČR významná – deklaračním a následně verifikačním povinnostem podléhá velká část chemického průmyslu a farmaceutického průmyslu (Středa, Uchytíl, & Koblíha, 1999).

## 2 OTRAVNÉ LÁTKY A CHEMICKÉ ZBRANĚ

Otravné látky (nebo také bojové chemické látky) jsou látky různého skupenství, které jsou po zasažení organismu schopné vyvolat jeho poškození nebo také smrt a s tímto cílem jsou používány ve vojenství (Hon, Pitschmann, & Rosinová, 2014).

Otravné látky dělíme dle mnoha hledisek – základním je pak hledisko fyzikální, tedy například dle skupenství dané látky, a chemické (dle chemické struktury). Nejčastějším pohledem je ovšem dělení dle fyziologických účinků otravné látky na lidský organismus, tedy pohled vojensko-toxikologický. Ten rozlišuje šest skupin otravných látek, a to nervově paralytické, zpuchýřující, dráždivé, dusivé, zneschopňující (psychicky a fyzicky) a všeobecně jedovaté.

Kromě těchto látek je v současnosti vhodné mezi otravné látky zařadit i přírodní jedy a toxiny, které splňují podmínky Úmluvy o zákazu chemických zbraní a mají neoddiskutovatelný vojenský potenciál (Hon, Pitschmann, & Rosinová, 2014). Dále se mezi otravné látky řadí i tzv. látky fyto toxické, tedy prostředky určené k zasažení rostlin, především pak hospodářských plodin.

### 2.1 Otravné látky dle účinku na lidský organismus

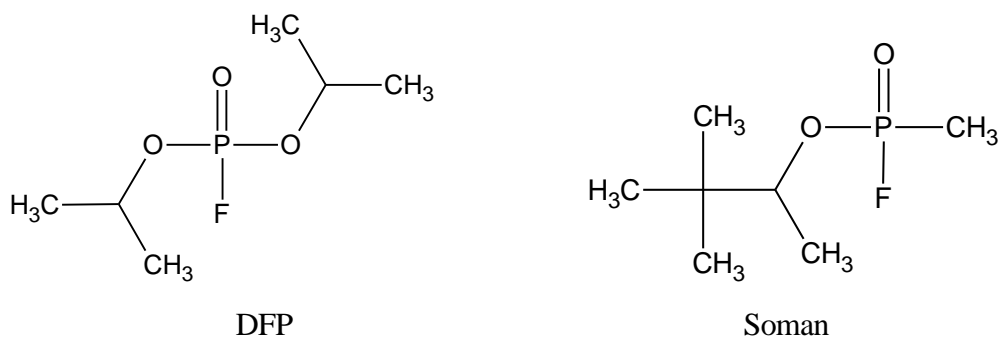
#### 2.1.1 *Nervově paralytické látky*

V současnosti jsou nervově paralytické látky hlavní skupinou otravných látek. Dá se předpokládat, že tato skupina je majoritně zastoupena v arzenálech všech známých a předpokládaných držitelů chemických zbraní (Matoušek & Linhart, 2005).

Látky se stejnou základní chemickou strukturou (jedná se o organické sloučeniny fosforu, viz obrázek 1), a tedy stejným účinkem na organismus, se v civilním prostředí běžně používají např. jako insekticidy. Syntetickými insekticidy byl také inspirován výzkum probíhající těsně před II. světovou válkou v Německu. V roce 1936 byla skupinou G. Schradera objevena sloučenina podobná tehdy již dlouho známému diisopropyl-fosforofluoridátu (DFP), tabun, chemicky ethyl-(dimethylamido)fosforokyanidát (Halámek & Koblíha, 2011). V rámci navazujícího výzkumu byl v roce 1939 objeven sarin (isopropyl- methylfosfonofluoridát) a o pět let později soman, chemicky (3,3-dimethylbutan-2-yl)-methylfosfonofluoridát. Tyto látky jsou pak souhrnně označovány jako látky G. Na německé úspěchy v této oblasti



navázal v padesátých letech výzkum vedoucí ke vzniku nové skupiny nervově paralytických látek se zvýšenou toxicitou při působení přes pokožku, látek série V. Jejich nejtoxičtějším a nejznámějším představitelem je látka VX, S-[2-(diisopropylamino)ethyl]-O-ethyl-methylfosfonothioát (Halámek & Kobliha, 2011).



Obrázek 1: Strukturální vzorce DFP a somanu

Z fyzikálního hlediska jsou nervově paralytické látky kapaliny s různou mírou těkavosti. Látky série G jsou kapaliny bezbarvé, podobné vodě bez výraznějšího zápachu a některé z nich vysoce těkavé. Právě značná těkavost určuje hlavní bránu vstupu do organismu dýchací cesty. Látky typu G dále vykazují relativní rozpustnost ve vodě a dobrou rozpustnost v organických rozpouštědlech (Patočka, J. et al., 2004).

Naproti tomu u látek série V je těkavost všeobecně velmi nízká, proto se vyznačují velkou stálostí v terénu (týdny až měsíce). Ve vodě se rozpouštějí špatně, naproti tomu v organických rozpouštědlech a tucích velmi dobře (Patočka, J. et al., 2004).

Především proto, že látky série G i V jsou kapalného skupenství, je pro rozptýl v prostoru využívána zpravidla munice na výbušném principu, kdy látka vytváří oblak složený z par a kapek (Matoušek & Linhart, 2005).

Co se toxicity týče, obecně se dá říci, že látky typu V jsou toxičtější než látky typu G, zejména pak pokud je bránou vstupu pokožka (Patočka, J. et al., 2004), viz tabulka 1.

Tabulka 1: Toxicita nervově paralytických látek pro člověka (Patočka, J. et al., 2004)

Otravná látka	Inhalační toxicita LC <sub>50</sub> [g·min <sup>-1</sup> ·m <sup>-3</sup> ]	Perkutánní toxicita LD <sub>50</sub> pro 70kg člověka [mg]
Sarin	0,15-1,00	500-2000
Soman	0,07-0,50	500-1500
VX	0,015-0,040	10-60

Nervově paralytické látky obecně patří toxickým látkám nejčastěji využívaným jako chemické zbraně – vyznačují se rychlým nástupem účinku a vysokou letalitou i za nízkých dávek. Účinek této skupiny otravných látek je dán jejich působením v rámci centrální nervové soustavy. Inhibují enzym acetylcholinesterázu (AChE) na nervových zakončeních (synapsích), čímž dochází k akumulaci acetylcholinu na receptorech a jejich nadměrnému dráždění. V takovém stavu pak nefunguje přenos nervového vzruchu, a tím dochází mj. k paralýze dýchacích svalů a srdce a ke smrti zasažených (Mika & Patočka, 2007).

### 2.1.2 Zpuchýřující látky

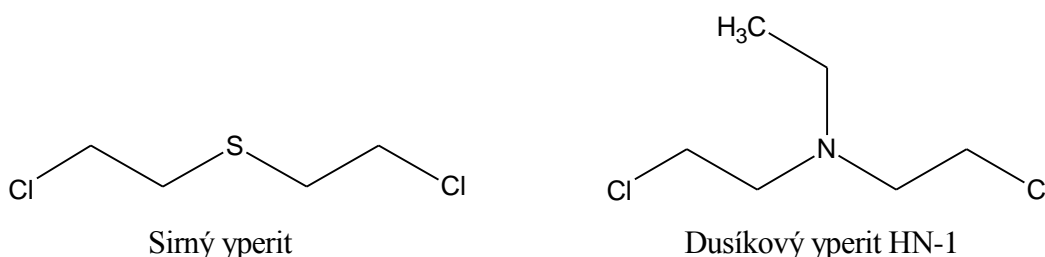
Zpuchýřující látky patří spolu s nervově paralytickými a dusivými látkami k hlavním typům otravných látek, a to zejména do období II. světové války. Obecně se jedná o velmi stálé látky s nízkou těkavostí a devastujícími účinky na lidskou tkáň v důsledku jejich vysoké cytotoxicity.

Nejznámějšími zástupci této skupiny jsou tzv. yperity, které působí jako alkylační činidla, což má po průniku do buňky za následek reakci s nukleofily prostřednictvím episulfoniového iontu. Tím v buňkách dochází k narušení proteosyntézy, inhibici aktivity enzymů a k rozpadu buněčných membrán (Bidmanová, Š. et al., 2010). Yperity působí na kůži a v dýchacích cestách, kde vyvolávají charakteristické zápalové nekrotické změny. Kromě zpuchýřujícího účinku mají na organismus i systematický účinek – svými parami poškozují dýchací orgány (Kovařík & Smetana, 2006) a také oči, které yperitové páry poškozují již v koncentracích, které ještě nemají destruktivní účinek pro dýchací orgány a kůži. Působením yperitu dochází k otokům očních víček, zánětu spojivek a světloplachosti (Mika, 2011).

Rozlišujeme dvě hlavní skupiny yperitů, a to základní sirný (sulfidický) yperit, chemicky bis(2-chlorethyl)sulfid, a dusíkové yperity, např. HN-1 (viz obrázek 2). Sirný yperit byl objeven již v roce 1822, nicméně jeho širší aplikace se datuje od roku 1917, kdy byl za I. světové války použit Němci u belgického města Ypres (odtud i jeho název).

Od té doby byl prokazatelně použit v celé řadě dalších vojenských konfliktů (Rodgers & Condurache, 2010).

Kromě yperitů řadíme ke skupině zpuchýřujících látek ještě organickou sloučeninu arsenu lewisit, který se od sirného yperitu liší kromě jiného i akutními projevy otravy. Ty jsou především v první fázi velmi podobné zasažení dráždivými a dusivými látkami. Jedná se o podráždění očních spojivek a dýchacích cest, slzení, škrábání v krku a kýchání. Při vyšších dávkách se pak v průběhu několika hodin rozvine toxický edém plic (zde podobnost s látkami dusivými) (Pitschmann, Hon, & Navrátil, 2011).



Obrázek 2: Strukturní vzorce sirného yperitu a dusíkového yperitu typu HN-1

Většina otravných látek spadajících do skupiny zpuchýřujících látek jsou viskózní nažloutlé až nahnědlé kapaliny, přičemž každá má svůj charakteristický zápach. Sirný yperit je cítit po česneku či hořčici (odtud další název hořčičný plyn), dusíkaté yperity po aminech a lewisit po pelargoniích. Jedná se o látky v terénu velmi stálé, ovšem například sirný yperit má tu nevýhodu, že v čistém stavu tuhne již při 14,4 °C. Tato vlastnost znemožňuje jeho použití za chladnějšího počasí, proto se sirný yperit velmi často mísí s organickými rozpouštědly nebo lewisitem, což bod tání (ale i účinky) této látky snižuje (Mika & Patočka, 2007).

Celkově je ochrana proti zpuchýřujícím látkám značně obtížná, protože zpuchýřující látky jsou schopné procházet všemi druhy materiálů (Pitschmann, Hon, & Navrátil, 2011). Dalším společným znakem těchto látek je poměrně jednoduchá výroba, neboť suroviny pro jejich přípravu jsou snadno dostupné (Patočka, J. et al., 2006).

### 2.1.3 Dráždivé látky

Dráždivé látky patří do kategorie látek zneschopňujících. Cílem použití takových látek je snížit bojeschopnost protivníka, případně ztížení použitelnosti prostředků individuální

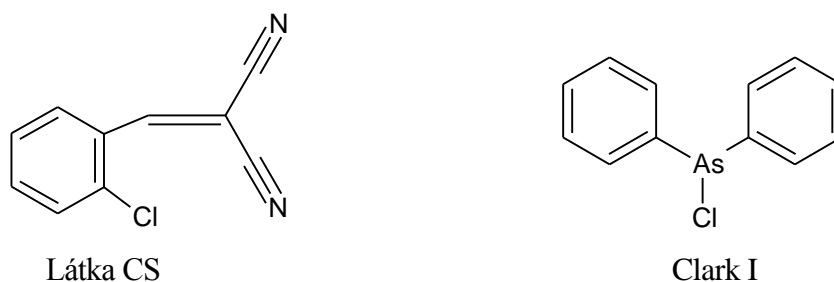
ochrany. Vyznačují se dráždivým účinkem na oči, pokožku a sliznice. Zasažený organismus má pak snahu bránit se těmito účinkům reflexními reakcemi – tedy slzením, sekrecí z nosu a zvracením, čímž je omezena jeho další činnost (Durdiak & Gáfrík, 2005).

Podle převládajících účinků na lidský organismus se dráždivé chemické látky obvykle dělí na lakrimátory (slzotvorné) a sternity (dráždivé pro horní cesty dýchací).

Toxický účinek lakrimátorů na organismus je založen na selektivním drážděním receptorů senzitivních nervů na rohovce a ve spojivkách, což má za následek okamžitý nástup příznaků, jakými jsou pálení oční spojivky, slzení, zarudnutí oka atd. (Matoušek & Linhart, 2005) Příznaky pak samy odeznívají do několika minut po opuštění zamořeného prostoru.

Jako základního zástupce lakrimátorů lze uvést látku CS neboli 2-chlorbenzylidenmalonnitril (viz obrázek 3). Jedná se o tepelně stálou bílou krystalickou látku, která je jen málo rozpustná ve vodě. V prostředí je tedy velmi stálá, v zimních měsících umožňuje kontaminovat terén i na několik týdnů (Durdiak & Gáfrík, 2005). Zajímavostí je vůně této látky, kterou mnozí popisují jako čpavý zápach připomínající pepř. Ve skutečnosti má ovšem velmi příjemnou ovocnou vůni, kterou ale díky účinkům lze vnímat pouze zlomek vteřiny (Matoušek & Linhart, 2005). Látka CS má na rozdíl od ostatních lakrimátorů kombinovaný účinek, tedy kromě typických příznaků udávaných pro lakrimátory působí i na horní cesty dýchací a rovněž na pokožku.

Sternity jsou pak aromatické sloučeniny trojmocného arsenu a stejně jako u lakrimátorů se jedná o pevné krystalické látky. Jeden z projevů působení sternitů, bolest za hrudní kostí (sternem), dal této skupině látek také svůj název. Kromě toho zasažený prudce kašle a kýchá a při vysokých koncentracích může dojít až ke zvracení a k toxickému edému plic. Na rozdíl od lakrimátorů lze pozorovat jisté zpoždění nástupu účinků, a to v řádu minut, přitom účinky odeznívají až po několika hodinách od přerušení expozice (Matoušek & Linhart, 2005). Podstatou účinku sternitů je pak selektivní dráždění receptorů na sliznicích horních cest dýchacích (Matoušek & Linhart, 2005). Jedním ze zástupců této skupiny látek je tzv. Clark I, chemicky difenylchlorarsan (obrázek 3).



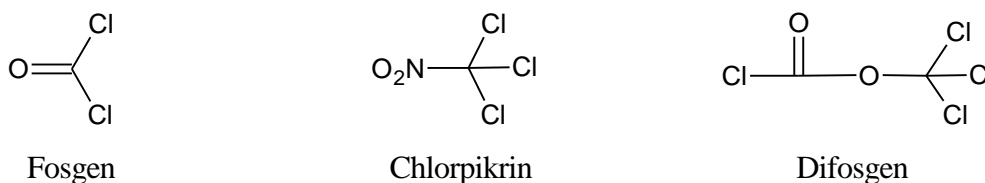
Obrázek 3: Strukturní vzorec lakrimátoru látky CS a sternitu Clark I

Dráždivé látky se v současnosti běžně využívají i mimo válečné účely, tedy účely nezakázané Úmluvou (každý smluvní stát je zavázán k neuzítí těchto látek jako prostředků vedení války). Jedná se zejména o použití policejními složkami při udržení pořádku při potlačování nepokojů (tzv. riot control agents) nebo při testování těsnosti ochranných prostředků, a to z důvodu rychlého účinku těchto látek a zároveň relativně vysoké bezpečnosti z hlediska ohrožení exponovaných jedinců na životě (Patočka, J. et al., 2004).

#### 2.1.4 Dusivé látky

Látky ze skupiny dusivých látek působí zejména v dýchacích cestách, přičemž tedy do organismu pronikají inhalací aerosolů a par. Dusivé látky mohou vyvolat až toxický edém (otok) plic, který je způsoben narušením buněčných membrán alveolů a plicních kapilár, v jehož důsledku je zvýšena jejich propustnost. To má za následek hromadění plasmatické tekutiny v alveolách, která následně brání výměně plynů v plicích (Matoušek & Linhart, 2005). Při těžších otravách do plic přechází i 30 % plasmy. Plíce tak z hmotnosti 500-600 g zvyšují svou hmotnost až na 2,5 kg (Kovařík & Smetana, 2006). Než se ovšem vytvoří toxický plicní otok, většinou se neprojevují žádné příznaky, hovoříme tedy o době latence, která trvá 3-6 hodin. Během této doby postižený jedinec subjektivně nepocítuje žádné potíže a omezení.

Hlavními zástupci této skupiny látek jsou kromě chloru fosgen, difosgen a chlorpikrin, tedy organické sloučeniny chlor obsahující (viz obrázek 4).



Obrázek 4: Strukturní vzorce fosgenu, chlorpikrinu a difosgenu

Fosgen je bezbarvý plyn zapáchající po tlejícím senu či listí, což může zkomplikovat rozpoznání jeho přítomnosti v terénu. Fosgen je asi 10x toxičtější než chlor (Szinicz, 2005), ovšem jeho stálost v prostředí je díky jeho těkavosti nízká, v řádech minut. Naproti tomu difosgen jako méně těkavá olejovitá kapalina vydrží v terénu 1-3 hodiny v závislosti na vnějších podmínkách (Patočka, J. et al., 2004). Nejstálejší z této skupiny látek je chlorpikrin, který v zimním období vydrží v prostředí i týden. Na rozdíl od předchozích dvou zástupců se chlorpikrin vyznačuje silným dráždivým účinkem na oči a horní cesty dýchací.

Zejména během I. světové války byly dusivé látky v boji velmi často využívány. Uvádí se, že během I. světové války fosgen způsobil 70-80 % všech smrtelných zranění chemickými zbraněmi (Mika & Patočka, 2007).

### 2.1.5 Zneschopňující látky

Ke skupině zneschopňujících látek patří široká skupina sloučenin s rozličným fyziologickým účinkem. Dle účinku je lze rozdělit na látky psychicky a fyzicky zneschopňující.

Látky ze skupiny psychoaktivních látek, nazývané také psychotomimetika, se od ostatních liší tím, že nejsou určeny k působení na fyzické funkce zasaženého. Jejich úkolem tedy není způsobit fyzickou újmu nebo smrt jedince, proto o nich hovoříme jako o látkách psychicky zneschopňujících. Jedná se o sloučeniny, které již v malých dávkách (< 10 mg) vyvolávají stavy podobné psychotickým poruchám, tj. ke změnám v emoční sféře nebo sféře vnímání (Matoušek & Linhart, 2005).

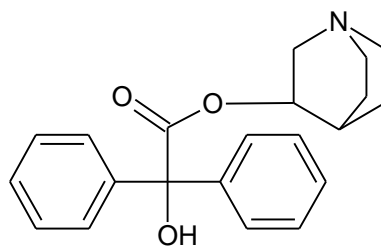
Tento typ otravných látek slouží převážně k rozvrácení organizované činnosti osob – zejména velení, pokud hovoříme o vojenském použití (Mika & Patočka, 2007).

Dle chemické struktury lze rozlišit sedm skupin psychoaktivních látek – kyselina d-lysergová a její deriváty, fenylethylaminy, indolalkylaminy, ostatní indolové deriváty, anticholinergika, arylcyklohexylaminy a různorodá skupina (Patočka, J. et al., 2004). Každá z těchto skupin má při podání člověku jinou účinnost, viz tabulka 2.

Tabulka 2: Srovnání účinnosti nejdůležitějších psychicky zneschopňujících látek (Patočka, J. et al., 2004)

Skupina	Zástupce	Perorální účinná dávka u člověka [mg·kg <sup>-1</sup> ]
Kyselina d-lysergová a její deriváty	LSD-25	0,005-0,001
Fenylethylaminy	Amfetamin	1-2
Indolalkylaminy	Psylocibin	5-10
Ostatní indolové deriváty	Harmin	10-20
Anticholinergika	BZ	0,05
Arylcyklohexylaminy	Fencyklidin	0,05-0,30
Ostatní	Kokain	1-3

Jedním ze základních zástupců psychotomimetik je tzv. látka BZ, neboli chinuklidin-3-yl-benzilát (viz obrázek 5). Patří mezi deriváty acetylcholinu, jedná se tedy o syntetický alkaloid blízký skopolaminu a atropinu (Halámek & Kobliha, 2011). Tato látka byla výsledkem vojenského výzkumu z 60. let minulého století zaměřeného právě na zneschopňující chemické látky a jako jediná ze skupiny psychicky zneschopňujících byla zařazena do seznamů chemických látek (Seznam 2) kontrolovaných dle Úmluvy (Středa & Patočka, 2014).



Obrázek 5: Strukturální vzorec psychoaktivní látky BZ (chinuklidin-3-yl-benzilát)

Celkově se jedná o sloučeninu málo toxickou, nicméně vliv na psychiku člověka je prokazatelný již při velmi nízkých dávkách (viz tabulka 2). To ukazuje na vysokou specifitu a selektivitu při účinku v lidském organismu, přičemž kýžený efekt se dostavuje do 30 minut po podání a může přetrvávat i 2-5 dní v závislosti na dávce (Patočka, J. et al., 2004). Intoxikace se projevuje suchem v ústech, rozšířením zornic, ospalostí a bolestmi hlavy. Později se přidávají závratě, časoprostorová dezorientace a halucinace, a to jak vizuální, tak sluchové a čichové. V poslední fázi nastupuje letargie a ospalost (Matoušek & Linhart, 2005).

Látka BZ byla dle zpráv omezeně použita ve 2. indočínské válce (Matoušek & Linhart, 2005), nicméně pro své vlastnosti (zejména pomalý nástup účinků a jejich nepředvídatelnost) a vysoké náklady při výrobě nebyla nikdy plně včleněna do arzenálu chemických zbraní NATO (Středa & Patočka, 2014).

Fyzicky zneschopňující látky, neboli fyzikanty, působí na CNS a vyvolávají zvýšenou únavu, podrážděnost, nervozitu, poruchy koordinace, sluchu a zraku, přičemž tyto účinky mohou vyústit až v třes, křeče a paralýzu (Patočka, J. et al., 2004). Ačkoliv se účinky fyzicky a psychicky zneschopňujících látek často prolínají, u fyzikantů převažuje vliv na fyzické funkce organismu.

Kromě jiných lze jako zástupce fyzicky zneschopňujících látek zmínit zejména narkotická analgetika, a to především deriváty morfinu a fentanylu. Některé extrémně účinné deriváty fentanylu (viz tabulka 3) byly použity například ruskou speciální jednotkou proti čečenským teroristům při záchraně rukojmích v moskevském divadle Dubrovka v roce 2002 (Halánek & Kobliha, 2011).

Tabulka 3: Srovnání účinků derivátů fentanylu a morfia (Došen-Miřović, 2004)

Sloučenina	Násobek účinnosti morfia
Fentanyl	50-100
Carfentanyl	500-3000
3-methylfentanyl	800-1600
Ohmefentanyl	5500-11000

#### 2.1.6 Všeobecně jedovaté látky

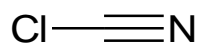
Všeobecně jedovaté látky jsou reprezentovány zejména skupinou tzv. krevních jedů, tedy kyanovodíkem a chlorkyanem (strukturní vzorce na obrázku 6). Obě látky jsou značně těkavé, tedy málo stálé v prostoru, nicméně se jedná o sloučeniny pro člověka značně toxické působením na dýchací řetězec. Mechanismus působení těchto látek ovšem není stejný jako v případě otravy oxidem uhelnatým, tzn. že nedochází k narušení schopnosti krve přenášet kyslík. Vysoká toxicita je způsobena interakcí krevních jedů s aktivním centrem  $Fe^{3+}$  enzymu cytochromoxidázy, který slouží ke zprostředkování přenosu kyslíku do tkání. Působením těchto látek je cytochromoxidáza inhibována, dochází tedy k absenci kyslíku na konci dýchacího řetězce, a tím k tzv. tkáňovému dušení (Štětina, J. et al., 2014). Účinek těchto látek



je velmi rychlý, ke smrti dochází zástavou dechu a selhání krevního oběhu – odtud název krevní jedy (Hon, Pitschmann, & Rosinová, 2014).



Kyanovodík



Chlorkyan

Obrázek 6: Strukturální vzorce krevních jedů kyanovodíku a chlorkyanu

Kyanovodík představuje při inhalační expozici nejtoxičtější látku vůbec (Morocco, 2005), ale v místě účinku nedochází jeho působením k žádným výraznějším patologickým změnám. Nicméně k fatálním důsledkům dochází prakticky okamžitě. Upozorní na sebe charakteristickou vůní po hořkých mandlích. V době II. světové války byl kyanovodík ve formě insekticidu s názvem Cyklon B zneužíván k vyvraždování vězňů v nacistických koncentračních táborech (Hon, Pitschmann, & Rosinová, 2014).

Co se týče chlorkyanu, toxikologické vlastnosti jsou velmi podobné kyanovodíku, ovšem chlorkyan vykazuje navíc velmi dráždivé účinky a při letálních koncentracích nastupují příznaky otravy po 1-15 minutách (Matoušek & Linhart, 2005).

## 2.2 Přírodní jedy a toxiny

Některé rostliny i živočichové produkují látky, které mohou mít na jiné organismy negativní vliv, který může končit až závažným poškozením jedince, či dokonce smrtí. Jedná se o látky, které slouží k lovu nebo obraně, případně mohou být produkty jejich metabolismu (Hon, Pitschmann, & Rosinová, 2014). Obecně je označujeme jako jedy či toxiny, přičemž toxin lze definovat jako *chemickou látku biologického původu, schopnou poškodit živý organismus svým zásahem do biochemizmu jeho fyziologických funkcí* (Patočka, J. et al., 2004, str. 107). Tyto vlastnosti pak mohou být zásadní, pokud hovoříme o použití toxinů k vojenským nebo teroristickým účelům.

Je sporné, zda toxiny řadit mezi potenciální složky biologických zbraní (jakožto látky produkované živými organismy), či je považovat za otravné látky. Obecně se dá říci, že pokud je známá a dobře definovaná chemická struktura, řadíme toxiny k otravným látkám a vztahuje se na ně Úmluva o zákazu chemických zbraní (Hon, Pitschmann, & Rosinová, 2014).

Toxiny lze dělit dle několika hledisek, a to podle biologického zdroje (rostlinné, živočišné, bakteriální,...), mechanismu účinku (např. inhibitory enzymů) a dle selektivního působení

na jednotlivé orgány (neurotoxické, hepatotoxické, atd.) (Patočka, J. et al., 2004). Co se týče selektivity působení, dominantní postavení mají mezi vojensky významnými toxiny právě neurotoxiny, tedy látky zasahující CNS (Matoušek, Benedík, & Linhart, 2007). Celkově se dnes za nejpravděpodobněji využitelné toxiny považuje 19 z nich, přičemž pět patří do kategorie živočišných toxinů (např. ricin), pět do kategorie bakteriálních (např. botulotoxin), dalších pět je živočišného původu (např. bungarotoxin), dva řadíme mezi mykotoxiny (aflatoxiny a trichotheceny) a dva do kategorie toxinů sinic (microcystin a anatoxin) (Patočka, J. et al., 2004).

Využití přírodních toxinů v boji ovšem nikdy nedosáhlo takového rozšíření jako zbraně na bázi klasických otravných látek – důvodem byla zejména těžká dostupnost jejich dostatečného množství. V současnosti, s pokrokem zejména v organické syntéze a molekulární genetice, je i tento poměrně zásadní problém překonán, čímž se použití toxinů stalo pravděpodobnější, a to nejen pro vojenské použití, ale i v rámci teroristického útoku.

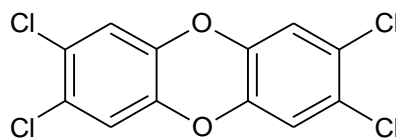
### 2.3 Fytotoxické látky

Jak již bylo zmíněno výše, mezi otravné látky lze zařadit nejen látky s toxickým účinkem na člověka, ale i na rostliny. Fytotoxické látky, nebo také herbicidy, jsou sloučeniny působící především na růst rostlin, tvorbu a opadávání listů a samozřejmě jejich hubení. Zařazení herbicidů mezi otravné látky je sice sporné, nicméně tomuto pohledu nahrává nenahraditelnost zejména kulturních plodin jakožto výživové základny každé země (Patočka, J. et al., 2004). Kromě toho jsou to látky, které přímo negativně působí na životní prostředí a některé navíc ohrožují zdraví a životy živočichů včetně člověka (Durdiak & Gáfrik, 2005).

Ačkoliv v rámci Úmluvy byly rostliny vyňaty z objektu účinku chemických zbraní, obsahuje Úmluva bezpečnostní ustanovení, které zakazuje použití fytotoxických látek jako bojového prostředku (Patočka, J. et al., 2004).

V historii se ovšem herbicidy ve vojenství využívaly, a to zejména v rámci 2. vietnamské války (1962-1971). Zde byly Spojenými státy americkými použity především k odlistění lesních porostů, čímž se vytvořily lepší podmínky pro průzkum a zároveň došlo ke zničení přirozených úkrytů nepřátelských vojáků (Patočka, J. et al., 2004). Asi nejznámější fytotoxickou látkou používanou v této válce je tzv. Agent Orange, neboli směs dvou herbicidů – derivátů 2,4-dichlorfenoxyoctové kyseliny a 2,4,5-trichlorfenoxyoctové kyseliny (Fusek & Měrka, 2003). Vedlejším produktem jejich průmyslové syntézy je extrémně toxický a v prostředí značně persistentní 2,3,7,8-tetrachlordibenzo-*p*-dioxin (viz obrázek 7). Z půdy se

pak dostává do vody a do říčního sedimentu, ze kterého přechází do ryb, jež jsou následně konzumovány lidmi. Tuto vlastnost ilustruje fakt, že v krevním séru obyvatel Vietnamských měst, kde byl Agent Orange během války použit, byla i po více než 30 letech zjištěna 135x větší koncentrace tohoto dioxinu než u obyvatel měst nezasazených (Fusek & Měrka, 2003).



Obrázek 7: Strukturální vzorec 2,3,7,8-tetrachlordibenzo-*p*-dioxinu (TCDD)

## 2.4 Chemické zbraně

Chemické zbraně jako takové jsou vlastně soustavou obsahující chemickou munici, tedy samotnou otravnou látku, a prostředek dopravy munice na cíl (Mika & Patočka, 2007).

Ačkoliv si pod pojmem chemická zbraň dnes většina lidí představí užití moderní látky typu sarin nebo yperit, využívání chemických látek jako zbraní není novou záležitostí. Již dříve byly například rostlinné jedy využívány jak v boji, tak při lovu zvířete. Jako příklad lze uvést trávení vodních zdrojů čemeřicí, kdy první zprávy pocházejí již z roku 600 př. n. l. z prostředí Řecka a Asýrie (Matoušek & Linhart, 2005).

Z novodobé historie lze zmínit zejména použití chlóru za I. světové války, a to poprvé v roce 1915 u belgického města Ypres, kdy došlo na straně spojenců ke ztrátě až 15 000 mužů a německá vojska postoupila bez odporu o 4 km do nepřátelských linií (Matoušek & Linhart, 2005). Použití chlóru v takovém množství a s takovým účinkem bylo zlomové a dá se považovat za zrod moderních chemických zbraní.

Moderní formou chemických zbraní je pak tzv. binární munice. Princip binární munice spočívá ve smíchání dvou relativně netoxických složek, které po výstřelu (za letu munice) vytvářejí kýženou toxickou látku (Hon, Pitschmann, & Rosinová, 2014). Binární systémy nabízejí velké množství výhod – např. výroba a další manipulace (uskladnění, přesun,...) je mnohem bezpečnější než u klasických chemických zbraní. Přesto zde lze nalézt i nevýhody – některé chemické reakce mohou být exotermního charakteru, čímž může docházet k zahřívání směsi, a tím i k rozkladu kýžené otravné látky (Pitschmann, 2014).

### **3 SOUČASNÉ PROSTŘEDKY OCHRANY PROTI OTRAVNÝM LÁTKÁM**

Od doby, kdy se začaly používat toxické látky v boji, se člověk snažil proti jejich účinkům chránit. Důležitá je jak zevní ochrana jedince, tedy snaha zabránit přímému kontaktu s otravnou látkou např. ochrannými maskami a oděvy, tak i případná následná terapie, pokud již ke kontaktu došlo.

#### **3.1 Terapie při zasažení otravnými látkami**

Ve většině případů dochází při zasažení člověka otravnou látkou k přímému ohrožení jeho života. U závažných intoxikací je tedy nutné otravu co nejdříve nejen správně diagnostikovat, ale hlavně včas zahájit adekvátní terapii. První pomoc má tak velmi zásadní význam a při správném a včasném poskytnutí může zachránit otrávenému jedinci nejen život, ale zásadně ovlivnit i další průběh otravy, včetně její prognózy (Patočka, J. et al., 2004).

Jak již bylo řečeno výše, otravných látek existuje několik druhů a otrava každou z těchto skupin má své specifické příznaky, a vyžaduje tedy specifický přístup. U první skupiny, tedy nervově paralytických látek, mívá otrava velmi dramatický průběh, který obvykle bez včasného zásahu končí během 20-30 minut smrtí (Patočka, J. et al., 2004). Základem terapie je podání antidot, tedy látek specificky zabraňujících jejich toxickému účinku. Konkrétně se jedná o tzv. anticholinergika společně s reaktivátory cholinesteráz (Bajgar, 2011). Anticholinergika jsou látky zabraňující nadměrné stimulaci cholinergních receptorů zabráněním navázání nahromaděného acetylcholinu na tyto receptory (Patočka, J. et al., 2004). Nejužívanějším anticholinergikem je v těchto případech intravenózně nebo intramuskulárně podávaný atropin. Ze skupiny reaktivátorů cholinesteráz, tedy látek umožňujících návrat k normálnímu přenosu cholinergního nervového vzruchu reaktivací inhibované AChE, pak pralidoxim (Patočka, J. et al., 2004).

U zpuchýřujících látek je nejdůležitější co nejrychleji odstranit toxickou látku z povrchu těla, tedy odstranit zamořený oděv a odmořit pokožku buď vodou a mýdlem, nebo některým z dekontaminačních prostředků (Pitschmann, Hon, & Navrátil, 2011). U yperitů pak neexistuje specifická antidotní terapie. Nicméně na podkladě testů na zvířatech mohou mít možné antidotní účinky látky jako thiosíran sodný a N-acetyl-L-cystein (Rodgers & Condurache, 2010). Naopak u lewisitu je specifickým antidotem

dimerkaptopropanol nebo jeho analog dimerkaptopropansulfát, který je zaveden v AČR (Bajgar, J. et al., 2010).

Terapie dráždivých i dusivých látek je zejména při těžších otravách podobná. Léčba se zaměřuje na zmírnění celkových projevů intoxikace, a to především pomocí oxygenoterapie (spolu s léky podporujícími dýchání) a podáváním látek snižujících povrchové napětí. Ty zabraňují zpěnění edémové tekutiny v alveolech (Patočka, J. et al., 2004). Výsledkem je tedy zabránění vzniku toxického edému plic.

V případě krevních jedů, tedy kyanovodíku a chlorkyanu, je zásadní zamezit vazbě  $\text{CN}^-$  na  $\text{Fe}^{3+}$  cytochromoxidázy. První variantou je podávání dusitanů, které vytvoří s kyanidy reaktivní methemoglobin (methemoglobin také obsahuje  $\text{Fe}^{3+}$ ) – kyanidy pak nereagují s cytochromoxidázou v takovém množství. Druhým způsobem je vytvoření relativně netoxických thiokyanatanů podáním thiosíranu sodného. Třetí možností je tzv. dikobalt edetas (komplexní sůl kobaltu a EDTA), což je sloučenina schopná vázat kyanidové ionty (Patočka, J. et al., 2004).

U všech skupin otravných látek je samozřejmě nezbytné zamezit jejich dalšímu působení. To znamená především přesun zasaženého jedince ze zamořeného prostředí.

### 3.2 Metody detekce otravných látek

Jedním ze zásadních opatření v rámci ochrany před otravnými látkami je jejich identifikace a detekce v prostoru. Cílem je tedy potvrdit (příp. vyloučit) přítomnost otravných látek, ideálně pak určit (stanovit) i jejich množství a koncentraci. Na základě výsledků chemického průzkumu jsou pak organizována opatření vedoucí k ochraně životů a zdraví osob, zvířat a majetku včetně včasného varování.

V době před prvním použitím chemických zbraní (nicméně i dlouho poté) panovala představa, že nejspolehlivějším způsobem, jak zjistit toxickou látku, je čichem. Dnes je ovšem proces detekce otravných látek poměrně složitou záležitostí, při které je využíváno pokročilých detekčních a monitorovacích přístrojů a zařízení. V našich podmínkách jsou těmito prostředky vybavené pouze některé jednotky HZS ČR a chemické jednotky AČR (Vičar & Vičar, 2013). Užívané prostředky chemického průzkumu jsou založené na různých principech. Rozlišujeme čtyři základní metody, a to fyzikální (např. prostředky založené na principu absorpce elektromagnetického záření – UV, IR), fyzikálně-chemické (sledují změny molekul v důsledku ionizace UV zářením), chemické, kde je sledován vznik barevných sloučenin způsobených chemickou reakcí (Linhart & Čapoun, 2005), a biochemické,

tedy metody založené na enzymatickém nebo imunochemickém principu (např. inhibice cholinesteráz) (Hon, Pitschmann, & Rosinová, 2014).

### 3.2.1 *Jednoduché prostředky pro detekci otravných látek*

Pro rychlá orientační měření jsou určeny prostředky v drtivé většině založené na principu chemických reakcí, kdy otravná látka reaguje s činidlem exponovaným na vhodném nosiči za vzniku barevného produktu, přičemž zbarvení je vyhodnocováno vizuálně (Holánová, 2013).

Výhodou těchto prostředků je rychlost měření, relativně nízká cena a hlavně nenáročnost na kvalifikaci obsluhy. Nevýhodami jsou pak nízká selektivita a hlavně subjektivita vyhodnocení výsledků, která může být dále ovlivněna vnějšími podmínkami v terénu (zejména viditelností) (Čapoun & Navrátilová, 2006).

Mezi jednoduché detekční prostředky řadíme hlavně detekční papírky, páskové detektory a detekční trubičky. Detekčních papírků rozlišujeme několik typů od jednoduchých, které jsou založeny na vizualizaci drobných kapek málo těkavých otravných látek, přes papírky, jejichž princip spočívá v různých selektivních barevných reakcích, až po ty velmi sofistikované, jež slouží ke skupinové detekci nervově paralytických látek a jsou založeny na inhibici cholinesterázy (Matoušek, Urban, & Linhart, 2008).

Díky jednoduchosti použití jsou hojně využívány detekční papírky PP-3 nebo také CALID-3 (viz obrázek 8). Jedná se o jednoduchý detekční prostředek obsahující tři různá barviva, která reagují pouze na kapalné (koncentrované) otravné látky série G a V a na yperity (ORITEST, 2015). Papírky jsou lepkavé vůči každému povrchu a barevná změna proběhne do 30 s, přičemž yperity je zbarví červeně, G látky žlutě a V látky tmavě zeleně. Nevýhodou jsou možné falešně pozitivní výsledky způsobené jinými sloučeninami (Ganesan, Raza, & Vijayaraghavan, 2010). Velkou výhodou je, kromě jednoduchosti použití, jejich odolnost vůči teplotám (-40 °C až +60 °C) a až 100% vlhkosti (ORITEST, 2015).

Na složitějším principu, a to na inhibici cholinesterázy, je založen osobní detektor DETEHIT. V případě DETEHITu je enzymový preparát imobilizován přímo na jedné z částí detekční pásky (jedná se o proužek textilu), kde probíhá inkubace s testovaným roztokem. Na konci pásky je nanesen thiocholinový substrát a chromogen, tzv. Ellmanovo činidlo, které reaguje s uvolněným thiocholinem za vzniku žlutě zbarveného produktu. V přítomnosti nervově paralytických látek je reakce zablokována, čímž nedochází k viditelné barevné změně (buď vůbec, nebo velmi pomalu) (Matoušek, Urban, & Linhart, 2008). Detekce je přitom

vysoce citlivá: limit detekce při 20 °C a době expozice 2 min činí pro soman 0,008 mg·m<sup>-3</sup>, pro sarin 0,01 mg·m<sup>-3</sup> a pro látku VX 0,05 mg·m<sup>-3</sup> (Čapoun, T. et al., 2010).

Další z hlavních představitelů jednoduchých nástrojů pro detekci otravných látek jsou detekční nebo také průkaznickové trubičky (viz obrázek 8). Jedná se o skleněné či plastové trubičky naplněné sorbentem, na kterém jakožto na nosiči probíhají reakce otravných látek s chemickými činidly. Nejčastěji bývá sorbentem silikagel, dá se ovšem použít i drcené sklo, křemelina nebo různé moderní syntetické materiály. Chemická činidla mohou být na nosiči imobilizována přímo, nebo mohou být vpravena do trubičky, nejčastěji ve formě roztoku, v zatavené ampulce (Pitschmann, V. et al., 2011). Vzduch je do trubičky vháněn ruční pumpou nebo pumpou s elektrickým pohonem a přítomnost otravné látky indikuje změna zbarvení nosiče, přičemž intenzita zbarvení určuje její koncentraci. Ze všech kolorimetrických metod vykazují detekční trubičky nejvyšší spolehlivost (Hawley, 2004).



Obrázek 8: Detekční papírky PP-3 a detekční trubičky (ORITEST, 2015)

Trubičky se dále využívají v tzv. chemických průkaznících (např. typ CHP-5), což jsou lehké přenosné nasávače určené pro nepřetržité nasávání vzduchu skrz detekční trubičky (Rousková, 2013). Jednotlivé typy chemických průkazníků se od sebe liší zejména způsobem odběru kontaminovaného vzduchu a dále počtem a parametry detekčních trubiček (Hon, Pitschmann, & Rosinová, 2014).

### 3.2.2 Instrumentální technika určená k detekci otravných látek

Nároky na možnosti detekce otravných látek v terénu jsou čím dál tím vyšší. Jednoduché prostředky jako detekční trubičky se sice v současnosti běžně používají, nicméně až v případě podezření na přítomnost otravných látek – např. při vzniku oblaku aerosolu po výbuchu munice, v případě nálezu uhynulé fauny, atd. V těchto případech je ovšem nezbytná značná osobní zkušenost pozorovatele (Matoušek, Urban, & Linhart, 2008).

Také z těchto důvodů byly vzneseny požadavky na vytvoření dokonalejších metod chemického průzkumu, které by zajistily kontinuální monitorování atmosféry a byly schopny co nejdříve upozornit na přítomnost otravných látek.

Z hlediska použití lze moderní automatické detektory dělit na tři skupiny (Hon, Pitschmann, & Rosinová, 2014):

- *Univerzální detektory* – detektory založené na fyzikálním, či fyzikálně-chemickém principu vhodné pro celou řadu chemických látek. V praxi se jedná např. o plamenově ionizační detekci (např. typ TVA 1000).
- *Selektivní detektory* – jedná se o detektory přednostně určené k detekci vybrané chemické látky, které využívají různých typů čidel, např. elektrochemická čidla, infračervené a ultrafialové analyzátoary, biočidla nebo analyzátoary na optoelektronickém principu (v HZS ČR využívaný Dräger CMS). Analýza je založena na základě odezvy některé významné fyzikální vlastnosti sledované látky, či skupiny látek.
- *Multikomponentní analyzátoary* – kromě stanovení koncentrace a průběžného monitorování látek jsou multikomponentní analyzátoary schopny látku i identifikovat. Nejčastěji jsou užívány analyzátoary na principu plynové chromatografie s detekcí hmotnostním spektrometrem, spektrometry iontové pohyblivosti (ve výbavě některých jednotek AČR a HZS ČR spektrometr RAID), přičemž ty nejmodernější využívají i tzv. Ramanovu spektroskopii.

### 3.2.3 Mobilní laboratoře

K potvrzení a upřesnění výsledků získaných chemickým průzkumem jsou v terénu často využívány tzv. mobilní laboratoře. Jedná se konstrukčně o velmi různorodou skupinu, a to od kompaktních laboratoří kapesního formátu, přes laboratoře kufříkového typu až k velkým mobilním laboratořím přepravovaným na automobilových podvozcích (Hon, Pitschmann, & Rosinová, 2014).

Jednoduché přenosné laboratoře jsou využívány pro terénní analýzu, která bezprostředně navazuje na chemický průzkum. Jedná se o zařízení založená na chemických a biochemických metodách a jednoduchých technických prostředcích (Hon, Pitschmann, & Rosinová, 2014).

Celou škálou technických prostředků a metod analýzy (fyzikální, fyzikálně-chemické, biochemické, ...) disponují tzv. automobilové laboratoře, např. technický automobil chemický (TACHP) využívaný u HZS ČR (viz obrázek 9).





Obrázek 9: Technický automobil chemický – TACHP (Zaoralová, 2012)

V současné době je trendem nahrazovat pojízdné laboratoře laboratořemi převozními, tzn. nejmodernější laboratorní instrumentací kompletně vybavenými kontejnery, jejichž prostřednictvím lze zvládat i ty nejnáročnější analýzy. Tyto laboratoře jsou pak schopné i dálkové přepravy po železnici či letecky (Matoušek, Urban, & Linhart, 2008).

### 3.3 Prostředky osobní ochrany

Prostředky osobní ochrany slouží zejména k ochraně dýchacích orgánů, které představují hlavní bránu vstupu otravných látek do organismu. Dále jsou určeny k ochraně očí a celého povrchu těla. Hlavními cílem osobní ochrany je tudíž vytvoření umělé bariéry mezi toxickou látkou a jedincem a zajištění přístupu „dýchatelného“ vzduchu. Bariéra má za úkol poskytnout ochranu před kapalinami, aerosoly a plyny, přičemž přístupu k dýchatelnému vzduchu je docíleno dvojitým způsobem: přímým přívodem kyslíku či vzduchu nebo detoxikací kontaminovaného vzduchu pomocí ochranného filtru (Ganesan, Raza, & Vijayaraghavan, 2010).

#### 3.3.1 *Prostředky ochrany dýchacích cest*

Prostředky ochrany dýchacích cest lze rozdělit do dvou základních kategorií – na zařízení určená k filtraci zamořeného vzduchu (filtrační prostředky) a na zařízení dodávající vzduch nekontaminovaný (izolační prostředky).

Základní prostředek individuální protichemické ochrany představují ochranné masky v kombinaci s vhodným ochranným filtrem. Účelem použití ochranných masek je zejména zabránit vdechnutí toxických aerosolů a dále zamezit styku těchto látek s očima a pokožkou obličeje.

Současné ochranné masky jsou vyrobeny tak, aby byl co nejvíce snížen diskomfort spojený s jejich užíváním. Masky bývají vyrobeny z vysoce kvalitních materiálů, jako je např. butylový kaučuk (syntetická isobutylen-isoprenová pryž), který poskytuje lepší ochranu před vysoce pronikavými látkami, jejichž typickým představitelem je sírný yperit. Zorníky jsou vyráběny z netříštivého skla s povrchovou úpravou proti zamlžování a některé mohou korigovat oční vady. Dále bývá v ochranných maskách zakomponováno zařízení pro příjem tekutin a membrána pro lepší přenos řeči (Prasad, Singh, & Vijayaraghavan, 2008).

Celková konstrukce a vybavení jednotlivých typů ochranných masek se odvíjí od účelu jejich použití a samozřejmě dle toho, zda budou využity v civilním či vojenském sektoru. Z vojenských ochranných masek lze uvést např. typ OM-90 (obrázek 10), který byl zaveden do výroby v roce 1996. Jedná se o masku obličejového typu s kruhovými zorníky z kaleného skla odolnými proti nárazu a poškrábání. Masky je vybavena polomaskou a membránou pro přenos hlasu (slovní srozumitelnost 95 %). Masky je dále vybavena zařízením pro bezpečný příjem tekutin v kontaminovaném prostoru. Dle preferencí uživatele je pak možnost montáže ochranného filtru na pravou i levou stranu (Matoušek, Urban, & Linhart, 2008).

Z civilních ochranných masek lze zmínit typ CM-6 (obrázek 10). Jedná se o velmi moderní ochrannou masku české výroby, která je prioritně určena příslušníkům integrovaného záchranného systému. Tento typ civilní masky zajišťuje spolehlivou ochrannou funkci při teplotách od -30 °C až do +70 °C. Konstrukce masky sestává z lícnice z chemicky odolné brom-butylové pryže a panoramatického polykarbonátového zorníku, který zajišťuje dobrou orientaci uživatele v prostoru. Dalším komponentem je průzvučná vložka pro snadnou komunikaci uživatele s okolím. Stejně jako u výše zmíněné vojenské masky je i zde možnost montáže filtru na levou i pravou stranu (Gumárny Zubří, 2015).



Obrázek 10: Vojenská ochranná maska OM-90 (SYNTCHEM, 2015) a civilní ochranná maska CM-6 (Gumárny Zubří, 2015)

Výměnnou součástí ochranných masek jsou již zmíněné filtry. Jedná se o konstrukční prvek ochranné masky, jež slouží k zachycování škodlivin z vdechovaného vzduchu (Dvořák & Melkes, 1997). Bývají kulatého tvaru, přičemž jsou ve vrchní části opatřeny šroubovým hrdlem pro připojení na lícnici masky. Uvnitř pouzdra se nachází samotný filtr, který se skládá z filtrační vložky (určená k odstranění prachu a aerosolů) a sorpční části, která zachycuje škodlivé plyny a páry (Kovařík & Smetana, 2006). Ochranné filtry se tedy dají rozdělit na tři skupiny: částicové filtry, protiplynové filtry a filtry kombinované (Sýkora, 2008).

Samotná sorpční část je složena zejména ze sorbentu, nejčastěji na bázi aktivního uhlí (Patočka, J. et al., 2004). Aktivní uhlí je vyráběno za vysokých teplot působením páry, oxidu uhličitého, případně kyseliny fosforečné, chloridu zinečnatého apod. Tímto procesem se výrazně zvyšuje schopnost aktivního uhlí vázat adsorbent oproti uhlí běžnému (Prasad, Singh, & Vijayaraghavan, 2008).

Filtrace škodlivin je tedy založena na sorpčních procesech, které se dělí dle principu zachycování jednotlivých částic na (Dvořák & Melkes, 1997):

- *Absorpci* – děj, při kterém je v kapalině rozpouštěn plyn, jenž se v ní následně rozptýlí,
- *Fyzikální adsorpci* – během tohoto procesu zůstává molekula škodliviny nezměněna, pouze se váže na povrchu sorbentu vlivem mezimolekulárních přitažlivých interakcí (van der Waalsovy síly),

- *Chemisorpci* – druh adsorpce, při níž mezi molekulami sorbované látky a molekulami povrchu adsorbentu vzniká chemická vazba. Je pevnější než adsorpce fyzikální.

Filtry, jakožto jedna z nejvýznamnějších funkčních součástí ochranných masek, musí splňovat velmi přísná kritéria kvality, která se odvíjí od několika základních charakteristik (ČOS 841503, 2007):

- *Průnik filtrem ( $P_f$ )* - je dán poměrem koncentrací pronikajících aerosolů ( $c_2$ ) a jejich koncentrací v atmosféře ( $c_1$ ):

$$P_f = \frac{c_2}{c_1} \cdot 100 \quad [\%] \quad (3.1)$$

- *Účinnost filtrace ( $\eta_f$ )* – podíl koncentrace zachyceného aerosolu (rozdíl koncentrace v okolní atmosféře  $c_1$  a pronikající filtrem  $c_2$ ) a koncentrace aerosolu v okolním ovzduší při daném průtoku:

$$\eta_f = \frac{c_1 - c_2}{c_1} \cdot 100 \quad [\%] \quad (3.2)$$

- *Dynamiccká sorpční kapacita (DSK)* – hmotnost škodlivých látek zachycených sorbentem filtru vypočtena ze součinu hodnoty koncentrace škodlivin v okolí ( $c$ ), průtoku filtrem ( $Q$ ) a doby ochranného působení ( $\tau$ ):

$$DSK = c \cdot Q \cdot \tau \quad [g] \quad (3.3)$$

Dále musí být pro spolehlivou funkci filtrů splněny následující podmínky (Mika, Zahradníček, & Zeman, 2012):

- okolní ovzduší musí obsahovat nejméně 17 % kyslíku a koncentrace otravné látky nesmí přesáhnout 0,5 %,
- musí být znám druh kontaminantu – zatím neexistuje univerzální filtr (viz tabulka 4),
- musí být známa koncentrace škodliviny (vzhledem k hodnotě DSK).

Tabulka 4: Klasifikace protiplynových filtrů (Pitschmann, 2014):

Typ filtru	Určení	Barevné označení
A	Rozpouštědla, organické plyny a páry (bod varu $\geq 65$ °C)	Hnědá
AX	Organické plyny a páry (bod varu $\leq 65$ °C)	Hnědá
B	Anorganické plyny a páry, kromě oxidu uhelnatého a dusného	Šedá
E	Kyselé plyny a páry	Žlutá
K	Amoniak a organické sloučeniny amoniaku	Zelená
SX	Speciální plyny a páry	Fialová

Dále existují již zmíněné izolované ochranné dýchací přístroje. Oproti výše popsaným filtračním zařízením se liší absolutní separací nositele od okolní atmosféry. Jedná se tedy o komplexní ochranu před účinky toxických látek, která navíc řeší problém poklesu kyslíku pod kritickou hranici 17 %. Hlavní nevýhodou izolovaných dýchacích přístrojů je náročnost konstrukce, která zvyšuje výrobní náklady, a ochrana limitovaná zásobou kyslíku či jiné dýchatelné směsi.

Tyto prostředky se dělí na přístroje s otevřeným nebo uzavřeným dýchacím okruhem (vydechovaný vzduch je, či není vypouštěn do okolního prostředí). Uzavřené dýchací přístroje jsou založeny na použití stlačeného, kapalného nebo generovaného kyslíku, přičemž jsou navíc vybaveny pohlcovačem oxidu uhličitého a redukčním ventilem upravujícím tlak přiváděného kyslíku na hodnotu cca 0,4 MPa. U přístrojů s otevřeným dýchacím okruhem je hlavním prvkem plicní automatika, která vyrovnává tlak ze zásobníku vzduchu s tlakem okolního prostředí (Mika, Zahradníček, & Zeman, 2012). Přístroje s uzavřeným okruhem jsou navrženy pro použití v délce 1 až 4 hodin, kdežto přístroje s otevřeným okruhem pouze v délce 30 minut (Malachowski & Goldberg, 1999).

### 3.3.2 Ochranné oděvy

Ochranné oděvy jsou navrženy tak, abych chránily tělo a zejména pak kůži před škodlivými účinky otravných látek. Lze je rozlišovat dle míry ochrany, kterou poskytují vůči kapalinám, aerosolům a plynům (Fatah, A. A. et al., 2002).

Dělení ochranných oděvů je obdobné jako u prostředků ochrany dýchacích cest. Nejvyšší míru celotělové ochrany poskytují tzv. izolační ochranné oděvy. Jejich princip spočívá v prostém zabránění přístupu otravné látky k povrchu těla (Hon, Pitschmann, & Rosinová, 2014). Izolační oděvy bývají vyrobeny z pevné nylonové tkaniny pokryté z jedné strany neoprenem a z druhé butylovým kaučukem (Ganesan, Raza, & Vijayaraghavan, 2010).

Z butylového kaučuku se vyrábějí i ochranné doplňky – rukavice a boty (Fatah, A. A. et al., 2002). Použitým materiálem je dána jedna z hlavních vlastností izolačních oděvů, tedy schopnost nepropouštět vzduch. Tím je ovšem zásadně omezena doba setrvání uživatele v obleku, neboť nedochází k výměně tepla s okolím (může dojít k přehřátí organismu). Při okolní teplotě do 25 °C by neměla doba pobytu v obleku přesáhnout 35 minut, při 30 °C dokonce 15 minut (Mika, Zahradníček, & Zeman, 2012).

Druhým typem ochranných oděvů jsou oděvy filtrační, které nevýhody izolačních oděvů minimalizují. Nebrání průchodu vzduchu oděvem, čímž umožňují přirozené ochlazování organismu odvodem vodní páry a tepla a přívodem venkovního vzduchu prostou difuzí (Matoušek, Urban, & Linhart, 2008). Propustností vzduchu materiálem je tak výrazně prodloužena doba pobytu v oděvu, nicméně celkový stupeň ochrany je snížen. Filtrační oděvy jsou schopné zachytit plyny, páry, drobné kapky a pevné aerosoly otravných látek, ale již neposkytují dostatečnou ochranu před kapalnými otravnými látkami. Zároveň je nutné zmínit, že často neposkytují ochranu ani proti běžným průmyslovým škodlivinám (Fatah, A. A. et al., 2002). Materiál, z nichž jsou filtrační oděvy složeny, sestává z dvou až tří vrstev (Patočka, J. et al., 2004):

- *První (vnější) vrstva* – běžná tkanina, často kombinace bavlny s polyesterem či polyamidem.
- *Druhá (vnitřní) vrstva* – netkaná textilie s nánosem aktivního uhlí, nebo s aktivním uhlím fixovaným v polyuretanové pěně.
- *Třetí (spodní) vrstva* – pokud je přítomna, jedná se o běžnou lehkou podšívku nejčastěji z bavlny.

Technologicky nejnáročnějším úkolem je řešení hlavní, vnitřní ochranné vrstvy. V současné době je nejčastěji využíván mikrosférický sorbent, který je nanesen v jedné vrstvě na spodní nosné textilní tkaniny, což umožňuje zvýšit jeho množství a naopak snížit podíl plochy zrn pro sorpci nevyužité z důvodů fixace (Matoušek, Urban, & Linhart, 2008). Nicméně i vnější vrstva byla zejména pro vojenské použití často modifikována – byla zvyšována hydrofóbnost povrchu, zvyšovala se odolnost proti lipofilním látkám a v neposlední řadě byl měněn i druh maskovacího vzoru (Matoušek, 2004).

Stejně jako u izolačních oděvů je i zde oblek doplněn dalšími ochrannými částmi, tedy rukavicemi a botami nejčastěji z butylového kaučuku.

### 3.4 Dekontaminace

Dle Matouška, Urbana & Linharta (2008) je dekontaminace *významné ochranné a záchranné opatření, běžně pokládáné za součást likvidace následků po napadení zbraněmi hromadného ničení nebo po jiné mimořádné události, kdy došlo k uvolnění chemických látek, biologických agens a radioaktivních látek, jimiž byly zasaženy osoby, zvířata, materiál a životní prostředí.*

Dekontaminace se jako nadřazený termín dělí na tři skupiny činností, a to v závislosti na druhu kontaminantu. Pokud se jedná o odstranění radioaktivních látek, hovoříme o dezaktivaci, pokud je kontaminantem některá z biologických agens, jedná se o dezinfekci. Pro potřeby této práce bude ovšem dekontaminací myšleno odmořování, tedy rozklad, či úplné odstranění chemických látek (Martínek, B. et al., 2006).

Hlavním cílem dekontaminace chemických látek je, pokud je to možné, kontaminanty rozložit či jinak převést na neškodné produkty, a tím minimalizovat lidské ztráty, nebezpečí ohrožení životního prostředí a dále zkrátit dobu nezbytného používání prostředků individuální ochrany a vytvořit podmínky pro obnovu života v kontaminovaných oblastech (Čapoun & Krykorková, 2012). Toho lze docílit působením vhodných činidel a odmořovacích postupů, přičemž se uplatňují následující principy (Hon, Pitschmann, & Rosinová, 2014):

- *Chemické* – cílem je změna chemické struktury otravné látky reakcí s odmořovacím činidlem,
- *Fyzikální* – způsobují odstranění kontaminantu ze zamořeného povrchu, např. sorpcí na vhodný sorbent,
- *Fyzikálně-chemické* – kombinují jak chemický, tak fyzikální přístup; využívají např. plazmu tvořenou reaktivními ionizovanými plyny, které jsou schopné úplně rozložit toxickou látku,
- *Mechanické* – zde se uplatňuje např. prostý otěr zamořeného povrchu kartáči, dochází tedy také k odstranění otravné látky ze zamořeného povrchu,
- *Biologické* – jsou založeny na schopnosti mikroorganismů, hub, rostlin aj. rozložit chemické látky.

Základem většiny odmořovacích postupů je zpravidla využití některé z chemických metod – zde rozhoduje struktura otravné látky a odmořovacího činidla, míra kontaminace prostředí a okolní podmínky (např. teplota) (Khan, A. W. et al., 2012). Jako odmořovací činidla jsou

nejčastěji využívány okysličovadla (peroxydy, manganistany,...), báze (hydroxidy, uhličitany,...) a látky s chloračním účinkem (elementární chlór, organické i anorganické látky s aktivním chlórem) (Patočka, J. et al., 2004). Odmořovací směsi musí zajistit dekontaminaci otravných látek při dodržení stanovených norem spotřeby minimálně na úroveň hodnoty přípustné zbytkové kontaminace, viz tabulka 5:

Tabulka 5: Normy spotřeby odmořovacích směsí (ČOS 681001, 2007)

Odmořovací směs	Maximální spotřeba [dm <sup>3</sup> ·m <sup>-2</sup> ]
Vodná	2,5
Nevodná	0,5
Speciální (sorbenty, pasty)	0,1

Při výběru metod a technických prostředků určených k dekontaminaci jsou obecně dány požadavky na rychlost a univerzální účinnost, dále by měly minimálně poškozovat dekontaminovaný materiál a neměly by být ekonomicky náročné. V praxi je ovšem dodržení všech těchto požadavků prakticky nemožné, je tedy nutný kompromis (Hon, Pitschmann, & Rosinová, 2014).

### 3.4.1 Dekontaminace osob

Dekontaminace osob neboli individuální dekontaminace, představuje soubor postupů odstraňování kontaminantů z povrchu těla, prostředků individuální ochrany a věcných prostředků bezprostředně po kontaminaci, který se provádí svépomocí s využitím předepsaných či improvizovaných prostředků (Čapoun & Krykorková, 2014).

Zejména v rámci primární dekontaminace osob se jedná o jednoduché postupy využívající fyzikální, chemické a mechanické metody. Tyto prostředky by měly být vysoce účinné a zdravotně nezávadné a zároveň by měly být konstrukčně řešeny tak, aby byly pohodlně dostupné každému jednotlivci (malá hmotnost, objem,...). V praxi se jedná o suchá činidla jako např. různé sorpční materiály nebo činidla kapalná, která obsahují vodné roztoky odmořovacích látek (Hon, Pitschmann, & Rosinová, 2014).

Dříve byl v českém prostředí hojně využíván individuální protichemický balíček IPB-60, který byl vybaven dvouroztokovým systémem. První roztok obsahoval 15% kresolát sodný v 96% ethanolu a druhý 20 % chloraminu B v 82% vodném roztoku ethanolu s přídavkem 11,6 % chloridu zinečnatého (Matoušek, Urban, & Linhart, 2008).



V současnosti je nejčastěji využíván protichemický balíček IPB-80 (viz obrázek 11), který obsahuje sorbent DESPRACH (aktivovaný bentonit). Tento sorbent prokázal vysokou účinnost při dekontaminaci základních otravných látek jako sarinu, somanu, yperitu a látky VX. Kromě sorbentu balíček IPB-80 obsahuje i speciální mýdlo s komplexotvornými vlastnostmi pro zvýšení účinnosti dekontaminace (Matoušek, Urban, & Linhart, 2008).



Obrázek 11: Individuální protichemický balíček IPB-80 (Survive-Ability, 2015)

Pro hromadnou dekontaminaci osob při mimořádných událostech většího rozsahu je zavedena celá řada prostředků. Ve výbavě AČR (a po úpravách i HZS ČR) je to např. souprava pro dekontaminaci osob SDO, která se skládá ze 3 nafukovacích stanů, vodní soustavy, vyhřívací (chladící) soustavy a elektrické soustavy. SDO je schopna 10hodinového nepřetržitého provozu, přičemž zvládne dekontaminovat až 150 osob/h (Matoušek, Urban, & Linhart, 2008).

## 4 NANOTECHNOLOGIE

Nanotechnologie se v posledních letech jako pojem dostává do popředí zájmu v širokém spektru vědních a technických oborů. Obecně se jedná o technologie, které zahrnují jevy, techniky, zařízení nebo struktury, jejichž rozměry jsou na úrovni nanometrů. Hovoří se tedy o úrovni atomové či molekulární. Tento popis ovšem potřebuje více specifikovat, neboť takto by byl příliš široký. Nanotechnologiemi tak nazýváme pouze takové materiály a systémy, které splňují následující předpoklady (Hošek, 2010, str. 6):

- *Mají alespoň jeden rozměr nebo svou vnitřní strukturu v intervalu velikostí 1-100 nm (0,001-0,1  $\mu$ m).*
- *Využívají fyzikální nebo chemické vlastnosti na úrovni atomů a molekul, takže mají neobvyklé charakteristiky v porovnání se stejným materiálem nebo systémem, který nemá složky s nanorozměry.*
- *Mohou být kombinovány tak, aby vytvářely větší struktury s důsledky do makrosvětla.*

Limitní hodnota 100 nm je obecnou definicí pro nanoobjekty, nicméně z fyzikálního hlediska by měl být nanorozměr určen horní hranicí velikosti nanoobjektů, kdy má daný objekt ještě odlišné vlastnosti než objekt ze stejného materiálu s velikostí nad touto hranicí. U různých materiálů se pak tato hranice může lišit (Pizúrová, 2012).

Nanomateriály jsou zvláštní formou hmoty, u které se uplatňují kvantové jevy doposud pozorované pouze u atomů a molekul. Je tomu tak zvláště u objektů menších než 20 nm, přičemž u menších než 5 nm tyto jevy dominují (Skřehot & Rupová, 2011). Kvantové jevy tak mají vliv na elektrické, magnetické a optické vlastnosti nanomateriálů (Leitner, 2011).

Elektrické vlastnosti, tedy vodivost materiálů, jsou také odvozeny od velikosti daných objektů. I materiály, které jsou v makroměřítku vodivé, se v nanosvětě chovají jako izolátory. To je dáno omezením elektronů ve všech třech dimenzích – elektron se tak chová jako částice v nekonečně hluboké potenciálové jámě. Zároveň dochází k posunu vodivostního pásu k vyšším hodnotám (Pizúrová, 2012).

S tím souvisí i optické vlastnosti. U částic v nanorozměrech dochází vlivem rozpadu přítomných energetických hladin ke změnám v absorpci záření v oblasti viditelného spektra. Se zmenšující se velikostí částic se zakázané pásy mezi energetickými hladinami zvětšují a absorpce záření se posune ke kratším vlnovým délkám (Reichlová, 2006).

Další vlastnosti nanomateriálů ovlivňuje jejich značný povrch – např. nanokrystal o rozměru 1 nm má asi 30 % všech svých atomů na povrchu. U makroskopických materiálů je přitom povrchová vrstva tvořena jen zlomkem procenta všech atomů (Kratochvíl, Švorčík, & Vojtěch, 2005). Povrchové atomy vytvářejí nižší počet vazeb než atomy objemové, což podstatně ovlivňuje vazebné energie těchto atomů a zároveň jejich prostorové uspořádání (Leitner, 2015). Vysoký podíl atomů na povrchu objektu vzhledem k celkovému počtu atomů (poměr povrchu objektu k objemu) má vliv například na katalytické vlastnosti daného materiálu. Jinými slovy, působení reaktantu je (kromě jiného) vystaven mnohem větší povrch, tudíž je možné uskutečnit více reakcí zároveň (Christian, P. et al., 2008). Nanočástice dále mají značně vysokou hodnotu povrchové energie a chemického potenciálu, což způsobuje nestabilitu a snahu adsorbovat materiály z okolí. Uplatňují se tedy jako dobré adsorbenty. Zároveň malý počet atomů nanočástic vede k nízkému výskytu defektů ve struktuře krystalové mřížky, čímž se nanomateriál stává mechanicky odolnější v porovnání s běžnou formou stejného materiálu (Hošek, 2010).

#### 4.1 Typy nanoobjektů

Nanoobjekty lze dělit dle různých parametrů, zejména pak kvalitativní povahy. Základní vlastností nanoobjektů, dle které je lze třídit, je ovšem počet souřadnic, ve kterých daná struktura splňuje interval rozměrů 1-100 nm. Nanoobjekty jsou tedy obvykle děleny na (Hošek, 2010):

- 0-dimenzionální – splňují interval 1-100 nm ve všech třech souřadných osách (nanočástice, kvantové tečky),
- 1-dimenzionální – interval 1-100 nm je splněn ve dvou souřadných osách (nanovlákná, nanotrubky, tenké filmy),
- 2-dimenzionální – nanorozměrů je dosaženo jen v jedné souřadné ose (nanodesky, nanostěny).

Dimenzionalita může způsobovat rozdíly ve vlastnostech jednotlivých typů nanostruktur, kdy se 2-dimenzionální nanodesky mohou chovat naprosto rozdílně ve srovnání s nanovláknem, ačkoliv se chemicky jedná o stejný materiál.

#### 4.1.1 *Kovové nanomateriály*

Kovové nanočástice jsou v současnosti nejčastěji využívaným materiálem v komerčních aplikacích nanotechnologií. Mají totiž velmi široké spektrum využití – od různých koloidních roztoků, kompozitů nanočástic s keramickými a organickými materiály, až po elektroniku a biotechnologie, kde je mj. využíváno cytostatických vlastností některých nanočástic (Hošek, 2010).

Využívány jsou zejména nanočástice drahých kovů jako zlata, stříbra a platiny, ale rozšířené je použití i méně stabilních kovů jako železo, měď, hliník aj. Stříbrné nanočástice jsou velmi rozšířené především díky významné antibakteriální aktivitě stříbra a prakticky nulové toxicitě vůči makroskopickým organismům (Hošek, 2010). Jako všechny nanočástice i ty stříbrné disponují velkým povrchem, což umožňuje lepší kontakt s buňkou, přichycení k buněčné membráně a její penetraci. Stříbrné nanočástice interagují s thiolovou skupinou membránových proteinů a s fosforem obsaženým v DNA, cílí tedy primárně na dýchací řetězec a buněčné dělení, což vede ke smrti buňky (Rai, Yadav, & Gade, 2009). Antibakteriální účinky stříbrných nanočástic našly uplatnění také v textilním průmyslu, kde se používají například pro snížení zápachu prádla, jehož původcem jsou těkavé mastné kyseliny produkované bakteriemi (Hošek, 2010). Ačkoliv se stříbrné nanočástice uplatňují v mnoha odvětvích, jejich využití jako antibakteriálního materiálu v praxi zcela dominuje.

Zlaté nanočástice jsou zajímavé zejména pro své optické vlastnosti, které se odvíjí od jejich tvaru. Tvary zlatých nanočástic (tetragonální nanokrystalky, nanotyče) jsou dány různými postupy přípravy a volbou jednotlivých prekurzorů, surfaktantů atd. (Hošek, 2010). Při interakci s vhodným světlem se v kovových nanočásticích indukují kolektivní oscilace vodivostních elektronů, čímž se záření částečně rozptyluje a částečně absorbuje. Tato interakce je odborně označována jako lokalizovaná povrchová plazmonová rezonance (lokalizovaný plazmon) a výsledkem je intenzivní zbarvení koloidních roztoků zlata (Novotný F. , 2012). Koloidní roztok zlatých nanočástic vykazujících fluorescenci se ve spojení s organickými markery využívá k identifikaci a lokalizaci buněk, bakterií a dalších organických látek a skupin. Kromě bioaplikací se dále využívají jako katalyzátory, nanosenzory, vodiče a v optice (Hošek, 2010).

Jak již bylo zmíněno, kromě drahých kovů jsou používány také nanočástice běžných kovů, jako je železo, hliník a další. Jedná se ovšem o materiály vysoce reaktivní s tendencí rychle oxidovat, proto musí být nanočástice těchto kovů vhodným způsobem stabilizovány. Ovšem vysoká chemická reaktivita má v tomto případě i své výhody, a to při katalýze

a rozkladu různých organických a anorganických látek – např. nanočástice železa se používají k dekontaminaci toxických látek z podzemních vod.

#### 4.1.2 Uhlíkové nanomateriály

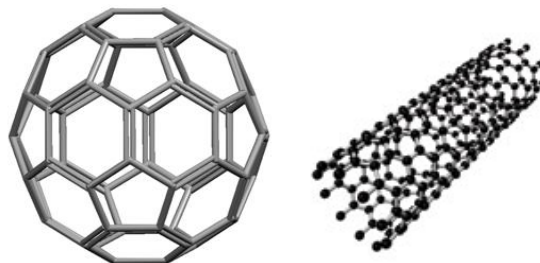
V současnosti jsou nanomateriály na bázi uhlíku jednou z nejperspektivnějších typů nanomateriálů. Uhlíkové materiály obecně, tedy i ty makroskopické, vykazují celou řadu unikátních vlastností.

Kromě běžně známých modifikací elementárního uhlíku, tedy grafitu a diamantu, existuje ještě řada forem na molekulární úrovni, které jsou složené z přímých uhlíkových řetězců nebo jeho cyklických struktur (Hošek, 2010). První taková skupina je souhrnně označována jako fullereny, které přitahují velkou pozornost již od svého objevu v roce 1985, jenž byl později oceněn Nobelovou cenou za chemii (Lhoták, 2004). Fullereny jsou uzavřené polycyklické klecovité struktury, složené z pěti- a šestiuhlíkatých cyklů. Tvar těchto molekul pak zhruba odpovídá povrchu koule. V současnosti je známo mnoho takových molekul, nicméně stabilní jsou pouze ty, v jejichž struktuře se nenachází dva pětiúhelníky vedle sebe (tzv. pravidlo o izolovaných pětiúhelnících). Nejmenším systémem splňujícím toto pravidlo je ikosaedrální struktura  $C_{60}$  (viz obrázek 12) (Lhoták, 2004).

Fullereny nicméně představují širokou skupinu uhlíkových molekul, které začínají uhlíkem  $C_{20}$  a končí na těžko definovatelné horní hranici. Nejvýznamnějším je právě fullerén  $C_{60}$ , který je ze všech struktur nejstabilnější a nejsymetričtější a vykazuje vynikající mechanickou odolnost. Chemicky se jedná o elektrofilní činidlo, což mu dává zajímavé redoxní vlastnosti a schopnost snadno reagovat s řadou molekul (např. vodík, fluor, aminy aj.) (Hošek, 2010). Díky těmto vlastnostem mají fullereny široké možnosti použití – např. jako optoelektrický materiál v solárních článcích nebo v lékařství pro přenos léčiv na vybrané receptory (Hošek, 2010).

Kromě fullerenů, což jsou kulovité, 0-dimenzionální částice, byly krátce poté objeveny 1-dimenzionální grafénové válcové trubice neboli uhlíkové nanotrubky (CNT – Carbon Nanotubes). Nejvýznamnějšími vlastnostmi CNT jsou obrovská pevnost v tahu a vysoká tepelná a elektrická vodivost, přičemž každá z těchto vlastností se mění s typem nanotrubky – lze pozorovat rozdíl např. v mechanické pevnosti u jedностěnných (SWNT – Single Wall Nanotubes, viz obrázek 12) či dvojtěnných nanotrubeček (DWNT – Double Wall Nanotubes). Bylo změřeno, že uhlíková nanotrubka je zhruba desetkrát pevnější než ocel, což ukazuje na obrovský potenciál CNT pro průmyslové využití (Kalbáč, Kavan, & Zukalová, 2008).

Rozdíl je i ve vodivosti jednotlivých typů CNT, kdy se některé chovají jako kovy a některé jako polovodiče, což je závislé na vnitřním uspořádání uhlíkových atomů v nanotrubicce (Hošek, 2010).



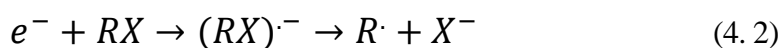
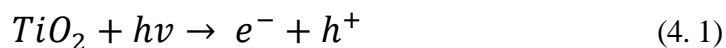
Obrázek 12: Molekula fullerenu C<sub>60</sub> (Lhoták, 2004) a jednovrstevná nanotrubka (Kalbáč, Kavan, & Zukalová, 2008)

Jak již bylo uvedeno, díky svým unikátním vlastnostem jsou CNT využívány v širokém spektru aplikací, a to zejména při přípravě různých typů kompozitních materiálů, kde zvyšují jejich mechanickou odolnost. Nicméně výhledově se zcela jistě jedná o materiál s obrovským potenciálem a například Kalbáč, Kavan, & Zukalová (2008) nazývají uhlíkové nanotrubky materiálem budoucnosti.

#### 4.1.3 Nanomateriály anorganických sloučen

Pod termínem nanomateriály anorganických sloučenin jsou zahrnuty 1- a 2-dimenzionální nanočástice jednoduchých organických sloučenin, jako jsou oxidy, nitridy a další. Využívají se v podobných aplikacích jako kovové nanočástice, nicméně na rozdíl od nich vykazují mnohem vyšší chemickou stabilitu (Hošek, 2010).

V současnosti nejvíce používaný anorganický materiál ve formě nanočástic představuje oxid titaničitý. Jedná se o materiál s významnými fotokatalytickými schopnostmi a lze jej vyrábět jako nanodráty, nanotrubky a především tenké vrstvy. Fotokatalytických vlastností TiO<sub>2</sub> je využíváno zejména u samočisticích nátěrů, kdy působením světelného záření dochází k přenosu elektronů z valenční vrstvy do vodivostního pásu za vzniku volného elektronu, který dále rozkládá organické materiály dle následujících rovnic (Soldán, 2002):

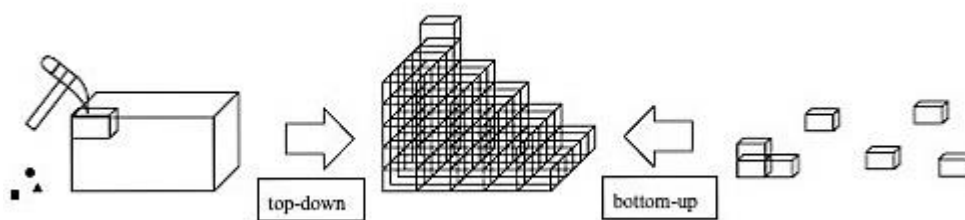


Kromě širokého spektra využití výše popsaných vlastností se nanočásticemi  $\text{TiO}_2$  pokrývají různé tělní implantáty, kde je využíváno jeho vynikajících biokompatibilních vlastností (Hošek, 2010).

Po  $\text{TiO}_2$  je druhým nejčastěji využívaným nanomateriálem ze skupiny anorganických nanomateriálů oxid zinečnatý, jenž má podobné vlastnosti. Za zmínku stojí superhydrofóbnost tenké vrstvy  $\text{ZnO}$  nanodrátů po ošetření roztokem kyseliny stearové v etanolu, dále pak schopnost detekovat různé plyny v prostředí díky změně elektrické vodivosti polovodivých vrstev  $\text{ZnO}$  v reakci na přítomnost plynu (Hošek, 2010).

## 4.2 Příprava nanomateriálů

K přípravě nanomateriálů lze přistupovat v zásadě dvěma způsoby. Prvním přístupem je tzv. „top-down“ způsob, kdy je materiál zmenšován od makroskopických k nanometrickým velikostem. Obecně lze tedy říci, že se jedná o proces odstraňování přebytečného materiálu fyzikálními, chemickými a mechanickými metodami. Obvykle je cílem optimalizace vlastností materiálu, např. zvýšení tvrdosti. Naopak druhý přístup, tzv. „bottom-up“, začíná se základními stavebními jednotkami, jako jsou atomy, molekuly, polymery a koloidy. Spojením těchto jednotek je pak docíleno kýženého materiálu (Lee, 2008). Přístup „bottom-up“ je historicky starší a obecně se označuje za chemický. Oba přístupy jsou znázorněny na obrázku 13.



Obrázek 13: Top-down a bottom-up přístup při přípravě nanostruktur (Lee, 2008)

Existuje i třetí přístup k přípravě nanomateriálů, tzv. „bottom-to-bottom“, kdy je každý atom materiálu umístěn na předem určené místo. V současnosti sice nemá velký komerční význam, protože umožňuje připravit jen minimální množství materiálu, nicméně do budoucna by tento přístup mohl vyřešit např. problém s defekty vznikajícími při běžné přípravě nanostruktur (Ramsden, 2011).

V praxi se jedná o několik konkrétních metod. Často využívanými jsou metody založené na principu chemické (Chemical vapor deposition – CVD) nebo fyzikální depozice vrstev z plynné fáze (Physical vapor deposition – PVD), dále se jedná o metody využívající chemismus různých roztoků (např. sol-gel metody) či prosté mechanické mletí (Kestell & DeLorey, 2010). Metoda CVD je založena na principu tvorby povlaku, tedy tuhé vrstvy materiálu, který vzniká chemickou reakcí prekurzorů na povrchu povlakovaného substrátu. Při metodě PVD je látka určená k povlakování uvolněná z kapalného či pevného zdroje ve formě atomů molekul a přenesena ve formě páry k povrchu substrátu, kde kondenzuje. Na rozdíl od metody CVD tedy nedochází k chemickým reakcím (Macák, J. et al., 2007). V případě sol-gel metod je nejdříve připraven stabilní koloidní roztok, jenž je následně převeden na viskózní gel. Gel pak přechází na pevný materiál (Reichlová, 2006).



## 5 STANOVENÉ HYPOTÉZY

Hypotéza č. 1: Světový výzkum v oblasti využití nanotechnologií v ochraně před účinky otravných látek je zaměřen především na vysoce toxické otravné látky, tedy na nervově paralytické a zpuchýřující.

Hypotéza č. 2: Světový výzkum v oblasti využití nanotechnologií v detekci toxických látek je zaměřen zejména na jednoduché detekční prostředky, jako jsou detekční trubičky, papírky atd.

Hypotéza č. 3: Nanomateriály použité při vývoji nových sorbentů (nosičů) určených k detekci toxických látek v detekčních trubičkách mají pozitivní vliv na jejich citlivost.

## 6 ANALÝZA ZAHRANIČNÍ LITERATURY

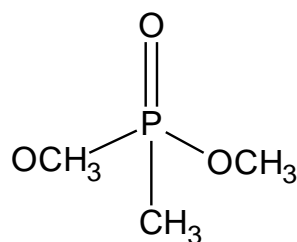
Jedním z cílů této diplomové práce byla analýza nejnovější zahraniční literatury, která se zabývá využitím nanomateriálů v oblasti ochrany proti toxickým látkám. Vzhledem k zaměření této práce byla hlavní pozornost věnována oblasti detekce, a to především detekce otravných látek.

Během úvodního studia bylo v několika online akademických službách typu Web of Science vytipováno 20 článků zabývajících se přímo výzkumem aplikací nanomateriálů v oblasti ochrany. Články se zabývají nejen detekcí, ale i dekontaminací otravných látek a novými materiály, které by bylo možné využít při vývoji osobních ochranných prostředků. Problematikou detekce se zabývají čtyři vybrané články, jejichž obsah je v následujících podkapitolách stručně přiblížen. Uvedené články dobře ilustrují současný stav a umožňují alespoň orientačně zhodnotit vývoj, jakým se bude výzkum v této oblasti v nejbližších letech ubírat.

### 6.1 Detekce otravných látek s použitím nanosenzorů na bázi oxidů kovů

Článek autorů A. A. Tomchenka, G. P. Harmera a B. T. Marquise uveřejněný v periodiku *Sensors and Actuators B* s názvem *Detection of chemical warfare agents using nanostructured metal oxide sensors* (Tomchenko, Harmer, & Marquis, 2005) se zabývá senzory z polovodivých oxidů kovů. Autoři uvádějí, že se jedná o jednu z nejslibnějších metod detekce otravných látek, protože nabízí velmi široké spektrum výhod – nízké náklady, snadnou výrobu a malé rozměry. Obecně však panují obavy týkající se selektivity této metody.

Jako výchozí materiál pro výrobu senzorů byly použity prášky z polovodivých oxidů kovů – jednalo se o oxid cíničitý, oxid měďnatý, oxid wolframový, oxid inditý a oxid yttritý. Pro nanosení filmů tvořených oxidy (o tloušťce cca 50  $\mu\text{m}$ ) na platformy bylo využito metody kapkové depozice spolu s žíháním teplem. Senzory byly vystaveny působení směsí různých plynů včetně 1,5-dichlorpentanu a dimethyl methylfosfonátu (DMMP), což jsou látky simulující yperit, resp. nervově paralytické látky (strukturní vzorec DMMP je znázorněn na obrázku 14). Následně byly v rámci testování použity i samotné otravné látky jako sarin, soman a yperit. Testování probíhalo při různých teplotách prostředí.



Obrázek 14: Strukturální vzorec dimethyl methylfosfonátu (DMMP)

Bylo potvrzeno, že senzory při testování spolehlivě detekovaly sarin, soman a yperit již při koncentracích od 10 ppb. Zároveň bylo zjištěno, že pro zlepšení selektivity senzorů pro yperit, lze využít dvě vrstvy oxidů kovů, a to například v kombinaci  $\text{CuO}:\text{Y}_2\text{O}_3$ . Celkově tedy byl potvrzen potenciál využití nanosenzorů na bázi oxidů kovů.

## 6.2 $\text{SnO}_2$ nanodráty v detekci otravných látek

Článek s názvem *SnO<sub>2</sub> nanowires for detection of chemical warfare Agents* byl prezentován v roce 2009 na konferenci *IEEE Sensors 2009* (Comini, E. et al., 2009). Článek se zabývá využitím nanodrátů z polovodivého oxidu kovu, konkrétně oxidu cínitého, pro konduktometrické stanovení simulantů otravných látek (nervově paralytické látky, zpuchýřující látky a krevní jedy).

$\text{SnO}_2$  nanodráty byly připraveny pomocí přístupu „bottom-up“, a to technikou PVD. Senzory pak byly vystaveny konstantnímu přísunu vzduchu ( $0,3 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ ) se známou koncentrací plynů a par určených k testování. Všechna měření byla uskutečněna v komoře temperované na  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  s řízenou vlhkostí.

Dle výsledků publikovaných v tomto článku jsou  $\text{SnO}_2$  nanodráty velmi slibný materiál. V té podobě, v jaké byly připraveny a testovány, jsou schopné detekovat krevní jedy a zpuchýřující látky v koncentracích nižších, než určuje limit IDLH (Immediately Dangerous to Life or Health) neboli limit bezprostředního nebezpečí ohrožení života nebo zdraví. V případě nervově paralytických látek se tomuto limitu blíží.

## 6.3 Polovodivé nanodráty a tenké filmy oxidu cínitého v detekci otravných látek

Stejně jako v předchozím případě se i článek s názvem *Semiconducting tin oxide nanowires and thin films for Chemical Warfare Agents detection* (Sberveglieri, G. et al., 2009) zabýval

nanodráty. V tomto případě se ovšem jednalo o nanodráty oxidu cínatého. Článek zároveň nabízí srovnání s nanofilmami téhož oxidu.

SnO nanodráty byly připraveny metodou PVD. V případě SnO nanofilmů se jednalo o metodu RGTO (Rheotaxial Growth and Thermal Oxidation), což je jeden z typů chemické depozice, který je vhodný pro přípravu polykrystalických tenkých filmů z částic s velkým povrchem. Oba typy nanomateriálu byly naneseny na hliníkový substrát.

Pro testování funkce byly použity 200 $\mu$ m platinové elektrody a platinový meandr (chová se jako topné těleso a tepelná sonda zároveň), které byly naneseny na již zmíněný hliníkový substrát. Oba systémy byly vystaveny působení par DMMP pro simulaci nervově paralytických látek a acetonitril pro simulaci krevních jedů. Měření probíhalo za konstantní teploty a vlhkosti.

Měření ukázalo, že nanodráty jsou pro oba typy látek citlivější než nanofilmy. Nicméně oba typy materiálů umožňují detekovat jak DMMP, tak acetonitril blízko nebo i pod limitem IDLH.

#### **6.4 Detekce nervově paralytických látek s využitím sítě uhlíkatých jednostěnných nanotrubek**

Následující článek s názvem *Nerve agent detection using networks of single-walled carbon nanotubes* (Novak, J. P. et al., 2003) se od ostatních liší typem použitých nanočástic, konkrétně uhlíkatých jednostěnných nanotrubek.

Z předchozích výzkumů vyplývá, že senzory založené na bázi polovodivých SWNT vykazují značnou změnu v odporu v reakci na přítomnost určitých plynů – jedná se zejména o látky, jejichž molekuly jsou silným donorem elektronu. Mezi silné donory elektronu se řadí i nervově paralytické látky.

Celý systém, který (kromě jiného) sestával z SWNT, byl vystaven působení par DMMP, jejichž přítomnost vyvolala změnu napětí v systému o -2 V ve srovnání s napětím před expozicí. Princip spočívá v působení silného donoru elektronu, čímž dochází k redukci hustoty děr v trubičkách a ke zvýšení jejich elektrického odporu. Jistým problémem ovšem může být, že po zamezení přístupu par DMMP sice dochází ke snížení odporu v systému, nicméně nikoli na původní hodnotu. To ukazuje na velmi pomalou desorpci DMMP ze systému, jehož páry tak mohou zůstat na trubičkách i několik hodin.

Metoda založená na tomto principu je i přesto vysoce citlivá a snadno detekuje i velmi nízké hodnoty DMMP. Metoda je zároveň selektivní vůči potenciálním rušivým vlivům.

## 6.5 Metodika analýzy vybrané literatury

Na začátku analýzy, která je uvedena v diskuzi, byly všechny články rozděleny dle tématu, tedy na články zabývající se detekcí, dekontaminací a novými materiály ve výrobě ochranných prostředků.

Při analýze bylo podle obsahu článků zjišťováno, na které otravné látky je výzkum zaměřen – zda se jedná pouze vysoce toxické sloučeniny typu nervově paralytických a zpuchýřujících látek, nebo je dán prostor i ochraně proti ostatním otravným látkám, např. dusivým.

Dále bylo sledováno, jakými typy nanočástic se vybraná literatura zabývá, a to z chemického pohledu. Zda je trendem využívat uhlíkaté nanomateriály, jako jsou uhlíkaté nanotrubky, nebo spíše nanočástice kovové.

V další části analýzy byly články rozděleny podle dimenzionality nanoobjektů, tedy na 0-dimenzonální (nanočástice), 1-dimenzionální (nanovlákna, nanotrubky) a 2-dimenzinální (nanodesky).

V závěru analýzy byly články rozděleny dle periodika a roku, ve kterém vyšly, což by mělo ukázat, jestli má využití nanomateriálů v této oblasti stoupající trend, či nikoliv.

## 7 NANOTECHNOLOGIE VE VÝVOJI NOVÉHO KOLORIMETRICKÉHO TRUBIČKOVÉHO SENZORU

Tato část diplomové práce je zaměřena na projekty společnosti ORITEST spol. s r.o., v nichž byly nějakým způsobem využity nanomateriály. Součástí těchto projektů bylo studium nových kompozitních materiálů různého složení jako nosičů chromogenních činidel a jejich využití k detekci toxických látek. Jedním z hlavních cílů tohoto studia bylo získání podkladů pro vývoj nového kolorimetrického trubičkového biosenzoru nervově paralytických látek jako inhibitorů AChE.

### 7.1 Realizace a metodika projektu NANO

V roce 2009 byl zahájen projekt *Výzkum kompozitních sorbentů pro záchyt škodlivin ze vzduchu a vody a jejich přímá detekce barevnými reakcemi*, který byl řešen v rámci výzkumného programu Ministerstva průmyslu a obchodu ČR a evidován jako FR-TII-132. (ORITEST, 2012). Cílem tohoto projektu s pracovním názvem NANO byla příprava nových a efektivnějších kompozitních sorpčních materiálů vhodných k použití pro kolorimetrickou detekci škodlivin v různém prostředí. Ke zlepšení vlastností těchto materiálů mělo dojít zabudováním nanočástic do polymerní matrice krystalických, porézních či vláknitých struktur.

#### 7.1.1 Příprava pelet a jejich vlastnosti

V první fázi projektu byly zpracovány relevantní podklady zabývající se problematikou sorbentů a stávajícího vývoje kompozitních materiálů, dále byly studovány vztahy mezi vlastnostmi jednotlivých materiálů a způsoby jejich přípravy. S tím souvisel i výběr materiálů vhodných k přípravě granulovaných kompozitních sorbentů a konkrétní postupy přípravy. Jako nejvhodnější se jevil postup používaný při výrobě farmaceutických preparátů ve formě tablet – jako nosný materiál byly zvoleny pelety (granule) z polysacharidu celulózy, do kterých byly následně přidávány další složky včetně nanomateriálů.

Jako výchozí materiál byla použita mikrokrystalická celulóza typu AVICEL PH 101 s velikostí částic 50  $\mu\text{m}$  a vlhkostí od 3,0 do 5,0 % od irské společnosti FMC BioPolymer (FMC BioPolymer, 2015). Z nanomateriálů byly použity nanočástice oxidů kovů, zejména

pak oxidu vápenatého CaO, oxidu hořečnatého MgO a oxidu titaničitého TiO<sub>2</sub>. Celou směs pak bylo nezbytné upravit pro finální použití v několika krocích:

1. *Homogenizace* – celkem 200 g jednotlivých komponent ve formě prášku (v různých poměrech) bylo homogenizováno v zařízení Stephan UMC 5 při 1000 ot/min po dobu 5 minut.
2. *Zvýšení vlhkosti* – ve stejném přístroji za stálého míchání 1000 ot/min byla směs vlhčena čistou vodou a dále homogenizována po dobu 3-5 minut. Správně vlhká hmota se ani nelepí ani nedrolí. Pokud je hmota převlhčená, tak se lepí a nedá se přeměnit na extrudát. Příliš suchá, drobná hmota dává vznik nekvalitnímu extrudátu s velkým podílem prachových částic (Häring & Rabišková, 2007).
3. *Extruze* – homogenizovaná hmota byla tvarovaná tlakem přes otvory přepážky extruderu do dlouhých provazců označovaných jako extrudát. Vzniklý produkt má stejný průměr a hustotu (Häring & Rabišková, 2007). V tomto případě průměr otvorů přepážky extruderu typu Pharmex 35 T činil 1,25 mm.
4. *Sféronizace* – v dalším kroku byly z extrudátu připraveny pelety. V této fázi vlastně dochází k „rozbití“ extrudátu a zakulacení částic, ke sféronizaci. Tento proces probíhal při rychlosti 1000 ot/min a sféronizační době 5 minut.
5. *Sušení* – nakonec byly vyrobené pelety sušeny v horkovzdušné sušárně po dobu 20 hodin při teplotě 80 °C, čímž vznikl konečný produkt.

Vzniklé pelety byly dále podrobeny hodnocení fyzikálních parametrů – sítové analýze, analýze sypné a setřesné hustoty, určení Hausnerova poměru, pevnosti materiálu a oděru.

Při sítové analýze byla použita síta s různými velikostmi ok od 0,25 mm do 2,00 mm, na kterých byl protřepáván vzorek pelet. Každá z velikostních frakcí byla poté zvážena a vyjádřena jako procentuální zastoupení vzhledem k celkové hmotnosti zkoušeného vzorku. K dalšímu testování pak byla použita frakce s velikostí 0,80-1,25mm.

Dále byla sledována tzv. sypná a setřesná hustota. Sypná hustota označuje poměr hmotnosti nesetřeseného vzorku prášku vůči jeho objemu, zahrnuje tedy volný objem mezi částicemi (Ministerstvo zdravotnictví ČR, 2013). V tomto případě probíhalo stanovení tak, že se vzorek o hmotnosti 50 g volně nasypal do odměrného válce, ze kterého byl odečten objem a vypočítána hustota dle vzorce:

$$\rho = \frac{m}{V} [g \cdot cm^{-3}] \quad (5.1)$$

Obdobně se postupovalo i v případě setřesné hustoty, což je vlastně zvýšená sypná hustota dosažená mechanickým sklepáváním nádoby obsahující vzorek (Ministerstvo zdravotnictví ČR, 2013). Sklepávání bylo zajištěno přístrojem SVM 102 a počet sklepnutí byl nastaven na 1250, poté se objem již neměnil. V případě sypné i setřesné hustoty bylo stanovení provedeno třikrát a vypočítán aritmetický průměr a směrodatná odchylka. Z poměru hodnot setřesné a sypné hustoty byl vypočítán tzv. Hausnerův poměr, který určuje tokové vlastnosti materiálu a jeho stlačitelnost (ORITEST, 2012).

Dalším parametrem je pevnost pelet. Pevnost byla stanovena pomocí přístroje C5 (Pelet hardness and compression tester), který obsahuje dvě proti sobě působící čelisti. Po vložení pelet mezi čelisti byla měřena síla potřebná k jejich rozdrčení.

Míra oděru pelet byla stanovena z rozdílů hmotností navážky pelet před a po testu oděru. Test probíhal po dobu 10 minut pomocí skleněných kuliček ve friabilátoru TAR 10. Jedná se o bubínek zhotovený z průhledného plastu, kde pelety kloužou a odírají se při každé otáčce bubínku s hladkým vnitřním povrchem, který vyvolává minimum statické elektřiny (Jechoutková, 2007).

Dalším důležitým údajem je kromě standardních fyzikálních parametrů i tvar částic, tzv. sféricita. Jedná se o veličinu, která je definovaná jako poměr povrchu koule stejného objemu jako sledovaná částice k povrchu této částice, přičemž ideální koule má sféricitu 1 (Šnita, 2006).

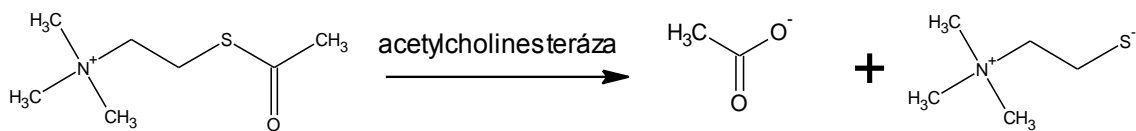
### 7.1.2 Impregnace pelet enzymem a kontrola jeho aktivity

Pro impregnaci pelet byl použit vodný roztok enzymu AChE, který byl získán z mozkové tkáně prasete domácího (lat. *Sus scrofa f. domestica*). Enzym byl dále upraven, stabilizován a nanesen na pelety, které byly sušeny v sušárně po dobu 24 h při teplotě v rozmezí 30–35 °C.

U hotových pelet byla dále kontrolována aktivita enzymu pomocí acetylthiocholinjodidu (ATChJ), který byl použit jako substrát. V prvním případě byla testována aktivita samotného enzymu na peletách, ve druhém se jednalo o kontrolu inhibice enzymu. V obou případech byla sledována změna zabarvení vzniklého roztoku.

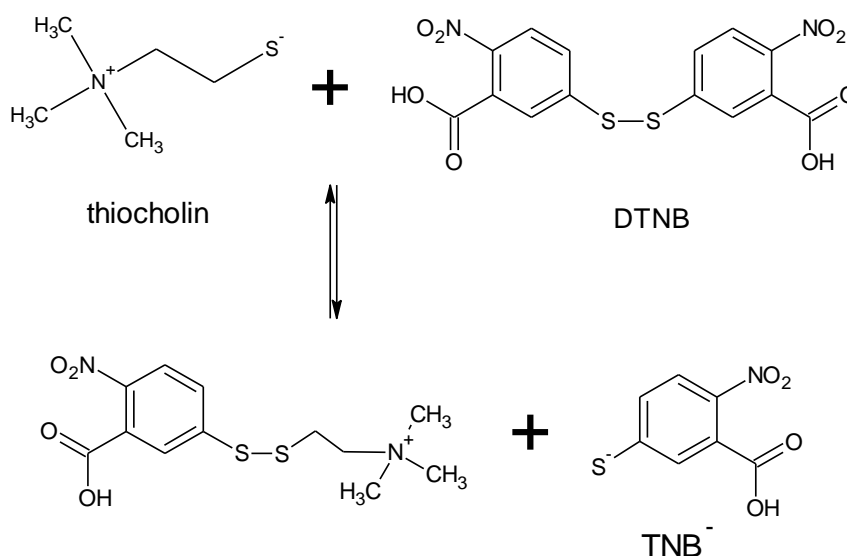
U hotových pelet byla dále kontrolována aktivita enzymu a ověřen vliv inhibitorů. K tomu byla použita enzymatická metoda, jejíž princip je založen na hydrolýze substrátu ATChJ za vzniku kyseliny octové a thiocholinu (princip reakce viz obrázek 15).





Obrázek 15: Reakce enzymové hydrolyzy acetylthiocholinu

Vzniklý thiocholin, vyznačující se silnými redukčními účinky, byl pak indikován 5,5'-dithiobis-2-nitrobenzoovou kyselinou (DTNB, Ellmanovo činidlo), která redukcí poskytuje žlutý 5-thio-2-nitrobenzoový aniont (TNB<sup>-</sup>) (viz obrázek 16) (Žďárová Karasová, J. et al., 2010).



Obrázek 16: Štěpení DTNB a vznik chromoforu TNB<sup>-</sup>

Při práci bylo postupováno tak, že vzorky pelet byly nasypany do zkumavky, kde vytvořily souvislou vrstvu. K peletám byla přidána voda v množství dostačujícím k úplnému smočení vzorku (obvykle 1:1) a stejné množství směsi připravené smícháním 15 ml roztoku Ellmanova činidla v pufru o pH 7,09 s 0,2 ml ATChJ rozpuštěného ve vodě. U jednotlivých vzorků byla sledována rychlost změny zbarvení do žluté.

V případě inhibice enzymu nedochází k zbarvení roztoku do žluta, příp. reakce probíhá výrazně pomaleji. Jako kontrolní inhibitor byl použit alkaloid fyzostigmin, který pochází ze semene rostliny puchýřnatce jedovatého neboli kalabarského bobu. Jedná se o nejstarší známý inhibitor AChE, chemicky se řadí do skupiny karbamátů (Triggler, Mitchell, & Filler, 1998).

K peletám ve zkumavce byl přidán roztok fysostigminu, po desetiminutovém stání byl do zkumavky přidán roztok Ellmanova činidla s ATChJ o stejných poměrech

jako v předchozím experimentu. Sledování aktivity enzymu po přidání inhibitoru bylo založeno na rychlosti žloutnutí reakční směsi (po 30, 60, 90 a 120 s).

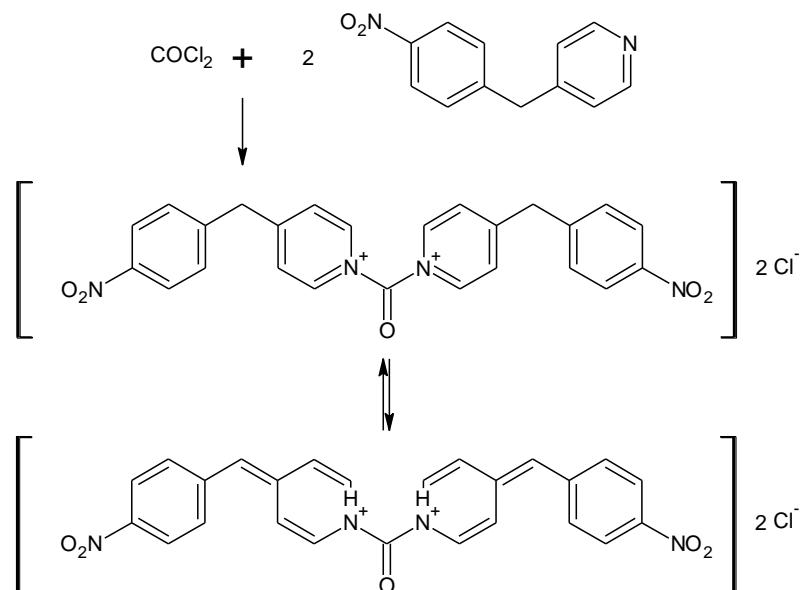
Srovnání aktivity enzymu u jednotlivých typů kompozitů je jedním ze základních nástrojů pro výběr optimálního materiálu.

### 7.1.3 Detekční trubička určená k detekci fosgenu a difosgenu ze vzduchu

V návaznosti na poznatky, které přinesl projekt NANO, představila společnost ORITEST také nový typ detekční trubičky pro detekci fosgenu a difosgenu ze vzduchu. Jako nosný kompozit byl využit kompozitní materiál s mikrocelulózou obohacenou nanočásticemi oxidu vápenatého a oxidu hořečnatého. Část dosažených výsledků (s MgO) byla publikována i v zahraničním periodiku (Pitschmann, V. et al., 2012).

Trendem ve výrobě detekčních trubiček je obecně snižování detekčního limitu zároveň s prodlužováním doby použitelnosti. S tím souvisí také snaha zachovat co největší citlivost detekce i v případě dlouhodobého kontinuálního monitoringu. Nově navržený detektor je určen ke zjišťování stopových koncentrací fosgenu a difosgenu ze vzduchu a jejich kontinuální sledování, přičemž vyniká vysokou stabilitou a selektivitou. Tyto vlastnosti lze do značné míry přisoudit uplatnění kompozitního materiálu.

V současné době je jednoduchá detekce fosgenu a difosgenu založena zejména na dvou principech. V prvním případě se jedná o klasickou reakci fosgenu (difosgenu) se směsí *p*-dimethylaminobenzaldehydu a difenylaminu za vzniku žlutého zbarvení. Další reakcí fosgenu na podobné bázi je reakce s *p*-dimethylaminobenzaldehydem v přítomnosti *N,N*-dimethylanilinu poskytující barvivo zeleno-modré barvy (Pitschmann, V. et al., 2007). Druhý základní princip je založen na barevné reakci fosgenu (difosgenu) se 4-(*p*-nitrobenzyl)pyridinem za vzniku produktu na bázi urey žluto-oranžové barvy. Průběh reakce je znázorněn na obrázku 17. V přítomnosti *N*-fenylobenzylaminu je zbarvení mnohem výraznější a mění se až na červenou. Oba typy reakcí se v praxi používají k výrobě detekčních papírků, pásků i trubiček.



Obrázek 17: Mechanismus reakce fosgenu se 4-(*p*-nitrobenzyl)pyridinem

Princip detekce u nově navržené trubičky byl založen na druhém typu reakce – sorbent byl impregnován směsí 4-(*p*-nitrobenzyl)pyridinu a *N*-fenylbenzylaminu. Impregnační roztok obsahoval 1,0 g 4-(*p*-nitrobenzyl)pyridinu a 3,0 g *N*-fenylbenzylaminu ve 100 ml bezvodého etanolu. K optimální impregnaci 100 g nosiče bylo použito 50 ml roztoku. Nosný kompozitní materiál byl tvořen homogenizovanou směsí mikrokrystalické celulózy a MgO v poměru 30:70. Jako tělo trubičky byla vybrána skleněná trubice o vnitřním průměru 5 mm. Složení a postup homogenizace kompozitního materiálu je shodný s postupem, který byl již popsán v kapitole 7.1.1. Vývoj tohoto typu detekční trubičky tak jasně navazuje na výsledky projektu NANO.

Analytické vlastnosti kompozitního materiálu impregnovaného činidly byly ověřeny na difosgenu ve zkušební komoře o objemu 0,712 m<sup>3</sup> vybavené ventilátorem a termostatem. K odběru vzorků difosgenu byla použita ruční nasávací pumpa Universal 86 a chemický průkazník CHP-5. Koncentrace difosgenu v komoře (připravena odpařením roztoku difosgenu v toluenu) byla kontrolována pomocí spektrofotometru Helios- $\alpha$ . Během projektu byla sledována také stabilita trubiček, jejich selektivita a odolnost. Výsledky testování za použití difosgenu jsou přenositelné také na fosgen.

## 7.2 Realizace a metodika projektu TRUBIČKA

Druhým, dosud probíhajícím výzkumným projektem, je projekt TA04011060 podporovaný Technologickou agenturou ČR. Jedná se o projekt realizovaný v rámci programu

*Podpora aplikovaného výzkumu a experimentálního vývoje „ALFA“ a podprogramu Progresivní technologie, materiály a systémy.* Cílem projektu je získat poznatky o nových technologiích a metodách, které mohou vést až k výrobě nového kolorimetrického trubičkového biosenzoru inhibitorů cholinesteráz, a to jak v ovzduší, tak v kapalinách. Celý projekt nese název *Technologie pro nový kolorimetrický biosenzor inhibitorů cholinesteráz v ovzduší i kapalných vzorcích* (ORITEST, 2015) a společnost ORITEST spol. s r.o. jej řeší ve spolupráci s Ústavem technologie léčiv Veterinární a farmaceutické univerzity v Brně.

### 7.2.1 Příprava pelet a hodnocení jejich vlastností na základě složení

Projekt TRUBIČKA přímo navazuje na výsledky předchozího projektu NANO. Příprava pelet probíhá stejným způsobem, jak je uvedeno v kapitole 7.1.1. Základní komponentou je i v tomto případě mikrocelulóza Avicel 101 ve směsi s celou řadou anorganických a organických plniv. Vzhledem k zaměření diplomové práce bude tato část věnována především použití oxidu titaničitého a oxidu hořečnatého ve formě nanočástic. Příklady složení materiálů uvádí tabulka 6. Kromě těchto složek byla v rámci projektu věnována pozornost i nanočásticím oxidu vápenatého, to vše v přítomnosti uhličitanu sodného, laktózy, kollidonu 90, polyakrylátů a dalších plniv.

Tabulka 6: Příklady složení pelet s MgO a TiO<sub>2</sub> (v gramech při výrobě) (ORITEST, 2015)

Pelety	Mikrocelulóza (Avicel)	MgO	TiO <sub>2</sub>	Voda
1	180	20	0	210
2	160	40	0	220
3	100	10	0	220
4	160	0	40	210
5	100	0	100	160

U připravených pelet jsou sledovány stejné fyzikální vlastnosti jako v předchozím projektu s cílem posoudit, jak tyto parametry souvisí se složením. Jedná se tedy o síťovou analýzu neboli analýzu velikost jednotlivých frakcí pelet, určení sféricity, Hausnerova poměru, hustoty, pevnosti a oděru.

Další zásadní podmínkou pro vývoj použitelného kompozitního materiálu je co nejnižší možná vzájemná interakce složek – jednotlivé složky by spolu ideálně neměly reagovat a dále

se ovlivňovat. Problémem je mnohdy ne na první pohled patrná interakce, tedy skryté fyzikální a chemické reakce, které se mohou navenek projevit až po delší době.

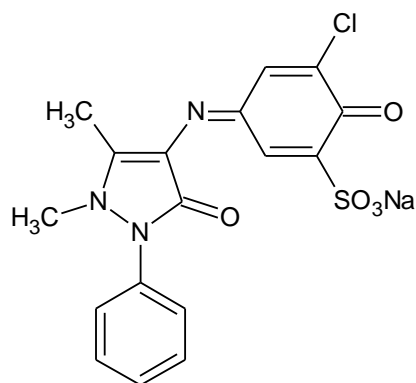
S tím souvisí i stabilita vůči vnějším vlivům prostředí, a to zejména vůči chemickým činitelům. Během zkoušek byly kompozitní materiály s imobilizovaným enzymem průběžně vystavovány změnám hodnot pH a působení okolní atmosféry. Hodnoty pH jsou ověřovány u všech vzorků v rozsahu 6-10 standardní metodou enzymatické aktivity. Odolnost vůči prostředí je obvykle zkoušena vystavením nechráněných vzorků působení atmosférického vzduchu po dobu 2 až 4 měsíců.

V rámci tohoto projektu je tedy případná nestabilita materiálu dlouhodobě pečlivě sledována, a to zejména neprojeví-li se barevnou změnou, což by znemožnilo použití materiálu pro analytické účely.

### *7.2.2 Hodnocení enzymatické aktivity*

Všechny typy pelet jsou podrobovány studiu zaměřenému na hodnocení aktivity impregnovaného enzymu. Experimenty probíhají na základě metodiky, která byla použita u předchozího projektu NANO. Nejprve byl do skleněné trubice nasypán nosič tak, aby tvořil 150 mm vrstvu, která byla následně smočena destilovanou vodou o objemu 0,2 ml a po třech minutách stejným objemem detekčního roztoku. Detekční roztok obsahoval směs Ellmanova činidla a substrátu ATChJ v tlumivém roztoku o pH 7,09. Změna zbarvení byla sledována v závislosti na čase, konkrétně po 30, 60, 90, 120 a 180 a 300 s.

Použitelnost kompozitních materiálů byla zkoušena i na jiných analytických systémech. Jako substrát byl kromě ATChJ použit i butyrylthiocholinjodid (BTChJ), butyrylcholinjodid (BChJ) a acetylcholinjodid (AChJ). Z chromogenních substrátů pak indoxylacetát a 4-nitrofenylacetát. Kromě standardního Ellmanova činidla byly použity i některé redoxní indikátory odvozené od indofenolu, zejména 2,6-dichlorfenolindofenol a činidlo TR-1 (viz obrázek 18), případně guinejská zeleň a malachitová zeleň. Z acidobazických indikátů byla použita fenolová červeň a bromthymolová modř.



Obrázek 18: Strukturní vzorec redoxního indikátoru TR-1

Kromě hodnocení samotné aktivity enzymu na peletách je obecně nezbytné ověřit kompatibilitu kompozitního materiálu a různých analytických složek a sledovat chemickou stabilitu kompozitního materiálu, zejména pak vliv pH. Hodnoty pH byly ověřeny u všech vzorků již popsanou standardní metodou hodnocení enzymatické aktivity. Enzymatická aktivita byla sledována při hodnotách pH od 6 do 10.

K objektivnímu zjišťování barevných změn byla použita metoda tzv. třidimenzionální kolorimetrie. Jedná se o metodu založenou na systému CIE-L\*a\*b\*, který určitou barvu vyhodnocuje jako bod v trojrozměrném barevném prostoru. Pravoúhlé osy tohoto prostoru tvoří měrná světlost  $L^*$ , která nabývá hodnot z intervalu 0 (černá) až 100 (bílá), a dvě chromatické osy  $a^*$  a  $b^*$ . Osa  $a^*$  probíhá od zelené barvy k červené, osa  $b^*$  od modré ke žluté (Zmeškal, Čeppan, & Dzik, 2002).

Barevný prostor CIE-L\*a\*b\* umožňuje také výpočet objektivních odchylek (rozdílů barev) mezi jednotlivými barvami z odchylek jasu  $\Delta L^*$  a odchylek chromatických souřadnic  $\Delta a^*$  a  $\Delta b^*$ , a to pomocí vztahu:

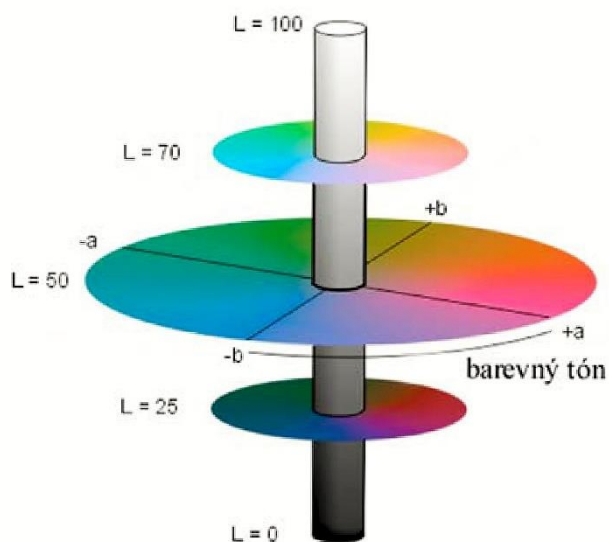
$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (5.1)$$

Pro snadnější orientaci byla stanovena stupnice udávající míru rozdílu mezi dvěma barvami dle tabulky 7:

Tabulka 7: Hodnocení barevných rozdílů  $\Delta E^*_{ab}$  (ORITEST, 2015)

Rozdíl $\Delta E^*_{ab}$	Vizuální hodnocení barevného rozdílu
<0,2	Nevnímatelný
0,2-0,5	Velmi nepatrný
0,5-1,5	Nepatrný
1,5-3,0	Zřetelný
3,0-6,0	Velmi zřetelný
6,0-12,0	Silný
>12,0	Velmi silný

Samostatně lze hodnotit i odchylky jednotlivých složek systému CIE-L\*a\*b\*. Pokud je  $\Delta L^* > 0$ , vzorek je světlejší, pokud je  $\Delta a^* > 0$ , vzorek je červenější. V případě  $\Delta b^* > 0$  je vzorek blíže žluté barvě, jak je patrné z modelu z obrázku 19 (Zmeškal, Čeppan, & Dzik, 2002).



Obrázek 19: Prostorový model CIE-L\*a\*b\* (Zmeškal, Čeppan, & Dzik, 2002)

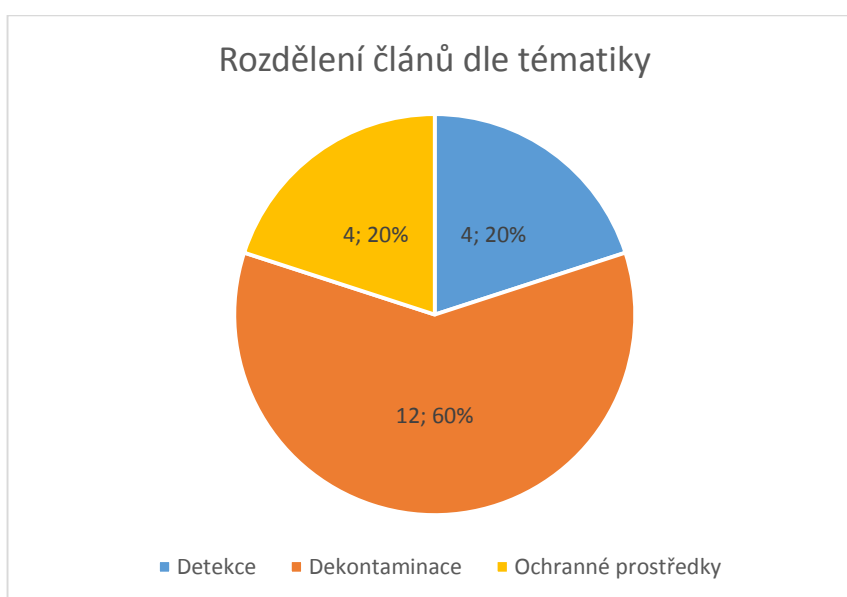
## 8 VÝSLEDKY

V této kapitole budou shrnuty poznatky, které byly získány během vypracování diplomové práce. Jedná se především o rešerši zahraniční literatury, v jejímž rámci byly představeny články zabývající se tematikou detekce otravných látek. Kromě toho budou představeny a shrnuty výsledky, kterých dosáhla společnost ORITEST při řešení projektu NANO během let 2009-2011, a průběžné výsledky projektu TRUBIČKA, jenž bude ukončen až v roce 2016.

### 8.1 Analýza článků zabývajících se detekcí otravných látek

Při zpracování diplomové práce bylo vybráno a prostudováno 20 vědeckých článků, které byly publikované ve špičkových zahraničních časopisech a které se zabývají problematikou nanomateriálů a otravných látek (seznam všech článků je uveden v příloze 1, příloze 2 a příloze 3). Dá se předpokládat, že ačkoliv se zcela jistě nejedná o všechny dostupné články, představují reprezentativní vzorek, na jehož základě lze vyvozovat některé závěry týkající se směru výzkumu dané problematiky ve světě.

Jak již bylo uvedeno, jednotlivá témata mají v souboru vybraných článků různé zastoupení – detekce se týkaly 4 články, dekontaminace 12 článků a 4 články se zabývaly materiály pro osobní ochranné prostředky. Z grafu 1 je patrné, že výrazně vyšší počet článků se týká dekontaminace, příp. rozkladu toxických látek.

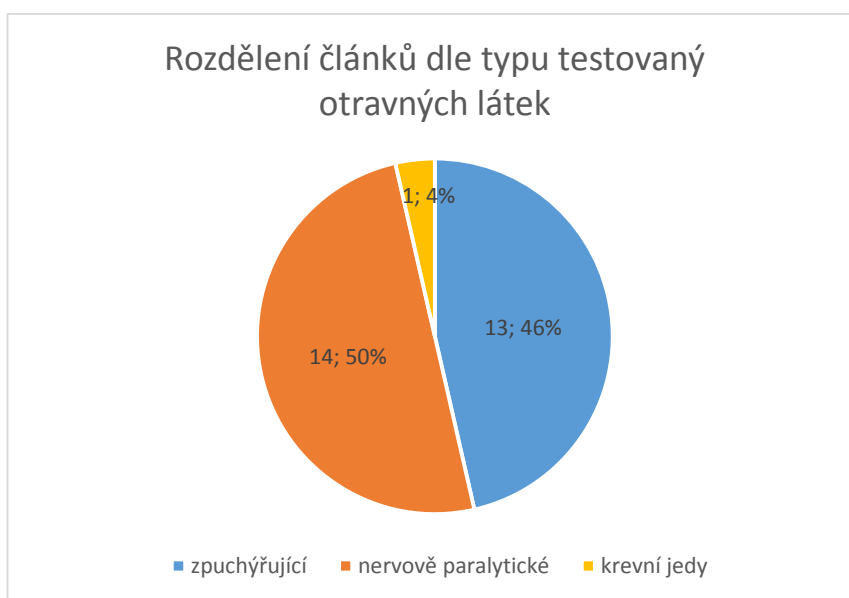


Graf 1: Rozdělení článků týkajících se nanomateriálů v ochraně před toxickými látkami dle tematiky



Zmíněné čtyři články pojednávající o detekci ilustrují, jakým směrem se aplikace nanomateriálů v této oblasti ubírá. Ve všech čtyřech případech autoři využili pro detekci polovodivých vlastností některých nanomateriálů a vyvinuli senzory, které registrují změnu odporu v systému. Jednalo se tedy ve všech případech o elektrochemické metody.

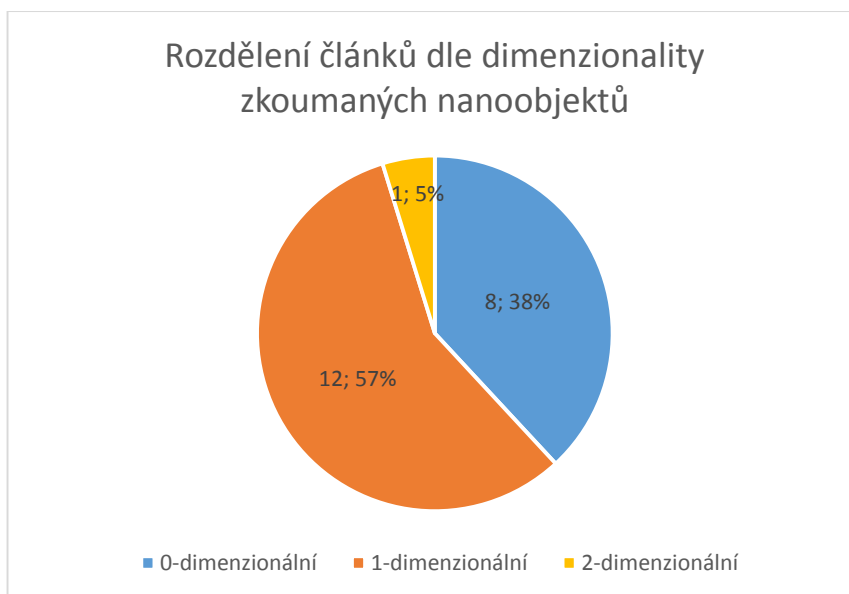
Během literární rešerše byla věnována pozornost i samotným otravným látkám, kterými se články zabývají. Z analýzy vyplývá, že výzkum je jednoznačně zaměřen na vojensky nejvýznamnější smrtící otravné látky (zpuchýřující a nervově paralytické látky), které byly testovány přímo nebo s použitím simulantů (např. DMMP jako simulant sarinu). Jeden z článků popisuje i testování kyanidů, nicméně i zde pouze jako doplňku k nervově paralytickým a zpuchýřujícím látkám. Zároveň se často jednalo o kombinaci nervově paralytických a látek zpuchýřujících, viz graf 2.



Graf 2: Rozdělení článků týkajících se nanomateriálů v ochraně před toxickými látkami dle typu testovaných otravných látek

Dalším zajímavým jevem je poměr typů nanomateriálů (z chemického hlediska), které jsou v zahraniční literatuře využívány. Tento poměr je jednoznačně ve prospěch oxidů kovů. Těmito typy nanomateriálů se zabývá 18 článků z dvaceti. Zbývající dva články se zabývají nanomateriály na bázi uhlíku a polymerními nanočásticemi.

Co se týče dimenzionality nanoobjektů použitých v člancích, nejčastěji se objevují 1-dimenzionální nanoobjekty, jak je patrné z grafu 3. Jedná se tedy především o nanotrubičky, nanodráty aj. Za nimi následují nanoobjekty 0-dimenzionální, tedy nanočástice.



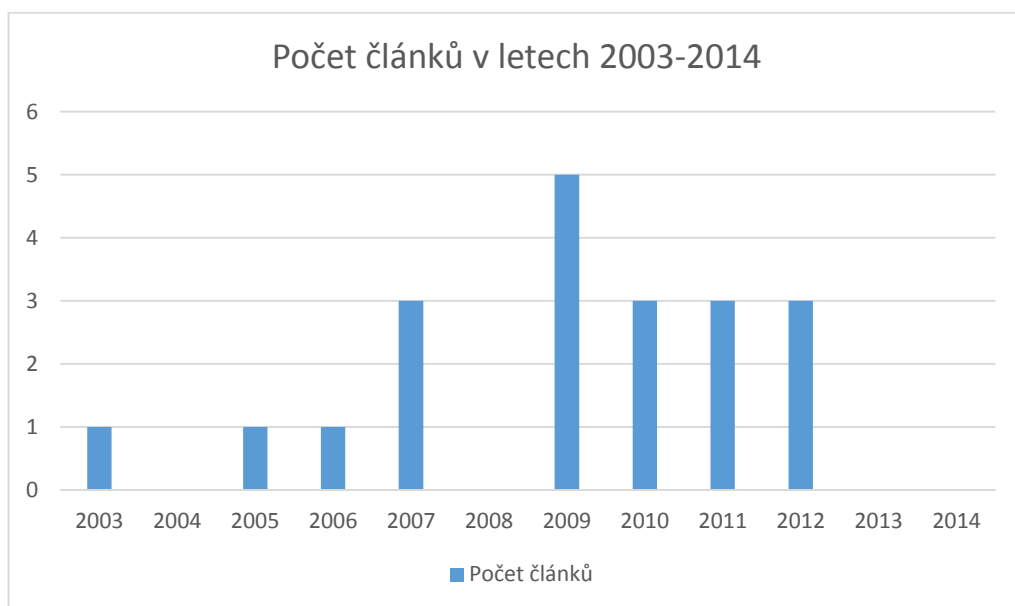
Graf 3: Rozdělení článků týkajících se nanomateriálů v ochraně před toxickými látkami dle dimenzionality nanoobjektů

V jednom případě (Sberveglieri, G. et al., 2009) byly testovány vlastnosti jak 1-dimenzionálního objektu (nanodrátů), tak objektu 2-dimenzionálního, tedy tenkých filmů. V grafu 3 je tento článek zastoupen v obou kategoriích, proto je celkový počet článků o 1 vyšší, než je výchozích 20.

Přehled vybraných článků alespoň orientačně ukazuje, která periodika se problematikou nanomateriálů využitelných v ochraně proti toxickým látkám zabývají, a umožňuje posoudit, zda se zájem odborné veřejnosti o nanomateriály během určitého časového období zvýšil, či nikoliv. Co se týče jednotlivých periodik, nejhojněji je zastoupen *Journal of Hazardous Materials*, a to v šesti případech. Jedná se o časopis publikující výzkumné zprávy a případové studie, které by měly přispět k většímu pochopení nebezpečí a rizik, které mohou určité materiály představovat jak pro člověka, tak životní prostředí (Aga, D. et al., 2015). Ve dvou případech se jednalo o *Journal of the American Ceramic Society*. Ostatní periodika (*Sensors and Actuators B*, *Applied Physics Letters*, *Defence Science Journal* a další) jsou zastoupeny pouze v jednotlivých případech.

Rozložení článků dle let vydání je znázorněno na grafu 4. Z něj je patrné, že největší množství publikací bylo zveřejněno zhruba v letech 2007 až 2012, přičemž nejvíce článků

bylo publikováno v roce 2009, konkrétně pět. V posledních dvou letech je patrný jistý ústup, alespoň co se počtu článků publikovaných na dané téma týče.



Graf 4: Rozdělení článků týkajících se nanomateriálů v ochraně před toxickými látkami dle roku vydání

## 8.2 Projekt NANO

### 8.2.1 Vlastnosti pelet s obsahem nanočástic oxidů kovů

Během řešení projektu NANO byly vyhodnoceny základní fyzikální vlastnosti vyrobených pelet o různém kvalitativním i kvantitativním složení. Jak bylo podrobněji uvedeno v kapitole 7.1.1, sledována byla zejména hustota materiálu, sypaná a setřesná hustota, Hausnerův poměr, pevnost a oděr a změny těchto vlastností v závislosti na přidavku různého množství nanomateriálů, především pak nanočástic oxidů titaničitého, hořečnatého a vápenatého.

Jednou z nejdůležitějších vlastností vyrobených pelet je jejich tvar, který má vliv i na ostatní vlastnosti materiálu. Sféricita, podobně jako sypaná a setřesná hustota, má vliv na tokové vlastnosti pelet, míru oděru aj. Sféricita byla zjišťována pomocí mikroskopu Olympus SZX 12. Je zajímavé, že ze sledovaných vzorků vykazovaly největší sféricitu pelety tvořené pouze krystalickou mikrocelulózou. Důvodem tohoto jevu jsou vynikající mechanicko-elastické vlastnosti mikrocelulózy, které umožňují zhuštění pelety do tvaru téměř ideální koule. Nicméně přidavek oxidů kovů neovlivnil sféricitu materiálu nijak zásadně, jak je zřejmé z fotografií uvedených v příloze 4, příloze 5 a příloze 6.

V tabulce 8 a tabulce 9 jsou uvedeny některé základní fyzikální vlastnosti vzorků s obsahem MgO a TiO<sub>2</sub>, a to včetně výsledné barvy pelet, která ovlivňuje jejich analytické vlastnosti (vyhodnocení barevné změny). Z tabulek je patrné, že se zvyšujícím se obsahem oxidů kovů se zvyšuje i hustota materiálu, nicméně klesá jeho pevnost. Největší mechanickou odolnost vykazují pelety s obsahem TiO<sub>2</sub>. Obecně však platí, že míra mechanické odolnosti s přidávkem oxidu klesá, s čímž souvisí i stoupající hodnota oděru.

Hausnerův poměr se nijak výrazně nemění, nicméně platí, že čím jsou pelety pravidelnějšího tvaru a velikosti, tím by měly mít nižší hodnotu Hausnerova poměru. Nejvýhodnější se v tomto směru jeví materiál mikrokrystalická celulóza/MgO v poměru 30:70.

Tabulka 8: Fyzikální vlastnosti kompozitního materiálu mikrokrystalická celulóza/MgO (ORITEST, 2012)

Parametr	Vzorek				
Obsah MgO [%]	20	30	50	70	80
Obsah mikrocelulózy [%]	80	70	50	30	20
Frakce 0,80-1,25 mm [%]	74,83	86,56	66,73	72,72	64,10
Hustota [g·cm <sup>-3</sup> ]	1,45653	1,75048	1,92839	2,09114	2,18024
Pevnost (průměrná hodnota) [N]	16,46	13,26	8,40	5,67	5,14
Oděr [%]	0,086	0,105	0,080	0,079	0,124
Hausnerův poměr	1,106	1,094	1,047	1,042	1,074
Barva	nažloutlá	nažloutlá	nažloutlá	našedlá	našedlá

Tabulka 9: Fyzikální vlastnosti kompozitního materiálu mikrokrystalická celulóza/TiO<sub>2</sub> (ORITEST, 2012)

Parametr	Vzorek				
Obsah TiO <sub>2</sub> [%]	10	20	40	60	70
Obsah mikrocelulózy [%]	90	80	60	40	30
Frakce 0,80-1,25 mm [%]	78,05	76,98	81,83	69,63	64,33
Hustota [g·cm <sup>-3</sup> ]	1,53905	1,62664	2,04895	2,43748	2,67255
Pevnost (průměrná hodnota) [N]	21,30	18,21	17,66	12,06	9,20
Oděr [%]	0,086	0,105	0,08	0,079	0,124
Hausnerův poměr	1,099	1,119	1,116	1,086	1,080
Barva	bílá	bílá	bílá	bílá	bílá

Co se týče vlivu složení materiálu na aktivitu impregnovaného enzymu, bylo prokázáno, že přítomnost oxidů kovů ve směsi ji zvyšuje, což má příznivý dopad na celý analytický systém. V určitém rozsahu platí: čím větší přídavek oxidů kovů, tím vyšší aktivita enzymů. Zejména pelety s oxidem titaničitým pak navíc vynikají bílou barvou, která dále usnadňuje hodnocení barevné změny při detekci (viz tabulka 9).

S cílem zvýšit stabilitu enzymu impregnovaného na peletách a zlepšit sorpční vlastnosti pelet bylo v roce 2011 pozměněno jejich složení. Základní směs pro výrobu pelet (bez nanočástic) kromě mikrocelulózy Avicel PH 101 obsahovala například mikrocelulózu Avicel RC 581, laktózu, Kollidon 90 (polyvinylpyrrolidon) a jiná plniva. Možné složení základní směsi uvádí tabulka 10.

Tabulka 10: Složení základní směsi určené k peletizaci (ORITEST, 2012)

Složka	Hmotnost [g]
Laktosa 100 MESH	98,7
Avicel PH 101	81,0
Avicel RC 581	20,3
Voda	65,8
Kollidon 90	9,8

Do nové práškové směsi bylo následně přidáno různé množství nanočástic ve formě prášků (20 % a 50 % celkové hmotnosti). Vlastnosti nově připravených pelet byly pak porovnávány s vlastnostmi pelet připravených pouze z mikrokrytalické celulózy Avicel PH 101.

Co se týče tvaru, jsou pelety o novém složení spíše vřetenovité. Na rozdíl od pelet původního složení tedy postrádají téměř ideální sférický tvar (viz příloha 7). Jak už bylo uvedeno, je to dáno tím, že samotná celulóza Avicel 101 má velmi dobré mechanicko-elastické vlastnosti k vytvoření sférických pelet. V nové směsi je podíl Avicelu 101 menší a zároveň je jako pojivo použit viskózní roztok Kollidonu 90. Síly působící při sféronizaci tak nejsou dostatečně silné. Na další fyzikální vlastnosti má ovšem tato skutečnost jen zanedbatelný vliv.

Během řešení projektu bylo pozorováno, že některé přísady vedly k zabarvení materiálu (problém kompatibility), což je limitující pro použití zejména v enzymatickém systému. To se týkalo hlavně přísad vykazujících silnou alkalickou reakci, včetně nanočástic oxidu vápenatého. Dále byl sledován vliv změny složení pelet na aktivitu impregnovaného enzymu. I u nového typu pelet bylo potvrzeno, že přídavek oxidů kovů ve formě nanočástic zvyšuje aktivitu enzymu, a tím i citlivost detekce.

Podstatným rozdílem mezi oběma typy pelet je jejich stabilita. Na základě urychleného testování stárnutí lze předpokládat, že stabilita enzymů impregnovaných na pelety z roku 2011 (nového typu) bude vyšší. Za normálních skladovacích podmínek nebyl zjištěn pokles aktivity enzymu impregnovaného na peletách staršího typu po dobu dvou let. U novějšího typu by podle dosavadních výsledků urychlených zkoušek měla aktivita enzymu zůstat nezměněná po dobu čtyř let.

### 8.2.2 *Výsledky testování detekční trubičky pro detekci fosgenu a difosgenu*

Pro vývoj nové detekční trubičky byl vybrán kompozitní materiál krystalické mikrocelulózy se 70% obsahem MgO bez dalších plnidel. Jedná se tedy o pelety z roku 2010, tzn. staršího typu. Tato náplň je stabilní a odolná vůči rušivým vlivům a klimatickým podmínkám. Ačkoliv je barva náplně nažltlá (viz tabulka 8), je dostatečně kontrastní s červenou barvou vznikající v přítomnosti fosgenu či difosgenu a jednotlivé koncentrace lze vizuálně snadno rozlišit.

Detekční limit trubičky je  $0,05 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ , takže umožňuje kontrolu přítomnosti fosgenu (difosgenu) na úrovni hygienických limitů ( $0,08 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ). Citlivost trubičky lze ještě zvýšit snížením reaktantů impregnovaných na nosiči, nicméně na úkor stability a odolnosti vůči okolním vlivům.

Co se týče selektivity, bylo testováno značné množství organických sloučenin jako např. acetylchlorid a benzoylchlorid. Jedná se o acylační činidla, která reagují podobným způsobem jako fosgen. Selektivita může být dále snižována kyselými parami a plyny, nicméně zásadité sloučeniny v povolených koncentracích nemají na citlivost trubičky vliv.

Je známo, že detekční trubičky založené na stejné reakci vykazují nízkou tepelnou stabilitu, proto by měly být skladovány při teplotách od  $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Nově navržené trubičky společnosti ORITEST si při teplotách do  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  zachovaly svou plnou funkčnost po dobu minimálně 12 měsíců. Navíc byly zcela použitelné i po vystavení extrémním teplotním podmínkám ( $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $-18 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $-48 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) po dobu 2 hodin.

Jak již bylo uvedeno, trubička byla navržena i pro kontinuální měření. Během experimentu byl použit chemický průkazník pro dobu od 30 do 240 minut při rychlosti prosávání  $1 \text{ dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$  v nekontaminovaném vzduchu laboratoře. Poté byly trubičky vystaveny působení difosgenu v testovací komoře o koncentraci  $0,3 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  při deseti nasáních ruční pumpou (celkem  $1 \text{ dm}^3$ ). Výsledky byly dále srovnány s čerstvě použitými trubičkami. Experiment

prokázal, že trubičky mohou být používány pro kontinuální monitoring prostředí minimálně po dobu 240 min, aniž by byla statisticky významně narušena jejich citlivost.

### 8.3 Projekt TRUBIČKA

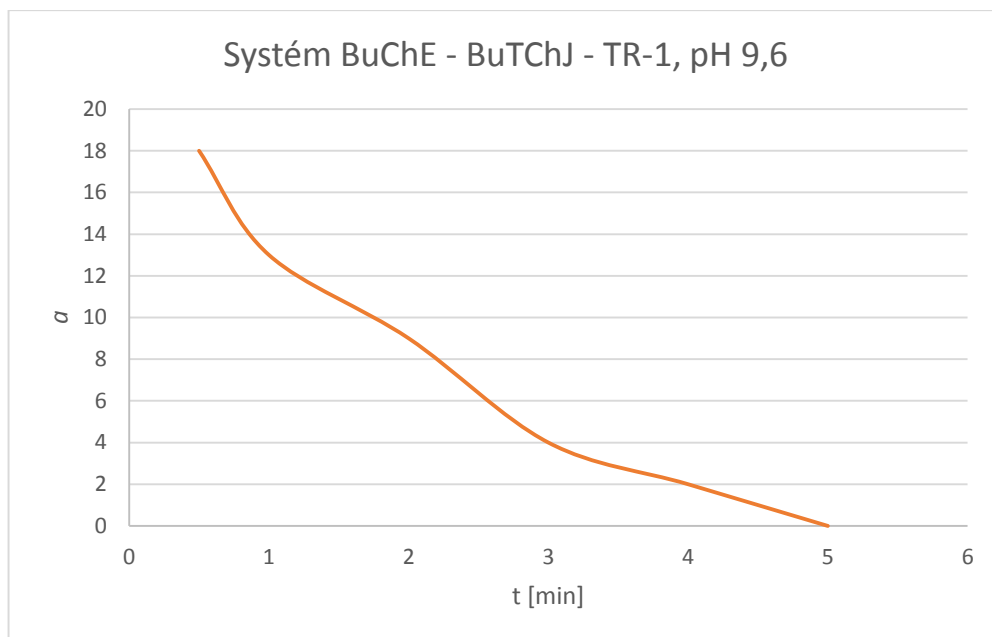
V projektu TRUBIČKA (TA04011060) byl výzkum zaměřen na kompozitní materiály představené již v roce 2011 v rámci projektu NANO. Jedná se o nový, modifikovaný typ směsi mikrokrytalické celulózy Avicel PH 101 a Avicel RC 581 s přidavkem různých organických a anorganických plniv. Navíc výzkum těchto materiálů dále pokračuje.

#### 8.3.1 Výsledky testování aktivity enzymů na nosiči

Jednou ze základních etap projektu je sledování aktivity impregnovaného enzymu na nosiči. Z tohoto důvodu byla testována kompatibilita kompozitního materiálu s enzymem a činidly tak, jak je popsáno v kapitole 7.2.2. Průběžné výsledky projektu ukazují na naprostou nekompatibilitu acidobazických indikátorů. Stejně tak se neosvědčily chromogenní substráty, např. u indoxylacetátu byl sice dobře čitelný barevný efekt, ale reakce trvala příliš dlouho pro praktické využití (10 minut).

V rámci této diplomové práce byl ve spolupráci s řešitelským týmem projektu studován analytický systém BuChE – BuChTJ – redoxní indikátor na kompozitním nosiči připraveném z mikrokrytalické celulózy a nanočástic TiO<sub>2</sub>. Jako perspektivní redoxní indikátor byla navržena látka TR-1 s barevnou změnou červená – bílá. Zaměření experimentů ilustruje graf 5, který znázorňuje závislost intenzity zabarvení (hodnota  $a$  v barevném systému CIE-L\*a\*b\*) na čase.

Peletizovaný kompaktní nosič obsahoval 20 % TiO<sub>2</sub>, aktivita BuChE byla asi 1  $\mu$ kat na 1 g nosiče a reakce probíhala při pH 9,6. K úplnému odbarvení systému docházelo do 5 minut.



Graf 5: Závislost intenzity zbarvení analytického systému ( $a$ ) s indikátorem TR-1 na čase

V rámci projektu dále probíhají testy stability vůči působení atmosférického vzduchu. Jak již bylo uvedeno v části věnované metodice projektu, vzorky byly vystaveny jeho působení po dobu 2 až 4 měsíců a zatím prokázaly vysokou odolnost. Nebyly zjištěny statisticky významné rozdíly mezi testovanými a čerstvě imobilizovanými vzorky. Zkoušky tohoto typu i nadále probíhají, neboť je cílem získat výsledky za období delší než 1 rok (ORITEST, 2015).



## 9 DISKUZE

Studium nanomateriálů v oblasti ochrany před účinky toxických látek je jednou z možností, jak toto slibné moderní odvětví využít. Tato diplomová práce je zaměřena především na jednoduché detekční prostředky toxických látek, nicméně nanomateriály mají potenciál i v dalších odvětvích ochrany, a to v dekontaminaci toxických látek nebo ve vývoji osobních ochranných prostředků.

V rámci přípravy a sběru podkladů pro diplomovou práci bylo z různých špičkových zahraničních vědeckých časopisů vybráno 20 článků zabývajících se studovanou tematikou. Výsledkem je jednoduchá analýza stávajících trendů výzkumu v dané oblasti.

Ze zaměření jednotlivých článků vyplývá, že nejčastěji jsou pro testování nových materiálů využívány vysoce toxické otravné látky. Ve všech člancích se jednalo o yperit nebo o některou z nervově paralytických látek. Toto zjištění souvisí s první ze stanovených hypotéz: *Světový výzkum v oblasti využití nanotechnologií v ochraně před účinky otravných látek je zaměřen především na vysoce toxické otravné látky, tedy na nervově paralytické a zpuchýřující*, která tímto byla potvrzena. Zaměření článků celkem přesvědčivě poukazuje na význam nervově paralytických a zpuchýřujících látek, které jsou považovány za potenciálně nejúčinnější složky chemických zbraní. Většina ostatních smrtících otravných látek patří spíše mezi průmyslové jedy. Zvláštní kategorii pak představují nesmrtící chemické zbraně (látky k potlačování nepokojů), jejichž detekci a ochraně proti nim bude v budoucnu jistě věnována zvýšená pozornost.

Většina z vybraných článků se týkala dekontaminace, a to celé dvě třetiny. Lze předpokládat, že to souvisí právě s tím, že se zpravidla jednalo o nervově paralytické a zpuchýřující látky. Yperit a především láka VX jsou málo těkavé sloučeniny, které jsou schopné kontaminovat na dlouhou dobu terén, terénní předměty, povrchy osobních ochranných prostředků i kůži. Dekontaminace je proto nezbytným opatřením při odstraňování následků jejich použití.

Dále bylo hodnoceno zaměření článků věnovaných detekci otravných látek. Z analýzy vyplývá, že trendem ve výzkumu detekčních prostředků nejsou jednoduché detekční prostředky, ale spíše složitější detektory, které sledují změny v elektrickém odporu systému. Tím je vyvrácena hypotéza č. 2: *Světový výzkum v oblasti využití nanotechnologií v detekci toxických látek je zaměřen zejména na jednoduché detekční prostředky, jako jsou detekční trubičky, papírky atd.* Důvodem je zřejmě snaha zvýšit citlivost automatických detektorů

při zachování malých rozměrů, jednoduchosti použití v terénu a ceně, zvláště když je potřeba získat informace nedostupné u jednoduchých detekčních prostředků (např. u kontinuálního monitoringu). To však vůbec neznamená, že klasické jednoduché prostředky ztrácejí na významu.

Články byly publikovány v různých vědeckých periodikách, největší zastoupení, a to v šesti případech, měl časopis *Journal of Hazardous Materials*. Tento časopis se zaměřuje na nebezpečí a rizika, jež určité materiály představují pro člověka a životní prostředí. V ostatních případech se jednalo o periodika zaměřená na materiálové inženýrství (např. *Material characterization*) nebo nanomateriály (např. *Nanotechnology*). Co se týče množství publikovaných článků v jednotlivých letech, je možné v poslední době sledovat jistý ústup. Není ovšem jasné, zda se jedná o celkový trend, či jen dočasný výpadek, jak tomu bylo např. v roce 2008 (viz graf 4).

V další části práce byl rozebrán projekt společnosti ORITEST, konkrétně projekt *Výzkum kompozitních sorbentů pro záchyt škodlivin ze vzduchu a vody a jejich přímá detekce barevnými reakcemi*. Cílem tohoto projektu bylo vyvinout nový kompozitní materiál, který by bylo možné využít při výrobě nových jednoduchých detekčních prostředků.

Základem kompozitních materiálů ve formě použitelných pelet (granulí) jako nosičů byla mikrokrytalická celulóza Avicel PH 101 obohacena různými příměsemi, včetně nanočástic oxidů kovů (MgO, CaO, TiO<sub>2</sub>). Studován byl jednak vliv jednotlivých druhů nanočástic na fyzikální vlastnosti pelet a na jejich tvar a barvu, jednak stabilita chemických činidel ukotvených na povrchu materiálu. Zvláštní pozornost pak byla věnována stabilitě enzymu AChE a jeho aktivitě s cílem získat technologii vhodnou pro detekci nervově paralytických látek.

Po úvodních testech bylo složení pelet upraveno tak, že k základní mikrocelulóze Avicel 101 byla přidána mikrocelulóza jiného typu (Avicel RC 581) a další plnidla (Laktosa 100 MESH, Kollidon 90). Změna složení měla zásadnější vliv na tvar pelet, které tak vykazovaly menší sféricitu (viz příloha 7). Některé nanočástice (např. oxidu vápenatého) v průběhu času měnily barvu kompozitu, a proto byly z dalšího testování vyřazeny. Změna barvy nosiče může totiž negativně ovlivnit čitelnost barevné změny, která je u kolorimetrických metod zásadní. Nicméně velkou pozitivní změnou, kterou jiné složení přineslo, bylo zvýšení stability impregnovaného enzymu, a to až o dva roky.

Při ověřování vlivu přidaných nanočástic na pelety a především pak na enzym, jímž byly pelety impregnovány, bylo zjištěno, že s rostoucím přídatkem oxidů kovů dochází ke zvýšení aktivity enzymu, a tedy citlivosti detekce. Například na vzorcích pelet obsahujících 60 a 80 %

MgO bylo dosaženo až čtyřnásobného zvýšení aktivity enzymu oproti vzorkům s čistou celulórou. Podobné výsledky poskytoval i přírůdek TiO<sub>2</sub>.

Jedním z výstupů tohoto projektu bylo představení nového typu detekční trubičky určené k detekci fosgenu a difosgenu (Pitschmann, V. et al., 2012). Jako sorbent byla zvolena starší verze kompozitního materiálu ve složení mikrocelulóza Avicel 101 a MgO v poměru 30:70. Testování trubičky prokázalo zlepšení několika zásadních vlastností, jako je tepelná stabilita, citlivost detekce a možnost kontinuálního monitoringu prostředí.

Výše uvedeným lze potvrdit třetí hypotézu, tedy že: *Nanomateriály použité při vývoji nových sorbentů určených k detekci toxických látek v detekčních trubičkách mají pozitivní vliv na jejich citlivost.*

V poslední části práce byl představen druhý projekt společnosti ORITEST s názvem *Technologie pro nový kolorimetrický biosenzor inhibitorů cholinesteráz v ovzduší i kapalných vzorcích* (pracovní název TRUBIČKA). Výzkum navazuje na poznatky získané v letech 2009-2011 v rámci projektu NANO a jako materiál pro výrobu nosných pelet byl zvolen novější typ s přírůdkem organických plniv.

V rámci projektu byly testovány různé typy substrátu (BuChTJ, AChTJ, chromogenní substráty), enzymů (AChE, BuChE) a větší množství indikátorů. Jednalo se o indikátory acidobazické (např. bromthymolová modř) a redoxní (včetně dosud nepoužívaného TR-1). Jak již bylo uvedeno, z dalšího testování byly vyřazeny chromogenní substráty, které poskytovaly barevnou odezvu až po delší době. Dále byly vyřazeny acidobazické indikátory, a to v jakékoliv kombinaci, protože vyžadovaly mimořádně náročné reakční podmínky.

Hlavní pozornost byla v rámci diplomové práce věnována systému BuChE – BuTChJ – TR-1. Sledována byla zejména závislost intenzity zbarvení redoxního činidla TR-1 na čase (doba odbarvení) na peletách připravených z mikrokrystalické celulózy a nanočástic TiO<sub>2</sub>. Při experimentech s peletami s obsahem 20 % TiO<sub>2</sub> (aktivita BuChE asi 1  $\mu$ kat na 1 gram nosiče, hodnota pH 9,6) docházelo k odbarvení do 5 minut. Barevný kontrast byl výrazný a odbarvení úplné, bez barevných skvrn. Je zřejmé, že vyšší hodnoty pH, kromě toho, že zlepšují odezvu indikátoru, umožňují také zvýšit robustnost metody a odolnost vůči rušivým vlivům.

Projekt TRUBIČKA stále probíhá, výsledky testování tedy stále nejsou kompletní. Nicméně již teď se ukazuje, že přírůdek nanočástic v některých ohledech příznivě ovlivňuje kvalitu kompozitního materiálu a jeho potenciální využití pro detekci. Zároveň je využití nanočástic oxidů kovů ve shodě s trendem panujícím ve světové literatuře.

## ZÁVĚR

Předložená diplomová práce je svým obsahem zaměřena na otravné látky jako významné představitele toxických látek a zabývá se možnostmi ochrany proti jejich účinkům. V úvodní části práce byla představena základní legislativa, která ošetřuje problematiku chemických zbraní po právní stránce, a to jak ve světě, tak v podmínkách ČR. Dále byly jednotlivé otravné látky rozděleny do skupin dle jejich účinku na lidský organismus, na což navazovala část zabývající se v současnosti nejpoužívanějšími prostředky ochrany. V této části byly popsány možnosti terapie v případě zasažení otravnými látkami, metody detekce otravných látek, prostředky osobní ochrany a samozřejmě i možnosti dekontaminace. V teoretické části diplomové práce byla stručně popsána i problematika nanotechnologií včetně dělení nanočástic, jejich přípravy a možností aplikace.

Praktická část byla rozdělena na dva oddíly. V prvním oddílu byla provedena analýza vědecko-odborné literatury týkající se využití nanomateriálů v ochraně před otravnými látkami (v detekci, dekontaminaci a vývoji materiálů pro výrobu ochranných prostředků). Konkrétně se jednalo o dvacet článků z významných zahraničních periodik, které publikují v rámci online akademických služeb typu Web of Science. Výsledky analýzy tohoto vzorku publikací byly následně konfrontovány s hypotézami, které byly stanoveny na začátku diplomové práce. Bylo potvrzeno, že v oblasti vývoje různých ochranných prostředků mají před ostatními přednost vysoce toxické látky, jako jsou nervově paralytické a zpuchýřující láky. Naopak se nepotvrdila hypotéza, která předpokládala orientaci v oblasti detekce především na jednoduché detekční prostředky, protože podle rozboru literatury je důraz kladen zejména na elektronické detektory otravných látek. Nicméně pro potvrzení, či vyvrácení těchto trendů z dlouhodobého hlediska by bylo vhodné pokračovat v monitoringu vydávaných článků i v příštích letech, a to nejen z hlediska časového, ale i z hlediska množství sebraných článků.

V druhém oddílu praktické části byly představeny projekty, kterými se zabývala nebo ještě stále zabývá společnost ORITEST spol. s r.o. Cílem těchto projektů bylo navržení nového typu sorbentu vhodného pro vývoj nových jednoduchých prostředků detekce otravných látek včetně detekční trubičky pro zjišťování inhibitorů cholinesteráz (aktuálních nervově paralytických látek). V rámci výzkumu byly testovány kompozitní materiály různého složení včetně obsahu nanočástic některých oxidů kovů.

Během řešení projektů byl potvrzen pozitivní vliv přítomnosti některých nanočástic na vlastnosti sorbentu, a to zejména co se týče aktivity nanoseného enzymu a jeho stability. Tím byla potvrzena hypotéza č. 3, která tento pozitivní vliv předpokládala. V rámci jednoho z projektů byla také vyvinuta detekční trubička určená ke zjišťování fosgenu a difosgenu v ovzduší, která prokázala vyšší citlivost a vyšší odolnost vůči okolnímu prostředí, než je tomu běžné u ostatních známých trubiček. To dokládá vysoký potenciál kompozitních materiálů, které obsahují nanočástice, a zřejmě nejen v oblasti vývoje jednoduchých detekčních prostředků.

Cílem práce bylo zhodnotit, jakým směrem se ubírá nynější vývoj v oblasti využití nanotechnologií v ochraně před účinky toxických látek a zda mají nanomateriály potenciál posunout tuto oblast nějakým způsobem kupředu. Na základě získaných znalostí i praktických výsledků, jichž bylo v rámci této práce dosaženo, lze hodnotit, že nanomateriály představují slibnou větev vývoje v této oblasti a současně s technologickým pokrokem lze předpokládat jejich mnohem širší využití nejen ve světě, ale také u nás doma.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- Aga, D. et al. (2015). *Journal of Hazardous Materials*. ISSN: 0304-3894. Získáno 12. 5 2015, z <http://www.journals.elsevier.com/journal-of-hazardous-materials/>
- Bajgar, J. (2011). *Bojové otravné látky zneužitelné v civilním sektoru*. V C. Klement, *Mimoriadne udalosti vo verejnom zdravotníctve* (str. 663). Banská Bystrica: PRO. ISBN: 978-80-89057-29-0.
- Bajgar, J. et al. (2010). *Antidota proti bojovým otravným látkám v Armádě ČR a možnosti jejich vývoje*. *Urgentní medicína: časopis pro neodkladnou lékařskou péči*, 12-14. ISSN: 1212 - 1924.
- Bidmanová, Š. et al. (2010). *Biosenzory k včasné detekci otravných látek*. *Chemické listy*, 104, 302-308. ISSN: 1213-7103.
- Comini, E. et al. (2009). *SnO<sub>2</sub> nanowires for detection of chemical warfare*. *IEEE Sensors 2009*, (stránky 813-825). doi:10.1016/b978-012374484-5.00053-5.
- Čapoun, T. et al. (2010). *Nová souprava pro výcvik s prostředky chemického průzkumu Hasičského záchranného sboru*. *The Science for Population Protection*, 1(2), 19-32. ISSN: 1803-568X.
- Čapoun, T., & Krykorková, J. (2012). *Dekontaminace bojových chemických látek za nízkých teplot v HZS ČR I: teoretická východiska*. *The Science for Population Protection*. ISSN: 1803-568X, 4(4), 5-16.
- Čapoun, T., & Krykorková, J. (2014). *Zabezpečení individuální dekontaminace nebezpečných chemických látek v HZS ČR. Část 2: Porovnání dekontaminační účinnosti a vybraných prostředků a postupů*. *The Science for Population Protection*, 6(2), 93-103.
- Čapoun, T., & Navrátilová, L. (2006). *Chemický průzkum v oblasti nebezpečných látek*. 1. ročník konference *Nebezpečné látky 2006* (stránky 8-12). Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství. ISBN: 80-86634-91-4.
- ČOS 681001. (2007). *Český obranný standard: Dekontaminační látky a směsi*. Praha: Úřad pro obrannou standardizaci, katagorizaci a státní ověřování jakosti.
- ČOS 841503. (2007). *Český obranný standard: Prostředky individuální ochrany dýchacích orgánů. Vševojskové ochranné masky. Názvy, definice a všeobecné technické požadavky*. Praha: Úřad pro obrannou standardizaci, katalogizaci a státní ověřování jakosti. .

- Došen-Mićović, L. (2004). *Molecular modelling of fentanyl analogs*. Journal of the Serbian Chemical Society, 69(11), 843-853. doi:10.2298/jsc0411843d
- Durdiak, J., & Gáfrík, A. (2005). *Zbrane hromadného ničenia - aktuálna bezpečnostná hrozba*. Bratislava: Ministerstvo obrany Slovenskej republiky, Inštitút bezpečnostných a obranných štúdií. ISBN: 80-88842-76-X.
- Dvořák, J., & Melkes, V. (1997). *Ekologické havárie a dekontaminace znečištění. Díl 2*. Vyškov: Vysoká vojenská škola pozemního vojska. ISBN: 80-7231-002-X.
- Fatah, A. A. et al. (2002). *Guide for the Selection of Personal Protective Equipment for Emergency First Responders*. Washington D.C.: National Institute of Justice.
- FMC BioPolymer. (2015). *Avicel*. Získáno 6. 5 2015, z <http://www.fmcbiopolymer.com/Pharmaceutical/Products/Avicelforsoliddoseforms.aspx>
- Fusek, J., & Měrka, V. (2003). *Nebezpečné herbicidy*. Vojenské zdravotnické listy, 72(6), 262-272. ISSN: 0372-7025.
- Ganesan, K., Raza, S. K., & Vijayaraghavan, R. (2010). *Chemical warfare agents*. J Pharm Bioallied Sci., 2(3), 166-178. doi:10.4103/0975-7406.68498
- Gumárny Zubří. (2015). *Ochranné masky civilní CM-6*. Získáno 18. 4 2015, z <http://www.guzu.cz/index.php?view=nbc&display=ochranne-masky-civilni-cm-6&lang=cz>
- Halámek, E., & Koblíha, Z. (2011). *Potenciální bojové chemické látky*. Chemické listy, 105, 323-333. ISSN: 1213-7103.
- Häring, A., & Rabišková, M. (2007). *Extruze/sferonizace – významná metoda výroby peletové lékové formy*. Česká a slovenská farmacie, 56(1), 11-16. ISSN: 1805-4439.
- Hawley, C. (2004). *Detecting terrorism agents and weapons of mass destruction*. Fire Engineering, 157(11), 17-27. ISSN: 0015-2587.
- Holánová, I. (2013). *Detekce a laboratorní kontrola úniků nebezpečných chemických látek do životního prostředí s nutností výjezdu chemické laboratoře HZS*. Diplomová práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Ústav soudního inženýrství. Vedoucí práce: Otakar J. Mika.
- Hon, Z., Pitschmann, V., & Rosinová, M. (2014). *Ochrana před zneužitelnými toxickými látkami, první pomoc při poškození*. V G. Šafr, Ochrana obyvatelstva v případě krizových situací a mimořádných událostí nevojenského charakteru II (stránky 18-61). Brno: Tribun EU. ISBN: 978-80-263-0724-2.

- Hošek, J. (2010). *Úvod do nanotechnologie*. Praha: České vysoké učení technické v Praze, Fakulta strojní. ISBN: 978-80-01-04555-8.
- Christian, P. et al. (2008). *Nanoparticles: structure, properties, preparation and behaviour in environmental media*. *Ecotoxicology*, 17(5), 326-343. doi:10.1007/s10646-008-0213-1.
- Jechoutková, P. (2007). *Stanovení kinetiky drčení tablet z mikrokrystalické celulózy*. Rigorózní práce. Hradec Králové: Karlova univerzita v Praze, Farmaceutická fakulta v Hradci Králové. Vedoucí práce: Milan Řehula.
- Kalbáč, M., Kavan, L., & Zupalová, M. (2008). *Nanotuby*. *Vesmír*, 87(12), 846-848. ISSN: 1214-4029.
- Kestell, A. E., & DeLorey, G. T. (2010). *Nanoparticles: Properties, Classification, Characterization and Fabrication*. New York: Nova Science Publishers. ISBN: 9781617618062.
- Khan, A. W. et al. (2012). *Chemical, biological, radiological, and nuclear threats- Decontamination technologies and recent patents: A review*. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 4(1). doi:10.1063/1.3688029
- Kovařík, J., & Smetana, M. (2006). *Základy civilní ochrany*. Skriptum. Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství. ISBN: 80-86634-85-X.
- Kratochvíl, B., Švorčík, V., & Vojtěch, D. (2005). *Úvod do studia materiálů*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. ISBN: 80-7080-568-4.
- Lee, Y. S. (2008). *Self-Assembly and Nanotechnology: A Force Balance Approach*. New Jersey: Jon Wiley & Sons. ISBN: 978-0-470-24883-6 .
- Leitner, J. (2011). *Teplota tání nanočástic*. *Chemické listy*, 105, 174-185. ISSN: 1213-7103.
- Leitner, J. (2015). *Struktura nanomateriálů*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav inženýrství pevných látek.
- Lhoták, P. (2004). *Chemie fullerenů*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze.
- Linhart, P., & Čapoun, T. (2005). *Systém chemického průzkumu a laboratorní kontroly v HZS ČR*. Praha: Ministerstvo vnitra - GŘ HZS ČR. ISBN: 80-86640-54-X.
- Macák, J. et al. (2007). *Korozní vlastnosti fyzikálně nanášených tenkých vrstev*. *Chemické listy*, 101, 713-721. ISSN: 1213-7103.
- Malachowski, M. J., & Goldberg, A. F. (1999). *Health Effects of Toxic Substances*. Maryland: Government Institutes. ISBN: 08-658-7649-5.
- Martínek, B. et al. (2006). *Ochrana obyvatelstva: Studijní materiál k modulu E*. Praha: MV - Generální ředitelství Hasičského záchranného sboru ČR.



- Matoušek, J. (2004). *New Generations of Protective Equipment for Rescue Operations Following Terrorist Chemical, Biological, Radiological, and Nuclear Attacks*. V P. J. Stopa, & Z. Orahovec (Editoři), *Technology for Combating WMD Terrorism* (stránky 95-102). Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. ISBN 14-020-2682-X.
- Matoušek, J., & Linhart, P. (2005). *CBRN: Chemické zbraně*. Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství. ISBN: 80-866-3471-X.
- Matoušek, J., Benedík, J., & Linhart, P. (2007). *CBRN: Biologické zbraně*. Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství. ISBN: 978-80-7385-003-6.
- Matoušek, J., Urban, I., & Linhart, P. (2008). *CBRN: Detekce a monitorování, fyzická ochrana, dekontaminace*. Ostrava: Sdružení bezpečnostního a požárního inženýrství. ISBN: 978-80-7385-048-7.
- Mika, O. (2011). *Závažná chemická havárie s yperitem v roce 1943*. Případová studie. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická.
- Mika, O., & Patočka, J. (2007). *Ochrana před chemickým terorismem*. České Budějovice: Jihočeská univerzita, Zdravotně sociální fakulta. ISBN: 978-80-7040-934-3.
- Mika, O., Zahradníček, P., & Zeman, M. (2012). *Ochrana obyvatelstva: Málé kompendium ochrany obyvatelstva. Díl I*. Jihlava: Vysoká škola polytechnická Jihlava. ISBN: 978-80-87035-67-2.
- Ministerstvo zdravotnictví ČR. (2013). *Český lékopis 2009 - Doplněk 2013*. Praha: Grada Publishing. ISBN: 978-802-4746-791.
- Morocco, A. P. (2005). *Cyanides*. *Crit Care Clin*, 21(4), 691-705. doi:10.1016/j.ccc.2005.06.002
- MVČK. (2009). *Mezinárodní humanitární právo: odpovědi na vaše otázky*. (V. Bílková, & M. Jukl, Editoři) Praha: Český červený kříž. ISBN: 978-80-87036-37-2.
- Novak, J. P. et al. (2003). *Nerve agent detection using networks of single-walled carbon nanotubes*. *Applied Physics Letters*, 83(19), 4026-4028. doi:10.1063/1.1626265
- Novotný, F. (2012). *Koloidní zlato: sofistikovaný (nano)nástroj budoucnosti?* *TecniCall*, 1, 6. Získáno 28. 4 2015, z <http://www.tecnicall.cz/clanek/2012-01-zlato/>
- Novotný, J. (2011). *Zakázané prostředky a způsoby vedení ozbrojených konfliktů*. Diplomová práce. Praha: Univerzita Karlova v Praze, Právnická fakulta. Vedoucí práce: Jan Ondřej.
- OPCW. (2015). *Genesis and Historical Development*. Získáno 29. 3 2015, z Organisation for the Prohibition of Chemical Weapons: <http://www.opcw.org/chemical-weapons-convention/genesis-and-historical-development/>

- ORITEST. (2012). *Výzkum kompozitních sorbentů pro zachyt škodlivin ze vzduchu a vody a jejich přímá detekce barevnými reakcemi*. Závěrečná zpráva programového projektu MPO ČR, Ev. č. projektu: FRTI1/132. (I. Tušarová, Editor) Praha: ORITEST spol. s r.o.
- ORITEST. (2015). *Detekční papírky PP-3*. Získáno 11. 4 2015, z <http://www.oritest-group.com/cs/produkty/detekcni-prostredky/detekcni-papirky-pp-3/popis/>
- ORITEST. (2015). *Technologie pro nový kolorimetrický trubičkový biosenzor inhibitorů cholinesteráz v ovzduší i kapalných vzorcích*. Průběžná zpráva k projektu: TA04011060. (V. Pitschmann, Editor) Praha: ORITEST spol. s r.o.
- Patočka, J. et al. (2004). *Vojenská toxikologie*. Praha: Grada Publishing. ISBN: 80-247-0608-3.
- Patočka, J. et al. (2006). *Chemický terorismus*. Kontakt, 8(1), 123-127. ISSN: 1804-7122.
- Pitschmann, V. (2014). *Chemická bezpečnost: Ochrana proti toxickým látkám*. Prezentace k přednášce. Kladno: České vysoké učení technické v Praze, Fakulta biomedicínského inženýrství.
- Pitschmann, V. (2014). *Overall View of Chemical and Biochemical Weapons*. Toxins, 6, 1761-1784. doi:10.3390/toxins6061761
- Pitschmann, V. et al. (2007). *A simple in situ visual and tristimulus colorimetric method for*. Journal of the Serbian Chemical Society, 72(10), 1031-1037. doi:10.2298/JSC0710031P
- Pitschmann, V. et al. (2011). *Výzkum detekčních trubiček pro bojové chemické látky v České republice*. Chemické listy, 105(5), 334-345. ISSN: 1213-7103.
- Pitschmann, V. et al. (2012). *Detection tube with composite carrier for detection of phosgene and diphosgene in air*. Hemijska industrija, 66(1), 79-84. doi:10.2298/HEMIND110530057P
- Pitschmann, V., Hon, Z., & Navrátil, L. (2011). *Současné poznatky o zpuchýřujících látkách: charakteristika, toxicita, klinické projevy*. Časopis výzkumu a aplikací v profesionální bezpečnosti, 4(2). Načteno z <http://www.bozpinfo.cz/josra/josra-02-2011/zpuchyrujici-latky-I.html>
- Pitschmann, V., Hon, Z., & Navrátil, L. (2011). *Současné poznatky o zpuchýřujících látkách: diagnostika, terapie a ochrana*. Časopis výzkumu a aplikací v profesionální bezpečnosti, 4(2). Načteno z <http://www.bozpinfo.cz/win/josra/josra-02-2011/zpuchyrujici-latky-II.html>

- Pizúrová, N. (2012). *Elektronová mikroskopie na nanočásticových systémech*. Disertační práce. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, Fakulta přírodovědecká. Vedoucí práce: Miroslav Mašláň.
- Prasad, G. K., Singh, B., & Vijayaraghavan, R. (2008). *Respiratory Protection Against Chemical and Biological Warfare Agents*. *Defence Science Journal*, 58(5), 686-697. doi:10.14429/dsj.58.1692
- Rai, M., Yadav, A., & Gade, A. (2009). *Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials*. *Biotechnology Advances*, 27, 76-83. doi:10.1016/j.biotechadv.2008.09.002
- Ramsden, J. (2011). *Nanotechnology - An Introduction*. Burlington: Elsevier Science. ISBN: 978-1-43-777837-3.
- Reichlová, V. (2006). *Sonochemická příprava oxidických materiálů*. Diplomová práce. Brno: Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce: Jiří Pinkas.
- Rodgers, G. C., & Condurache, C. T. (2010). *Antidotes and Treatment for Chemical Warfare/Terrorism Agents: An Evidence-Based Review*. *Clinical Pharmacology*, 88(3), 318-327. doi:10.1038/clpt.2010.152
- Rousková, R. (2013). *Využití přístroje GDA-2 v praktické činnosti jednotek Hasičského sboru*. Diplomová práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce: Josef Čáslavský.
- Říha, R. (2015). *Psychologie účastníků mimořádných událostí způsobených chemickým, biologickým, radiačním či nukleárním ohrožením*. Diplomová práce. Kladno: České vysoké učení technické v Praze, Fakulta biomedicínského inženýrství. Vedoucí práce: Štěpán Vymětal.
- Sberveglieri, G. et al. (2009). *Semiconducting tin oxide nanowires and thin films for Chemical Warfare Agents detection*. *Thin Solid Films*, 517, 6156-6160. doi:10.1016/j.tsf.2009.04.004
- Skřehot, P. A., & Rupová, M. (2011). *Nanobezpečnost*. Praha: Výzkumný ústav bezpečnosti práce. ISBN: 978-80-86973-89-0.
- Soldán, M. (2002). *Využitie fotokalytických vlastností TiO<sub>2</sub>*. *Materials Science and Technology*, ISSN: 1335-9053.
- Středa, L., & Bajgar, J. (2001). *Úsilí o kontrolu zákazu biologických zbraní pokračuje*. *Mezinárodní vztahy*, 36(4), 56-80. ISSN: 0323-1844.

- Středa, L., & Patočka, J. (2014). *Zneschopňující chemické látky - ohrožení účelu a cíle Úmluvy o zákazu chemických zbraní?* Kontakt, 16(1), 65-72. doi:10.1016/j.kontakt.2014.02.001
- Středa, L., Uchytíl, B., & Kobliha, Z. (1999). *Chemická analýza prováděná podle Úmluvy o zákazu chemických zbraní.* Chemické listy, 93, 575-579. ISSN: 1213-7103.
- SÚJB. (2015). *Zákaz chemických zbraní.* Získáno 29. 3 2015, z <https://www.sujb.cz/zakaz-chemickych-zbrani/>
- Survive-Ability. (2015). *Vaše tělesná ochrana.* Získáno 18. 4 2015, z <http://survive-ability.cz/vasetelesnaochrana.html>
- Sýkora, V. (2008). *Prostředky pro ochranu dýchacích cest.* Praha: Ministerstvo vnitra - Generální ředitelství Hasičského záchranného sboru ČR. ISBN: 978-80-86640-95-2.
- SYNTCHEM. (2015). *Ochranná maska vojenská OM-90.* Získáno 18. 4 2015, z [http://syntchem.sk/index.php?id\\_product=9&controller=product&id\\_lang=2](http://syntchem.sk/index.php?id_product=9&controller=product&id_lang=2)
- Szinicz, L. (2005). *History of chemical and biological warfare agents.* Toxicology, 214(3), 167-181. doi:10.1016/j.tox.2005.06.011
- Šnita, D. (2006). *Chemické inženýrství I.* Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. ISBN: 80-7080-589-7.
- Štětina, J. et al. (2014). *Zdravotnictví a integrovaný záchranný systém při hromadných neštěstích a katastrofách.* Praha: Grada Publishing. ISBN: 802474578X.
- Tomchenko, A. A., Harmer, G. P., & Marquis, B. T. (2005). *Detection of chemical warfare agents using nanostructured metal oxide sensors.* Sensors and Actuators B, 41-55. doi:10.1016/j.snb.2004.11.059
- Triggle, D. J., Mitchell, J. M., & Filler, R. (1998). *The Pharmacology of Physostigmine.* CNS Drug Reviews, 4(2), 87-136. ISSN: 1527-3458.
- Uchytíl, B. (2012). *Bojové chemické látky - historie ve starověku, odzbrojovací aktivity, zapojení IOO LB do Úmluvy o zákazu chemických zbraní.* The Science for Population Protection, 4.5(Speciální vydání), 167-178. ISSN: 1803-568X.
- Vičar, D., & Vičar, R. (2013). *Means of chemical reconnaissance and control in the fight against CBRN terrorism.* Journal of Defense Resources Management, 4(1), 83-92. ISSN: 2068-9403.
- Zaoralová, N. (2012). *Jak fungují chemické laboratoře HZS ČR.* Získáno 17. 4 2015, z Hasičský záchranný sbor České republiky: <http://www.hzscr.cz/clanek/jak-funguji-chemicke-laboratore-hzs-cr.aspx>

Zmeškal, O., Čeppan, M., & Dzik, P. (2002). *Barevné prostory a správa barev*. Získáno 8. 5 2015, z [http://www.fch.vutbr.cz/lectures/imagesci/download/stud06\\_rozn02.pdf](http://www.fch.vutbr.cz/lectures/imagesci/download/stud06_rozn02.pdf)

Ždárová Karasová, J. et al. (2010). *Užití Ellmanovy metody pro stanovení aktivit cholinesteráz při in vivo hodnocení účinků reaktivátorů*. *Chemické listy*, 104, 46-50. ISSN: 1213-7103.

## SEZNAM ZKRATEK

- AČR – Armáda České republiky  
AChE – Acetylcholinesteráza  
AChJ – Acetylcholinjodid  
ATChJ – Acetylthiocholinjodid  
BChJ – Butyrylcholinjodid  
BTChJ – Butyrylthiocholinjodid  
CBRN – Chemické, biologické, radiologické a nukleární  
CNS – Centrální nervová soustava  
CNT – Uhlíkové nanotrubky (Carbon Nanotubes)  
CVD – Chemická depozice z plynné fáze (Chemical Vapor Deposition)  
ČR – Česká republika  
DMMP – Dimethyl methylfosfonát  
DSK – Dynamická sorpční kapacita  
DTNB – 5,5'-dithiobis-2-nitrobenzoová kyselina  
DWNT – Dvojstěnné nanotrubky (Double Wall Nanotubes)  
EDTA – Ethylendiamintetraoctová kyselina  
HZS ČR – Hasičský záchranný sbor České republiky  
IDLH – Limit bezprostředního nebezpečí ohrožení života nebo zdraví (Immediately Dangerous to Life or Health)  
MPO – Ministerstvo průmyslu a obchodu  
NATO – Severoatlantická aliance  
OPCW – Organizace pro zákaz chemických zbraní  
PVD – Fyzikální depozice z plynné fáze (Physical Vapor Deposition)  
RGTO – Rheotaxial Growth and Thermal Oxidation  
SÚJB – Státní úřad pro jadernou bezpečnost  
SWNT – Jednostěnné nanotrubky (Single Wall Nanotubes)  
TCDD – 2,3,7,8-tetrachlordibenzo-*p*-dioxin  
TNB<sup>-</sup> – 5-thio-2-nitrobenzoový aniont

## SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Toxicita nervově paralytických látek pro člověka (Patočka, J. et al., 2004).....	18
Tabulka 2: Srovnání účinnosti nejdůležitějších psychicky zneschopňujících látek (Patočka, J. et al., 2004).....	23
Tabulka 3: Srovnání účinků derivátů fentanylu a morfia (Došen-Mičović, 2004).....	24
Tabulka 4: Klasifikace protiplynových filtrů (Pitschmann, 2014): .....	37
Tabulka 5: Normy spotřeby odmořovacích směsí (ČOS 681001, 2007).....	40
Tabulka 6: Příklady složení pelet s MgO a TiO <sub>2</sub> (v gramech při výrobě) (ORITEST, 2015)	60
Tabulka 7: Hodnocení barevných rozdílů $\Delta E^*_{ab}$ (ORITEST, 2015).....	63
Tabulka 8: Fyzikální vlastnosti kompozitního materiálu mikrokrystalická celulóza/MgO (ORITEST, 2012).....	68
Tabulka 9: Fyzikální vlastnosti kompozitního materiálu mikrokrystalická celulóza/TiO <sub>2</sub> (ORITEST, 2012).....	68
Tabulka 10: Složení základní směsi určené k peletizaci (ORITEST, 2012).....	69

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Strukturní vzorce DFP a somanu .....	17
Obrázek 2: Strukturní vzorce sirného yperitu a dusíkového yperitu typu HN-1 .....	19
Obrázek 3: Strukturní vzorec lakrimátoru látky CS a sternitu Clark I.....	21
Obrázek 4: Strukturní vzorce fosgenu, chlorpikrinu a difosgenu.....	21
Obrázek 5: Strukturní vzorec psychoaktivní látky BZ (chinuklidin-3-yl-benzilát).....	23
Obrázek 6: Strukturní vzorce krevních jedů kyanovodíku a chlorkyanu.....	25
Obrázek 7: Strukturní vzorec 2,3,7,8-tetrachlordibenzo-p-dioxinu (TCDD) .....	27
Obrázek 8: Detekční papírky PP-3 a detekční trubičky (ORITEST, 2015).....	31
Obrázek 9: Technický automobil chemický – TACHP (Zaoralová, 2012).....	33
Obrázek 10: Vojenská ochranná maska OM-90 (SYNTCHEM, 2015) a civilní ochranná...	35
Obrázek 11: Individuální protichemický balíček IPB-80 (Survive-Ability, 2015) .....	41
Obrázek 12: Molekula fullerenu C <sub>60</sub> (Lhoták, 2004) a jednostěnné nanotrubičky (Kalbáč, Kavan, & Zukalová, 2008).....	46

Obrázek 13: Top-down a bottom-up přístup při přípravě nanostruktur (Lee, 2008).....	47
Obrázek 14: Strukturální vzorec dimethyl methylfosfonátu (DMMP).....	51
Obrázek 15: Reakce enzymové hydrolýzy acetylthiocholinu .....	57
Obrázek 16: Štěpení DTNB a vznik chromoforu TNB <sup>-</sup> .....	57
Obrázek 17: Mechanismus reakce fosgenu se 4-( <i>p</i> -nitrobenzyl)pyridinem .....	59
Obrázek 18: Strukturální vzorec redoxního indikátoru TR-1 .....	62
Obrázek 19: Prostorový model CIE-L*a*b (Zmeškal, Čeppan, & Dzik, 2002) .....	63

## SEZNAM GRAFŮ

Graf 1: Rozdělení článků týkajících se nanomateriálů v ochraně před toxickými látkami....	64
Graf 2: Rozdělení článků týkajících se nanomateriálů v ochraně před toxickými látkami....	65
Graf 3: Rozdělení článků týkajících se nanomateriálů v ochraně před toxickými látkami....	66
Graf 4: Rozdělení článků týkajících se nanomateriálů v ochraně před toxickými látkami....	67
Graf 5: Závislost intenzity zabarvení analytického systému ( <i>a</i> ) s indikátorem TR-1 na čase 72	

## SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1: Seznam článků týkající se detekce použitých pro analýzu literatury .....	i
Příloha 2: Seznam článků týkající se dekontaminace použitých pro analýzu literatury.....	i
Příloha 3: Seznam článků týkající se nových materiálů použitých pro analýzu literatury .....	iii
Příloha 4: Tvar pelet z mikrokrystalické celulózy Avicel 101 (ORITEST, 2012) .....	iv
Příloha 5: Tvar pelet z mikrokrystalické celulózy Avicel 101 se 70% obsahem MgO (ORITEST, 2012).....	iv
Příloha 6: Tvar pelet z mikrokrystalické celulózy Avicel 101 se 70% obsahem TiO <sub>2</sub> (ORITEST, 2012).....	v
Příloha 7: Vřetenovitý tvar pelet z mikrokrystalické celulózy Avicel 101, Avicel 581 a dalších plniv (ORITEST, 2012).....	v



## PŘÍLOHY

Příloha 1: Seznam článků týkající se detekce použitých pro analýzu literatury

Tomchenko, A. A., Harmer, G. P., & Marquis, B. T. (2005). *Detection of chemical warfare agents using nanostructured metal oxide sensors*. *Sensors and Actuators B*, 41-55.  
doi:10.1016/j.snb.2004.11.059

Comini, E. et al. (2009). *SnO<sub>2</sub> nanowires for detection of chemical warfare*. *IEEE Sensors 2009*, (stránky 813-825). doi:10.1016/b978-012374484-5.00053-5.

Novak, J. P. et al. (2003). *Nerve agent detection using networks of single-walled carbon nanotubes*. *Applied Physics Letters*, 83(19), 4026-4028. doi:10.1063/1.1626265

Sberveglieri, G. et al. (2009). *Semiconducting tin oxide nanowires and thin films for Chemical Warfare Agents detection*. *Thin Solid Films*, 517, 6156-6160. doi:10.1016/j.tsf.2009.04.004

Příloha 2: Seznam článků týkající se dekontaminace použitých pro analýzu literatury

Prasad, G. K. et al. (2007). *Detoxification reactions of sulphur mustard on the surface of zinc oxide nanosized rods*. *Journal of Hazardous Materials*, 149, 460-464.  
doi:10.1016/j.jhazmat.2007.04.010

Mahato, T. H. et al. (2010). *Mesoporous manganese oxide nanobelts for decontamination of sarin, sulphur mustard and chloro ethyl ethyl sulphide*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 132, 15-21. doi:10.1016/j.micromeso.2009.05.035

Prasad, G. K. et al. (2009). *Modified titania nanotubes for decontamination of sulphur mustard*. *Journal of Hazardous Materials*, 167, 1192-1197. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.01.129

Mahato, T. H. et al. (2009). *Reactions of sulphur mustard and sarin on  $V_{1.02}O_{2.98}$  nanotubes*. Journal of Hazardous Materials, 166, 1545-1549. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.11.073

Saxena, A. et al. (2012). *Removal of sulphur mustard, sarin and simulants on impregnated silica nanoparticles*. Journal of Hazardous Materials, 211-212, 226-232. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.07.117

Štengl, V. et al. (2011). *Sulphur mustard degradation on zirconium doped Ti-Fe oxides*. Journal of Hazardous Materials, 192, 1491-1504. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.06.069

Prasad, G. K. et al. (2011). *Sun light assisted photocatalytic decontamination of sulfur mustard using ZnO nanoparticles*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 349, 55-62. doi:10.1016/j.molcata.2011.08.018

Zbořil, R. et al. (2012). *Treatment of chemical warfare agents by zero-valent iron nanoparticles and ferrate(VI)/(III) composite*. Journal of Hazardous Materials, 211-212, 126-130. doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.10.094

Ramaseshan, R., Ramakrishna, S. (2007). *Zinc Titanate Nanofibers for the Detoxification of Chemical Warfare Simulants*. J. Am. Ceram. Soc., 90(6), 1836–1842. doi: 10.1111/j.1551-2916.2007.01633.x

Štengl, V. et al. (2010). *Zirconium doped nano-dispersed oxides of Fe, Al and Zn for destruction of warfare agents*. Material characterization, 61, 1080-1088. doi:10.1016/j.matchar.2010.06.021

Mahato, T. H. et al. (2009). *Nanocrystalline zinc oxide for the decontamination of sarin*. Journal of Hazardous Materials, 165, 928-932. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.10.126

Ramacharyulu, P. et al. (2012). *Photocatalytic Decontamination of Sulfur Mustard Over Manganese Oxide Nanobelts*. Environmental Progress & Sustainable Energy, 32(4), 118-123. doi: 10.1002/ep.11735

Příloha 3: Seznam článků týkající se nových materiálů použitých pro analýzu literatury

Sundarrajan, S., Chandrasekaran, A.R., Ramakrishna, S. (2010). *An Update on Nanomaterials-Based Textiles for Protection and Decontamination*. J. Am. Ceram. Soc., 93(12), 3955-3975. doi: 10.1111/j.1551-2916.2010.04117.x

Sundarrajan, S., Ramakrishna, S. (2007). *Fabrication of nanocomposite membranes from nanofibers and nanoparticles for protection against chemical warfare stimulants*. J. Mater. Sci., 42, 8400-8407. doi: 10.1007/s10853-007-1786-4

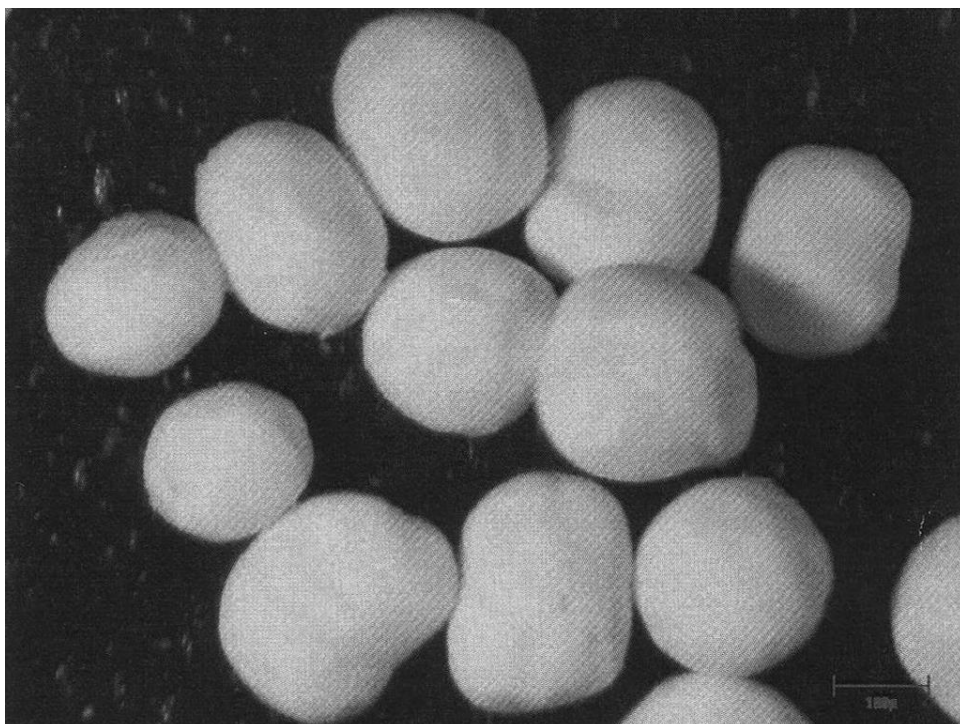
Ramaseshan, R. et al. (2006). *Functionalized polymer nanofibre membranes for protection from chemical warfare stimulants*. Nanotechnology, 17, 2947-2953. doi:10.1088/0957-4484/17/12/021

Grandcolas, M. et al. (2011). *Self-decontaminating layer-by-layer functionalized textiles based on WO<sub>3</sub>-modified titanate nanotubes. Application to the solar photocatalytic removal of chemical warfare agents*. Applied Catalysis A: General, 391, 455-467. doi:10.1016/j.apcata.2010.05.028

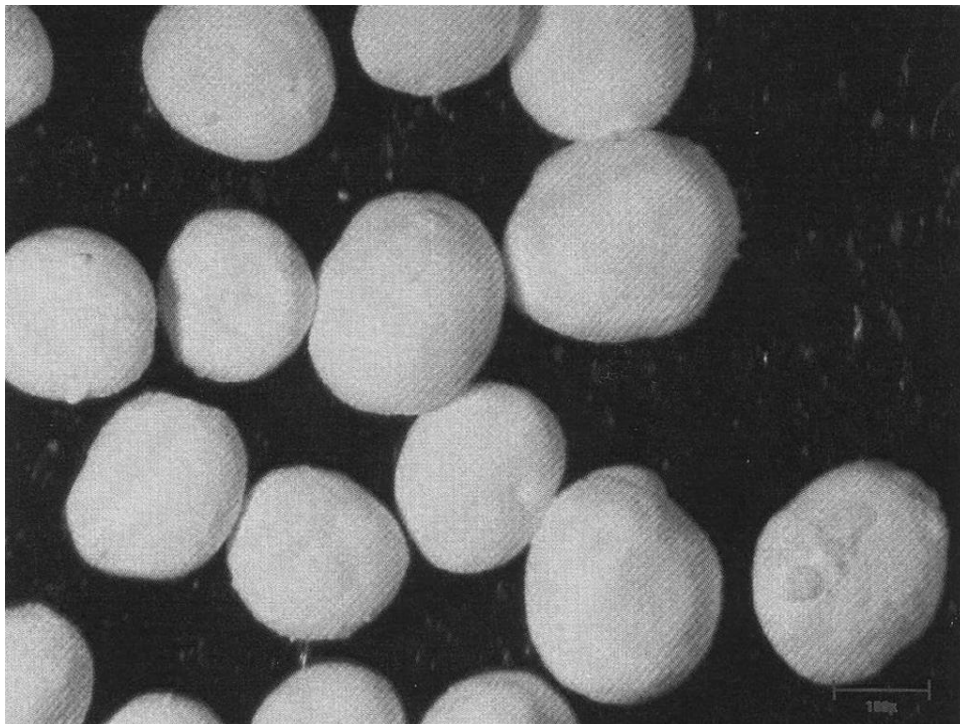
Příloha 4: Tvar pelet z mikrokrystalické celulózy Avicel 101 (ORITEST, 2012)



Příloha 5: Tvar pelet z mikrokrystalické celulózy Avicel 101 se 70% obsahem MgO (ORITEST, 2012)



Příloha 6: Tvar pelet z mikrokrystalické celulózy Avicel 101 se 70% obsahem  $\text{TiO}_2$  (ORITEST, 2012)



Příloha 7: Vřetenovitý tvar pelet z mikrokrystalické celulózy Avicel 101, Avicel 581 a dalších plniv (ORITEST, 2012)

