



Studium kontaminace povrchu těla hasičů při zásahu

Tomáš Čapoun, Jana Krykorková, Michal Krykorka

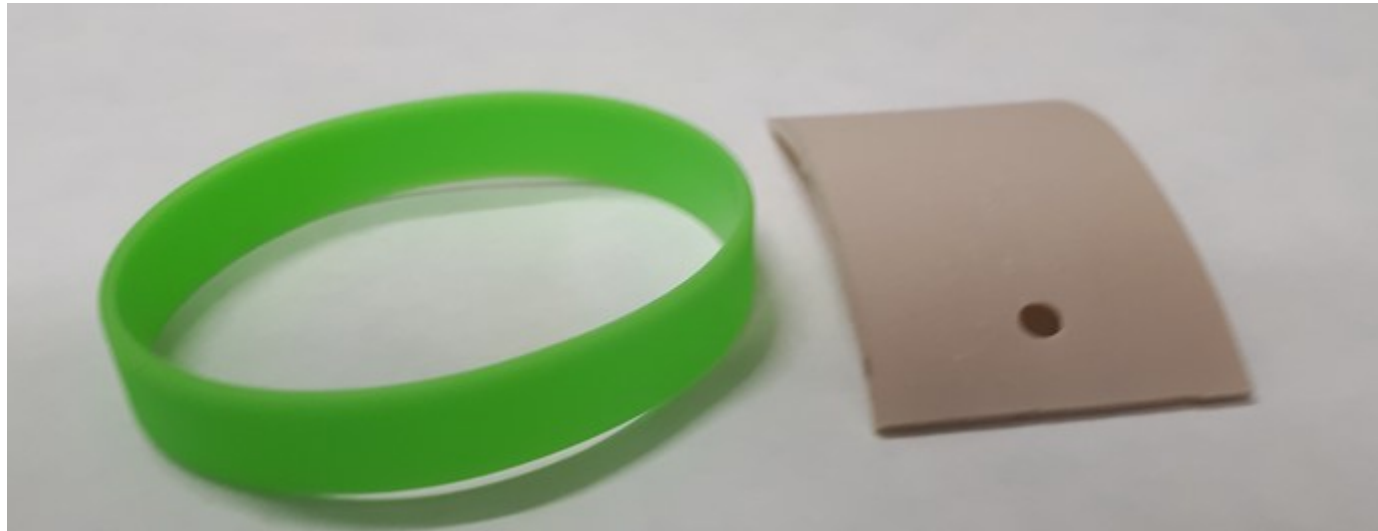
Úvod

- Požár - vývin značného množství zplodin hoření a následná kontaminace požární techniky, věcných prostředků i samotných hasičů. Další zdroj expozice hasičů - činnost po likvidaci požáru, kdy se zplodiny hoření uvolňují z kontaminovaných věcných prostředků.
- Další rizika - extrémní fyzická, psychická nebo kardiovaskulární zátěž, zvýšená tepelná zátěž spojená s působením tepla při hašení požárů nebo s používáním zásahových osobních ochranných pomůcek.
- Problematice krátkodobých a dlouhodobých zdravotních následků je ve světě věnována zvýšená pozornost.
- Různé epidemiologické studie se z pochopitelných důvodů zabývají hlavně rizikem inhalační intoxikace, tj. intoxikace nejnebezpečnější a nejrychlejší.
- Řada běžných zplodin hoření (např. PAU) však vstupuje do těla také pokožkou a má nepříznivé účinky na kůži. Proto v posledních letech výrazně vzrostl počet požadavků na provedení analýzy zásahových obleků, zásahové obuvi aj. včetně analýzy obleků po vyprání ke zjištění účinnosti praní. **Takové analýzy však poskytnou obraz o kontaminaci vlastního obleku a nikoliv o kontaminaci povrchu těla**, i když spolu tyto aspekty bezpochyby souvisejí.

Silikonové prostředky

Historie

- V posledních 10 letech byly publikovány práce, které pro účely zjišťování kontaminace povrchu těla popisují využití silikonových náramků nebo silikonových psích známek.
- Výhody: zvýšení flexibility při odběru vzorků z povrchu těla, neinvazivní a nezatěžující přístup k expozici hasiče přímo v místě zásahu.
- První publikace v roce 2014 – tzv. osobní náramkový chemický monitor.
- Popsány např. aplikace při detekci PAU nebo pesticidů



Silikonové prostředky

Aplikace

1. *Příprava* (tj. aktivace před použitím):

- tepelně zahřívání na 300 °C po dobu 3 - 12 hodin
- extrakce rozpouštědlem:
 - několikanásobná extrakce hexanem
 - extrakce methanolem 10 min., 3x extrakce směsí hexan – ethylacetát 1 h., 2x extrakce směsí methanol – ethylacetát 1 h., sušení při 60 °C 12 h.

2. *Přechovávání* (před a po nasazení): skleněné vialky nebo uzavřené kovové nádoby při nízkých teplotách.

3. *Oplach po sejmutí*: voda, methanol, směs voda / isopropanol

4. *Analytické zpracování*: výlučně dvojnásobná extrakce ethylacetátem po dobu 1 hodiny, oba extrakty se spojí a zahustí v proudu dusíku na 1 – 2 ml, následuje analýza metodou GC/MS.

=> Cíl práce: vypracovat kompletní postup identifikace kontaminantů povrchu těla hasiče při reálném zásahu pod zásahovým oblekem pomocí silikonových prostředků, zjednodušit analytickou koncovku využitím tepelné desorpce kontaminantů z náramků a známek metodikou head-space a jejich sorpce na vlákno SPME.

Experimentální část

Obecný pracovní postup

1. Zahřívání náramků a známek v elektrické peci při 300 °C po určitou dobu.
2. Nasazení na povrch těla pod zásahový kabát nebo při optimalizaci postupu zabalení do kontaminované textilie.
3. Po ukončení expozice umístění prostředku do head-space vialky, vložení na 30 minut do termobloku vyhřátého na určitou teplotu.
4. Zavedení *SPME vlákna Arrow* do vialky na 30 minut při stejné teplotě.
5. Aplikace SPME vlákna Arrow do systému GC/MS Agilent 8890 / 5977B, měření při parametrech:
nosný plyn helium 1,2 ml/min; T Inlet 250 °C; T Transfer Line 300 °C; Scan range 35-600 amu; Splitless; GC program: 40 °C – 2 min, od 40 °C do 280 °C dT/dt 10 °C/min, 280 °C – 10 min; vyhodnocení chromatogramů provedeno softwarem MassHunter, Version 10.0.



Optimalizace pracovního postupu

Příprava silikonových prostředků

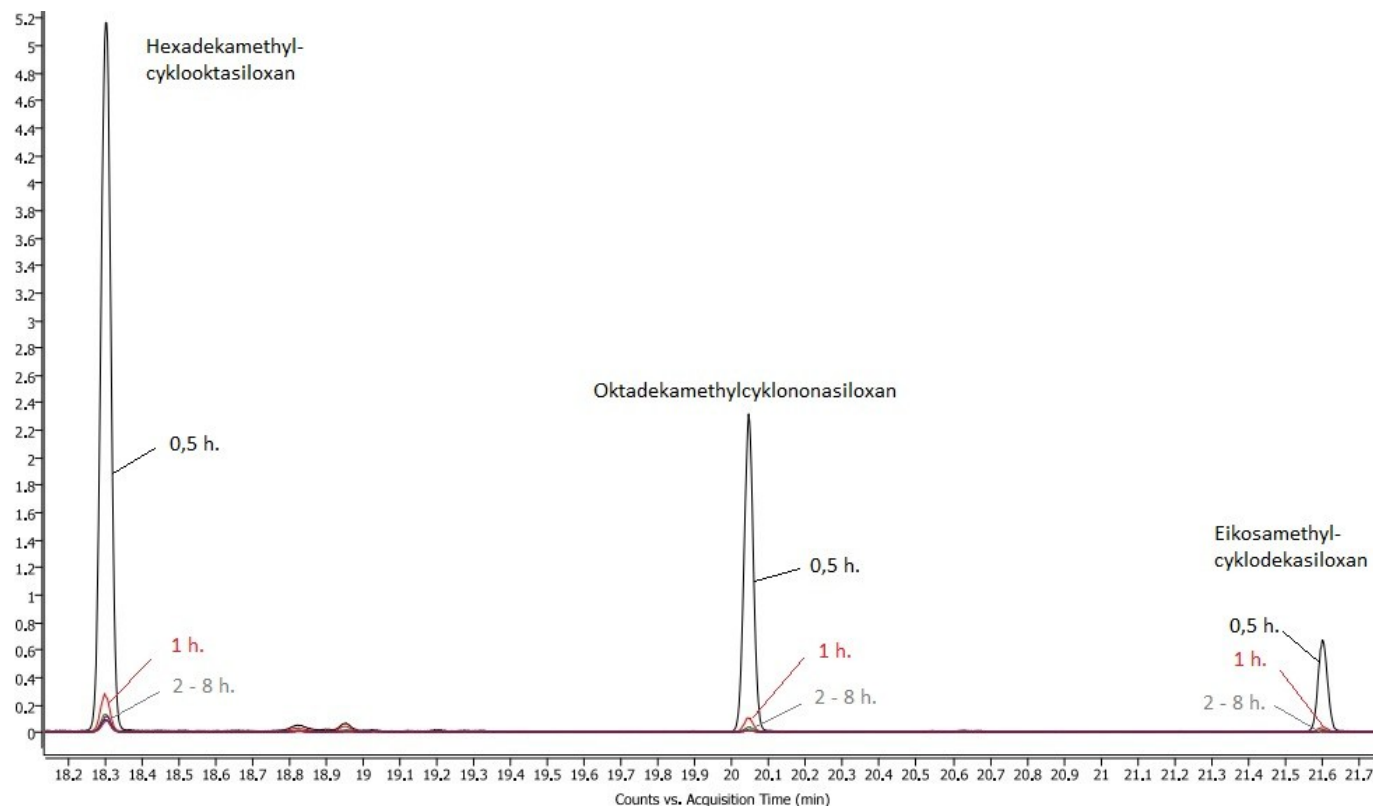
- studována doba zahřívání prostředků při 300 °C, tj. měření slepého pokusu
- *bez zahřívání*: dominantní píky cyklických siloxanů (polydimethylcyklopolysiloxanů) a celou řadu látek ve stopovém množství, především vyšší alkoholy; v největším množství zastoupeny polydimethylcyklopolysiloxany Si3 (hexamethylcyklotrisiloxan) až Si10 (eikosamethylcyklodekasiloxan),
- *po zahřívání 1 hodinu*: zcela zmizí píky polysiloxanů Si8 až Si10, prodloužením doby zahřívání intenzita všech píků klesá,
- *po zahřívání 4 hodiny*: ve slepém pokusu pouze 3 hlavní píky, a to polysiloxany Si3 až Si5, ve slepém pokusu nejsou přítomny ani ve stopovém množství látky neobsahující křemík
- *zahřívání 8 a 12 hodin*: již nemá na chromatogram vliv.

Závěr: optimální doba zahřívání na 300 °C je 4 hodiny.

Další poznatky: - již použité prostředky je možné znovu aktivovat zahřátím na 300 °C po dobu 4 hodin a nasadit znovu,
- před zahříváním se osvědčilo opláchnout náramky a známky methanolem

Optimalizace pracovního postupu

Příprava silikonových prostředků



Optimalizace pracovního postupu

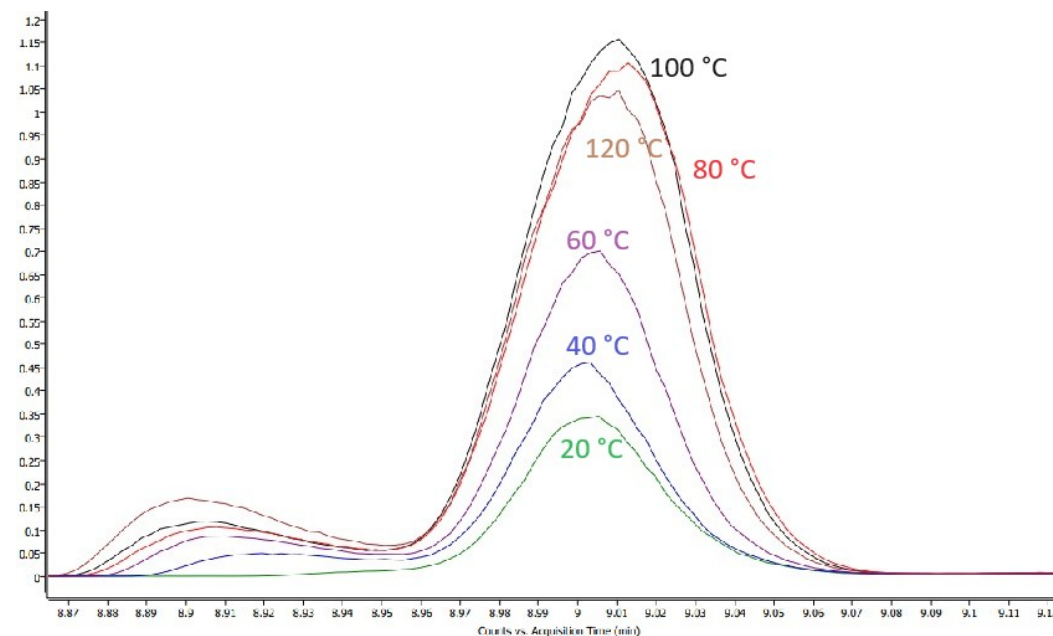
Teplota inkubace a sorpce na SPME vlákno Arrow

Analyzovaný prostředek se ve vialce nejdříve ponechává k inkubaci (termostatování) v termobloku po dobu 30 minut, pak následuje sorpce při stejné teplotě po stejnou dobu → zjišťována optimální teplota inkubace a sorpce – expozice v textilií o modelové kontaminaci 5 mg/m².

Výsledky:

- nejvyšší odezvu GC/MS systému poskytuje analýza při teplotě inkubace a sorpce 100 °C,
- závěr platí zejména pro málo těkavé analyty s bodem varu nad 220 °C,
- u těkavých látek je citlivost analýzy při teplotě head-space 100 °C podobná jako při 80 °C,
- snížením teploty sorpce na 60 °C se citlivost analýzy snižuje, ke snížení odezvy dochází rovněž při zvýšení teploty sorpce na 120 °C, zejména u těkavějších analytů.

Závěr: optimální teplota inkubace a sorpce 100 °C



Optimalizace pracovního postupu

Umístění silikonového prostředku na těle

Modelové zkoušky kontaminace zkušební figuríny v hermetické komoře:

- figurína osazena silikonovými náramky a známkami na různých částech horní poloviny těla,
- na figurínu oblečen zásahový kabát,
- figurína vložena do hermetické zkušební komory objemu 2,5 m³, komora uzavřena a uvnitř rozprášen kontaminant,
- provedeny dva testy:
 1. kontaminant automobilní benzin (hustota kontaminace 1,2 g/m³),
 2. modelový roztok kontaminantů (hustota kontaminace 40 mg/m³),
- doba expozice 4 hodiny,
- u výsledných chromatogramů vyhodnoceny plochy chromatografických píků k porovnání citlivosti.



Optimalizace pracovního postupu

Umístění silikonového prostředku na těle

Výsledky:

- Mezi sorpcí na silikonový náramek a sorpcí na silikonovou známku není žádný rozdíl.
- Jednoznačně nejnižší citlivost analýzy vykazovaly prostředky umístěné v kapsách uzavřených suchým zipem. Toto umístění ovšem nepředstavuje odběr vzorků povrchu těla.
- Nejvyšší citlivosti analýzy bylo dosaženo při umístění náramků nebo známek na lokti a zádech.
- Nejnižší citlivost vykazovaly známky a náramky ze zápěstí. Tento závěr lze pravděpodobně přičíst potenciálnímu odvětrávání ústím rukávu.
- Rozdíly ve výsledcích při různém umístění prostředků nejsou nijak výrazné.

Závěr: v praxi lze prostředky umístit kamkoliv na povrch těla tak, aby při zásahu nepřekážely.



Optimalizace pracovního postupu

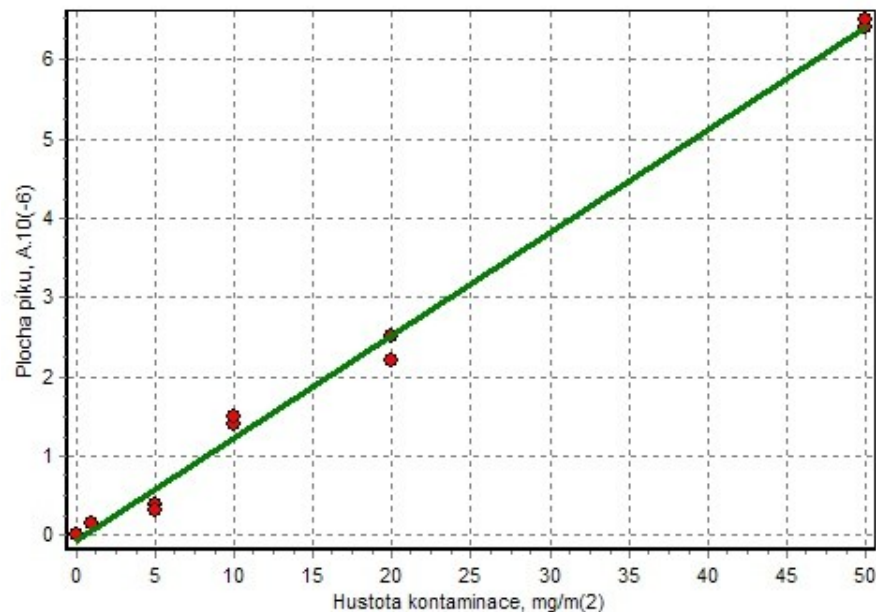
Finální optimalizovaný pracovní postup

1. Náramky a známky se před nasazením opláchnou methanolem a nechají uschnout volně na vzduchu. Potom se aktivují zahříváním v elektrické peci při 300 °C po dobu 4 hodin.
2. Po vyjmutí z pece se náramky nebo známky vloží do skleněné vialky 60 ml, ve které jsou uloženy až do nasazení. Vialky se silikonovými prostředky se uchovávají v ledničce.
3. Při nasazení se prostředky umístí na libovolnou část povrchu těla pod zásahový kabát. Optimálně se umístí na loket (náramek) nebo na záda (známka).
4. Po ukončení zásahu se prostředek sejme, opláchne vodou a vloží zpět do skleněné vialky. Do provedení analýzy se uchovává v ledničce.
5. Analytické vyhodnocení se provádí metodou GC/MS metodikou head-space technikou SPME Arrow.
6. Vialka s náramkem nebo známkou se vloží na 30 minut do termobloku vyhřátého na 100 °C. Potom se do vialky zavede SPME vlákno Arrow na 30 minut při stejné teplotě.
7. SPME vlákno Arrow se potom aplikuje do systému GC/MS.

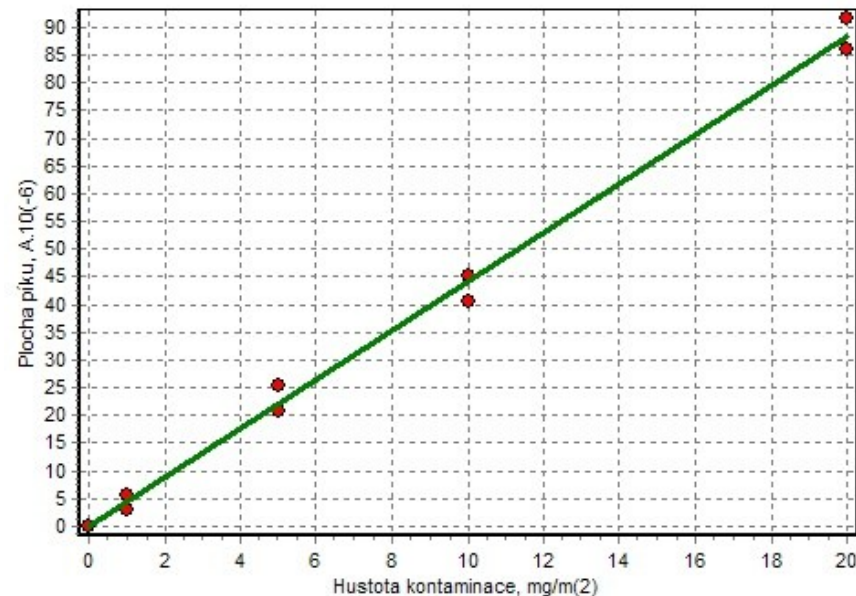
Stanovení hustoty kontaminace

- vzorky textilie kontaminovány rostoucím objemem modelového roztoku kontaminantů na výsledné hustoty kontaminace textilie od 1,0 do 50 mg/m² pro každý kontaminant,
- na vzorky textilie aplikován optimalizovaný postup odběru vzorků a analytického vyhodnocení,
- plochy chromatografických píků jednotlivých analytů jsou přímo úměrné hustotě kontaminace.

o-dichlorbenzen (b.v. 181 °C)



2,3-dimethylnaftalen (b.v. 260 °C)



Kontaminace povrchu těla hasiče při reálných zásazích

Výsledky ověření postupu

- postup zjišťování kontaminace povrchu těla hasiče ověřen při několika experimentálních spalování materiálů pro účely výcviku vyšetřovatelů požárů (typ zásahu blízký činnosti na požářišti),
- spalování prováděno ve speciálních kontejnerech,
- spalovány různé materiály (dřevo, nábytek, matrace, plasty a jiné polymerní materiály, pryže, podlahové krytiny, elektrospotřebiče, elektrické vodiče),
- náramky nebo známky nasazeny všem hasičům, kteří se zásahu zúčastnili,
- průměrná vzdálenost zasahujících od ohniska požáru 2 metry,
- doba expozice od 20 minut do 4 hodin.

Kontaminace povrchu těla hasiče při reálných zásazích – nebezpečné kontaminanty

Aromatické uhlovodíky

- benzen, toluen, ethylbenzen, xyleny, alkylbenzeny C3, C4, C5, styren, methylstyreny, dimethylstyreny, ethylstyreny,
- prokazatelně pronikají kůží a mohou poškodit játra, ledviny, srdce a cévy,
- **benzen** je zařazen mezi karcinogeny, hustota kontaminace však nepřesáhla jednotky mg/m²,
- nejvýznamnější množství kontaminantu bylo zjištěno u **styrenu** (100 - 800 mg/m²) - zařazen do skupiny možných karcinogenních látek
- rovněž významná množství **toluenu, xylenu, alkylbenzenů C3 a methylstyrenů** (30 – 300 mg/m²),
- ostatní látky v jednotkách mg/m².

Kontaminace povrchu těla hasiče při reálných zásazích – nebezpečné kontaminanty

Polycyklické aromatické uhlovodíky

- naftalen, methyl-, dimethyl- a trimethylnaftaleny, bifenyl, azulen, indan, inden, methyinden, acenaftalen, acenaften, antracen, fluoranten, benzothiazol, benzofuran a jeho methyl- a dimethylderiváty,
- do organismu mohou vstupovat pokožkou,
- patří mezi látky mutagenní a karcinogenní, vyznačují se nepříznivými účinky na kůži a krvetvorbu, dýchací a imunitní systém, reprodukci aj.,
- v největším množství identifikován **naftalen** (5 – 40 mg/m²), který způsobuje bolesti hlavy, zvracení a zvýšené pocení, případně křeče či průjmy, dále způsobuje rozklad červených krvinek a nekrózu jater,
- relativně vysokou hustotu kontaminace vykazovaly také **dimethylnaftaleny** a **inden** (desítky mg/m²),
- u ostatních polyaromatických látek hustota nepřesáhla jednotky mg/m².

Kontaminace povrchu těla hasiče při reálných zásazích – nebezpečné kontaminanty

Fenoly

- fenol, kresoly, methoxyfenoly, di-terc.butylfenol,
- žíravé účinky na všechny tkáně v těle,
- rychle se vstřebává všemi cestami včetně neporušené kůže,
- primární účinky jsou neurotoxické,
- projevy intoxikace jsou závratě, bolesti hlavy, hypotenze, arytmie, mělký dech, pobledlost až cyanóza,
- nejvýznamnějšími kontaminanty této skupiny byly **fenol** (10 až 30 mg/m²) a **kresoly** (max. 7 mg/m²),
- kontaminace ostatními uvedenými fenoly nepřesáhla 2 mg/m².

Kontaminace povrchu těla hasiče při reálných zásazích – nebezpečné kontaminanty

Nitrily

- benzonitril, benzylnitril, fenylbutyronitril,
- vysoce toxické látky při kontaktu s kůží,
- vyznačují se tzv. „kyanidovými“ účinky,
- neexistují důkazy o jejich karcinogenních účincích,
- nejčastějšími příznaky intoxikace jsou slabost, bolesti hlavy, zmatenost, nevolnost a zvracení,
- **benzylnitril** se vyznačuje výraznými dráždivými účinky na kůži a oči,
- povrch těla hasičů byl kontaminován nitrily v množství jednotek mg/m².

Kontaminace povrchu těla hasiče při reálných zásazích – málo nebezpečné kontaminanty

Alifatické uhlovodíky

- n-alkany a větvené alkany C12 až C20,
- toxické účinky těchto alkanů jsou považovány za nepatrné,
- kontaminace povrchu těla nepřesáhla 5 mg/m².

Alkoholy

- benzylalkohol, fenylethanol, vyšší mastné alkoholy,
- **benzylalkohol** ani **fenylethanol** nejsou považovány za karcinogen, vyznačují se nízkou akutní toxicitou (fenylethanol je častou přísadou ve vůních a parfémeh),
- z vyšších mastných alkoholů převládají **dodekanol** a **tridekanol**, které se sice vstřebávají také kůží, ale nedráždí ji,
- alkoholy kontaminovaly povrch těla v množství nepřesahujícím 6 mg/m².

Karbonylové sloučeniny

- benzaldehyd, furfural, acetofenon,
- byly identifikovány v malých množstvích do 20 mg/m², jejich případné toxické účinky se projevují až při vyšších dávkách.



Děkuji za pozornost

Tomáš Čapoun

Kontakt: 950 580 330, tomas.capoun@hzscr.cz