

STUDIUM KONTAMINACE POVRCHU TĚLA HASIČŮ PŘI ZÁSAHU

STUDY OF FIREFIGHTERS BODY SURFACE CONTAMINATION DURING INTERVENTION

TOMÁŠ ČAPOUN, JANA KRYKORKOVÁ*, MICHAL KRYKORKA

Ministerstvo vnitra – generální ředitelství HZS ČR, Institut ochrany obyvatelstva, Na Lužci 204, 533 04 Lázně Bohdaneč, Česká republika, jana.krykorkova@hzscr.cz

ABSTRAKT:

Při provádění požárního zásahu mohou být hasiči vystaveni celé řadě nebezpečných chemických látek. Jejich riziko závisí mimo jiné na cestě vstupu látky do organismu. V rámci práce byla pozornost věnována hodnocení rizika intoxikace přes povrch těla. Pro účely odběru látek na tělesném povrchu pod zásahovým oblekem byly ověřeny silikonové náramky a známky, které sorbují nebezpečné chemické látky. Vlastní analýza byla prováděna metodou plynové chromatografie s hmotnostní detekcí (GC/MS) metodikou head-space pomocí techniky Solid Phase Microextraction (SPME). Příspěvek popisuje srovnání různých možností odběru vzorků z povrchu těla, vývoj celého postupu analýzy a výsledky z konkrétních zásahů.

ABSTRACT:

During intervention could be firefighters exposed to full spectrum of dangerous chemical substances. The level of danger of chemical compound is also related to the way of chemical substance enters the body. In this study was attention focus on evaluation of intoxication through the skin. As a sampling material have been verified silicon wristbands and tags which can absorbed the chemical compounds. For analysis have been used gas chromatography with mass detection (GC/MS) with head-space Solid Phase Microextraction (SPME) technique. Study described comparison of different methods of sampling from skin and evolution of whole procedure of analysis and results from intervention.

KLÍČOVÁ SLOVA:

hasič, zplodiny hoření, kontaminant, silikonový náramek, silikonová známka, sorpční terčik, sorpční trubička, plynový chromatograf s hmotnostním detektorem, metodika head-space, SPME.

KEYWORDS:

Firefighter, combustion products, contaminant, silicon wristband, silicon tag, sorption disc, sorption tube, gas chromatography with mass detection, head-space SPME technique.

1. ÚVOD

Při požáru dochází k vývinu značného množství zplodin hoření a následně ke kontaminaci požární techniky, věcných prostředků požární ochrany i samotných hasičů, kteří jsou těmito zplodinami ohroženi na svém zdraví. Jedním z možných významných zdrojů expozice hasičů je jejich činnost po likvidaci požáru, kdy se zplodiny hoření uvolňují z kontaminovaných věcných prostředků.

Expozice nebezpečným chemickým látkám však není jediné riziko v práci hasiče. Přístupují k ní extrémní fyzická, psychická nebo kardiovaskulární zátěž, zvýšená tepelná zátěž spojená s působením tepla při hašení požárů nebo s používáním zásahových osobních

ochranných pomůcek. To vše může přispět k rozvoji krátkodobých a dlouhodobých zdravotních následků. Této problematice je dlouhodobě věnována zvýšená pozornost. Ve světě bylo publikováno velké množství epidemiologických studií, zabývajících se zdravotními dopady hasičské profese, které hodnotí různá rizika. Závěry nejvýznamnějších studií z této oblasti shrnuje publikace Koženého [1].

Při výzkumu expozice hasiče nebezpečným chemickým látkám se autoři z pochopitelných důvodů zabývají hlavně rizikem inhalační intoxikace. Je všeobecně známo, že vzhledem k velikosti povrchu plicních sklípků se jedná o intoxikaci nejnebezpečnější a nejrychlejší. Řada běžných zplodin hoření, jako jsou třeba polyaromatické uhlovodíky, však vstupuje do těla také pokožkou a má nepříznivé účinky na kůži [2].

Není proto jisté náhoda, že od roku 2023 na chemickou laboratoř Institutu ochrany obyvatelstva 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.

Z uvedených faktů vyplynul hlavní cíl studia, kterým bylo vypracování kompletního postupu identifikace kontaminantů povrchu těla hasiče při reálném zásahu pod zásahovým oblekem.

2. POSTUPY ODBĚRU VZORKŮ ODĚVŮ PŘI ZJIŠŤOVÁNÍ KONTAMINACE

Řešená problematika velmi úzce souvisí s odběrem vzorků oděvů, protože v praxi se vždy jedná o rozhraní povrchu těla – textilie. Na řešitelském pracovišti se pro účely zjišťování příčin vzniku požárů tradičně používá sorpce na sorpční terčičky, které se zabalí do zkoumaného oděvu. Následuje tepelná desorpce a analýza metodou GC/MS metodikou head-space pomocí techniky SPME. Vedle klasického vlákna SPME se v poslední době používá SPME vlákno Arrow, které je podstatně robustnější a citlivější. Jedná se o vlákno s větší tloušťkou sorbentu [3].

Pro běžné zpracování vzorků textilií je možné z aktuálně používaných postupů realizovat též přímou sorpci na samotná vlákna SPME, která se zabalí do textilie a potom se zavádějí přímo do nástřikového portu GC/MS. Tato práce je však primárně zaměřena na zjišťování kontaminace povrchu těla, kam by připevnění SPME vlákna bylo značně komplikované.

Dalšími potenciálními technikami je sorpce kontaminantů na prostředek HiSorb nebo na sorpční trubičku. Sorpční trubička je sice primárně určena pro sorpci látek z prosávaného vzduchu, lze ji však použít i pro pasivní vzorkování bez prosávání. U těchto technik následuje po aplikaci desorpce ve speciálním termodesorpčním zařízení přímo do systému GC/MS. Pro obě techniky lze rovněž předpokládat problémy s umístěním pod zásahový oblek.

V posledních letech byly publikovány práce, které pro účely zjišťování kontaminace povrchu těla hasiče popisují využití silikonových náramků [4,5] nebo silikonových psích známek [6]. Silikonové prostředky nabízejí řešení mnoha nedostatků dříve používaných postupů odběru vzorků z povrchu těla člověka. Byly aplikovány s cílem zvýšit flexibilitu při odběru vzorků a nabídnout neinvazivní a nezatěžující přístup k expozici hasiče přímo v místě zásahu [4].

Za první zmínku o využití tzv. osobního náramkového chemického monitoru, odvozeného od komerčních silikonových náramků, je považována publikace z roku 2014 [7]. Efektivnost silikonových prostředků byla prokázána při detekci různých kontaminantů životního prostředí. Lze uvést například aplikaci silikonových proužků při detekci

polyaromatických uhlovodíků [8] a pesticidů [9] ve vodě nebo detekci polyaromatických uhlovodíků pomocí náramků v místech úpravy zemního plynu [10].

Aplikace silikonových prostředků zahrnuje následující kroky:

- příprava,
- přechovávání,
- oplach po použití,
- analytické zpracování.

Příprava náramků nebo známek se provádí dvěma postupy, a to buď tepelně zahříváním na 300 °C po dobu 3 hodin [5] resp. 12 hodin [6], nebo extrakcí rozpouštědlem. K tomu se využívá např. hexan [10] nebo jedna z publikací doporučuje několikanásobné čištění spočívající v extrakci methanolem po dobu 10 minut, třikrát extrakci směsí hexan – ethylacetát po dobu 1 hodiny, dvakrát extrakci směsí methanol – ethylacetát 1 hodinu a nakonec následuje sušení při 60 °C po dobu 12 hodin [4].

K přechovávání silikonových prostředků před a po nasazení se doporučují skleněné vialky [4] nebo uzavřené kovové nádoby [5,6] při nízkých teplotách. Těsně před nasazením a bezprostředně po sejmutí z těla se k přechovávání používají rovněž vzduchotěsné PTFE sáčky [5,6].

Ihned po sejmutí se silikonové náramky nebo známky oplachují k odstranění nečistot. K tomu se používá methanol [4] nebo voda [10], popř. kombinace vody a isopropanolu [5,6].

Pro účely analytického zpracování se výlučně využívá dvojnásobná extrakce ethylacetátem po dobu 1 hodiny při laboratorní teplotě [4-6,10]. Oba extrakty se spojí a zahustí v proudu dusíku na 1 – 2 ml. Někdy je extrakt čištěn extrakcí na pevnou fázi (SPE) [6]. Potom následuje analýza metodou GC/MS.

S využitím poznatků o celém postupu aplikace silikonových prostředků bylo cílem této práce zjednodušit analytickou koncevku, a to využitím tepelné desorpce kontaminantů z náramků a známek metodou head-space a jejich sorpce na vlákno SPME.

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1. Prostředky odběru vzorků

Pro srovnání technik odběru vzorků oděvů byly ověřeny následující prostředky:

- Čistý silikonový náramek bez potisku (GetID s.r.o.), obvod 20,4 cm, šířka 1,2 cm, tloušťka 2 mm
- Silikonová pryž (Zlíntech s.r.o.), tloušťka 2 mm, z pryže vyříznuty známky 7 x 4 cm
- Sorpční terčíky hydrofilní (LT Sezam Praha)
- SPME vlákno Carboxen / Polydimethylsiloxan (Sigma-Aldrich)
- SPME vlákno Arrow Carbon Wide Range / Polydimethylsiloxan, průměr 1,1 mm, tloušťka fáze 120 µm, délka fáze 20 mm (Agilent Technologies)
- Sorpční trubičky Tenax TA (Markes International)
- HiSorb H1 Polydimethylsiloxan (Markes International).

3.2. Přístroje

- Plynový chromatograf s hmotnostním detektorem a Quick Probe Agilent 8890 / 5977B / 3971QuickProbe (Agilent Technologies). Kolona Agilent HP-5MS, délka 30 m, ϕ 250 µm, fáze 0,25 µm. Parametry měření: 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.

- Termální desorber Unity-xr (Markes International). Parametry termodesorpce: purge time 1 min., purge flow 20 ml/min; desorption time 5 min., T 280 °C, flow 20 ml/min; trap settings: purge 1 min., T -10 – 300 °C, time 3 min., flow 20 ml/min.
- Termoblok Isotemp 125D (Thermo Fisher Scientific).

3.3. Postup ověřování prostředků odběru vzorků textilu

Byl připraven modelový acetonový roztok kontaminantů o koncentraci 0,2 g/l. Roztok obsahoval 1,1,2,2-tetrachlorethan, benzonitril, o-dichlorbenzen, p-isopropyltoluen, naftalen, p-methoxyfenol, 2,3-dimethylnaftalen, acenaften, hexadekan. Uprostřed lněné textilie velikosti 50 x 50 cm byl vyznačen čtverec 20 x 20 cm, který byl kontaminován malými kapkami modelového acetonového roztoku kontaminantů o celkovém objemu 1 ml, takže hustota kontaminace činila pro každou složku 5 mg/m². Textilie byla ponechána volně na vzduchu k odpaření acetonu.

Potom byly na polovinu kontaminované plochy položeny jednotlivé prostředky odběru vzorků, tj. silikonové náramky a známky, sorpční terčíky, SPME vlákno klasické a SPME vlákno Arrow, sorpční trubička a prostředek HiSorb. Druhou polovinou kontaminované plochy byly prostředky překryty a zabaleny do textilie. Ta byla ještě následně zabalena do alobalové fólie. Po 4 hodinách byly prostředky rozbaleny a podrobeny analýze.

3.4. Postupy přípravy a provedení analýzy prostředků odběru

Vzhledem k charakteru jednotlivých ověřovaných prostředků odběru muselo být použito několik různých postupů zpracování. Silikonové náramky a známky a sorpční terčíky byly analyzovány postupem head-space s využitím SPME vlákna klasického nebo Arrow. Použitý náramek, známka nebo terčík byly ihned po rozbalení textilie vloženy do head-space vialky a vialka byla uzavřena. Vialka byla vložena do blokového termostatu vyhřátého na určitou teplotu a zde ponechána po dobu 30 minut k inkubaci. Potom bylo septum propíchnuto držákem SPME resp. Arrow a vysunuto vlákno. Doba sorpce činila 30 minut, aniž byla vialka vyjmuta z termostatu. Po této době bylo vlákno zasunuto a po vyjmutí držáku z vialky aplikováno do přístroje GC/MS. Analýza byla provedena při parametrech uvedených v kapitole 3.2. Při počátečních testech činila teplota inkubace i sorpce 80 °C.

V případech, kdy byla jako odběrové prostředky použita samostatná SPME vlákna (klasické nebo Arrow), byla po rozbalení textilie přímo zavedena do nástřikového portu přístroje GC/MS a analyzována při parametrech uvedených v kapitole 3.2.

Při odběru vzorků pomocí sorpčních trubiček nebo prostředku HiSorb následovala po aplikaci desorpce v termodesorberu Unity-xr při parametrech uvedených v kapitole 3.2 a analýza desorbovaných par přímo v systému GC/MS.

4. VÝSLEDKY A DISKUSE

4.1. Porovnání jednotlivých technik odběru vzorků oděvů

Postupem uvedeným v kapitole 3.3 byla provedena komparace technik odběru vzorků. K hodnocení citlivosti technik bylo použito srovnání ploch chromatografických píků jednotlivých kontaminantů. Při práci byl použit vždy 1 kus testovaného odběrového prostředku s výjimkou sorpčních terčů, u kterých vzhledem k malé ploše (kolečka průměru 2,5 cm) bylo do textilie zabaleno 5 kusů, které byly analyzovány společně.

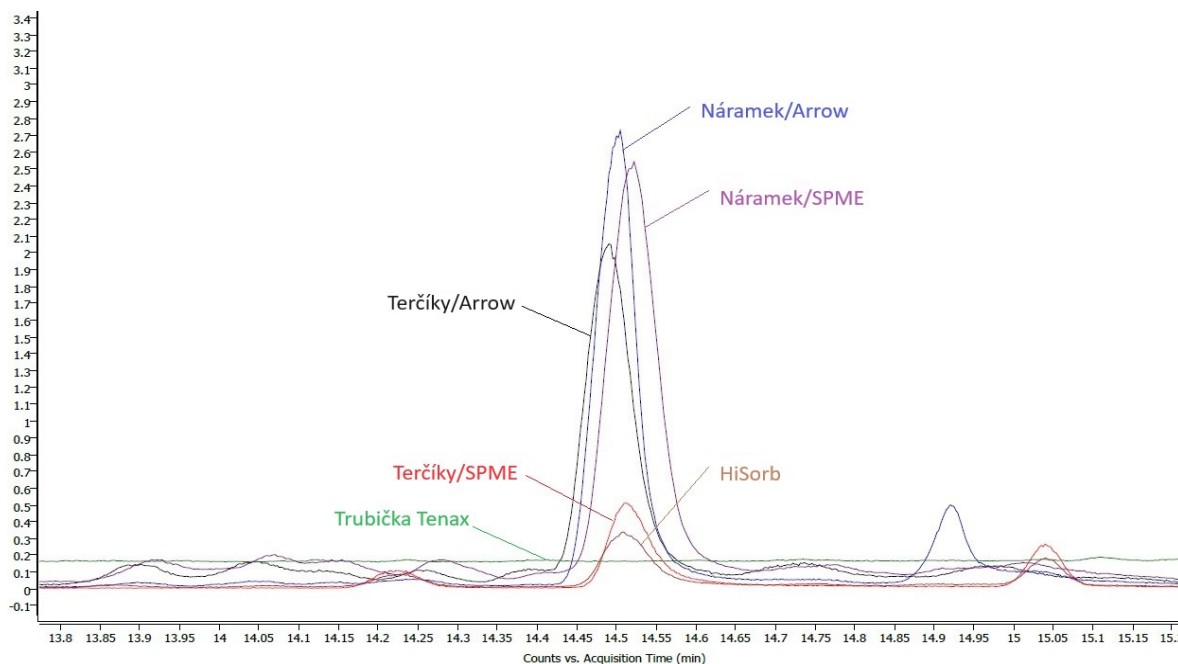
Provedené porovnání vyústilo v následující závěry:

- Nejcitlivější techniku představuje odběr na silikonové náramky nebo známky a jejich analýza postupem head-space s použitím SPME vlákna Arrow.
- Není rozdíl mezi odběrem provedeným na silikonové náramky a silikonové známky.
- SPME vlákno Arrow je citlivější než klasické SPME vlákno.
- Nejmenších ploch chromatografických píků bylo dosaženo při pasivním vzorkování na sorpční trubičku Tenax.
- U látek s nižším bodem varu se nejcitlivější technice silikonový prostředek / SPME vlákno Arrow blíží odběr na silikonové prostředky a jejich analýza postupem head-space s použitím klasického SPME vlákna. S rostoucím bodem varu analytů se však tento rozdíl výrazně zvyšuje.

Pro sorpční terčů navíc platí v plném rozsahu vše, co bylo v kapitole 2 konstatováno u možnosti použití sorpční trubičky, prostředku HiSorb a SPME vláken. Umístění většího počtu terčů pod zásahový oděv by asi bylo proveditelné ale technicky komplikované.

Vzhledem k závěrům porovnání bylo další ověřování a testování prováděno na silikonových náramcích a známkách, k analýze bylo používáno výhradně SPME vlákno Arrow.

Porovnání některých technik odběru vzorků je na příkladu chromatografického píku naftalenu ukázáno na obr. 1.



Obrázek 1

Chromatografický pik naftalenu po odběru vzorků textilie různými technikami

4.2. Příprava silikonových prostředků

Příprava silikonových náramků a terčků před nasazením představuje vlastně aktivaci jejich sorpčních vlastností. Jak již bylo uvedeno, provádí se tepelně nebo extrakcí rozpouštědly. Vzhledem k zaměření této práce na závěrečné zpracování termodesorpční prostředku je logické, že byla věnována pozornost aktivaci prostředku zahříváním na 300 °C. Naopak u postupů založených na extrakci silikonových prostředků ethylacetátem je pochopitelná aktivace extrakcí.

Otázkou byla nutná doba zahřívání, která se v publikacích velmi liší [5,6]. K tomu byly náramky zahřívány v elektrické peci při teplotě 300 °C a po určité době byla provedena analýza metodikou head-space technikou SPME Arrow. Jednalo se tedy o měření slepého pokusu. Při ověřování postupu se osvědčilo před vložením do pece silikonové prostředky opláchnout methanolem a nechat oschnout volně na vzduchu.

Při měření slepého pokusu bez zahřívání vykazuje chromatogram dominantní píky cyklických siloxanů (polydimethylcyklopolysiloxanů) a celou řadu látek ve stopovém množství, především vyšší alkoholy. Z polysiloxanů jsou v největším množství zastoupeny polydimethylcyklopolysiloxany Si3 (hexamethylcyklotrisiloxan) až Si10 (eikosamethylcyklodekasiloxan). Již po jednohodinovém zahřívání zcela zmizí píky polysiloxanů Si8 až Si10. Prodlužováním doby zahřívání intenzita píků klesá. Po 4 hodinách zahřívání zůstávají ve slepém pokusu pouze 3 hlavní píky, a to polysiloxanů Si3 až Si5. Ve slepém pokusu nejsou přítomny ani ve stopovém množství látky neobsahující křemík. Další prodlužování zahřívání (ověřena byla doba do 12 hodin) již na chromatogram nemá vliv. Zároveň bylo zjištěno, že prodlužování doby zahřívání nemá vliv ani na sorpční schopnost prostředku.

V další práci proto byly náramky a známky aktivovány zahříváním na 300 °C po dobu 4 hodin. Výsledky testování rovněž ukázaly, že při použití silikonových prostředků k odběru vzorků a následném vyhodnocení chromatogramu je nezbytné mít na paměti, že identifikované sloučeniny křemíku se neuvažují.

Dalšími testy bylo ověřeno, že již použité silikonové náramky a známky je možné znovu aktivovat zahřátím na 300 °C po dobu 4 hodin a nasadit znovu. Odběr pomocí náramků a známek podruhé aktivovaných zahříváním neměl na sorpční schopnost prostředku žádný vliv.

4.3. Teplota sorpce na SPME vlákno

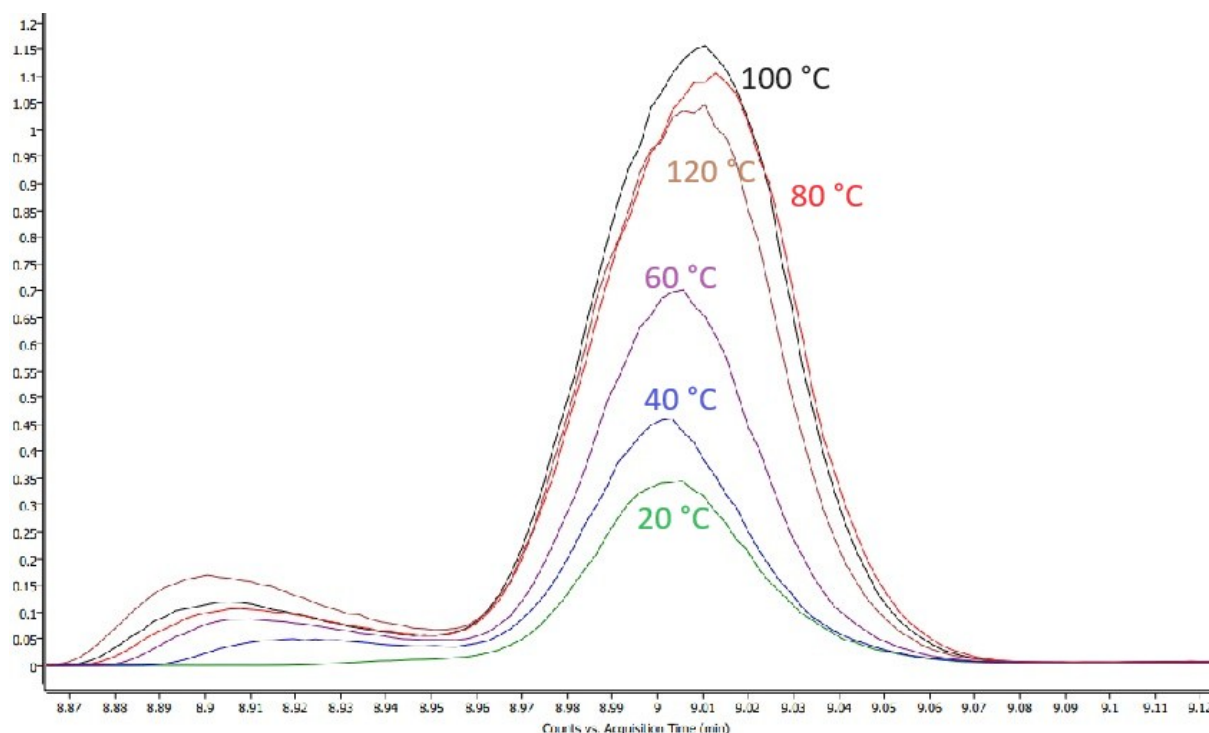
Při GC/MS analýze náramků a známek metodikou head-space technikou SPME Arrow se analyzovaný prostředek ve vialce nejdříve ponechává k inkubaci (termostatování) v termobloku po dobu 30 minut, pak následuje sorpce při stejné teplotě po stejnou dobu. Při vypracování postupu bylo nutno zjistit, jaká teplota inkubace a sorpce je optimální pro kombinaci silikonový prostředek / SPME Arrow.

Testování bylo realizováno postupy popsány v kapitolách 3.3 a 3.4 s tím, že jednotlivé silikonové prostředky byly analyzovány při různých teplotách inkubace a sorpce na SPME vlákno.

Výsledky jednoznačně ukázaly, že nejvyšší odezvu GC/MS systému poskytuje analýza při teplotě inkubace a sorpce 100 °C. Tento 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, a to zejména u

těkavějších analytů. V dalším studiu proto byla metodika head-space prováděna při teplotě inkubace a sorpce 100 °C.

Vliv teploty inkubace a sorpce na vlákno SPME na citlivost analýzy je na příkladu chromatografického píku benzonitrilu ukázán na obr. 2.



Obrázek 2

Chromatografický pik benzonitrilu po provedení GC/MS analýzy silikonového náramku při různých teplotách sorpce na SPME Arrow

4.4. Studium umístění silikonového prostředku pod zásahovým oděvem

Samozřejmou otázkou zjišťování kontaminace hasiče na povrchu těla pod zásahovým oděvem je místo, kam silikonový náramek nebo známku umístit. K objasnění této otázky byly realizovány modelové zkoušky kontaminace zkušební figuríny v hermetické komoře.

Zkušební figurína byla osazena silikonovými náramky a známkami na různých částech horní poloviny těla. Silikonové náramky byly umístěny na rukách na zápěstí, loktech, ramenou, dále byly známky zavěšeny na krk a umístěny na prsa, záda, břicho a boky. Potom byl na figurínu oblečen zásahový kabát. Znamky byly ještě pro srovnání umístěny do kapes kabátu. Figurína byla vložena do hermetické zkušební komory objemu 2,545 m³ (viz obr. 3), komora byla uzavřena a uvnitř byl rozprášen kontaminant.

Byly provedeny dva testy, při prvním byl jako kontaminant rozstříkán automobilní benzin (hustota kontaminace 1,2 g/m³), při druhém modelový roztok kontaminantů uvedený v kapitole 3.3 (hustota kontaminace 40 mg/m³ pro každou složku). Doba expozice činila 4 hodiny.



*Obrázek 3
Modelové zkoušky kontaminace zkušební figuríny v hermetické komoře*

Po uplynutí doby expozice byly jednotlivé náramky a známky sejmuty a vloženy samostatně do skleněných vialek. Byla provedena GC/MS analýza metodikou head-space s technikou SPME Arrow. U výsledných chromatogramů byly vyhodnoceny plochy chromatografických pík k porovnání citlivosti. V případě, kdy byl jako kontaminant použit benzin, byly vyhodnocovány plochy pík charakteristických složek automobilního benzínu, konkrétně propylbenzenu, mesitylenu, dihydroindenu, tetramethylbenzenu, naftalenu a methylnaftalenů.

Závěry z obou testů byly v podstatě shodné a je možno je shrnout do následujících bodů:

- Výsledky analýz potvrdily předcházející zjištění, že 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.

Je nutno zdůraznit, že rozdíly ve výsledcích při umístění silikonových prostředků na různé části těla nejsou nijak výrazné. V praxi lze tedy prostředky umístit kamkoliv na povrch těla, aby při zásahu nepřekážely.

4.5. Optimalizovaný pracovní postup

Z ověřování postupu zjišťování kontaminace povrchu těla hasiče pod zásahovým oděvem a jeho optimalizace rezultoval následující finální pracovní postup:

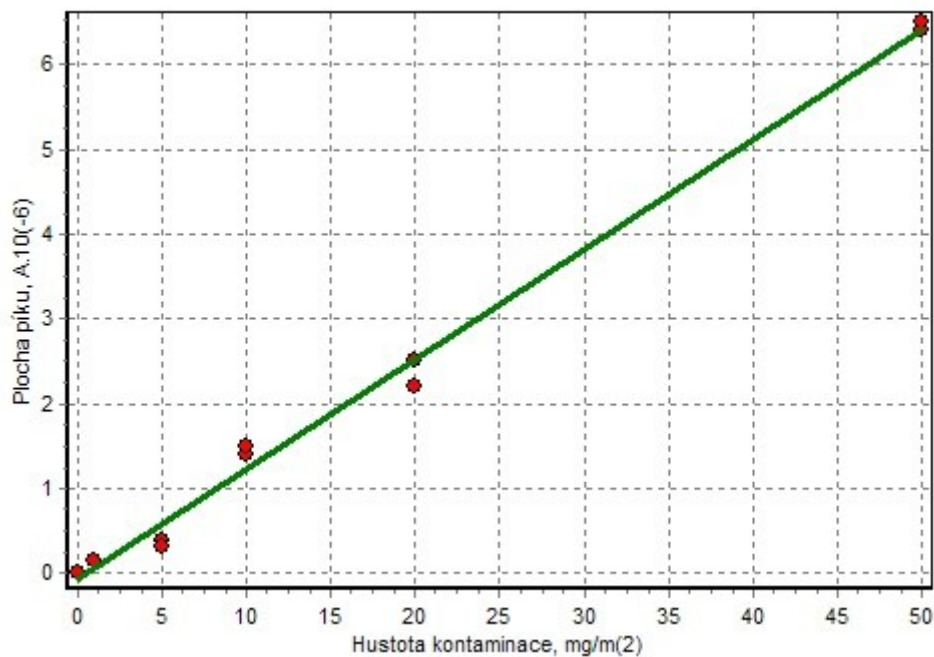
1. K odběru kontaminantů povrchu těla pod zásahovým oděvem se používají silikonové náramky nebo silikonové známky.
2. Náramky a známky se před nasazením opláchnou methanolem a nechají uschnout volně na vzduchu. Potom se aktivují zahříváním v elektrické peci při 300 °C po dobu 4 hodin.
3. Po vyjmutí z 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.
4. Při nasazení se prostředky umístí na libovolnou část povrchu těla pod zásahový kabát. Optimálně se umístí na loket (náramek) nebo na záda (známka).
5. Po ukončení zásahu se prostředek sejme, opláchne vodou a vloží zpět do skleněné vialky. Do provedení analýzy se uchovává v ledničce.
6. Analytické vyhodnocení se provádí metodou GC/MS metodikou head-space technikou SPME Arrow.
7. 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.
8. SPME vlákno Arrow se potom aplikuje do systému GC/MS. Měření se provede při parametrech uvedených v kapitole 3.2 nebo podobných.

4.6. Stanovení hustoty kontaminace

Pro účely ověření vlivu hustoty kontaminace textilie na odezvu systému GC/MS byly provedeny testy podle postupu v kapitole 3.3 s tím, že vzorky textilie byly kontaminovány rostoucím objemem modelového roztoku kontaminantů. Výsledné hustoty kontaminace textilií činily pro každý kontaminant od 1,0 do 50 mg/m². Na vzorky textilie pak byl aplikován optimalizovaný postup odběru vzorků a analytického vyhodnocení uvedený v kapitole 4.5.

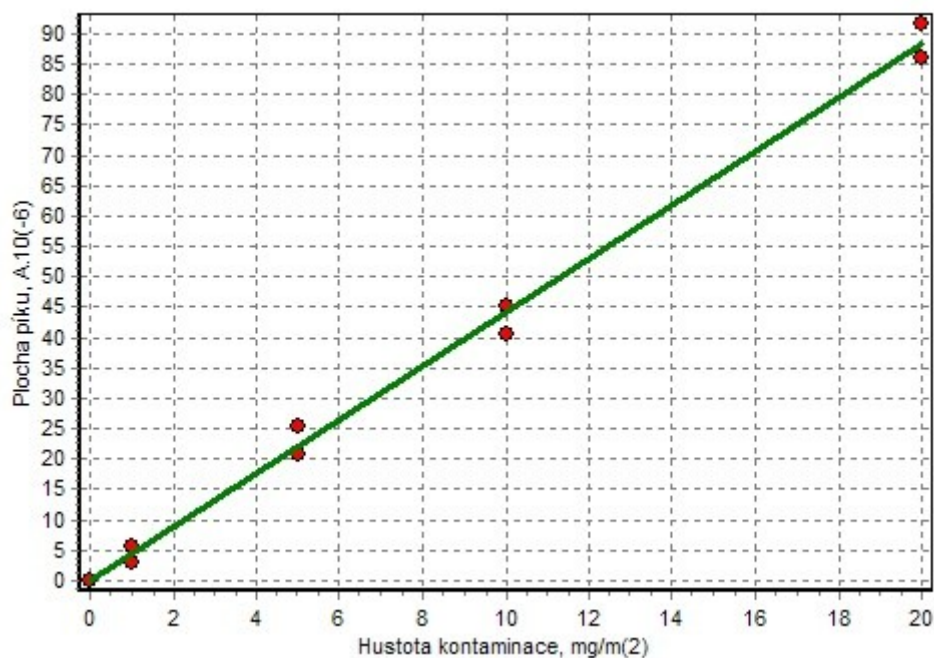
Bylo zjištěno, že plochy chromatografických píků jednotlivých analytů jsou přímo úměrné hustotě kontaminace. Kalibrační přímky jsou na příkladech o-dichlorbenzenu a 2,3-dimethylnaftalenu uvedeny na obr. 4 a 5.

Z porovnání závislostí na obr. 4 a 5 vyplývá značný rozdíl mezi směnicemi kalibračních závislostí, přičemž na to má vliv bod varu látky. Je zřejmé, že směrnice závislosti plochy chromatografického píku 2,3-dimethylnaftalenu (bod varu 260 °C) na hustotě kontaminace na obr. 5 je proti směrnici změřené pro o-dichlorbenzen (bod varu 181 °C) na obr. 4 čtyřicetkrát vyšší.



Obrázek 4

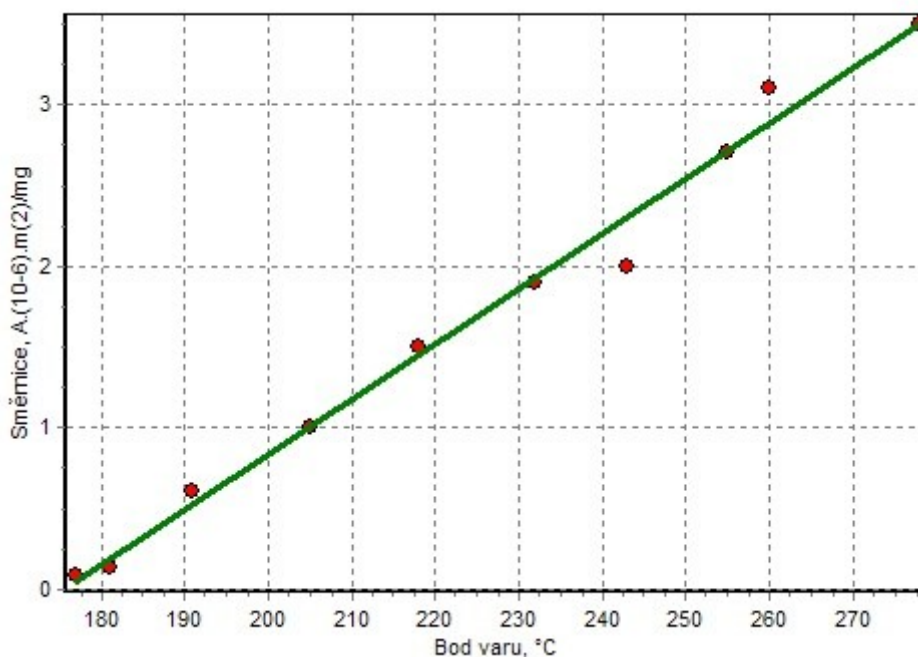
Závislost plochy chromatografického píku *o*-dichlorbenzenu na hustotě kontaminace textilie



Obrázek 5

Závislost plochy chromatografického píku 2,3-dimethylnaftalenu na hustotě kontaminace textilie

Vliv bodu varu na směrnici kalibračních závislostí byl potvrzen i u ostatních látek. Přitom bylo zjištěno, že závislost směrnice kalibračních závislostí studovaných analytů na bodu varu splňuje požadavek linearity. Pro analyzované kontaminanty je uvedena závislost dokumentována na obr. 6.



Obrázek 6

Závislost směrnice kalibračních závislostí analyzovaných látek (plocha chromatografického píku / hustota kontaminace) na jejich bodu varu

K uvedené lineární závislosti je nutno připomenout, že platí jen pro určitý rozsah bodů varu, pouze pro popsané experimentální uspořádání, zahrnující provedení odběru vzorků a analytické vyhodnocení, daný přístroj a použitý druh SPME Arrow. V jiném uspořádání by přímka měla jistě jiné parametry.

Na druhou stranu by bylo možné tyto závěry využít k odhadu hustoty kontaminace povrchu. Přitom by ani nebylo nutné složitě stanovovat směrnici kalibrační přímky. Postačovalo by zjistit při daném experimentálním provedení plochy chromatografických píků dvou látek s rozdílným bodem varu (např. kolem 190 a 270 °C) o stejné hustotě kontaminace a v grafu závislosti plochy píku na bodu varu tyto dva body spojit přímkou. Na základě odečtené plochy píku libovolné látky a jejího bodu varu by pak jednoduchým způsobem byla odhadnuta hustota kontaminace.

4.7. Výsledky ověření postupu při reálných zásazích

Praktické ověření postupu zjišťování kontaminace povrchu těla hasiče při reálných zásazích je teprve v počátku. Existuje však typ zásahu, který je velmi blízký činnosti na požářišti a při kterém již ověření bylo několikrát provedeno. Jedná se o experimentální spalování materiálů pro účely výcviku vyšetřovatelů požárů. Spalování se provádí ve speciálních kontejnerech, které jsou k tomu určeny. V 1. pololetí 2024 proběhlo 5 experimentů, jejichž účastníkům byly nasazeny silikonové náramky.

Při experimentech je modelován požár různých druhů materiálů, jako je např. dřevo, nábytek, matrace, plasty a jiné polymerní materiály, pryže, podlahové krytiny, elektrospotřebiče, elektrické vodiče.

Kontaminace povrchu těla byla studována vždy u všech hasičů, kteří se zásahu zúčastnili. Při výcviku se nejdříve uhasí požár a potom následuje činnost vyšetřovatelů požárů

zahrnující ohledání místa požáru, pořízení fotodokumentace, vzorkování a další činnosti související s vyšetřováním. Průměrná vzdálenost zasahujících od ohniska požáru činí 2 metry, doba expozice se pohybuje od 20 minut (osoby provádějící hašení) do 4 hodin (vlastní vyšetřování).

Vyhodnocení náramků bylo zaměřeno v první řadě na nebezpečné chemické látky, které byly přítomny ve významných množstvích. Výsledky experimentálních spalování umožnily do určité míry zobecnit závěry, takže stručný přehled nebezpečných kontaminantů povrchu těla hasičů při experimentech je následující:

- a) Aromatické uhlovodíky: benzen, toluen, ethylbenzen, xyleny, alkylbenzeny C3, C4, C5, styren, methylstyreny, dimethylstyreny, ethylstyreny. Vzhledem k jejich schopnosti rozpouštět lipidy prokazatelně pronikají kůži. Mohou poškodit některé orgány, především játra, ledviny, srdce a cévy. Benzen je zařazován mezi karcinogeny pro člověka, přičemž způsobuje leukémii, rakovinu plic a řadu dalších onemocnění. Z hlediska množství kontaminantu však odhad hustoty kontaminace nepřesáhl jednotky mg/m^2 . Dalším účinkem aromatických uhlovodíků na kůži je dráždění, v tomto smyslu je za nejúčinnější považován ethylbenzen [11]. Nejvyšší odhadnutá hustota kontaminace povrchu těla byla zjištěna u styrenu, kde se pohybovala od 100 do $800 \text{ mg}/\text{m}^2$. Styren při styku s pokožkou způsobuje dráždění, vážné otravy nebyly popsány [11]. Je zařazen do skupiny možných karcinogenních látek [12]. Větší množství látky na povrchu těla byly odhadnuty rovněž u toluenu, xylenů, alkylbenzenů C3 a methylstyrenů ($30 - 300 \text{ mg}/\text{m}^2$), ostatní uvedené aromatické uhlovodíky kontaminovaly povrch těla v jednotkách mg/m^2 .
- b) Polycyklické aromatické uhlovodíky: naftalen, methylnaftaleny, dimethylnaftaleny, trimethylnaftaleny, bifenyl, azulen, indan, inden, methylinden, acenaftylen, acenaften, antracen, fluoranten, benzothiazol, benzofuran a jeho methyl- a dimethylderiváty. Řada polyaromátů jsou látky mutagenní a karcinogenní, které mohou do organismu vstupovat pokožkou. Byly pozorovány nepříznivé účinky na kůži a krvetvorbu, poškození dýchacího a imunitního systému, reprodukce aj. [2]. Nejvýznamnějším kontaminantem z uvedených látek byl naftalen, u kterého se hustota kontaminace pohybovala od 5 do $40 \text{ mg}/\text{m}^2$. Naftalen může rovněž do organismu vstupovat po kontaktu s pokožkou. Způsobuje bolesti hlavy, zvracení a zvýšené pocení, případně křeče či průjmy. Naftalen také způsobuje rozklad červených krvinek (hemolýza) a nekrózu jater [13]. Relativně vysokou hustotu kontaminace vykazovaly také dimethylnaftaleny a inden, u ostatních polyaromatických látek hustota nepřesáhla jednotky mg/m^2 .
- c) Fenoly: fenol, kresoly, methoxyfenoly, di-terc.butylfenol. Fenol má žíravé účinky na všechny tkáně v těle. Rychle se vstřebává všemi cestami včetně neporušené kůže, vzhledem k lipofilnímu charakteru rychle proniká do buněk a brzy se projevuje jeho systémová toxicita. Primární účinky jsou neurotoxické, cílovými orgány jsou játra a ledviny, výrazné dopady má i na dýchací a oběhový systém. Projevy systémové toxicity se vyznačují závratěmi, bolestí hlavy, hypotenzí, arytmií, mělkým dechem, pobledlostí až cyanózou. U počáteční fáze se může objevit excitace a křeče, brzy ale nastupuje útlum až bezvědomí [15]. Podobnými účinky se vyznačují i ostatní uvedené fenoly. Nejvýznamnějším kontaminantem této skupiny byl fenol s hustotou kontaminace 10 až $30 \text{ mg}/\text{m}^2$ a kresoly (max. $7 \text{ mg}/\text{m}^2$). Kontaminace ostatními uvedenými fenoly nepřesáhla $2 \text{ mg}/\text{m}^2$.
- d) Nitrily: benzonitril, benzylnitril, fenylbutyronitril. Vysoce toxické látky při kontaktu s kůží. Neexistují důkazy o jejich karcinogenních účincích [16]. Vyznačují se tzv. „kyanidovými“ účinky [11]. Nejčastějšími příznaky intoxikace jsou slabost, bolesti hlavy, zmatenost, nevolnost a zvracení. Frekvence a hloubka dýchání se zpočátku zvyšuje a v pozdějších fázích zpomaluje [17]. Benzylnitril se vyznačuje výraznými dráždivými

účinky na kůži a oči [18]. Povrch těla hasičů byl kontaminován nitrily v množství jednotek mg/m^2 .

Při analýze silikonových náramků byla identifikována celá řada dalších sloučenin, které představují pro hasiče jen minimální nebo žádné riziko. Jako příklady lze uvést:

- a) Alifatické uhlovodíky: n-alkany a větvené alkany C12 až C20. Toxické účinky těchto alkanů jsou považovány za nepatrné, což nakonec dokládají i příklady použití parafinového oleje jako projímadla nebo vazelíny jako základu mastí [11]. Riziko je snižováno i nízkou hustotou kontaminace povrchu těla, která u alkanů nepřesáhla $5 \text{ mg}/\text{m}^2$.
- b) Alkoholy: benzylalkohol, fenylethanol, vyšší mastné alkoholy. Alkoholy kontaminovaly povrch těla jenom v malém množství nepřesahujícím $6 \text{ mg}/\text{m}^2$. Benzylalkohol není považován za karcinogen a nejsou u něj potvrzené ani teratogenní účinky nebo reprodukční toxicita. Vyznačuje se nízkou akutní toxicitou [14]. Podobné vlastnosti má fenylethanol, který je častou přísadou ve vůních a parfémecích. Z vyšších mastných alkoholů převládají dodekanol a tridekanol, které se sice vstřebávají také kůží, ale nedráždí ji [11].
- c) Karbonylové sloučeniny: benzaldehyd, furfural, acetofenon. Aldehydy a ketony byly identifikovány v malých množstvích do $20 \text{ mg}/\text{m}^2$. Jejich případné toxické účinky se projevují až při vyšších dávkách.

5. ZÁVĚR

Pro účely hodnocení rizik vyplývajících z kontaminace povrchu těla hasiče pod oblekem v podmínkách reálných zásahů byl studován postup odběru vzorků z povrchu těla a jejich následné analýzy. Postup je založen na odběru vzorků pomocí silikonových náramků a známek, které sorbují nebezpečné chemické látky. Vlastní analýza je prováděna metodou GC/MS metodikou head-space s využitím techniky SPME Arrow.

Uvedený postup byl experimentálně optimalizován z hlediska různých technik vzorkování, způsobu přípravy silikonových prostředků před nasazením, teploty sorpce látek na SPME vlákno Arrow a umístění silikonových náramků nebo známek na povrchu těla pod zásahovým oblekem. Pozornost byla věnována rovněž kvantitativnímu odhadu hustoty kontaminace povrchu těla.

Významným přínosem vypracovaného postupu přípravy a analytického vyhodnocení silikonových prostředků, založeného na tepelné desorpci, je podstatné snížení pracnosti a časové náročnosti ve srovnání s postupem extrakčním.

Optimalizovaný postup byl ověřen při reálných zásazích vyšetřovatelů požáru HZS v rámci jejich výcviku, kdy bylo v kontejnerech prováděno experimentální spalování různých druhů materiálů. Výsledky ověření a zhodnocení toxických účinků identifikovaných látek ukázaly, že při uvedených zásazích představují z hlediska rizika intoxikace pronikáním kůží prvořadě nebezpečí benzen a jeho deriváty, polycyklické aromatické uhlovodíky, fenoly a nitrily.

V další fázi se předpokládá nasazení silikonových prostředků při jiných zásazích než je vyšetřování požárů a zhodnocení rizika kontaminace povrchu těla zasahujících hasičů.

6. LITERATURA

1. KOŽENÝ, P. Expozice a fyziologická zátěž organismu hasiče v podmínkách požárního zásahu. *Sborník přednášek z XXIII. mezinárodní konference o separační chemii a analýze*

- toxických látek*. L. Bohdaneč: MV-GŘHZSČR, Institut ochrany obyvatelstva, 2021, s. 68-78. ISBN 978-80-7616-136-8.
2. HOLOUBEK, I. *Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs) v prostředí*. Praha: Český ekologický ústav, 1996. ISBN 80-85087-44-8.
 3. SPME Arrow. High sensitivity and robustness in GC-MS Solid Phase Micro Extraction. Thermo Fisher Scientific Inc., 2017.
 4. BAUM, J.L.R., BAKALI, U., KILLAWALA, CH., SANTIAGO, K.M., DIKICI, E., KOBETZ, E.N., SOLLE, N.S., DEO, S., BACHAS, L., DAUNERT, S. Evaluation of silicone-based wristbands as passive sampling systems using PAHs as an exposure proxy for carcinogen monitoring in firefighters: Evidence from the firefighter cancer initiative. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 205, p.p. 1-9, 2020.
 5. ANDERSON, K.A., POINTS, G.L., DONALD, C.E., DIXON, H.M., SCOTT, R.P., WILSON, G., TIDWELL, L.G., HOFFMAN, P.D., HERBSTMAN, J.B., O'CONNELL, S.G. Preparation and performance features of wristband samplers and considerations for chemical exposure assessment. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, vol. 27, pp. 551-559, 2017.
 6. POUTASSE, C.M., POSTON, W.S.C., JAHNKE, S.A., HADDOCK, CH.K., TIDWELL, L.G., HOFFMAN, P.D., ANDERSON, K.A. Discovery of firefighter chemical exposures using military-style silicone dog tags. *Environment International*, vol. 142, pp. 1-13, 2020.
 7. O'CONNELL, S.G., KINCL, L.D., ANDERSON, K.A. Silicone wristbands as personal passive samplers. *Environmental Science Technology*, vol. 48, p.p. 3327–3335, 2014.
 8. SCHÄFER, R.B., HEARN, L., KEFFORD, B.J., MUELLER, J., NUGEGODA, D. Using silicone passive samplers to detect polycyclic aromatic hydrocarbons from wildfires in streams and potential acute effects for invertebrate communities. *Water Research*, vol. 44, No. 15, p.p. 4590-4600, 2010.
 9. MARTIN, A., MARGOUM, C., RANDON, J., COQUERY, M. Silicone rubber selection for passive sampling of pesticides in water. *Talanta*, vol. 160, p.p. 306-313, 2016.
 10. PAULIK, L.B., HOBBIE, K.A., ROHLMAN, D., SMITH, B.V., SCOTT, R.P., KINCL, L., HAYNES, E.N., ANDERSON, K.A. Environmental and individual PAH exposures near rural natural gas extraction. *Environmental Pollution*, vol. 241, p.p. 397-405, 2018.
 11. MARHOLD, J. *Přehled průmyslové toxikologie. Organické látky. Svazek 1. a 2.* Praha: Avicenum, 1986. ISBN 08-059-86.
 12. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Styren>.
 13. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Naftalen>.
 14. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Benzylalkohol>.
 15. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Fenol>.
 16. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Benzonitrile>.
 17. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/benzonitrile>.
 18. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Benzyl_cyanide.