



Obr. 3. Ideálny profil vývoja koncentrácie na čase v oblakoch jedovatých plynov, pri vzdialenosti d_x od zdroja výtoku v smere vetra.

Trvanie expozície je predurčené rozdielom medzi konečným časom (t_f) a časom vzniku časového profilu (t_i).

A - profil pre krátke trvanie uvoľňovania plynu alebo kvapaliny, ktoré sa rýchlo odparujú,

B - profil pre dlhé trvanie uvoľňovania plynu alebo rýchleho výtoku kvapaliny s pomalým odparovaním.

Ak akceptujeme význam aditivity dávky (Haberov zákon), potom pre vyššie zmienené profily platí pre dávku:

$$D = \int_{t_i}^{t_f} c \cdot dt \quad 1.$$

alebo obecný vzťah:

$$D = \int_{t_i}^{t_f} c^n \cdot dt \quad 2.$$

Vzťah č.2 je modifikovaný Haberov zákon. Exponent n pre väčšinu jedovatých látok je väčší ako jedna čo poukazuje na väčšiu dôležitosť toxického efektu koncentrácie pokiaľ ide o porovnanie s expozičným časom (za predpokladu že je kratší ako doba zväžená v referenčnej dávke).

Pre smrteľné dávky TNO [6] priraduje špecifické hodnoty k "n" pre malú skupinu látok, zavádzajúc pre ne rozličné probit P (bezúhonnosť) funkciu :

$$P = A + \ln (c^n \cdot t) \quad 3.$$

kde A - je konštanta špecifická pre každú látku. TNO priraduje hodnotu n =2 pre dávky uvažovaných jedovatých látok, ktoré nie sú smrteľné, teda určuje reverzibilnú alebo nebezpečnú úroveň poškodenia spomenutú vyššie. Niekoľko počítačových programov vyvinutých pre modelovanie rozptylov toxických oblakov prezentuje výsledky ako situáciu oblaku v rozličných časoch prostredníctvom charakteristických izopliet (izonadbytky zavedené užívateľom vopred) namiesto počítania dávkových izočiari. Z toho dôvodu je dôležité definovať najvzdialenejší dosah maximálnej koncentrácie, ktorý bol posudzovaný ako referenčná dávka.

Pre tento účel profil obrázku č. 3A môže byť zjednodušený do tvarovaného profilu trojuholníka so základňou ktorá predstavuje čas, ktorý je potrebný na prechod oblaku úseku ($t_f - t_i$) a s veľkosťou maximálnej koncentrácie - alebo, ešte lepšie, koncentrácie "c" umocnenej na mocninu "n". Čas potrebný na prechod oblaku akýmkoľvek bodom v smere vetra závisí na trvaní emisie a meteorologických podmienkach. V hodnoteniach radu prípadov pre rýchle uvoľnenia oblakov boli pozorované iba oblaky s časmi prechodu pod päť minút. Z toho dôvodu, ak je prijaté umiernené a všeobecné kritérium je odporúčané použiť maximálny čas prechodu 10 minút.

Podľa týchto podmienok, pre nejaký bod v zasiahutej zóne dávka je definovaná :

$$D = \int_{t_i}^{t_f} C^n \cdot dt = (C_{\max.})^n \cdot 10 \text{ min.} / 2 \quad 4.$$

Zámenou D vo vzťahu 4 s požadovanou - referenčnou dávkou ($D_{\text{ref.}}$: ERPG, IDLH atď.) dostávame výraz pre maximálnu koncentráciu v spojitosti s doporučenou dávkou

$$D = \int_{t_i}^{t_f} (c_{\text{ref.}})^n \cdot t_{\text{ref.}} = (c_{\max.})^n \cdot 10 \text{ min.} / 2 \quad 5.$$

a teda:

$$C_{\max.} = C_{\text{ref.}} \cdot (t_{\text{ref.}} / 5 \text{ min.})^{1/n} \quad 6.$$

Avšak vzhľadom na vykreslenie plánovaných zón, nie je isté či je relevantné prijať maximum okamžitých koncentrácií oveľa vyšších, ako referenčná dávka. Z tohto dôvodu, priradením hodnoty 30 minút referenčnému času a uvažujúc že $n = 2$ dáva maximum koncentrácie v hodnote 2,5 násobku referenčnej dávky. Je vhodné konvenčne stanoviť pre každú látku maximálnu koncentráciu pre každú úroveň poškodenia, hoci dávka je nižšia ako referenčná dávka. Toto priblíženie je podobné k jednému zo zavedených v oblasti priemyselnej hygieny, kde obecné látky majú prahové úrovne (TLV - TWA - hraničné hodnoty stanovené ACGIH - Národná konferencia vládnych priemyslových hygienikov), ale sú limitované krátkodobými hodnotami (TLV - STEL - hraničné hodnoty toxickej látky pre dobu expozície 15 min.).

Zrejme odpoveď na túto otázku bude daná prostredníctvom toxikologických štúdií.

Havarijné scenáre v ktorých je profil časového vývoja koncentrácie podobný jednému z predstavených na obr. 1B môže byť zjednodušený do tvaru obdĺžnika. V tomto prípade musia byť realizované testy prostredníctvom simulácie, aby prechodový čas pre oblak bol podobný kontrolnému obdobiu - definovanému ako čas potrebný pre zasahujúce skupiny na zastavenie výtoku, vo všeobecnosti nižší ako 30 minút.

Na druhej strane priradením hodnoty (C_{max})ⁿ ku výške obdĺžnika je vytvorené umiernené hodnotenie. Podľa týchto podmienok dávka v ktoromkoľvek bode zasiahnutej zóny je definovaná :

$$D = \int_{t_i}^{t_f} c^n \cdot dt = (C_{max})^n \cdot 30 \text{ min.} \quad 7.$$

Zámenou D vo vzťahu 7 doporučenou referenčnou dávkou dostávame maximálnu koncentráciu

$$D_{ref.} = (C_{ref.})^n \cdot t_{ref.} = (C_{max.})^n \cdot 30 \text{ min} \quad 8.$$

teda
$$C_{max.} = C_{ref.} \cdot (t_{ref.} / 30 \text{ min.})^{1/n} \quad 9.$$

Z tohoto dôvodu územie zasiahnuté maximálnou koncentráciou (vzťah 6 alebo 9, to závisí na danom prípade) určuje zónu, vo vnútri ktorej je referenčná dávka prekročená, s prijatím konzervatívnej hypotézy definovanej vyššie.

Stanovenie dávky látok s toxickým účinkom na základe probit funkcie (funkcie bezúhonnosti).

[CPQRA - Guidelines Chemical Process Quantitative Risk Analysis, Center for Chemical Process Safety, American Institute of Chemical Engineers, New York, 1989]

Ak boli stanovené zóny zasiahnutia toxickými látkami, je možné aplikovať pravdepodobnostnú funkciu na získanie doplnkovej informácie o rozsahu rizika. Pravdepodobnostná metóda používa logaritmickej výraz probit funkciu (štatistická funkcia platiaca pre súbory s normálnym Gaussovským rozdelením), ktorá má tvar :

$$P_r = a + b \log_e (C^n t) \quad 1.$$

kde a, b, n - sú konštanty

Na základe vzťahu toxickej dávky ku pravdepodobnostnej premennej z ktorej môžu byť určené odhadované percentá zasiahnutých ľudí (alebo odhad počtu úmrtí) s použitím štandardných pravdepodobnostných tabuliek a) a b).

Tabuľka a) Transformácia probitov na percentá

	%	0	2	4	6	8
1	0	-	2,95	3,25	3,45	3,59
2	10	3,72	3,82	3,92	4,01	4,08
3	20	4,16	4,23	4,29	4,36	4,42
4	30	4,48	4,53	4,59	4,64	4,69
5	40	4,75	4,80	4,85	4,90	4,95
6	50	5,0	5,05	5,10	5,15	5,20
7	60	5,25	5,31	5,36	5,41	5,47
8	70	5,52	5,58	5,64	5,71	5,77
9	80	5,84	5,92	5,99	6,08	6,18
10	90	6,28	6,41	6,55	6,75	7,05
11	99	7,33	7,41	7,46	7,65	7,88

Tabuľka b) Konštanty pre probit funkciu - smrť z toxických látok

	Látka	a [ppm]	b [ppm]	n [minúty]
1	Akrolein	- 9,931	2,049	1,0
2	Akrylonitril	- 29,42	3,008	1,43
3	Amoniak	- 35,9	1,85	2,0
4	Benzén	-109,78	5,3	2,0
5	Bróm	-9,04	0,92	2,0
6	Oxid uhoľnatý	- 37,98	3,7	1,0
7	Chlorid uhličitéy	-6,29	0,408	2,5
8	Chlór	- 8,29	0,92	2,0
9	Formaldehyd	-12,24	1,3	2,0
10	Chlorovodík	-16,85	2,0	1,0
11	Kyanovodík	-29,42	3,008	1,43
12	Fluorovodík	-35,87	3,354	1,0
13	Sulfán (sírovodík)	-31,42	3,008	1,43
14	Metylbromid	-56,81	5,27	1,0
15	Metylizokyanát	-5,642	1,637	0,653
16	Oxid dusičitéy	-13,79	1,4	2,0
17	Fosgén	-19,27	3,686	1,0
18	Propylén oxid	-7,415	0,509	2,0
19	Oxid síričitéy	-15,67	2,10	1,0
20	Toluén	-6,794	0,408	2,5

Toxická dávka je teda spravidla definovaná ako koncentrácia látky za časovú jednotku expozície - "n" a vynásobená časom "t" ($C^n \cdot t$), pričom "n" sa spravidla nadobúda hodnoty od 0,6 do 3 (autor Lees, 1980) . Pre kontinuálne úniky môže byť toxická dávka počítaná priamo, pre okamžité - časovo premenné dávky ("puff" úniky - krátkodobé úniky) toxická dávka je odhadovaná integráciou alebo sumáciou cez niekoľko prírastkov:

$$\text{toxická dávka} = \int_{t_0}^{t_{\text{end}}} C^n \cdot dt \text{ alebo } \sum_{i=1}^m C_i^n \cdot \Delta t_i \quad 2.$$

C - je koncentrácia spravidla v ppm

n - je exponenciálne zaťaženie v rozmedzí od 0,6 do 3 (bezrozmerné), pričom ak nie je udaná, najvyhovujúcejšia aproximácia je $n = 1$.

t - je čas expozície v minútach

i - je časový prírastok (bezrozmerný).

Withers a Lees (1985) poskytli nasledovnú pravdepodobnostnú rovnicu pre úmrtia keď "regulárna" (bežná, normálna) populácia pri štandardnej úrovni aktivity je exponovaná

chlórom (sú aj iné pravdepodobnostné rovnice, ktoré sú aplikované na rôzne druhy populácie, chemické látky a zdravotné efekty) :

$$P_r = - 8,29 + 0,92 \log_e (C^2 \cdot t)$$

C - je koncentrácia v ppm
t - čas expozície v minútach

Táto rovnica je veľmi citlivá na koeficienty a) b) a n. Tabuľky a) a b) poskytujú použiteľné údaje pre skupinu toxických látok napr.: ak P_r nám vyjde 4,23 s použitím hodnôt z tabuľky b) z rovnice 2, potom na základe tabuľky a) zistíme % zasiahutej populácie.

Projektovanie - tvorba zón pre jedovaté látky.

Je zrejmé, že ak môžu nastať havárie, ktorých dôsledkom sú vytvorené toxické oblaky, potom rizikové zóny - zóny ohrozenia je potrebné poznať vopred. Pri priemernej rýchlosti vetra $4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ toxický oblak môže dosiahnuť približne za 8 minút vzdialenosť 1920 metrov, pričom tento čas nie je dostatočný pre zásah záchranej skupiny, prípadne aby mohla vykonať ochranné opatrenia ako je absorpcia oblaku vodnou clonou, alebo vodou, alebo zvýšením disperzie. **Z toho dôvodu informovanie obyvateľstva o realizácii ochranných opatrení, ktoré vykonajú sami, rýchlosť obdržania týchto informácií a efektívnosť varovných systémov majú prvoradý význam.**

Počítačové programy (je ich značné množstvo) použiteľné na vymedzenie tohto fenoménu poskytujú vo väčšine prípadov disharmonické výsledky pre tú istú haváriu. Tento fakt, spolu s aspektmi komentovanými vyššie, dávajú podnet k miernej nedôvere čo sa týka prognózovania vývoja koncentrácie jedovatých látok v atmosfére.

Európska komisia - všeobecné riaditeľstvo - spojené výskumné centrum - Inštitút pre ochranu a bezpečnosť obyvateľstva, TERM - Technologický a ekonomický manažment rizika (European Commission , Directorate General - Joint Research Center, Institute for Protection and Security of the Citizen , TERM - Technological and Economic Risk Management) [7] rozbieha v súčasnosti (november 2002) projekt ACUTEX s deviatimi partnerskými organizáciami v ktorých sú reprezentované vlády, výskum, priemysel a je riadený INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques).

Cieľom projektu ACUTEX je vývoj metodológie a príručiek pre určenie Európskych akútnych expozičných hladín (úrovni), ktoré sú aplikovateľné v stave chemického ohrozenia - havarijnom stave a sú pritom kompatibilné s AEGLs hodnotami vytvorenými v USA sponzorovaným programom AEGLs.

ACUTEX je zameraný na vývoj inovovaných metód na definovanie akútnych expozičných hladín pre havarijné plánovanie v zmysle smernice SEVESO II. Očakávajú sa výstupy na zaistenie zvládnutia závažných havárií v členských štátoch Európskej únie. Projekt by mal vytvoriť dlhodobú podporu trvalej spolupráce vo vývoji podporujúcich informácií v uvedenej oblasti. Bude vytvárať podmienky na zabezpečenie ekvivalencie a prehľadnosti v implementácii smernice SEVESO II v rámci členských štátov EÚ. Obsahom projektu je vývoj systému pre použitie existujúcich toxikologických údajov pre odvodenie akútnych expozičných hladín ako odozvu pri ohrození.

Výstupom projektu budú nasledovné podklady :

- metodológia pre výpočet akútnych expozičných hladín (AETLs), ktorá bude vysvetlená v príručke (TGD - Technická príručka štúdií chemických prípadov) a zhrnutie kritérií pre určenie prioritných látok, prahové hodnoty pre ľudské zdravie - konečné definície, definície sub -populácií a extrapolačných faktorov, vrátane metodológie pre výpočet vzťahov dávka - odozva, bude vychádzať z už založenej metodológie z USA AEGLs - program,
- prípadové štúdie, ktoré vytvoria akútne expozičné hladiny pre 21 rôznych chemických látok prostredníctvom ktorých bude metodológia overená,

- sprievodný nástroj pre užívateľov o praktickom použití AEGLS,
- konečná správa , ktorá bude spájať všetky odporúčania, ktoré budú prezentované na Paneli kritického zhrnutia,

Týmto stručným prehľadom aktivít vyššie uvedených inštitúcií je definovaný stav a ďalší vývoj v riešenej oblasti aj tohto metodického postupu pre hodnoty koncentrácií toxických látok pre havarijné plánovanie, pričom obsah tejto časti na základe vyššie uvedeného bude aktualizovaný pre podniky, ktoré budú čerpať poznatky z tohto metodického pokynu.

V Report EUR 18733 EN na predkladané určovanie zón sú pevne zavedené nasledovné kritériá:

- 1) vyjadrenie všeobecnej dávky v ktoromkoľvek bode zasiahnutej zóny :

- pre krátkodobé oblaky (menej ako 10 minút)

$$D = (C_{\max.})^n \cdot 5 \text{ minút} \quad 4.$$

- pre kontinuálne oblaky

$$D = (C_{\max.})^n \cdot 30 \text{ minút} \quad 7.$$

- 2) vyjadrenie dávky pre vratné poškodenie

v 50 % populácie táto dávka v priebehu krátkeho času vyvolá vážne efekty, ktoré sú reverzibilné ak sa exponovaní ľudia presunuli do oblasti - zóny bez toxických účinkov. V akomkoľvek prípade táto dávka pravdepodobne nemôže byť dostatočná na ovplyvnenie schopnosti uskutočňovať ochranné opatrenia - merania exponovanými ľuďmi.

- 3) maximálna koncentrácia pre vratné poškodenie :

koncentrácia pri ktorej 50 % populácie je pociťuje neznesiteľnému dráždeniu alebo vážnym hoci vratným efektom pôsobiacich v krátkych časových intervaloch (niekoľko sekúnd). V akomkoľvek prípade táto koncentrácia nemôže byť postačujúca na ovplyvnenie schopnosti uskutočňovať ochranné opatrenia - merania exponovanými ľuďmi.

- 4) Dávka pre ľahké dráždenie:

táto spôsobí nepohodlie alebo ľahké dráždenie u väčšiny exponovaných ľudí.