



INSTITUT  
OCHRANY  
OBYVATELSTVA



POPULATION  
PROTECTION  
INSTITUTE

## XXIII. MEZINÁRODNÍ KONFERENCE O SEPARAČNÍ CHEMII A ANALÝZE TOXICKÝCH LÁTEK



1. – 2. listopadu 2021

INSTITUT OCHRANY OBYVATELSTVA  
Na Lužci 204, 533 41 LÁZNĚ BOHDANEČ

ISBN 978-80-7616-136-8

# Otravy tiselem

**Ivo Beroun<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Policie ČR, Kriminologický ústav, pošt. schr. 62/KÚ, Strojnická 27, 170 89 Praha 7, ivo.beroun@pcr.cz*

## Abstrakt

V článku je uvedena jednoduchá metoda vedoucí ke zvýšení koncentrace 3,5-dimethoxyfenolu v nativním rostlinném materiálu nebo jeho výluhu spočívající v kyselé hydrolyze za zvýšené teploty. Tato látka je důležitým markerem při otravách tiselem a je přijímána jako důkaz jeho přítomnosti. Pro analýzu byla použita metoda GC-MSD. Dva stručně popsání případy suicidálního jednání dvou mladých lidí za použití tisu jsou zajímavé především tím, že se nejedná o příliš frekventovaný způsob provedení sebevraždy, dále že v prvním případě došlo k zadokumentování sebepoškozujícího jednání pomocí videosekvencí na tablet a že se oba poškození navzájem znali.

## Abstract

The article describes a simple method based on acid hydrolysis at higher temperature allowing the concentration of 3.5-dimethoxyphenol to be raised in native vegetable matter from yew (*taxus*) or its leachate. This matter is an important marker concerning the *taxus* poisoning and is assumed to be a prove of its presence. The GC-MSD method was used for analysis. The two briefly described cases of a suicide of two young people who chose *taxus* to commit it are interesting especially because this way to commit the suicide is not very frequent and also because, in the first case, the injured person recorded his self-harming behaviour through video sequences caught on a tablet. Besides, both suicide victims knew each other.

## Klíčová slova

Tis červený (*taxus baccata*), 3,5-dimethoxyfenol, hydrolyza, GC-MSD, otrava, sebevražda.

## Key words

European yew (*taxus baccata*), 3,5-dimethoxyphenol, hydrolysis, GC-MSD, poisoning, suicide.

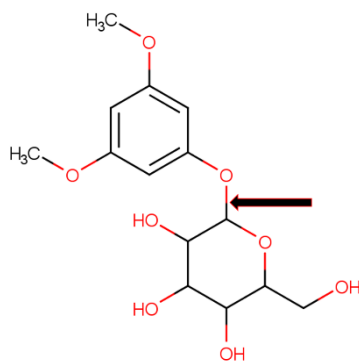
## 1 Úvod

Botanický druh tis červený (*Taxus baccata* L.) z čeledi tisovitě (*Taxaceae*) je jehličnatá dřevina, která se u nás vyskytuje relativně hojně ve formě keře nebo nižšího stromu především v parcích. Je všeobecně známo, že se jedná o toxickou dřevinu, která má s výjimkou červeného dužnatého nepravého míšku (*epimatium*) tvořícího se kolem semen v podzimním období všechny ostatní části prudce jedovaté. Jedovaté obsahové substance (pseudoalkaloidy ze skupiny tzv. taxinů, především dominantní taxin B a isotaxin B a dále taxin A, jejichž koncentrace se může během roku poměrně významně u konkrétního botanického jedince měnit) se vstřebávají poměrně rychle (30 – 60 min) trávícím traktem a vedou ve svém účinku k zastavení srdeční činnosti (výrazný vliv na kardiovaskulární systém). Jako letální dávka pro člověka je udáváno množství 50 – 100 gramů rostlinného materiálu (jehličí) nebo odvar z tohoto množství<sup>1</sup> a k smrti dochází většinou do 2 hodin po požití. Otrava tiselem je spojena s vysokou mortalitou, která je dána právě výrazným kardiotoxickým

---

[<sup>1</sup>] <https://www.diochi.cz/pl/herbar/tis-cervený>

účinkem obsahových toxinů a zároveň tím, že neexistuje účinná protilátka (antidotum), která by mohla být při otravě závčas podána. Při provádění pitvě může na intoxikaci tiselem upozornit přítomnost rostlinných zbytků (jehličí) v trávicím systému. Pokud je však k intoxikaci použit odvar z tisu, tak chybí v trávicím traktu tento charakteristický nále. Právě v těchto případech může toxikolog při podezření na otravu tiselem využít cílenou analýzu přítomnosti 3,5-dimethoxyfenolu (dále jen 3,5-DMF) jako významného markeru při otravách tiselem a využívaného v posledních letech.<sup>2 3</sup> Na tomto místě je legitimní si položit otázku proč právě 3,5-DMF a nikoliv samotné principiální toxiny (především výše zmíněné taxiny A a B, isotaxin B). Odpověď je jednoduchá. Zmíněné taxiny nejsou jednak k dispozici jako standardy (žádná z renomovaných firem nabízejících certifikované standardy omamných nebo psychotropních látek, léčiv a toxických látek je nemá ve svém portfoliu) a kromě toho i jejich vlastní analýza není zcela jednoduchá (využívá se především kapalinová chromatografie ve spojení s hmotnostním detektorem, např. systém HPLC-ESI-MS-MS, po předchozí předpřípravě vzorků pomocí tenkovrstvé chromatografie TLC nebo extrakce na pevné fázi SPE). Uvedený marker vzniká v průběhu trávicího procesu v tělních orgánech štěpením jednoho z dalších taxinů jedinečného pro tis, a to konkrétně taxikatinu - enzymaticky hydrolyzou za přítomnosti  $\beta$ -glukuronidasy:



Obrázek 1

Šipkou označeno místo štěpení taxikatinu (3,5-dimethoxyfenolová struktura nahoře vlevo)

## 2 Příprava vzorku a analýza

Vzhledem k tomu, že se 3,5-DMF uvolňuje převážně až v průběhu biochemického procesu, mohou vzorky s tiselem obsahovat jeho nízkou koncentraci. Soudní toxikologové mají k dispozici sice rozložený taxikatin se vzniklým markerem, ale mají ho poměrně rozptýlený v tělních orgánech a tekutinách, což samozřejmě snižuje jeho koncentraci. Naopak k pracovníkům znaleckých pracovišť PČR se může dostat poměrně koncentrovaný nativní materiál (jehličí, semena, výluhy apod.), ale s minimem rozštěpeného taxikatinu, což samozřejmě vyústí rovněž v problém s jeho nižší koncentrací. Jde tedy o to, co nejvíce rozštěpit taxikatin přítomný ve stopách před vlastní expertizou. Použití enzymatického rozkladu lze již vzhledem k možnostem pracovišť předem vyloučit. V lidském žaludku se jako přirozená součást vyskytuje kyselina chlorovodíková produkovaná parietálními buňkami v koncentraci mezi 140 až 160 mmol/l, což přibližně odpovídá koncentraci 0,5 – 0,6 %. V prvním kroku je tedy třeba zvolit přídavek roztoku kyseliny chlorovodíkové k odebranému

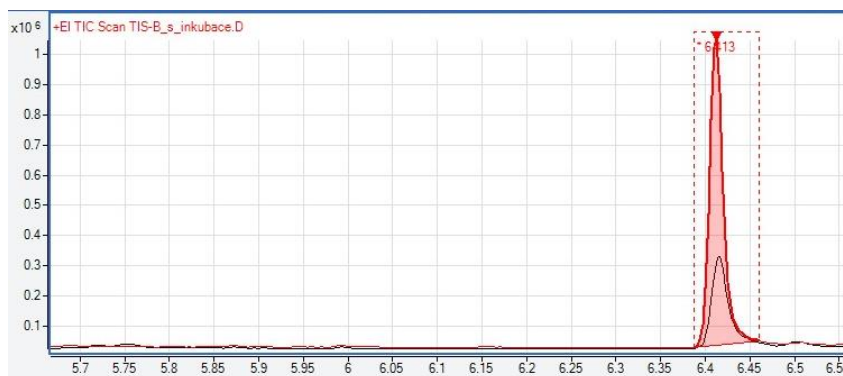
[<sup>2</sup>] Frolدی R., Croci P.F, Dell'Acqua L., Farè F., Tassoni G., Gambaro V.: Preliminary gas chromatography with mass spectrometry determination of 3,5-dimethoxyphenol in biological specimens as evidence of taxus poisoning, J. Anal. Toxicol. 2010 Jan-Feb; 34(1): p. 53-6

[<sup>3</sup>] Stříbrný J., Dogoší M., Šňupárek Z., Toupalík P., Baláz P., Bartoš P: 3,5-Dimethoxyfenol – marker intoxikace tiselem červeným, Soud Lék., 55, 2010, No. 3, p. 36-39

vzorku zkoumaného materiálu. Vzhledem k absenci enzymů byla zvolena mnohem vyšší koncentrace kyseliny chlorovodíkové než je v žaludeční šťávě, a to cca 7 %, tedy přibližně 2N HCl (jednoduše vezmeme 1 díl koncentrované kyseliny chlorovodíkové dostupný v laboratoři o koncentraci ~35 % a smísíme jej v patřičném pořadí se 4 díly destilované vody). K tomu, aby došlo k podpoře hydrolyzy, se ve druhém kroku vystaví směs určitý čas (min. 15 minut) působení vyšší teploty (konkrétně 80 °C, v koncentrátoru vzorků, v sušárně apod.). Já jsem si tento proces neenzymatické hydrolyzy vedoucí k „namnožení“ 3,5-DMF přidavkem kyseliny chlorovodíkové a vystavením vyšší teplotě nazval „inkubací“, i když, na rozdíl od biologie a medicíny, tento termín není v chemii zvykem používat. Po proběhlé inkubaci a následném ochlazení na laboratorní teplotu se přidá podíl s vodou nemísitelného extrakčního organického činidla (ethylacetát) a po vytřepání a odstředění je možné dávkovat vzorek bez derivatizace přímo do plynového chromatografu ve spojení s hmotnostním detektorem (GC-MSD). Podmínky analýzy byly následující: přístroj Agilent 7890B/ Agilent 5977B HES (GC/MSD), kolona: HP-5MS (30 m x 250  $\mu$ m x 0,25  $\mu$ m), inlet: 250 °C, Split, průtok (He): 1 ml/min, teplotní program: 60 °C (1 min)  $\rightarrow$  30 °C/min  $\rightarrow$  180 °C (0 min)  $\rightarrow$  10 °C/min  $\rightarrow$  280 °C (15 min), tj. celkem 30 minut na analýzu, MS Source: 230 °C, MS Quad: 150 °C, Acquisition type: Scan.

### 3 Výsledky analýz

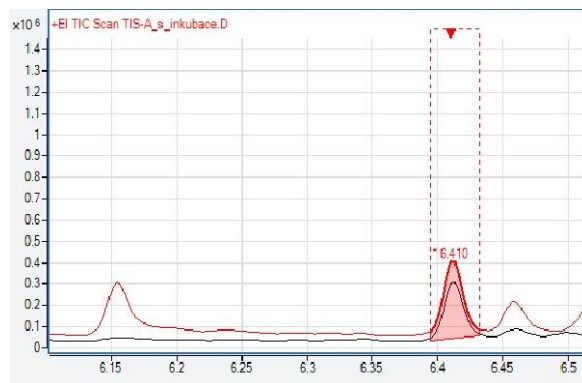
U relativně čerstvých vzorků rostlinného materiálu z tisu v řádech dnů, týdnů a jednotek měsíců (a ty bývají předkládány ke zkoumání nejčastěji) je koncentrace po inkubaci znatelně vyšší, jak je patrné z následujícího obrázku 2, kde jsou porovnány vzorky bez inkubace (pouhá extrakce ethylacetátem) a s inkubací v případě jedince tisu po 2 dnech od sklizně:



Obrázek 2

*Porovnání shodných materiálů (jehličí) z tisu bez inkubace (černě) a s inkubací (červeně) 2 dny po sklizni (koncentrace po inkubaci dle ploch píků 3,5-DMF je zde 2,75x větší)*

Naopak u starších vzorků vysušeného tisu se rozdíl mezi neinkubovaným a inkubovaným tisem z hlediska sledované koncentrace 3,5-DMF postupně stírá vlivem probíhající fermentace („staření“ sušiny) vedoucí k uvolňování 3,5-DMF z taxikatinu, jak je zřejmé z následujícího obrázku 3, kde jsou porovnány vzorky z jednoho stromu (jiný jedinec než předchozí) bez inkubace (pouhá extrakce ethylacetátem) a s inkubací v případě tisu po cca 1 roce od sklizně a rozdíl je zde tedy méně výrazný:



Obrázek 3

*Porovnání shodných materiálů (jehličí) z tisu bez inkubace (černě) a s inkubací (červeně) 1 rok po sklizni (koncentrace po inkubaci dle ploch píků 3,5-DMF je 1,35x větší)*

U výluhů (extraktů) z tisu je nutné počítat s tím, že marker 3,5-DMF v nich nemusí být vůbec časem prokázán, což bývá způsobeno totálním rozkladem mnohých toxikologicky aktivních substancí během delšího stání tisového extraktu od doby skutku do doby analýzy - tento jev je již dlouhodobě popsán, kdy si mnozí výzkumníci<sup>4 5</sup> všimli, že tisové extrakty jsou nestabilní v případě neutrálního nebo alkalického prostředí a klesá tím pádem i jejich toxicita - v těchto případech však je možné hledat další doprovodné látky jednodušší struktury, jakými jsou např. myrtenol a 1-okten-3-ol.<sup>6</sup>

#### 4 Kazuistika

Jedny z posledních případů, které jsem na našem pracovišti řešil v souvislosti s letální intoxikací tisem v suicidálním úmyslu a s úspěchem použil výše naznačený postup, byly dva případy z roku 2018, které se udály s relativně krátkým časovým odstupem (březen 2018 a červenec 2018) a zajímavostí je i to, že oba poškození, ač nebyli propojeni příbuzenským nebo partnerským svazkem „o sobě věděli“. V prvním případě se jednalo o mladého muže (28 let) a za pravděpodobným motivem jeho jednání stála totální beznaděj v tzv. lepší zítřky ruku v ruce se zklamáním z vývoje dosavadního života. Při ohledání místa události byl, mimo jiného (rostlinné materiály), zajištěn i tablet iPod, který byl v době zajištění v aktivním stavu a jeho následnou prohlídkou v něm bylo objeveno celkem 26 videosekvencí zachycujících průběh vlastního sebepoškozujícího jednání. Z hlediska posuzování případu jsou významné videosekvence popisující přípravu i požití toxické rostlinné hmoty z tisu a popisující její postupné účinky na jeho organismus. Poškozený videozáznamy sám zapíná i vypíná. Bylo zjištěno, že výše popsany soubor videosekvencí byl odeslán, ale v tabletu byly všechny cesty a komunikace odstraněny a tudíž nebylo možno je dohledat a ověřit, zda nebyl odeslán více adresátům. Ve druhém případě se jednalo o mladou ženu (24 let), u které byla hlavním motivem jejího jednání závažná diagnóza (paranoidní schizofrenie). Stejně jako v předchozím případě bylo provedenou pitvou a následným toxikologickým rozbohem zjištěno, že bezprostřední příčinou smrti mladé ženy byla otrava rostlinným jedem (směsí toxinů) z tisu. Poškozená nebyla v době smrti pod vlivem alkoholu ani jiných toxikologicky významných látek (léčiv, omamných a psychotropních látek apod.). Dále bylo v rámci ohledání zjištěno, že

[<sup>4</sup>] Bryan-Brown T. : The pharmacological actions of taxine. . Q.J. Pharm. And Pharmacol. 1932, 5, p. 205-219.

[<sup>5</sup>] Jenniskens L.H.D., van Rozendaal E.L.M, van Beek T.A.: Identification of six taxine alkaloids from *Taxus baccata* needles. J. Nat. Prod. 1996, 59, p.117-123.

[<sup>6</sup>] Varlet V., Augsburg M.:Monitoring of aglycons of yew glycosides (3,5-dimethoxyphenol, myrtenol and 1-octen-ol) as first indicator of yew presence. Drug Test Anal., 2013 Jun; 5 (6); p. 474-9.



se v místě vedle rostlinného materiálu nachází 2 notebooky, o kterých její matka sdělila, že jeden z nich dcera užívala a psala zde své povídky i knihu, ale před časem údajně smazala pevný disk na tomto počítači stejně jako cca 1 měsíc před událostí svůj účet na Facebooku. Ani v tomto případě se tedy nepodařilo prokázat (ač při prověřování bylo opakovaně ke kontrole výpočetní techniky přistoupeno), že by proběhla přímá komunikace mezi poškozeným a poškozenou. Faktem však zůstává, že poškozená prokazatelně věděla, jaký toxický materiál použil rodinný známý při sebevraždě a mohla se tím i sama inspirovat. Její matka při podání vysvětlení mimo jiného uvedla: „Hodně ji vzalo, když syn od známé užil vývar z tisu a zemřel. To bylo někdy v březnu letošního roku.“ Po ukončení prověřování, při předávání zajištěných věcí otci zemřelého, tento policejnímu orgánu předložil úmrtní parte mladé ženy s tím, že zemřela stejným způsobem jako před tím jeho syn. A zde se oba velmi smutné příběhy oboustranně propojily.

## **5 Závěr**

Ke zvýšení koncentrace („namnožení“) významného markeru otravy tiselem, kterým je 3,5-DMF, byla pro vzorky obsahující materiál z tisu použita kyselá hydrolýza v prostředí kyseliny chlorovodíkové při zvýšené teplotě 80 °C. Tento způsob je vhodný zejména pro materiály relativně čerstvě sklizené. Následně popsání dva případy sebevraždy požitím rostlinných materiálů z tisu potvrzují vysokou mortalitu při tomto druhu otravy.

# Odhad koncentrace látek ve vzduchu odebraném na sorpční trubičku Tenax

## Estimate of concentration in the air taken by sorptive tube Tenax

**Tomáš Čapoun, Jana Krykorková\***

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

### Abstrakt

Článek se zabývá postupem semikvantitativního stanovení těkavých organických látek v ovzduší metodou plynové chromatografie s hmotnostním detektorem (GC/MS). Pozornost byla věnována postupu vzorkování vzduchu založeném na prosávání sorpční trubičkou Tenax a následné analýze odebraného vzorku metodou GC/MS. Koncentrace dané látky se odhadne na základě plochy chromatografického píku této látky, objemu odebraného vzduchu a teploty varu látky.

### Abstract

Article is about procedure of semiquantitative determination of volatile organic substances in the air by gas chromatography with mass detector (GC/MS). Attention was paid to procedure of air sampling based on wiping by sorptive tube Tenax and then on analysis of taken sample by GC/MS method. Concentration of sample shall be estimated on the basis of chromatographic peak area belong to this sample, volume of taken air and the boiling point of substance.

### Klíčová slova

Plynový chromatograf s hmotnostním detektorem, těkavá organická látka, adsorpční trubička, termodesorpční zařízení.

### Keywords

Gas chromatograph with mass detector, volatile organic substances, sorptive tube, thermal desorption unit.

## 1 Úvod

V případě mimořádných událostí spojených s únikem nebezpečných látek popř. bojových chemických látek představují chemický průzkum a laboratorní kontrola prvotní opatření jednotek HZS krajů k ochraně obyvatelstva, zasahujících příslušníků integrovaných záchranných systémů, materiálních a kulturních hodnot.

Různé vlastnosti nebezpečných chemických látek jako potenciálních kontaminantů složek životního prostředí při mimořádných událostech, řešených jednotkami HZS, vyžadují i rozdílné přístupy k úpravě vzorků a analytickému zpracování. Nebezpečné látky ve formě plynů, par, aerosolů a prachů ohrožují prvořadě při mimořádných událostech zasahující jednotku PO i obyvatelstvo, protože inhalační otrava představuje jednoznačně největší riziko. Proto analýza ovzduší zahrnující detekci nebezpečných látek ve vzduchu, odběr vzorků vzduchu a jejich následnou analýzu ve stacionární laboratoři patří mezi významná a důležitá protichemická opatření.

## 2 Využití sorpčních trubiček Tenax pro analýzu látek v ovzduší

Všechny jednotky HZS krajů předurčené k zásahům na nebezpečné látky jsou vybaveny adsorpčními trubičkami se sorbentem Tenax. Tenax patří mezi syntetické sorbenty, které jsou v současné době hojně používány. Trubičky slouží k izolaci látek ze vzduchu, potom následuje tepelná desorpce v termodesorpčním zařízení a analýza desorbovaných látek. Ve spojení s metodou GC/MS jsou trubičky využívány k analýze vnějšího ovzduší [1-15], vnitřního ovzduší včetně pracovního [2,6,16-20] a z důvodu vysoké citlivosti jsou aplikovány rovněž při analýze škodlivých látek uvolňujících se z různých výrobků a materiálů [21-25], potravin a nápojů [26,27] nebo při analýze vzduchu vydechaného lidmi [28,29]. Metoda GC/MS však nemusí být jedinou analytickou koncovkou, příkladem je třeba analýza desorbovaných látek metodou ICP/MS [30].

Izolace analytů z ovzduší se většinou provádí aktivním vzorkováním, při kterém je vzduch trubičkou prosáván pomocí odběrového čerpadla nebo nasavače, ale používá se i pasivní (difúzní) vzorkování, jehož podstatou je samovolná molekulární difúze látky na sorbent bez prosávání vzduchu trubičkou [6,10,14,16,18].

Pro analýzu různých látek je třeba volit určitý kompromis, aby celková výtěžnost adsorpce a desorpce byla co nejvyšší a metodika tak co nejcitlivější pro různé analyty. Proto je řada prací věnována optimalizaci parametrů sorpce a desorpce, jako je doba a rychlost prosávání, teplota sorpce, vlhkost vzduchu, podmínky měření GC/MS [6,23,29,31,32]. Pozornost je rovněž věnována komparaci různých sorbentů s Tenaxem. Závěry těchto prací jsou vždy závislé na zájmových analyzovaných látkách, takže některé dokazují nejvyšší výtěžnost na Tenaxu [7,15,26,33], jiné uvádějí lepší výsledky na sorbentech na bázi Carbopacku nebo molekulárních sít [11,34] a někteří autoři dospěli k závěru, že výtěžnost je na porovnávaných sorbentech srovnatelná [14]. Tyto studie však ukazují, že Tenax je mimořádně vhodný sorbent na nejvýznamnější těkavé organické látky typu alkanů, aromatických uhlovodíků a chlorovaných uhlovodíků, a to jak z hlediska sorpce ze vzduchu tak z hlediska následné tepelné desorpce.

Využití trubiček se sorbentem Tenax je primárně určeno k identifikaci látek v ovzduší. V případech, kdy se jedná o monitorování určitých konkrétních látek, je však postup používán rovněž pro kvantitativní analýzu. K tomu je nezbytné provést kalibraci trubiček. Na konkrétní zájmové látky se většinou provádí absolutní kalibrace dávkováním známého množství analytu přímo do trubičky (spike) [7,9,10,14,17-20,29,33,35]. V některých případech se připravují směsi látek s čistým vzduchem nebo dusíkem ve speciálních plynových generátorech [11,14,29,32,35] nebo v odběrových nádobách na plyny ředěním vzduchem [4,7,12].

Pro stanovení látek v ovzduší je rovněž aplikována metodika vnitřního standardu. Pro účely stanovení benzenu, toluenu, xylenu a ethylbenzenu byly úspěšně použity deuterizovaný toluen- $d_8$  [3,16] nebo ethylbenzen- $d_{10}$  [10]. Podobně byl pro stanovení DDT ve vzduchu aplikován DDT se značeným uhlíkem  $^{13}C$  [9]. Jako vnitřní standard byly vyzkoušeny i jiné látky než stanovované, např. deuterizovaný trifluarin- $d_{13}$ , transpermethrin- $d_6$  a nitrofenol- $d_4$  pro stanovení 28 pesticidů [6], tetrabromdifenyl ether (PBDE-77) pro stanovení 18 retardérů hoření [36], benzylbenzoát pro stanovení dialkylftalátů [25] nebo anisol pro stanovení různých těkavých látek ve vzduchu [35].

Z přehledu souvisejících prací je zřejmé, že kalibrace trubiček se provádí zásadně na konkrétní látky, které jsou ve vzduchu monitorovány nebo které jsou objektem zájmu. Postup je tedy v podmínkách zásahů jednotek a chemických laboratoří HZS krajů nevyužitelný a nereálný, neboť se nejedná o rutinní analýzy, protože každá mimořádná událost je jedinečná a doprovázená pokaždé unikem jiné látky. Velice často však velitel zásahu nebo jiný žadatel požaduje po výjezdové skupině odhadnout na základě získaných výsledků koncentrace identifikovaných látek. K tomu však chemická laboratoř dosud nemá potřebné podklady a ani v literatuře nebyl nalezen nějaký obecný postup odhadu koncentrací neznámých látek ve vzduchu.



### 3 Vzorkování ovzduší prováděné jednotkami HZS krajů

Postupy odběru vzorků vzduchu vymezuje pro jednotky HZS krajů Řád chemické služby HZS ČR [37]. Jednotky HZS krajů provádějí vzorkování vzduchu odběrem do vzorkovacích vaků, záchytem na prachový filtr nebo adsorpcí na adsorpční trubičky.

Vzorkování založené na adsorpci nebezpečné látky ze vzduchu na trubičky Tenax se provádí buď pasivním vzorkováním, jehož podstatou je samovolná difúze látky na sorbent bez prosávání vzduchu trubičkou, nebo prosáváním vzduchu trubičkami, které se provádí odběrovým plynovým čerpadlem [37,38].

V minulosti byly v HZS ČR studovány závislosti množství adsorbovaných látek na době a rychlosti prosávání, a to pro těkavé organické látky různých vlastností [32]. Výsledkem optimalizace prosávání [32] byl jednotný postup odběru vzorků vzduchu jeho prosáváním trubičkou Tenax při průtoku 0,5 l/min a době prosávání 20 minut, takže celkové odebrané množství vzduchu činí 10 l. Tento postup byl zaveden do praxe jednotek HZS ČR [37,38].

### 4 Provedení experimentů

Při studiu byly analyzovány následující zástupci organických látek různých vlastností, které uvádí tab. 1.

*Tabulka 1  
Přehled měřených látek*

<b>Látka</b>	<b>Specifikace</b>	<b>Bod varu, °C</b>
Dichlormethan	Uvasol, pro spektr., Merck	40,7
Aceton	p.a., Penta	56,2
1,2-Dichlorethylen	pur., Merck	60,0
Chloroform	p.a., Lachema	61,3
Ethylacetát	p.a., Penta	77,1
Benzen	p.a., Merck	80,5
Trichlorethylen	č., Lachema	87,0
n-Propylacetát	pur., Merck	101,6
Toluen	p.a., Merck	110,8
n-Butylacetát	pro synt., Merck	126,5
Ethylbenzen	pur., Merck	135,5
1,2-Dichlorbenzen	pro synt., Merck	180,5

Přesné koncentrace uvedených látek byly připraveny dávkováním roztoků látek v methanolu (SupraSolve, pro GC MS, Merck) do proudu filtrovaného vzduchu pomocí Dynamické kalibrační jednotky SYCOS K-DPG (Ansyco, SRN) s regulovatelným průtokem vzduchu a regulovatelnou teplotou směšovací komory do 180 °C (obr. 1). Kalibrační jednotkou byly připraveny vzdušné směsi látek v rozmezí koncentrací cca 0,001 – 0,050 ppm (1 – 50 ppb). Průtok vzduchu byl nastaven na požadovanou hodnotu. Výstup z kalibrační jednotky byl veden přes adsorpční trubičku Tenax TA (Markes Inc., USA) po zvolenou dobu. Z hodnoty průtoku vzduchu a doby prosávání byl určen celkový objem prosátého vzduchu.



Obr. 1  
Dynamická kalibrační jednotka SYCOS K-DPG

Látky sorbované na adsorpční trubičce byly analyzovány metodou GC/MS na plynovém chromatografu 7890A s hmotnostním spektrometrem 5975C (Agilent) s kolonou HP-5MS (délka 30 m,  $\varnothing$  250  $\mu\text{m}$ , fáze 0,25  $\mu\text{m}$ ). Látky z trubičky byly desorbovány v termodesorpčním zařízení TD 100 (Markes Inc., USA) při následujících parametrech: čištění: čas - 1 min., průtok - 20 ml/min; desorpce: čas - 5 min., teplota - 280 °C, průtok - 20 ml/min; nastavení trap modulu: čištění - 1 min., teplota - -10 – 250 °C, průtok - 20 ml/min.

Analýza metodou GC/MS byla provedena při následujícím chromatografickém programu a podmínkách měření: nosný plyn helium 5,6 1,0 ml/min., teplota nástřiku 230 °C, teplota rozhraní GC/MSD 230 °C, rozmezí scanů 35-800 amu, splitless, GC program: 40 °C – 2 min, od 40 °C do 130 °C dT/dt 5 °C /min, od 130 °C do 220 °C dT/dt 20 °C /min, 220 °C – 1 min.

Pro každou látku a koncentraci byla provedena 2 paralelní měření. Výsledkem měření byly chromatogramy, u nichž byla vyhodnocena plocha jednotlivých píků. Integrace byla provedena softwarem DataAnalysis.

## 5 Výsledky měření

### 5.1 Kalibrace sorpčních trubiček

Pro jednotlivé látky, uvedené v tab. 1, byla sestrojena závislost plochy píku na koncentraci látky ve vzdušné směsi a zpracována pomocí statistického software [39]. Pro zjednodušení je plocha chromatografického píku látky ve všech následujících výsledcích, rovnicích a tabulkách vyjadřována v milionech jednotek abundance.

Bylo zjištěno, že v rozmezí koncentrací podle tabulky 2 jsou tyto závislosti lineární [40]. Tabulka 2 shrnuje parametry lineárních závislostí plochy píku na koncentraci látky ve vzdušné směsi, popsanych rovnicí:

$$A = k \cdot c + q \quad /1/$$

kde **A** je plocha chromatografického píku v milionech jednotek abundance, **c** je koncentrace látky ve vzduchu v jednotkách ppb, **k** je směrnice závislosti a **q** úsek na ose plochy píku.

Z výsledků kalibrací je zřejmé, že úsek na ose plochy píku **q** je v porovnání s reálnými hodnotami ploch zcela zanedbatelný a že tedy kalibrační přímky procházejí přibližně počátkem.

Tabulka 2

Parametry lineární závislosti plochy chromatografického píku na koncentraci látky ve vzduchu odebraném na trubičku Tenax TA za podmínek: průtok 0,5 l/min., čas 20 min., objem odebraného vzduchu 10 l

Látka	Rozmezí koncentrací, ppb	Směrnice k [TIC.10 <sup>-6</sup> /ppb]	Úsek q [TIC.10 <sup>-6</sup> ]	Směr. odchylka k [TIC.10 <sup>-6</sup> /ppb]	Směr. odchylka q [TIC.10 <sup>-6</sup> ]
Dichlormethan	1 – 40	11,2	-0,52	0,090	0,49
Aceton	1 – 40	12,6	-0,37	0,11	0,28
1,2-Dichlorethylen	1 – 40	13,8	0,54	0,14	0,56
Chloroform	1 – 40	14,6	0,70	0,14	0,73
Ethylacetát	1 – 30	19,1	-0,89	0,093	0,41
Benzen	1 – 30	20,5	1,00	0,10	0,59
Trichlorethylen	1 – 30	22,3	0,96	0,17	1,07
n-Propylacetát	1 – 20	23,7	1,07	0,19	0,66
Toluen	1 – 20	24,2	1,02	0,087	0,79
n-Butylacetát	1 – 20	29,0	1,36	0,12	0,94
Ethylbenzen	1 – 15	34,9	1,63	0,21	1,23
1,2-Dichlorbenzen	1 – 10	48,8	2,21	0,43	1,14

Uvedené lineární závislosti byly pomocí statistického software [39] zevrubně posouzeny na základě vybraných statistických parametrů s těmito závěry [40]:

- na základě hodnot korelačního a QC koeficientů byla přijata hypotéza o linearitě kalibračních závislostí plochy chromatografického píku látek na koncentraci ve vzduchu odebraném na adsorpční trubičku Tenax,
- relativní směrodatná odchylka stanovení se pohybuje mezi 5 a 15 %,
- mez detekce stanovení činí pro jednotlivé látky 0,1 – 0,3 ppb, mez stanovitelnosti 0,3 – 0,5 ppb,
- stanovení koncentrace látek na základě plochy jejich chromatografického píku poskytuje statisticky správné výsledky.

Z výsledků měření a jejich statistického vyhodnocení tak vyplývá, že na základě provedené kalibrace lze z plochy chromatografického píku odhadnout koncentraci dané látky v ovzduší.

## 5.2 Výpočet koncentrace látek v ovzduší

Z lineární závislosti plochy chromatografického píku na koncentraci látky v ovzduší (rovnice /1/) lze vyjádřit koncentraci látky **c** v jednotkách ppb:

$$c = (A - q) / k, \quad /2/$$

kde **A** je plocha chromatografického píku v milionech jednotek abundance, **q** úsek na ose ploch píků a **k** směrnice závislosti plochy na koncentraci.

V uvedené rovnici lze na základě závěrů části 5.1. s ohledem na porovnání s reálnými hodnotami ploch zanedbat úsek **q** a přijmout hypotézu, že kalibrační přímky procházejí počátkem. Hodnotu koncentrace lze potom vyjádřit jako součin plochy píku **A** a koncentračního faktoru **F<sub>c</sub>**, který je převrácenou hodnotou směrnice. Tato hodnota byla

získána jako směrnice závislosti plochy píku na koncentraci látky za podmínky, že objem odebraného vzduchu činí 10 l. Proto je uvedený součin ještě třeba korigovat na jednotkový objem odebraného vzduchu a koncentraci látky vypočítat podle rovnice:

$$c = A \cdot F_c / V, \quad /3/$$

kde  $c$  je koncentrace látky ve vzduchu [ppb],  $A$  plocha chromatografického píku [ $TIC \cdot 10^{-6}$ ],  $V$  objem odebraného vzduchu [l] a  $F_c$  koncentrační faktor [ $ppb \cdot l / TIC \cdot 10^{-6}$ ], který je roven hodnotě  $10 / k$ . Hodnoty koncentračního faktoru  $F_c$  uvádí pro studované látky tab. 3.

Pro využití v praxi je tedy třeba odebrat ovzduší na trubičku Tenax předepsaným způsobem, tj. při průtoku 0,5 l/min a době prosávání do 20 minut tak, aby celkový objem odebraného vzduchu činil do 10 l. Potom následuje GC/MS analýza, odečet plochy chromatografického píku příslušejícího analyzované látce ( $A$ ) a výpočet koncentrace podle rovnice /3/.

Postup je velmi jednoduchý, ale podstatné je, že ho lze využít pouze pro látky, na něž byly trubičky kalibrovány. V praxi to vyžaduje provést kalibraci pro každou zájmovou sloučeninu. **Rozsah použití je tedy velmi omezen v podmínkách chemických laboratoří HZS, kdy při různých haváriích jde pokaždé o jinou nebezpečnou látku a kdy potřebný standard látky nemusí být k dispozici.**

Tabulka 3

Hodnoty koncentračního faktoru látek pro stanovení koncentrace látek v ovzduší odebraném na trubičku Tenax TA

Látka	Koncentrační faktor $F_c$ [ppb . l / TIC.10 <sup>-6</sup> ]
Dichlormethan	0,89
Aceton	0,79
1,2-Dichlorethylen	0,72
Chloroform	0,68
Ethylacetát	0,52
Benzen	0,49
Trichlorethylen	0,45
n-Propylacetát	0,42
Toluen	0,41
n-Butylacetát	0,34
Ethylbenzen	0,29
1,2-Dichlorbenzen	0,20

### 5.3 Vliv bodu varu látky na hodnotu koncentračního faktoru

Výsledky měření, které rezultovaly v hodnoty koncentračního faktoru pro přepočet plochy píku na koncentraci látky (tab. 3), nabízejí porovnání s body varu studovaných látek, které jsou uvedeny v tab. 1. Ze srovnání vyplývá, že s rostoucím bodem varu látky klesá hodnota koncentračního faktoru nebo – jinými slovy – roste hodnota směrnice závislosti plochy chromatografického píku na koncentraci látky.

Ke stejnému závěru dospěly některé studie záchytu vysoce těkavých látek, kdy bylo zjištěno, že látky s velmi nízkým bodem varu se na Tenaxu nezachycují nebo jen s malou výtěžností [7,41]. To je také důvod, proč se Tenax kombinuje v trubičkách s jinými sorbenty, např. s typy Carbo-pack [41], Carboxen, Carbo-graph [42].

Tento závěr plně koresponduje se skutečností, kterou uvádí firma HPST, a to že výtěžnost procesu sorpce – desorpce roste na Tenaxu se snižující se těkavostí látky. Související přednáška [41] uvádí, že pro objem odebraného vzduchu 5 l činí výtěžnost pro plynné a těkavé látky typu butadienu a alkylchloridů méně než 20 %, pro středně těkavé látky (benzen, di- a trichlorethan, trichlorethylen aj.) 20 až 80 % a pro málo těkavé aromatické a chlorované uhlovodíky více než 80 %.

Naměřené hodnoty umožnily vynést uvedenou závislost graficky. Přitom bylo zjištěno, že parametry přímky nejlépe splňuje vynesení logaritmu koncentračního faktoru na bodu varu látky [40], jak ukazuje obr. 2. Závislost logaritmu koncentračního faktoru na bodu varu látky splňuje podmínky linearity, když korelační koeficient činí 0,9910 (kritická hodnota 0,99) a QC koeficient je 4,68 (kritická hodnota 5,00) [39].

Vzhledem k tomu, že se jedná o přímku sestavenou z bodů naměřených pro látky značně rozdílných vlastností, lze konstatovat, že na hodnotu koncentračního faktoru (nebo na hodnotu směrnice závislosti plochy chromatografického píku na koncentraci látky) má rozhodující vliv bod varu látky a nikoliv jiné vlastnosti, jako je např. struktura či polarita.

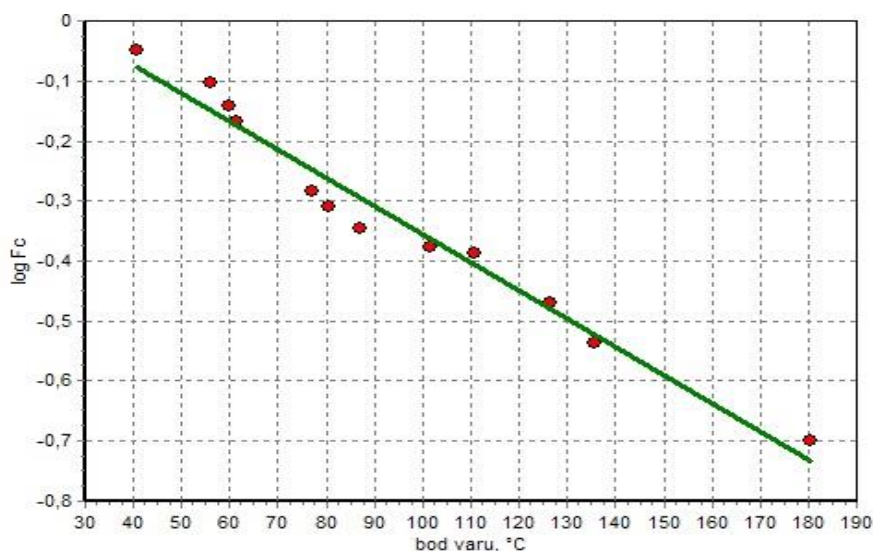
Lineární závislost uvedenou na obr. 2 lze popsat rovnicí přímky [39]:

$$\log F_c = -0,0047 \cdot T_v + 0,11 \quad /4/$$

kde  $F_c$  je koncentrační faktor (tab. 3) a  $T_v$  bod varu látky v jednotkách °C.

Logaritmus koncentračního faktoru je možno rovněž vyjádřit z rovnice /3/:

$$\log F_c = \log c + \log V - \log A \quad /5/$$



Obr. 2

Závislost logaritmu koncentračního faktoru  $F_c$  na bodu varu látky

Z rovnic /4/ a /5/ lze přímo vyjádřit vztah pro logaritmus stanovované koncentrace látky v odebraném vzduchu, a tak eliminovat nutnost výpočtu přes koncentrační faktor:

$$\log c = \log (A/V) - 0,0047 \cdot T_v + 0,11 \quad /6/$$

kde  $c$  je koncentrace látky ve vzduchu v jednotkách ppb,  $A$  plocha chromatografického píku v milionech jednotek abundance,  $V$  objem odebraného vzduchu v litrech a  $T_v$  bod varu látky ve °C.

Rovnice /6/ tak umožňuje pro libovolnou látku na základě odečtené plochy chromatografického píku a znalosti objemu odebraného vzduchu a bodu varu látky odhadnout koncentraci látky v ovzduší.

Uvedené závěry a závislosti platí pouze pro trubičky se sorbentem Tenax, daný postup odběru vzorků vzduchu, pro konkrétní systém GC/MS, aktuální kolonu, parametry měření, teplotní GC program, pro aktuální termodesorbér, parametry termální desorpce a pro látky v rozmezí bodu varu 40 – 180 °C.

## 6 Odhad koncentrace látek v ovzduší

Rovnice pro odhad koncentrace libovolné látky v ovzduší odebraném na trubičku Tenax má obecný tvar:

$$\log c = \log (A/V) + K \cdot T_v + Q \quad /7/$$

Výše uvedený postup tak přímo nabízí postup aplikace pro jiné použité systémy GC/MS s termodesorbérem a parametry měření a termodesorpce, který je jednodušší, protože se vyhýbá výpočtu přes hodnotu koncentračního faktoru, a tak není nutné sestrojovat lineární závislost plochy píku na koncentraci. Odhad se provádí následujícím postupem:

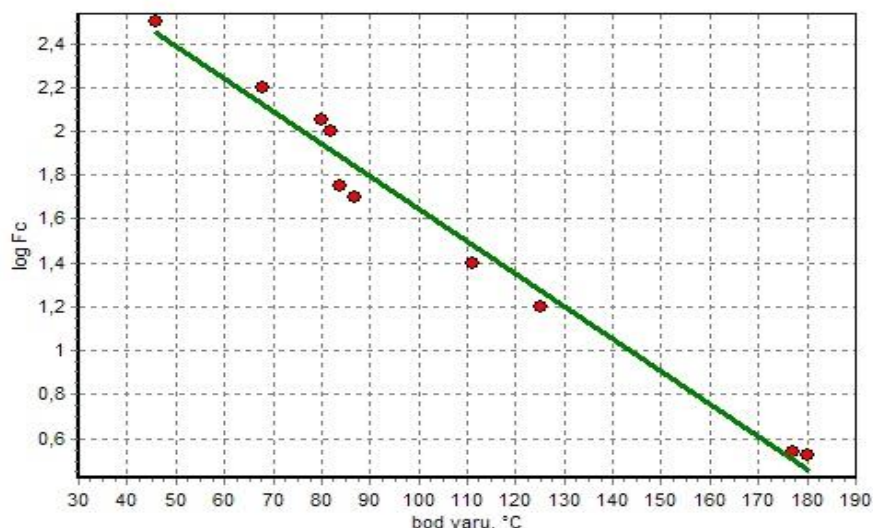
- zvolí se dvě látky, jednu s bodem varu kolem 40 °C a druhou kolem 180 °C,
- připraví se parovzdušné směsi těchto látek o koncentraci do 10 ppb,
- na trubičky Tenax se odeberou směsi par látek se vzduchem o celkovém objemu 10 litrů nebo nižším při průtoku směsi trubičkou 0,5 l/min,
- variantním postupem je příprava trubičky spikováním takovým množstvím látky, které odpovídá výše uvedené koncentraci v 10 l vzduchu,
- provede se GC/MS analýza pomocí daného přístroje s termodesorpčním zařízením při zvolených parametrech měření,
- odečtou se plochy chromatografických píků obou zvolených látek,
- pro každou látku se doplní do rovnice /7/ předložená koncentrace látky, plocha chromatografického píku a bod varu,
- výsledkem jsou dvě rovnice o dvou neznámých parametrech K a Q,
- vypočítají se parametry K a Q, dosadí do rovnice /7/, která se dále používá k odhadu koncentrace různých látek v ovzduší.

Příkladem aplikace odhadu koncentrace z plochy chromatografických píků látek analyzovaných pomocí jiných zařízení jsou vlastní výsledky autorů z roku 2008 [32]. Podobně jako v této práci byly studovány závislosti plochy píku na koncentraci 9 látek rozdílných vlastností ve vzdušné směsi odebrané prosáváním trubičkou Tenax. Rozdíl byl v tom, že vzorky vzdušných směsí byly odebírány prosáváním skleněnými adsorpčními trubičkami Tenax (SKC Inc., USA) a analýza byla provedena na mobilním plynovém chromatografu s hmotnostním detektorem EM 640 (Bruker Daltonik GmbH, Brémy, SRN). Desorpce byla provedena pomocí termodesorpčního zařízení systému EM 640 po dobu 1,5 minuty při 220 °C. Jako nosný plyn byl použit filtrovaný vzduch 300 hPa. Kolona, parametry měření a teplotní program GC analýzy byly aplikovány stejně jako v této práci (viz část 4.).

V rámci práce [32] byly studovány následující sloučeniny: sirouhlík, hexan, 2-butanon, trichlorethylen, toluen, 2-propanol, oktan, 1-heptanol a 1,2-dichlorbenzen. Objem odebraného vzduchu činil ve všech případech 10 l.

Data z uvedené publikace [32] byla zpracována stejně jako v této práci a byla vynesena závislost logaritmu koncentračního faktoru na bodu varu (obr. 3).





Obr. 3

Závislost logaritmu koncentračního faktoru  $F_c$  na bodu varu látek odebraných v roce 2008 na skleněné adsorpční trubičky Tenax (SKC) analyzované mobilním GC/MS systémem EM 640 (Bruker); data převzata z práce [32]

Vyhodnocením pomocí statistického software [39] bylo zjištěno, že přímka na obr. 3 je popsána rovnicí:

$$\log F_c = -0,015 \cdot T_v + 3,2 \quad /8/$$

V daném experimentálním uspořádání dle publikace [32] bylo tedy možno odhadnout koncentrace látky v odebraném vzduchu z rovnice:

$$\log c = \log(A/V) - 0,015 \cdot T_v + 3,2 \quad /9/$$

## 7 Verifikace navrženého postupu

Výše uvedený postup odhadu koncentrace látek v ovzduší odebraném na trubičku Tenax byl ověřen na jiných organických látkách, na které nebyla provedena kalibrace trubičky [40]. Při ověření bylo postupováno tak, že byla připravena vzdušná směs látky o přesné koncentraci pomocí Dynamické kalibrační jednotky SYCOS K-DPG (viz kap. 4). Průtok vzduchu trubičkou Tenax TA činil 0,5 l/min po určitou dobu do 20 minut (tj. při objemech odebraného vzduchu 5 až 10 l). Trubička byla analyzována přístrojem GC/MS, ve výsledném chromatogramu byla odečtena plocha chromatografického píku příslušejícího dané látce. Pro každou látku a koncentraci byla provedena 2 paralelní měření. Na základě bodu varu, průměrné hodnoty plochy píku a objemu odebraného vzduchu byl vypočítán odhad koncentrace látky ve vzduchu z rovnice /6/. Vypočítaný odhad koncentrace byl porovnán s hodnotou předložené koncentrace výpočtem relativního rozdílu odhadnuté a předložené koncentrace [40].

Mezi testovanými látkami byl např. methylacetát, n-hexan, cyklohexan, butanal, 3-pentanon, tetrachlorethylen, n-oktan, o-xylen, kumen, sarin, soman, 1-heptanol, sulfidický yperit.

Z výsledků vyplynulo, že rovnici /6/ bylo možno úspěšně aplikovat pro odhad koncentrací látek zachycených na sorpční trubičku Tenax TA. Koncentrace náhodně vybraných organických sloučenin byly ve vzduchu z kalibrátoru odhadnuty s velmi dobrým

přiblížením k předloženým hodnotám. Maximální dosažený relativní rozdíl odhadu a předložené koncentrace činil 33 % [40]. Výjimku v tomto závěru představoval odhad koncentrace sulfidického yperitu, jehož bod varu ovšem leží mimo vymezenou oblast do 180 °C. Nutno ovšem připomenout, že v práci [7] byla rovněž konstatována abnormalita chování yperitu na Tenaxu.

## 8 Závěr

Studium závislosti plochy chromatografického píku na koncentraci 12 látek rozdílných vlastností ve vzdušné směsi odebrané prosáváním trubičkou Tenax TA ukázalo, že v určitém rozmezí koncentrací, závislém na vlastnostech stanovované látky, jsou tyto závislosti lineární. Z toho je zřejmé, že u takto kalibrovaných látek lze z plochy chromatografického píku odhadnout koncentraci dané látky v ovzduší.

Výsledky lineárních závislostí plochy chromatografického píku na koncentraci látek ve vzdušné směsi byly v další fázi porovnány s body varu studovaných látek. Bylo zjištěno, že s rostoucím bodem varu látky roste hodnota směrnice závislosti plochy chromatografického píku na koncentraci látky. K využití tohoto závěru pro odhad koncentrace látky ve vzduchu byla odvozena rovnice závislosti logaritmu koncentrace látky na logaritmu plochy chromatografického píku a jejím bodu varu. Verifikací pro různé organické látky bylo dokázáno, že rovnicí lze úspěšně aplikovat pro odhad koncentrací látek zachycených na sorpční trubičku Tenax TA. Koncentrace náhodně vybraných organických sloučenin ve vzduchu byly odhadnuty s velmi dobrým přiblížením k předloženým hodnotám.

Uvedené výsledky byly dosaženy při analýze plynovým chromatografem s hmotnostním detektorem Agilent 7890A/5975C s využitím termodesorpčního zařízení TD-100. Bylo však dokázáno, že je lze obecně aplikovat i pro jiné systémy GC/MS s termodesorbérem a látky, pro které nejsou známy charakteristiky závislosti plochy píku na koncentraci.

## 9 Resume

The study of concentration dependence on the chromatographic peak area of 12 different substances in the air taken by sorption tube Tenax has shown that in some interval of concentration (depends on properties of substances) are this dependence in linear shape. From this is obvious that for the substances calibrated like this is possible to estimate concentration of the substance in the air from chromatographic peak area.

Results of linear dependence of the chromatographic peak area on study substances concentration in the air were in the next phase comparison with boiling points of the substances. It has been found that with the increasing boiling point of substance increases directive of dependence of the chromatographic peak area on the concentration of the sample. To use this conclusion to estimate concentration of substance in the air was derived the equation of dependence of logarithm of the substance concentration on the logarithm of chromatographic peak area and its boiling point. Verification for different organic substances was proved that the equation is possible to use for estimate concentration of substances captured on sorptive tube Tenax. Concentrations of randomly chosen organic compounds in the air were estimated with very good results and closed to real values.

Mentioned results were achieved by using gas chromatograph with mass detector Agilent 7890A/5975C with thermodesorber TD-100. Was proved that the results are valid also in different GC/MS systems with thermodesorber and for substances whose dependence chromatographic peak area on the concentration is unknown.

Článek byl zpracován v rámci řešení projektu V120152020009 Cílený aplikovaný výzkum nových technologií, metod a postupů ke zvýšení úrovně schopností HZS ČR (CAV HZS).

## Literatura

1. HANG HO, S.S., ZHEN YU, J., Feasibility of Collection and Analysis of Airborne Carbonyls by On-Sorbent Derivatization and Thermal Desorption. *Anal. Chem.*, 2002, Vol. 74, issue 6, pp. 1232-1240.
2. HANG HO, S.S., ZHEN YU, J., Determination of Airborne Carbonyls: Comparison of a Thermal Desorption/GC Method with the Standard DNPH/HPLC Method. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, Vol. 38, issue 3, pp. 862-870.
3. DUC HOAI, D., et al., Exposure to volatile organic compounds: Comparison among different transportation modes. *Atmosph. Environ.*, 2014, Vol. 94, pp. 53-62.
4. LIU, J., et al., Atmospheric levels of BTEX compounds during the 2008 Olympic Games in the urban area of Beijing. *Sci. Total Environ.*, 2009, Vol. 408, issue 1, pp. 109-116.
5. ALONSO, L., et al., Determination of Volatile Organic Compounds in the Atmosphere Using Two Complementary Analysis Techniques. *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 1999, Vol. 49, issue 8, pp. 916-924.
6. RAEPEL, C., et al., Analysis of airborne pesticides from different chemical classes adsorbed on Radiello® Tenax® passive tubes by thermal-desorption-GC/MS. *Environ. Sci. Pollution Res.*, 2015, Vol. 22, issue 4, pp. 2726-2734.
7. KANAMORI-KATAOKA, M., SETO, Y., Measurement of breakthrough volumes of volatile chemical warfare agents on a poly(2,6-diphenylphenylene oxide)-based adsorbent and application to thermal desorption–gas chromatography/mass spectrometric analysis. *J. Chrom. A*, 2015, Vol. 1410, pp. 19-27.
8. GALLEGO, E., et al., Characterization and determination of the odorous charge in the indoor air of a waste treatment facility through the evaluation of volatile organic compounds (VOCs) using TD–GC/MS. *Waste Manag.*, 2012, Vol. 32, issue 12, pp. 2469-2481.
9. MARTIN, N., et al., Dichlorodiphenyltrichloroethane determination in air by thermal desorption gas chromatography-mass spectrometry. *Pest Manag. Sci.* 2012, Vol. 68, issue 10, pp. 1360-1367.
10. WALGRAEVE, C., et al., Uptake rate behavior of **tube**-type passive samplers for volatile organic compounds under controlled atmospheric conditions. *Atmosph. Environ.*, 2011, Vol. 45, issue 32, pp. 5872-5879.
11. TRABUE, S.L., et al., Field Sampling Method for Quantifying Odorants in Humid Environments. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, Vol. 42, issue 10, pp. 3745-3750.
12. KANG, Y., et al., Direct quantitative analysis of phthalate esters as micro-contaminants in cleanroom air and wafer surfaces by auto-thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry. *J. Chrom. A*, 2005, Vol. 1070, issue 1/2, pp. 137-145.
13. BAROJA, O., et al., Optimization and validation of a method of analysis for fenitrothion and its main metabolites in forestry air samples using sorbent **tubes** with thermal desorption cold trap injection and gas chromatography–mass spectrometry. *J. Chrom. A*, 2004, Vol. 1059, issue 1/2, pp. 165-170.
14. WIDEQVIST, U., et al., Comparison of measurement methods for benzene and toluene. *Atmosph. Environ.*, 2003, Vol. 37, issue 14, pp. 1963-1973.
15. HOLLENDER, J., et al., Sensitive indoor air monitoring of monoterpenes using different adsorbents and thermal desorption gas chromatography with mass-selective detection. *J. Chrom. A*, 2002, Vol. 962, issue 1/2, pp. 175-181.

16. WALGRAEVE, C., et al., Diffusive sampling of 25 volatile organic compounds in indoor air: Uptake rate determination and application in Flemish homes for the elderly. *Atmosph. Environ.*, 2011, Vol. 45, issue 32, pp. 5828-5836.
17. UNWIN, J., GROVES, J.A., Measurement of Bis(chloromethyl) Ether at the Parts per Billion Level in Air. *Anal. Chem.*, 1996, Vol. 68, issue 24, pp. 4489-4493.
18. CHIEN, Y.C., WU, L.J., LWO, J.H., The Application of Diffusive Sampling Combined with Thermal Desorption in Occupational Exposure Monitoring — Field Evaluation. *Appl. Occup. Environ. Hyg.*, 2003, Vol. 18, issue 5, pp. 368-373.
19. CHEN, X., et al., Analyses on influencing factors of airborne VOCS pollution in taxi cabins. *Environ. Sci. Pollution Res.*, 2014, Vol. 21, issue 22, pp. 12868-12882.
20. CLAUSEN, P.A., WOLKOFF, P., Evaluation of automatic thermal desorption-capillary GC for determination of semivolatile organic compounds (SVOCS) in indoor air. *J. High Res. Chrom.*, 1997, Vol. 20, issue 2, pp. 99-108.
21. VILLBERG, K., VEIJANEN, A., Analysis of a GC/MS Thermal Desorption System with Simultaneous Sniffing for Determination of Off-Odor Compounds and VOCs in Fumes Formed during Extrusion Coating of Low-Density Polyethylene. *Anal. Chem.*, 2001, Vol. 73, issue 5, pp. 971-977.
22. HUANG, W., et al., Influence of Thermal Treatment Conditions on the Release of Volatile Organic Compounds from Bamboo. *BioResources*. 2016, Vol. 11, issue 3, pp. 7296-7304.
23. YAMASHITA, K., et al., Compositions of Volatile Organic Compounds Emitted from Melted Virgin and Waste Plastic Pellets. *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 2009, Vol. 59, issue 3, pp. 273-278.
24. TIRENDI, S., et al., Chemical emissions from toys - the case of stink blasters. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 2009, Vol. 89, issue 8-12, pp. 929-938.
25. LIU, H.C., et al., Analysis of trace contamination of phthalate esters in ultrapure water using a modified solid-phase extraction procedure and automated thermal desorption-gas chromatography/mass spectrometry. *J. Chrom. A*, 2008, Vol. 1188, issue 2, pp. 286-294.
26. LAAKS, J., et al., In-Tube Extraction-GC-MS as a High-Capacity Enrichment Technique for the Analysis of Alcoholic Beverages. *J. Agric. Food Chem.*, 2014, Vol. 62, issue 14, pp. 3081-3091.
27. KU, K.L., CHEN, T.P., CHIOU, Y.Y., Apparatus Used for Small-Scale Volatile Extraction from Ethanol-Supplemented Low-Salt Miso and GC-MS Characterization of the Extracted Flavors. *J. Agric. Food Chem.*, 2000, Vol. 48, issue 8, pp. 3507-3511.
28. REYNOLDS, J.C., et al., Detection of Volatile Organic Compounds in Breath Using Thermal Desorption Electrospray Ionization-Ion Mobility-Mass Spectrometry. *Anal. Chem.*, 2010, Vol. 82, issue 5, pp. 2139-2144.
29. MAURER, F., et al., Validation of liquid and gaseous calibration techniques for quantification of propofol in breath with sorbent **tube** Thermal Desorption System GC-MS. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2017, Vol. 143, pp. 116-122.
30. LARSSON, T., FRECH, W., Species-Specific Isotope Dilution with Permeation Tubes for Determination of Gaseous Mercury Species. *Anal. Chem.*, 2003, Vol. 75, issue 20, pp. 5584-5591.
31. AMES, J.M., GUY, R.C.E., KIPPING, G.J., Effect of pH, Temperature, and Moisture on the Formation of Volatile Compounds in Glycine/Glucose Model Systems. *J. Agric. Food Chem.*, 2001, Vol. 49, issue 9, pp. 4315-4323.
32. ČAPOUN, T., KRYKORKOVÁ, J., Analýza látek v ovzduší metodou GC/MS se sorpčními trubičkami Tenax. *The Science for Population Protection*, roč. 0, L. Bohdaneč: MV - GŘ HZS ČR, Institut ochrany obyvatelstva, 2008, s. 17-30.

33. KIM, Y.H., KIM, K.H., Novel Approach to Test the Relative Recovery of Liquid-Phase Standard in Sorbent-Tube Analysis of Gaseous Volatile Organic Compounds. *Anal. Chem.*, 2012, Vol. 84, issue 9, pp. 4126–4139.
34. JUILLET, Y., et al., Optimisation of sorbent trapping and thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometric conditions for sampling and analysis of hydrogen cyanide in air. *Analyst*, 2005, Vol. **130**, pp. 977-982.
35. BROOKES, B.I., Gas analysis using an internal standard in adsorption tubes. *Analyst*, 1979, Vol. **104**, pp. 698-699.
36. LAZAROV, B., et al., Air sampling of flame retardants based on the use of mixed-bed sorption tubes - a validation study. *Environ. Sci. Pollution Res.*, 2015, Vol. 22, issue 22, pp. 18221-18229.
37. *Pokyn generálního ředitele Hasičského záchranného sboru ČR č. 6/2017, kterým se vydává Řád chemické služby Hasičského záchranného sboru České republiky*. Praha: MV – GŘ HZS ČR, 2017.
38. ČAPOUN, T., ULBRICH, J. *Metodika vzorkování pro účely chemické analýzy v laboratořích HZS ČR*. [Metodika certifikovaná komisí MV-GŘHZSČR, osvědčení č. CERO 9/2015 ze dne 13. 10. 2015]. Lázně Bohdaneč: MV – GŘ HZS ČR, Institut ochrany obyvatelstva, 2015. 36 s.
39. EffiValidation 3.0. EffiChem, Oulehla, 2002.
40. ČAPOUN, T., KRYKORKOVÁ, J. *Odhad koncentrace organických látek ve vzduchu odebraném na sorpční trubičku Tenax*. [Výzkumná zpráva]. Lázně Bohdaneč: MV - GŘ HZS ČR, Institut ochrany obyvatelstva, 2017. 43 s.
41. KIM, Y.H., KIM, K.H., Extent of Sample Loss on the Sampling Device and the Resulting Experimental Biases When Collecting Volatile Fatty Acids (VFAs) in Air Using Sorbent Tubes. *Anal. Chem.*, 2013, Vol. 85, issue 16, pp. 7818–7825.
42. ČAPLYGIN, M. *Základy termální desorpce*. *Sborník XXII. Mezinárodní konference o separační chemii a analýze toxických látek*. Lázně Bohdaneč: MV – GŘ HZS ČR, Institut ochrany obyvatelstva, 2017.

# Stanovení bojových chemických látek metodou GC/MS s využitím vnitřních standardů

## The determination of chemical warfare agents by the GC/MS method using internal standards

**Tomáš Čapoun, Jana Krykorková\***

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

### Abstrakt

Pro účely stanovení bojových chemických látek (BCHL) metodou plynové chromatografie s hmotnostním detektorem (GC/MS) byly vymezeny základní podmínky a požadavky na vnitřní standard. Stanovení je založeno na GC/MS analýze směsi BCHL s vnitřním standardem, převodu TIC chromatogramu na chromatogram extrahovaný při určitém iontu M/z a výpočtu koncentrace BCHL z koncentrace vnitřního standardu, odezvového faktoru a naměřených ploch chromatografických píků. Dostupné vnitřní standardy byly vytipovány a ověřeny pro sedmnáct vysoce toxických a dráždivých látek. Příslušné odezvové faktory byly stanoveny jako poměr směrnic lineárních závislostí plochy píku na koncentraci látky. Postupy byly zhodnoceny z hlediska linearit, opakovatelnosti a správnosti měření. Stanovení je možno realizovat v chemických laboratořích Hasičského záchranného sboru (HZS) ČR, kde nejsou k dispozici standardy BCHL.

### Abstract

General conditions and requirements for an internal standard useful in the determination of chemical warfare agents (CWAs) by the method of gas chromatography coupled with mass detection (GC/MS) were defined. The determination is based on a GC/MS analysis of a mixture of a CWA with an internal standard, conversion of the TIC chromatogram to a chromatogram extracted at a particular m/z ratio, and calculation of the CWA concentration from the internal standard concentration, response factor and chromatographic peak areas. Available internal standards were identified, and they were verified for seventeen highly toxic and irritating substances. Corresponding response factors were determined as a ratio of slopes of the linear functions of peak area and compound concentration. Linearity, repeatability, and accuracy of the measurements were evaluated. The determination can be performed in the laboratories of the Fire Rescue Service of the Czech Republic (FRS), where no CWA standards are available.

### Klíčová slova

Plynový chromatograf s hmotnostním detektorem, bojová chemická látka, vnitřní standard, odezvový faktor.

### Keywords

Gas chromatograph with mass detector, chemical warfare agent, internal standard, response factor.

## 1 ÚVOD

Protichemická opatření HZS ČR zahrnují mimo jiné chemický průzkum, detekci, identifikaci a stanovení BCHL. Tuto činnost provádějí speciální chemické laboratoře HZS.



V laboratořích jsou k dispozici následující plynové chromatografy s hmotnostním detektorem (GC/MS) jako nejfrekventovanější analytické přístroje: GC/MS 7890A/5975C (Agilent), GC/MS Intuvo 9000/5977B stejného výrobce a EM 640 (Bruker Daltonik). Na uvedených přístrojích se provádí kvantitativní analýza metodikou absolutní kalibrace, ale pouze u analytů, pro které je k dispozici standard odpovídající čistoty.

Zásadním problémem je, že v ČR nejsou k dispozici čisté a certifikované standardy BCHL. Proto bylo nutno pro účely stanovení těchto látek obrátit pozornost na postup založený na využití vnitřního standardu, kdy se přímo do analyzovaného vzorku přidává známé množství látky, která je jiná než analyt.

Práce byla orientována na nalezení dostupného standardu, který by splnil podmínku shody poměrů odezvy na BCHL a vnitřní standard na všech systémech GC/MS laboratoří HZS. Cílem práce pak byl postup pro chemické laboratoře HZS, který by umožňoval nejen stanovení BCHL v roztocích, ale především byl v laboratořích využíván pro rychlé a jednoduché stanovení účinné složky ve vlastních preparátech BCHL. Tyto preparáty jsou dále používány ke kalibraci vlastních zavedených postupů stanovení BCHL založených především na metodách fotometrických a biochemických.

## 2 PODMÍNKY APLIKACE TECHNIKY VNITŘNÍHO STANDARDU

Metodika vnitřního standardu vychází z toho, že v určitém rozmezí koncentrací je podíl poměrů ploch chromatografických píků a koncentrací konstantní. Tento poměr bývá nazýván odezvvový nebo kalibrační faktor [1]:

$$F_R = \frac{A_{CWA} / c_{CWA}}{A_{ISTD} / c_{ISTD}} = \frac{A_{CWA} \cdot c_{ISTD}}{A_{ISTD} \cdot c_{CWA}} \quad /1/$$

kde  $F_R$  je odezvvový faktor,  $A_{CWA}$  plocha chromatografického píku BCHL,  $A_{ISTD}$  plocha chromatografického píku vnitřního standardu,  $c_{CWA}$  koncentrace BCHL v roztoku a  $c_{ISTD}$  koncentrace vnitřního standardu v roztoku.

Metodika vnitřního standardu má několik zásadních výhod. Proti postupům absolutní kalibrace a standardního přídatku nevyžaduje čistý standard analytu. Při obou těchto postupech jsou analyzovány dva oddělené vzorky, což do výsledků analýzy vnáší často významné chyby [1,2]. Totéž platí o aplikaci postupu vnějšího standardu.

K získání spolehlivých výsledků analýzy založené na vnitřním standardu musí být známa hodnota odezvvového faktoru. Dále musí být znám koncentrační rozsah, ve kterém je závislost plochy chromatografického píku analytu i standardu lineární, protože jenom tak je zaručena konstantní hodnota odezvvového faktoru [1,3]. Proto také řada prací zabývajících se aplikací vnitřního standardu začíná podrobnou validací, při které je testována především linearita závislosti a dále pak mez stanovitelnosti a opakovatelnost stanovení [4-17].

V případě, že se vzorek upravuje před analýzou (extrakce, destilace, odpařování rozpouštědla apod.), měla by být zajištěna maximální podobnost chemických vlastností a fyzikálních charakteristik analytu a vnitřního standardu [1,3]. Potřebné jsou rovněž blízké retenční časy analytu a vnitřního standardu, čímž se eliminuje efekt diskriminace ploch píků při různých teplotách v podmínkách teplotně programované analýzy [1,3]. Dalším požadavkem je, aby vnitřní standard s analytem nereagoval ani nevykazoval jiné interakce a aby vnitřní standard nebyl rozkladným produktem nebo jinou příměsí analyzované látky [17].

Pro využití v kvantitativní GC/MS analýze představuje nejefektivnější a nejspolehlivější řešení použití takového vnitřního standardu, který je identický nebo analogický s analytem a je značen stabilním izotopem [1]. Příkladem je stanovení akrylamidu ve vzorcích obilovin,

kde byl využit [ $^{13}\text{C}_3$ ]-akrylamid [18], ke stanovení chrysenu ve fólii [ $^2\text{H}_{12}$ ]-chrysen [19], ke stanovení rotundonu v hroznech a vínu metodikou SPME [ $^2\text{H}_5$ ]-rotundon [2], stejně tak byl ve víně stanoven ethylkarbamát pomocí [ $^2\text{H}_5$ ]-ethylkarbamátu [9]. Dalšími příklady jsou použití [ $^2\text{H}_8$ ]-dibenzothiofenu pro stanovení dibenzothiofenu v extraktech surových olejů, uhlí a sedimentů [20], [ $^2\text{H}_7$ ]-meprobamátu pro stanovení meprobamátu v krvi [13], [ $^{13}\text{C}_{12}$ ]-triclosanu pro stanovení triclosanu ve vodách [21] nebo [ $^{13}\text{C}$ ]-dichlordifenyltrichlorethanu pro stanovení dichlordifenyltrichlorethanu (DDT) v ovzduší [16]. Vnitřní standardy se značeným stabilním izotopem však bývají využívány rovněž u vzorků, ve kterých jsou analyzovány jiné látky než analoga standardu. Při stanovení řady uhlovodíků i jiných těkavých látek ve vnějším nebo vnitřním ovzduší bývá jako vnitřní standard využíván [ $^2\text{H}_6$ ]-benzen [11], [ $^2\text{H}_8$ ]-toluen [22,23] nebo [ $^2\text{H}_{10}$ ]-ethylbenzen [24]. Podobně byly pro stanovení alifatických a aromatických uhlovodíků ve vodě metodikou SPME použity jako vnitřní standard některé deuterizované složky automobilního benzínu [7]. Dalšími příklady použití vnitřních standardů jsou [ $^2\text{H}_4$ ]-1,2-dichlorethan pro stanovení 26 halogenovaných sloučenin ve vodě [25], [ $^2\text{H}_5$ ]-3,4-methyldioxyamfetamin a [ $^2\text{H}_6$ ]-hydromorfon pro stanovení narkotik a jejich metabolitů v biologických vzorcích [4], [ $^2\text{H}_{14}$ ]-trifluarin, [ $^2\text{H}_6$ ]-transpermethrin a [ $^2\text{H}_4$ ]-nitrofenol pro stanovení 28 pesticidů v ovzduší [26]. Značené analogy analytů jsou jako vnitřní standardy pro stanovení látek metodou GC/MS ideální, ale jejich hlavní nevýhodou je nedostupnost a vysoká cena.

Pokud je vnitřním standardem jiná látka než analyzovaná, potom jsou ztráty látek v různých fázích úpravy vzorku nevyhnutelně odlišné [1]. Tyto rozdíly lze efektivně snížit metodou dvojitého vnitřního standardu, kdy se pro stanovení určité látky použijí jako vnitřní standardy dva sousední zástupci dané homologické řady [1,19]. Dalšími příklady jsou stanovení tokoferolu v plazmě, kde byl jako vnitřní standard použit pentamethylchromanol [6], stanovení 2,5-di-terc.butyl-3-methylfenolu ve žvýkačkách pomocí 3,5-di-terc.butylfenolu [27], stanovení furaneolu v rajčatech použitím maltolu [28] nebo stanovení carisoprodolu v krvi pomocí benzytkarbamátu [13]. Pro stanovení různých kontaminantů ovzduší byl použit anisol [29]. Při analýze potravinářských surovin a produktů byl ke stanovení 34 různých chemických látek v medu metodikou dynamické head-space použit 5-nonanon [5,28], ke stanovení polikosanolových komponent extrahovaných z vosku rýžových otrub dinonylfthalát [31], ke stanovení 35 těkavých látek v esenciálních olejích získaných destilací listů a kůry citrovníku vodní parou oktylacetát [32], ke stanovení těkavých mastných kyselin v sýrech po destilaci vodní parou kyselina krotonová [33]. Při analýzách vod byl jako vnitřní standard ke stanovení trihalogenmethanů metodou GC/MS postupem SPME použit fluorbenzen [34] a ke stanovení ftalátů stejným postupem benzykbenzoát [35]. Při analýzách průmyslových produktů byl pro stanovení monomeru laktidu v polylaktidových materiálech použit difenylether [36], pro stanovení těkavých látek v olejovodních emulzích postupem SPME 1,2-dichlorbenzen [37] a pro analýzy retardérů hoření na bázi polybromovaných difenyletherů, organofosfátů a bromovaných aromatických uhlovodíků tetrabromdifenylether [15].

Tato práce je orientována na stanovení BCHL metodou GC/MS. K tomu byl nalezen jen malý počet pramenů týkajících se vnitřních standardů využitelných k tomuto účelu. Pro stanovení tabunu, cyklosinu, látky VX a dusíkatého yperitu bylo popsáno použití vnitřního standardu dipinakolylmethylfosfonátu [8]. V laboratoři TNO v nizozemském Rijswijku, zaměřené speciálně na analýzu BCHL, se ke stanovení sulfidického yperitu metodou GC/MS používá jako vnitřní standard deuterizovaný yperit [ $^2\text{H}_8$ ]-bis(2-chlorethyl)sulfid [38].

V extraktech směsí BCHL s vodnými dekontaminačními činidly se provádí v HZS ČR stanovení látek metodou GC/MS pro účely sledování kinetiky jejich rozkladu s využitím následujících vnitřních standardů: pro stanovení somanu tributylfosfát, pro stanovení látky VX tri-n-propylamin a pro stanovení sulfidického yperitu di-n-propyldisulfid [39]. Pro stanovení sedmi nervově paralytických látek metodou GC/MS je popsáno využití některých netoxických látek jako vnitřních standardů, které byly ověřeny na 3 různých systémech GC/MS [17].

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

#### 3.1 Chemikálie

Postupy kvantitativní analýzy metodou GC/MS byly vyvíjeny pro následující BCHL: O-ethyl-N,N-dimethylamidokyanfosfát (tabun, GA, VVÚ Brno), O-isopropylmethylfluorofosfonát (sarin, GB, VOZ Zemianské Kostolány, SR), O-(3,3-dimethyl-2-butyl)methylfluorofosfonát (soman, GD, VVÚ Brno), O-cyklohexylmethylfluorofosfonát (cyklosin, GF, VVÚ Brno), O-ethyl-S-(N,N-diisopropylaminoethyl)methylthiofosfonát (látka VX, VOZ Zemianské Kostolány, SR), O-ethyl-S-(N,N-diethylaminoethyl)methylthiofosfonát (Edemo, látka VM, VOZ Zemianské Kostolány, SR), O-ethyl-S-(N,N-dimethylaminoethyl)methylthiofosfonát (Medemo, VOZ Zemianské Kostolány, SR), trichlornitromethan (chlorpikrin, VVÚ Brno), bis(2-chlorethyl)sulfid (sulfidický yperit, HD, VOZ Zemianské Kostolány, SR), tris(2-chlorethyl)amin hydrochlorid (dusíkatý yperit hydrochlorid, HN3, VOZ Zemianské Kostolány, SR), 2-chlorvinyldichlor-arsin ( $\alpha$ -lewisit, lewisit I) a bis(2-chlorvinyl)chlorarsinu ( $\beta$ -lewisit, lewisit II), preparát technický lewisit (VOZ Zemianské Kostolány, SR), difenylchlorarsin (Clark I, VOZ Zemianské Kostolány, SR), difenylkyanarsin (Clark II, VOZ Zemianské Kostolány, SR), 10-chlor-5,10-dihydrofenarsazin (adamsit, VOZ Zemianské Kostolány, SR), N-vanillylnonanamid (pseudokapsaicin, PAVA, > 97 %, Sigma-Aldrich),  $\omega$ -chloracetofenon (látka CN, pro synt., Merck), 2-chlorbenzylidenmalondinitril (látka CS, min. 97 %, Syntchem, SR), dibenz[b,f]-1,4-oxazepin (látka CR, CHÚ KU Bratislava, SR).

Čistota preparátů BCHL byla stanovena následujícími postupy:

- tabun: potenciometrická argentometrická titrace kyanidů odměrným roztokem dusičnanu stříbrného indikovaná stříbrnou elektrodou,
- sarin, soman a cyklosin: potenciometrická lanthanometrická titrace fluoridů odměrným roztokem chloridu lanthanitého indikovaná fluoridovou iontově selektivní elektrodou,
- látka VX, Edemo, Medemo: potenciometrická thiomerkurimetrická titrace thiolů odměrným roztokem dusičnanu stříbrného indikovaná sulfidovou iontově selektivní elektrodou,
- sulfidický a dusíkatý yperit,  $\alpha$ -lewisit,  $\beta$ -lewisit, chlorpikrin, Clark I, Clark II, adamsit, látka CN: potenciometrická argentometrická titrace chloridů odměrným roztokem dusičnanu stříbrného indikovaná stříbrnou elektrodou,
- látka CS: nepřímá potenciometrická argentometrická titrace kyanidů odměrným roztokem dusičnanu stříbrného indikovaná stříbrnou elektrodou.

Jako vnitřní standardy byly využity triethylfosfát (99,8+ %, Sigma-Aldrich), tri-n-butylfosfát (for synt., Merck), 1-heptanol (>99 %, Fluka), di-n-hexylamin (for synt., Merck), di-n-amylether (for synt., Merck), chlorcyklohexan (for synt., Merck), 1,2-dichlorbenzen (ex. pur., 98 %, Acros Organics), acenaften (for synt., Merck), 2-naftylacetát (BIOSYNTH, Riedel-de Haën), fluoren (for synt., Merck), benzonitril (p.a., Fluka), ethyl-2,5-dichlorbenzoát (Tokyo Chemical Industry), 2,4,5-trichloranilin (for synt., Merck).

Roztoky BCHL a vnitřních standardů byly připravovány v acetonu nebo n-hexanu (SupraSolv, for GC, Merck).

#### 3.2 Přístroje a parametry měření

Měření byla prováděna na následujících přístrojích při podmínkách a parametrech, které uvádí tabulka 1: přístroj A – GC/MS 7890A/5975C (Agilent Technologies, Inc., Wilmington, USA); přístroj B – GC/MS Intuvo 9000/5977B stejného výrobce; přístroj C – mobilní GC/MS EM 640 (Bruker Daltonik GmbH, Bremen, SRN).

*Tabulka 1  
Podmínky a parametry měření*

GC/MS	7890A/5975C	Intuvo 9000/5977B	EM 640
Kolona	HP-5MS 30 m x 0.25 mm, 0.25 $\mu$ m	HP-5MS 30 m x 0.25 mm, 0.25 $\mu$ m	HP-5MS 25 m x 0.35 mm, 1 $\mu$ m
Nosný plyn	Helium, 147 kPa constant pressure	Helium, 1.2 mL/min constant flow	Nitrogen, 500 hPa constant pressure
Sampler	Agilent GC 80	Agilent 7693A	-
Objem nástřiku	1 $\mu$ l	1 $\mu$ l	1 $\mu$ l
Inlet	290 °C, splitless mode, purge flow 100 ml/min at 2 min	290 °C, splitless mode, purge flow 100 ml/min at 2 min	230 °C, splitless mode, purge flow 30 ml/min at 1 min
Pec	40 °C (2 min), 10 °C/min to 280 °C (10 min)	40 °C (2 min), 10 °C/min to 280 °C (10 min)	40 °C (2 min), 10 °C/min to 280 °C (10 min)
Detektor	Quadrupole MS, EI, scan mode, transfer line 290 °C, scan range 35 - 600 amu, solvent delay 6 min	Quadrupole MS, EI, scan mode, transfer line 290 °C, scan range 35 - 600 amu, solvent delay 6 min	Quadrupole MS, EI, scan mode, transfer line 280 °C, scan range 50 - 550 amu, solvent delay 6 min
Vyhodnocení chromatogramu	Agilent ChemStation GC/MSD – Data Analysis, version E.02.02., Agilent Technologies, Inc., 2011	MassHunter Workstation Software, version B.07.00, Agilent Technologies, Inc., 2014	Bruker Data Analysis, version 1.1., Bruker Daltonik GmbH, 2003

Roztoky BCHL a vnitřního standardu byly smíchány v objemovém poměru 1:1 a směs byla zavedena do nástřikového portu systému GC/MS. Rozmezí linearity plochy chromatografického píku na koncentraci látky bylo studováno vždy společně pro BCHL a příslušný vnitřní standard. K tomu byl postupně prováděn nástřik směsí BCHL a standardů o stejné koncentraci. Pro jednu koncentraci látky a standardu byla vždy provedena 3 měření.

### 3.3 Vyhodnocení chromatogramů

V TIC chromatogramu pořízeném ve scan módu byla provedena identifikace píků příslušejících BCHL a vnitřnímu standardu. Plochy píků byly zjištěny integrací pomocí vyhodnocovacích software uvedených v tabulce 1. Obecně byla využita automatická integrace, pouze chvostující píky byly integrovány manuálně. V dalším studiu byly TIC chromatogramy extrahovány na EIC chromatogramy při určité hmotě M/z, plochy píků BCHL a vnitřního standardu byly zjištěny stejným postupem.

Pro účely vyhodnocení závislosti plochy chromatografického píku na koncentraci dané látky v roztoku byly v prvním kroku sestrojeny kalibrační závislosti. U nich bylo pomocí statistického software [40] zjištěno rozmezí linearity na základě hodnoty korelačního koeficientu R a QC koeficientu. Jako kritické hodnoty pro testování byly uvažovány hodnoty koeficientů  $R_{KRIT}$  0.99 a  $QC_{KRIT}$  5.00. Ve zjištěném rozsahu linearity byly u kalibračních závislostí softwarově [40] vyhodnoceny směrnice přímky, úsek na ose y, směrodatné odchylky směrnice a úseku.

Při testování správnosti postupu stanovení BCHL byla řada výsledků paralelních stanovení porovnána s předloženou koncentrací. Ke statistickému vyhodnocení [40] byl využit t-test, při kterém byla hodnota kritéria t porovnána s hodnotou kritickou. Na základě výsledků paralelních měření byla dále testována přesnost stanovení. K tomu byla zvolena metoda po úrovních z vícenásobného měření a výpočet relativní směrodatné odchylky pro statistické vyhodnocení [40].

## 4 VÝSLEDKY A DISKUSE

### 4.1 Studium závislosti plochy chromatografického píku na koncentraci

Prvotním cílem práce bylo nalezení dostupného vnitřního standardu, využitelného na systémech GC/MS chemických laboratoří HZS univerzálním postupem, určeným především pro rychlé a jednoduché stanovení účinné složky ve vlastních preparátech BCHL, které jsou dále používány ke kalibraci zavedených postupů stanovení. Z tohoto cíle vyplývá, že se analyzuje prostá směs BCHL a vnitřního standardu a že tedy pro volbu vnitřního standardu nejsou příliš důležité maximální podobnost chemických vlastností analytu a vnitřního standardu ani blízké fyzikální charakteristiky, které jsou důležité hlavně v případě úpravy vzorku před analýzou. Naopak prvořadým požadavkem je vysoká spolehlivost stanovení, která úzce souvisí s linearitou závislosti plochy chromatografického píku na koncentraci látky.

Předpokládá-li se lineární závislost plochy chromatografického píku na koncentraci, lze tuto závislost popsat rovnicí:

$$A = k \cdot c + q, \quad /2/$$

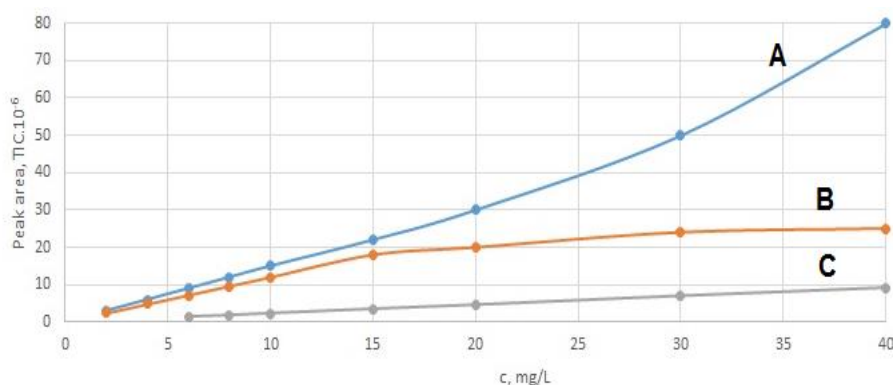
kde A je plocha chromatografického píku, k směrnice závislosti, c koncentrace a q úsek na ose plochy píku. Rovnici je možno dosadit do rovnice pro odezvový faktor /1/:

$$F_R = \frac{(k_{cWA} \cdot c_{cWA} + q_{cWA}) \cdot c_{iSTD}}{(k_{iSTD} \cdot c_{iSTD} + q_{iSTD}) \cdot c_{cWA}} \quad /3/$$

Za předpokladu, že úseky na ose ploch píků jsou vzhledem k součinu směrnice a koncentrace zanedbatelné, tj. že lineární závislosti plochy píku na koncentraci BCHL i vnitřního standardu procházejí počátkem, odezvový faktor je roven poměru směrnic závislosti plochy píku na koncentraci BCHL a vnitřního standardu:

$$F_R = \frac{k_{cWA}}{k_{iSTD}} \quad /4/$$

Využití rovnice /4/ pro stanovení odezvového faktoru je podmíněno dvěma základními předpoklady. Úseky na ose ploch píků jsou jak pro BCHL tak pro vnitřní standard vzhledem k součinu směrnice a dolní mezi rozsahu linearit zanedbatelné; pro účely této práce bylo zvoleno, že úsek musí být menší než 10 % součinu směrnice a nejnižší použitelné koncentrace. Odezvový faktor lze aplikovat pouze v rozmezí koncentrací, ve kterém jsou závislosti ploch píků BCHL i vnitřního standardu lineární. Linearita závislostí je tak zcela zásadním požadavkem ovlivňujícím spolehlivost stanovení. Postup stanovení byl vyvíjen pro tři různé systémy GC/MS, na nichž se rozmezí linearit podstatně liší. Kromě toho závisí rozmezí linearit rovněž na měřené látce. Typický příklad srovnání testovaných přístrojů ukazuje obrázek 1, který uvádí závislosti ploch chromatografických píků cyklosinu na koncentraci v roztoku.



Obrázek 1

Závislosti plochy TIC chromatografického píku cyklosinu na koncentraci látky v roztoku změřené na systémech GC/MS 7890A/5975C (A), Intuvo 9000/5977B (B), EM 640 (C)

Při hledání vhodných vnitřních standardů byla ověřena celá řada látek. Přitom byly vyhodnocovány jak TIC chromatogramy tak extrahované EIC chromatogramy při charakteristických iontech M/z. V praxi je většinou uvažována plocha TIC píku [1]. Přesnějších výsledků je však dosahováno při odečítání plochy píku určitého iontu [2,4], i když někdy může být účelnější vyhodnocovat plochu TIC chromatografického píku [5]. Podrobně je tento aspekt diskutován v publikaci [4].

U konkrétních BCHL bylo zjištěno, že stanovení odezvových faktorů z TIC chromatogramů pořízených ve scan módu není vhodné. Jen výjimečně se podařilo najít standard, který by vykazoval stejný odezvový faktor na testovaných systémech, naopak hodnoty většinou vykazují vysokou odlišnost. Vedle toho se u některých látek nepodařilo sestavit reprodukovatelnou lineární závislost plochy píku na koncentraci ani v úzkém rozmezí koncentrací. V některých případech pak není možno splnit podmínku, aby úsek na ose ploch píků byl zanedbatelný vůči součinu směrnice závislosti a koncentrace.

Pro stanovení BCHL postupem vnitřního standardu představuje optimální postup využití EIC chromatogramů extrahovaného iontu s tím, že se pík BCHL a vnitřního standardu vyhodnocuje při jedné konkrétní hodnotě M/z. Znamená to nalézt takový standard, který v hmotnostním spektru vykazuje výrazný pík stejného iontu, jaký je přítomen ve spektru BCHL. Důvody tohoto závěru jsou následující:

- širší rozsah linearit u EIC chromatogramů ve srovnání s TIC chromatogramy,
- lineární závislosti plochy chromatografických píků EIC chromatogramů na koncentraci splňují u BCHL a vytipovaných standardů požadavek zanedbatelnosti úseku na ose y proti součinu směrnice a koncentrace,
- odečítání ploch píků z EIC chromatogramů je podstatně reprodukovatelnější než z TIC chromatogramů,
- postup odečítání ploch píků z EIC chromatogramů je proti využití TIC chromatogramů robustnější vůči rušivým vlivům látek s blízkými retenčními časy.

## 4.2 Využitelné vnitřní standardy

Při vývoji metodiky stanovení BCHL bylo na základě studia hmotnostních spekter vytipováno velké množství potenciálních vnitřních standardů [41], které byly ověřeny z hlediska požadavků, u vedených v části 2. Z nich byly vybrány látky, které vykazovaly na všech ověřovaných GC/MS systémech stejný odezvový faktor. Pro všechny studované analyty byl vytipován a ověřen standard, který v hmotnostním spektru vykazuje výrazný pík stejného iontu, jaký je přítomen ve spektru BCHL, a dále koncentrační rozmezí, ve kterém je nutno



analýzu provádět. Přehled využitelných vnitřních standardů a příslušná rozmezí linearity uvádí tabulka 2.

Byl vypracován jednoduchý postup stanovení [41], který spočívá v přípravě roztoků BCHL a vnitřního standardu o koncentraci, která leží v rozsahu linearity závislosti chromatografického píku na koncentraci, jejich smísení v objemovém poměru 1:1 a nástřiku do systému GC/MS. Po analýze následuje klasická identifikace složek směsi, vyvolání chromatogramu extrahovaného při určité hodnotě M/z, integrace a odečtení ploch chromatografických píků analyzované látky a vnitřního standardu.

*Tabulka 2*  
*Vnitřní standardy, odezvové faktory a rozsahy linearity pro stanovení BCHL*

<b>Bojová chemická látka</b>	<b>Vnitřní standard</b>	<b>M/z</b>	<b>Odezvový faktor <math>F_R</math></b>	<b>Systém GC/MS</b>	<b>Rozsah linearity, mg/l</b>
Tabun	1-Heptanol	70	0,50	Agilent 7890A/5975C	5 – 80
				Agilent Intuvo 9000/5977B	1 – 20
				Bruker EM 640	20 – 100
Sarin	Triethylfosfát	99	1,99	Agilent 7890A/5975C	5 – 80
				Agilent Intuvo 9000/5977B	1 – 20
				Bruker EM 640	10 – 80
Soman	Triethylfosfát	99	1,14	Agilent 7890A/5975C	5 – 40
				Agilent Intuvo 9000/5977B	2 – 30
				Bruker EM 640	10 – 80
Cyklosin	Triethylfosfát	99	2,14	Agilent 7890A/5975C	10 – 60
				Agilent Intuvo 9000/5977B	2 – 25
				Bruker EM 640	10 – 100
Látka VX	Dihexylamin	114	0,55	Agilent 7890A/5975C	15 – 40
				Agilent Intuvo 9000/5977B	15 – 40
				Bruker EM 640	20 – 100
Edemo	Tributylfosfát	99	0,26	Agilent 7890A/5975C	10 – 60
				Agilent Intuvo 9000/5977B	5 – 25
				Bruker EM 640	20 – 100
Medemo	Diamylether	71	0,21	Agilent 7890A/5975C	20 – 80
				Agilent Intuvo 9000/5977B	5 – 25
				Bruker EM 640	30 – 100
Sulfidický yperit	o-Dichlorbenzen	111	0,42	Agilent 7890A/5975C	5 – 80
				Agilent Intuvo 9000/5977B	5 – 30
				Bruker EM 640	10 – 140
Dusíkatý yperit HN3	Acenaften	154	0,56	Agilent 7890A/5975C	10 – 80
				Agilent Intuvo 9000/5977B	5 – 20
				Bruker EM 640	10 – 80
$\alpha$ -lewisit	2-Naftylacetát	145	2,15	Agilent 7890A/5975C	40 – 100
				Agilent Intuvo 9000/5977B	10 – 30
				Bruker EM 640	50 – 120
$\beta$ -lewisit	2-Naftylacetát	145	2,51	Agilent 7890A/5975C	40 – 100
				Agilent Intuvo 9000/5977B	10 – 30
				Bruker EM 640	50 – 120

Tabulka 2 - pokračování

chlorpikrin	Chlorcyklohexan	82	0,52	Agilent 7890A/5975C	2 – 60
				Agilent Intuvo 9000/5977B	1 – 40
				Bruker EM 640	10 – 100
Clark I	Acenaften	154	0,44	Agilent 7890A/5975C	5 – 80
				Agilent Intuvo 9000/5977B	10 – 30
				Bruker EM 640	20 – 80
Clark II	Acenaften	154	0,51	Agilent 7890A/5975C	5 – 80
				Agilent Intuvo 9000/5977B	5 – 30
				Bruker EM 640	20 – 80
Adamsit	Fluoren	166	0,64	Agilent 7890A/5975C	10 – 50
				Agilent Intuvo 9000/5977B	5 – 30
				Bruker EM 640	20 – 80
PAVA	Acenaften	151	0,23	Agilent 7890A/5975C	40 – 100
				Agilent Intuvo 9000/5977B	20 – 40
				Bruker EM 640	50 – 120
Látka CN	Benzonitril	50	0,37	Agilent 7890A/5975C	5 – 50
				Agilent Intuvo 9000/5977B	2 – 20
				Bruker EM 640	10 – 80
Látka CS	Ethyl-2,5-dichlorbenzoát	190	0,43	Agilent 7890A/5975C	10 – 30
				Agilent Intuvo 9000/5977B	1 – 15
				Bruker EM 640	10 – 60
Látka CR	2,4,5-Tri-chloranilin	195	1,25	Agilent 7890A/5975C	20 – 80
				Agilent Intuvo 9000/5977B	2 – 20
				Bruker EM 640	10 – 80

### 4.3 Verifikace postupu stanovení

V rámci verifikace postupu byla testována správnost a opakovatelnost stanovení. Při testování správnosti byly roztoky k analýze připraveny z jiných preparátů BCHL než na které byly sestrojeny kalibrační přímky a vypočítány hodnoty odezvoých faktorů. Pro každý roztok bylo provedeno 5 paralelních stanovení. Ze souboru stanovených koncentrací byla pomocí statistického software [40] zjištěna hodnota kritéria  $t$ , která byla porovnána s hodnotou kritickou.

Pro testování opakovatelnosti byla zvolena metoda po úrovních z vícenásobného měření a výpočet relativní směrodatné odchylky pro statistické vyhodnocení [40]. Opakovatelnost byla hodnocena pro výše uvedené soubory 5 výsledků.

Vyhodnocení testování správnosti a opakovatelnosti stanovení uvádí výzkumná zpráva [41]. Z vyhodnocení vyplynulo, že metodika poskytuje správné výsledky a že relativní směrodatná odchylka nepřesahuje 15 %, což odpovídá přesnosti postupů stanovení metodou GC/MS. Nejvyšší hodnoty relativní opakovatelnosti byly dosaženy na přístroji Bruker EM 640, při stanovení BCHL pomocí systémů GC/MS Agilent 7890A/5975C a Agilent Intuvo 9000/5977B činila relativní opakovatelnost maximálně 7 %.

Na základě hodnot relativní směrodatné odchylky je možno konstatovat, že celková rozšířená nejistota stanovení U<sub>95</sub> jako rozsah hodnot, ve kterém pro koeficient rozšíření  $k = 2$  leží s 95% pravděpodobností správný výsledek, činí pro systémy GC/MS:

- Agilent 7890A/5975C a Agilent Intuvo 9000/5977B: 14 %,
- Bruker EM 640: 30 %.

#### 4.4 Mezilaboratorní porovnání

Studovaný postup stanovení BCHL a dráždivých látek bylo možno ověřit rovněž okružními rozbory v rámci zkoušení způsobilosti chemických laboratoří. Okružní rozbory se uskutečnily v letech 2017 – 2019 a zúčastnilo se v nich 5 chemických laboratoří, kde byly k dispozici 3 systémy GC/MS Agilent 7890A/5975C, 5 přístrojů Agilent Intuvo 9000/5977B a 2 mobilní GC/MS Bruker EM 640.

Správnost výsledků byla vyhodnocena pomocí z-skóre v souladu s ČSN EN ISO/IEC 17043. Za správné byly považovány výsledky, pro něž absolutní hodnota z-skóre byla nižší nebo rovna 2,0. Pro výpočet hodnoty z byla zvolena celková rozšířená nejistota stanovení 25 %, což odpovídá relativní směrodatné odchylce 12,5 %.

Vyhodnocení mezilaboratorních porovnání uvádí tabulka 3, ze které je zřejmé, že při analýze 7 bojových chemických látek bylo dosaženo 4,4 % nesprávných výsledků a že relativní rozdíl předložené a stanovené mezilaboratorní koncentrace nepřesáhl 8 %.

Tabulka 3

*Vyhodnocení výsledků mezilaboratorních porovnávacích zkoušek stanovení některých bojových chemických látek metodou GC/MS metodikou vnitřního standardu*

Látka		Sarin	Soman	Látka VX	Sulfidický yperit	Dusíkatý yperit	Látka CN	Látka CR
Předložená koncentrace, mg/l		24,9	30,0	28,7	53,5	10,2	28,1	10,7
Celkový počet výsledků		24	19	22	18	27	28	20
Správné / nesprávné výsledky dosažené na přístroji	7890A/5975C	9/0	8/1	6/0	10/2	9/0	9/0	6/0
	Intuvo 9000/5977B	8/1	6/0	10/2	0/0	11/1	15/0	10/0
	Bruker EM 640	6/0	4/0	4/0	6/0	6/0	4/0	4/0
Celkový počet správných výsledků		23	18	20	16	26	28	20
Průměrná stanovená koncentrace mezilaboratorní, mg/l		23,7	28,7	29,5	54,8	11,0	27,4	11,3
Relativní rozdíl předložené a stanovené koncentrace, %		-4,8	-4,3	+2,8	+2,4	+7,8	-2,5	+5,6
Rel. směrodatná odchylka mezilaboratorní, %		14,1	9,7	13,3	14,4	11,4	10,9	9,3

## 5 ZÁVĚR

Pro účely stanovení BCHL byl studován postup založený na metodě plynové chromatografie s hmotnostním detektorem (GC/MS) a metodice vnitřního standardu. S cílem vybrat dostupný vnitřní standard, který by splnil podmínku shody poměrů odezvy na bojovou chemickou látku a vnitřní standard na přístrojích GC/MS chemických laboratoří HZS ČR, bylo zjištěno, že stanovení odezvových faktorů z TIC chromatogramů pořízených ve scan módu není vhodné. Jen výjimečně se podařilo najít standard, který by vykazoval stejný odezvový faktor na testovaných systémech, naopak hodnoty většinou vykazují vysokou odlišnost. Pro stanovení BCHL metodikou vnitřního standardu představuje optimální postup využití EIC chromatogramů extrahovaného iontu s tím, že se pík bojové chemické látky a vnitřního standardu vyhodnocuje při jedné konkrétní hodnotě M/z.

Pro všechny studované analyty byl vytipován a ověřen standard, který v hmotnostním spektru vykazuje výrazný pík stejného iontu, jaký je přítomen ve spektru bojové chemické látky, a dále koncentrační rozmezí, ve kterém je nutno analýzu provádět. Byl vypracován jednoduchý postup stanovení, který spočívá v přípravě roztoků bojové chemické látky a vnitřního standardu o koncentraci, která leží v rozsahu linearit závislosti chromatografického píku na koncentraci, jejich smísení v objemovém poměru 1:1 a nástřiku do systému GC/MS. Po analýze následuje klasická identifikace složek směsi, vyvolání chromatogramu extrahovaného při určité hodnotě M/z, integrace a odečtení ploch chromatografických píků analyzované látky a vnitřního standardu.

Uvedený postup je realizovatelný na systémech GC/MS chemických laboratoří HZS, tj. přístrojích Agilent 7890A/5975C, Agilent Intuvo 9000/5977B a Bruker EM 640. Pro všechny tyto systémy platí shodné odezvové faktory.

Metodika stanovení byla ověřena testováním správnosti a opakovatelnosti a dále mezilaboratorním porovnáním. Z testování vyplynulo, že metodika poskytuje správné výsledky a že relativní směrodatná odchylka nepřesahuje 15 %, což odpovídá přesnosti postupů stanovení metodou GC/MS.

Při mezilaboratorních porovnání bylo při analýze 7 BCHL dosaženo 4,4 % nesprávných výsledků z celkového počtu 158 výsledků. Relativní rozdíl předložené a stanovené mezilaboratorní koncentrace nepřesáhl 8 %.

## Literatura

- [1] ZENKEVICH, I. G., MAKAROV, E. D. and MAKAROVA, I. YU. Quantitative Chromatographic Analysis under Changes in the Composition of Samples in the Course of Sample Preparation: A Modification of the Double Internal Standard Method. *J. Anal. Chem.*, vol. 62, no. 8, pp. 748-755, 2007.
- [2] SIEBERT, T. E., WOOD, C., ELSEY, G. M. et al. Determination of Rotundone, the Pepper Aroma Impact Compound, in Grapes and Wine. *J. Agric. Food Chem.*, vol. 56, no. 10, pp. 3745–3748, 2008.
- [3] ZENKEVICH, I. G., ESHCHENKO, A. YU. and KLIMOVA, I. O. Characterization of the interlaboratory reproducibility of results in quantitative gas-chromatographic analysis using the internal normalization method. *J. Anal. Chem.*, vol. 60, no. 2, pp. 119-124, 2005.
- [4] CHEN, B. G., CHANG, C. D., WANG, C. T. et al. A Novel Approach to Evaluate the Extent and the Effect of Cross-Contribution to the Intensity of Ions Designating the Analyte and the Internal Standard in Quantitative GC-MS Analysis. *Soc. Mass Spectr.*, vol. 19, no. 4, pp. 598-608, 2008.
- [5] SORIA, A. C., MARTINEZ-CASTRO, I. and SANZ, J. Some aspects of dynamic headspace analysis of volatile components in honey. *Food Res. Int.*, vol. 41, pp. 838-848, 2008.
- [6] VAN PELT, C. K., HAGGARTY, P. and BRENNAN, T. Quantitative Subfemtomole Analysis of  $\alpha$ -Tocopherol and Deuterated Isotopomers in Plasma Using Tabletop GC/MS/MS. *Anal. Chem.*, vol. 70, no. 20, pp. 4369–4375, 1998.
- [7] LANGENFELD, J. J., HAWTHORNE, S. B. and MILLER, D. J. Quantitative Analysis of Fuel-Related Hydrocarbons in Surface Water and Wastewater Samples by Solid-Phase Microextraction. *Anal. Chem.*, vol. 68, no. 1, pp. 144–155, 1996.
- [8] IWAI, T., KAKEGAWA, K., AIDA, M. et al. Development of a Gas-Cylinder-Free Plasma Desorption/Ionization System for On-Site Detection of Chemical Warfare Agents. *Anal. Chem.*, vol. 87, no. 11, pp. 5707–5715, 2015.

- [9] WU, P., ZHANG, L., SHEN, X., et al. Determination of Ethyl Carbamate in Chinese Yellow Rice Wine by Diatomaceous Earth Extraction and GC/MS Method. *J. AOAC Int.*, vol. 98, no 3, pp. 79-82, 2015.
- [10] WAŚ, E., SZCZESNA, T., and RYBAK-CHMIELEWSKA, H., Application of Gas Chromatography with the Mass Detector (GC-MS) Technique for Detection of Beeswax Adulteration with Paraffin. *J. Apicult. Sci.*, vol. 59, no. 1, pp. 143-152, 2015.
- [11] NICOARA, S., TONINANDEL, L., TRALDI, P., et al. Determining the Levels of Volatile Organic Pollutants in Urban Air Using a Gas Chromatography-Mass Spectrometry Method. *J. Environ. Publ. Health*, pp. 148-151, 2009.
- [12] SMITH, F., AUGSBURGER, M. and VARLET, V. Accuracy Profile Validation of a New Analytical Method for Propane Measurement Using Headspace-Gas Chromatography–Mass Spectrometry. *J. Anal. Toxicol.*, vol. 38, no. 2, pp. 73-79. 2014.
- [13] DOWNEY, D., SIMONS, K., OTA, K. et al., **Quantitative Analysis** of Carisoprodol and Meprobamate in Whole Blood Using Benzylcarbamate and Deuterated Meprobamate as **Internal Standards**. *J. Anal. Toxicol.*, vol. 33, no. 5, pp. 278-282, 2009.
- [14] MÉNDEZ, D., GONZALES, P. G., BOTELLO, A. E., et al. Solid-phase microextraction of *N*-nitrosodimethylamine in beer. *Food Chem.*, vol. 107, no. 3, pp. 1348-1352, 2008.
- [15] LAZAROV, B., SVINNEN, R., SPRUYT, M., et al. Air sampling of flame retardants based on the use of mixed-bed sorption tubes - a validation study. *Environ. Sci. Pollution Res.*, vol. 22, no. 22, pp. 18221-18229, 2015.
- [16] MARTIN, N., SMITH, P., BROWN, C., et al. Dichlorodiphenyltrichloroethane determination in air by thermal desorption gas chromatography-mass spectrometry. *Pest Manag. Sci.*, vol. 68, no. 10, pp. 1360-1367, 2012.
- [17] ČAPOUN, T. and KRYKORKOVÁ, J. Internal Standards for Quantitative Analysis of Chemical Warfare Agents by the GC/MS Method: Nerve Agents. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, vol. 2020, Article ID 8857210, 11 p.
- [18] LAGALANTE, A. F. and FELTER, M. A. Silylation of Acrylamide for Analysis by Solid-Phase Microextraction/Gas Chromatography/Ion-Trap Mass Spectrometry. *J. Agric. Food Chem.*, vol. 52, no. 12, pp. 3744–3748, 2004.
- [19] HANKIN, M. S. Spatially Resolved Time-of-Flight Mass Spectrometry of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Quantification Studies. *Anal. Chem.*, vol. 68, no. 18, pp. 3238–3243, 1996.
- [20] LI, M., WANG, T. G., SIMONEIT, B. R. T. et al. Qualitative and **quantitative analysis** of dibenzothiophene, its methylated homologues, and benzonaphthothiophenes in crude oils, coal, and sediment extracts. *J. Chrom. A*, vol. 1233, pp. 126-136, 2012.
- [21] WU, J. L., LAM, N. P., MARTENS, D. et al. Triclosan determination in water related to wastewater treatment. *Talanta*, vol. 72, no. 5, pp. 1650-1654, 2007.
- [22] WALGRAEVE, C., DEMEESTERE, K., DEWULF, J. et al. Diffusive sampling of 25 volatile organic compounds in indoor air: Uptake rate determination and application in Flemish homes for the elderly. *Atmosph. Environ.*, vol. 45, no. 32, pp. 5828-5836, 2011.
- [23] DUC, H. D., VAN LONGENHOVE, H., IZUKUCHWU CHIGBO, S. et al. Exposure to volatile organic compounds: Comparison among different transportation modes. *Atmosph. Environ.*, vol. 94, pp. 53-62, 2014.
- [24] WALGRAEVE, C., DEMEESTERE, K., DEWULF, J. et al. Uptake rate behavior of **tube-type** passive samplers for volatile organic compounds under controlled atmospheric conditions. *Atmosph. Environ.*, vol. 45, no. 32, pp. 5872-5879, 2011.
- [25] TOBISZEWSKI, M. and NAMIEŚNIK, J. Determination of chlorinated solvents in industrial water and wastewater by DAI–GC–ECD. *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 399, no. 10, pp. 3565-3572, 2011.

- [26] RAEPPEL, C., FABRITIUS, M., NIEF, M. et al. Analysis of airborne pesticides from different chemical classes adsorbed on Radiello® Tenax® passive tubes by thermal-desorption-GC/MS. *Environ. Sci. Pollution Res.*, vol. 22, no. 4, pp. 2726-2734, 2015.
- [27] WITTER, A. E. The Quantitative Determination of Butylated Hydroxytoluene in Chewing Gum Using GC-MS. *J. Chem. Educ.*, vol. 82, no. 10, p. 1538, 2005.
- [28] BUTTERY, R. G., TAKEOKA, G. R., NAIM, M. et al. Analysis of Furaneol in Tomato Using Dynamic Headspace Sampling with Sodium Sulfate. *J. Agric. Food Chem.*, vol. 49, no. 9, pp. 4349-4351, 2001.
- [29] BROOKES, B. I. Gas analysis using an internal standard in adsorption tubes. *Analyst*, vol. 104, pp. 698-699, 1979.
- [30] SORIA, A. C., MARTINEZ-CASTRO, I. and SANZ, J. Study of the precision in the purge-and-trap-gas chromatography-mass spectrometry analysis of volatile compounds in honey. *J. Chrom. A*, vol. 1216, no. 15, pp. 3300-3304, 2009.
- [31] WANG, M. F., LIAN, H. Z., MAO, L. et al., Comparison of Various Extraction Methods for Policosanol from Rice Bran Wax and Establishment of Chromatographic Fingerprint of Policosanol. *J. Agric. Food Chem.*, vol. 55, no. 14, pp. 5552-5558, 2007.
- [32] VEKIARI, S. A., PROTOPAPADAKIS, E. F., PAPADOPOULOU, P. et al., Composition and Seasonal Variation of the Essential Oil from Leaves and Peel of a Cretan Lemon Variety. *J. Agric. Food Chem.*, vol. 50, no. 1, pp. 147-153, 2002.
- [33] INNOCENTE, N., CORRADINI, S. M. C. and CONTE, L. S. A Rapid Method for the Quantitative Determination of Short-Chain Free Volatile Fatty Acids from Cheese. *J. Agric. Food Chem.*, vol. 48, no. 8, pp. 3321-3323, 2000.
- [34] HUANG, S. R. and PALMER, P. T. Improving Student Understanding of Qualitative and Quantitative Analysis via GC/MS using a Rapid SPME-Based Method for Determination of Trihalomethanes in Drinking Water. *J. Chem. Educ.*, vol. 94, no. 8, pp. 1129-1132, 2017.
- [35] LIU, H. C., DEN, W., CHAN, S. F. et al. Analysis of trace contamination of phthalate esters in ultrapure water using a modified solid-phase extraction procedure and automated thermal desorption-gas chromatography/mass spectrometry. *J. Chrom. A*, vol. 1188, no. 2, pp. 286-294, 2008.
- [36] BIAN, X., FENG, L., LI, G. et al. Quantification of residual monomer in polylactide by gas chromatographic **internal standard** method. *Polymer Test.*, vol. 50, pp. 79-82, 2016.
- [37] BELTRAN, G., AGUILERA, M. P. and GORDON, M. H. Solid phase microextraction of volatile oxidation compounds in oil-in-water emulsions. *Food Chem.*, vol. 92, no. 3, pp. 401-406, 2005.
- [38] KONING, M. C. *Decontamination of CWAs by Hvezda – as summary of results*. Earth, Environmental and Life Sciences, Rijswijk, Netherlands, 2013.
- [39] ČAPOUN, T. and KRYKORKOVÁ, J. Testování účinnosti dekontaminačních látek a směsí v HZS ČR. *Sborník přednášek z XXI. Mezinárodní konference o separační chemii a analýze toxických látek*. Lázně Bohdaneč: MV – GŘ HZS ČR, Institut ochrany obyvatelstva, 2015, pp. 38-51. ISBN 978-80-86466-79-8.
- [40] *Statistical software EffiValidation*. Version 3.0. EffiChem: Oulehla, Czech Republic, 2002.
- [41] ČAPOUN, T. and KRYKORKOVÁ, J. *Stanovení bojových chemických látek metodou GC/MS metodikou vnitřního standardu*. [Výzkumná zpráva]. Lázně Bohdaneč: MV - GŘ HZS ČR, Institut ochrany obyvatelstva, 2019. 61 s.

# Přenosné a převozné analyzátoxy toxických kovů a některých organických látek

## Portable and transportable analyzers of toxic metals and some organic compounds

**Václav Helán<sup>a\*</sup>, Ernest Beinrohr<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> 2 THETA ASE, s.r.o., Jasná 307, 735 62 Český Těšín, 2theta@2theta.cz

<sup>b</sup> Slovenská technická univerzita, CHTF, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, ernest.beinrohr@stuba.sk

### Abstrakt

Elektrochemické metody analýzy mohou být doplňkem nebo i konkurencí metod spektrálních. Průtokové coulometrické analyzátoxy jsou konstruovány jako přenosné pro práci v terénu, nebo převozné pro práci v pojízdne laboratoři.

### Abstract

Electrochemical methods could be used as a complement or in competition to spectral methods. Flow-through coulometric analyzers are constructed as portable for field work or transportable for work in a mobile laboratory.

### Možnosti průtokové coulometrie

Přístroje jsou určeny pro stanovení stopových obsahů (od 0,1 µg/l) většiny kationtů i aniontů a některých organických látek v různých matricích. Některé vzorky (vody, tělní tekutiny, nápoje, galvanické lázně a různé výluhy...) se mohou analyzovat i bez úpravy, další (kaly, odpady, půdy, potraviny, klinické materiály, minerály, kovy, silikáty, plastické hmoty...) po vhodném rozkladu.

Přístroje jsou vhodné pro stanovení kovů jako Zn, Cd, Pb, Sn, Tl, Ga, Cu, Bi, Sb, Se, Mn, As, Cr, Ni, Fe, Ag, Au atd. a navíc i pro Hg, z nekovů Cl, Br a J, dále pak S<sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, celkový dusík po Kjeldahlizaci, kyseliny, zásady, rozpuštěný kyslík, celkový SO<sub>2</sub> v nápojích, atd.

Zajímavou možností je speciace – stanovení Cr<sup>III</sup> a Cr<sup>VI</sup>, As<sup>III</sup> a A<sub>S</sub>celk., Fe<sup>II</sup> a Fe<sup>III</sup>.

Z organických látek je vypracována metodika stanovení kyseliny askorbové v nápojích, zelenině, cereáliích atd., stanovení alkoholu v nápojích, stanovení chelatonu, hydrazinu, formaldehydu. Metodiky dalších aplikací, anorganických i organických jsou stále doplňovány.

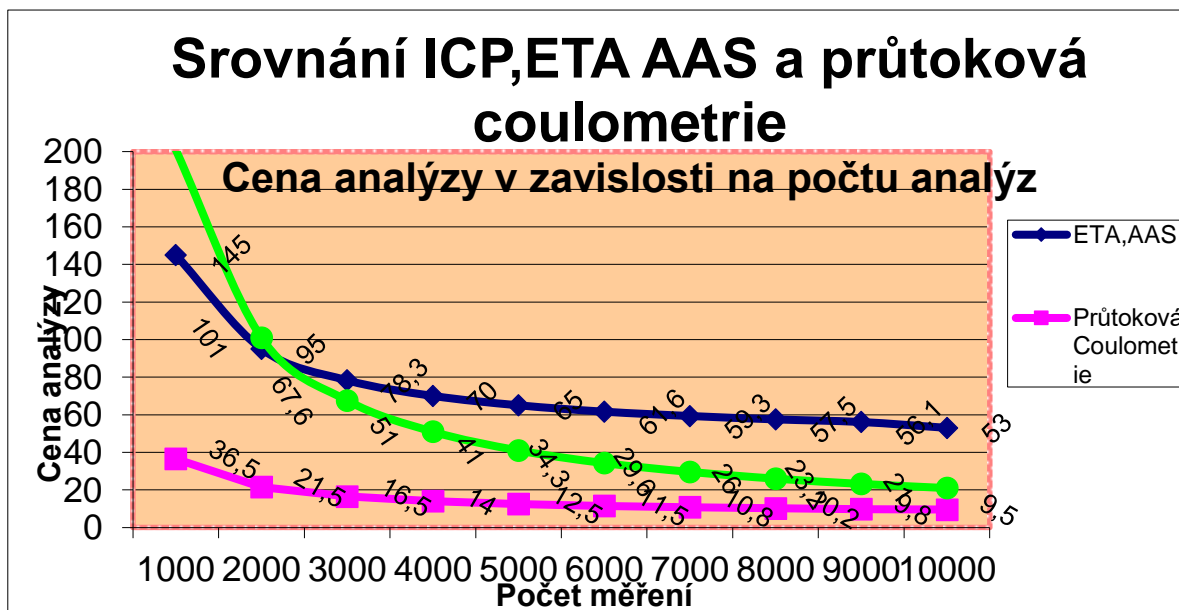
Koncentrační rozsah stanovení je velmi široký, od 0,1 do 10 000 µg/l bez nutnosti ředění. Dostatečný objem vzorku se pohybuje od 0,1 do 10 ml vzorku podle koncentrace stanovované složky.

Ve srovnání se spektrálními metodami, např. AAS, není coulometrie tak univerzální. Nestanovuje prvky první a druhé skupiny Mendělejevovy tabulky a některé další, ale jinými možnostmi zase AAS přesahuje.

Při volbě analytické metody musíme přihlížet také k ekonomice. V Obr. 1 jsou na ose y vyneseny náklady jako 1/10 pořizovací ceny přístroje + náklady na provoz. Je vidět, že při nízkém počtu stanovení analýza na ICP vychází velmi drahá vinou vysoké pořizovací ceny přístroje. Protože však provoz je levný (prakticky jen argon), od zhruba 2 500 měření vychází analýza na ICP levněji než na AAS, která má dražší provozní náklady (grafitové kyvety...).



Díky nízké pořizovací ceně i provozním nákladům (elektrody, elektrolyty) průtokového coulometru vychází coulometrická analýza nejlevněji.



Obr. 1  
Ekonomické srovnání analytických metod

#### Princip metody

Koncentrace analytu ve vzorku je úměrná prošlému náboji:

$$Q = I t = z F n = z F c V \quad (1)$$

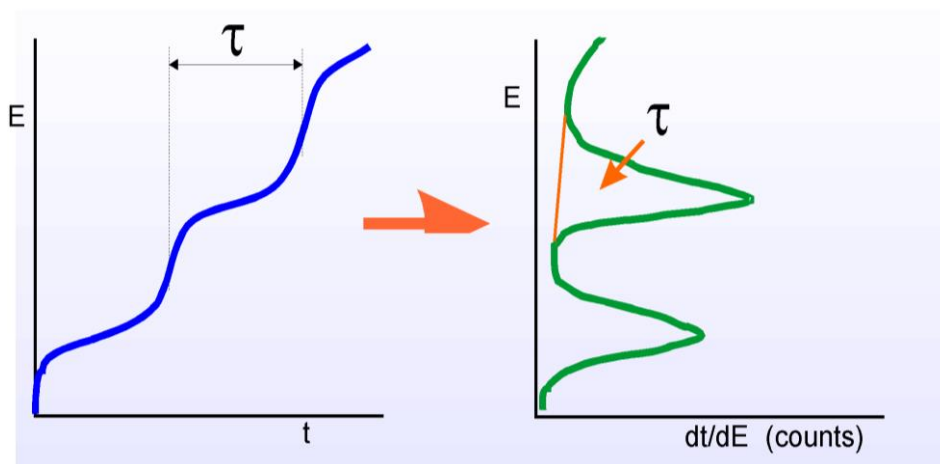
- Q elektrický náboj
- I proud
- t trvání elektrolýzy
- z nábojové číslo elektrodové reakce
- n látkové množství
- c koncentrace analytu
- V objem elektrolyzovaného roztoku

Technicky je jednodušší za konstantního proudu měřit čas, proto dále popisované přístroje pracují metodou chronopotenciometrickou.

Kovy se obvykle stanovují ve dvou krocích. Nejprve se na pracovní elektrodě kationty vyloučí jako kovy a poté se po změně potenciálu elektrochemicky rozpouštějí. Napětí, při kterém se to děje, charakterizuje daný analyt, doba, po kterou se to děje, jeho koncentraci.

Anionty a další analyty se stanovují vnitroeletrodovou coulometrickou titrací.

Pracuje se nejčastěji metodou přídatku standardu, ale také metodou kalibrace. V některých případech je možná i bezstandardová analýza.

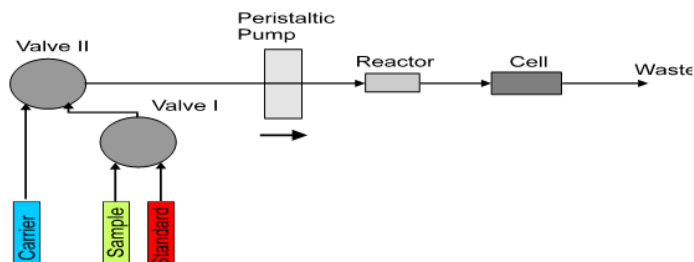


Obr. 2  
Chronopotenciometrický signál

### Laboratorní analyzátor EcaFlow 150 GLP



EcaSystem "FIA"



Obr 3  
Analyzátor EcaFlow 150 GLP a jeho schéma

Uzavřený průtokový hydraulický systém s peristaltickou pumpou zajišťuje automatický odběr, přesné dávkování a transport analyzovaného vzorku a pomocných roztoků (základní elektrolyt, kalibrační roztok) bez zásahu obsluhy. Průběh analýzy až po vyhodnocení koncentrací stanovovaných látek je zcela automatický, řízen běžným osobním počítačem. Přístroj může být vybaven automatickým podavačem vzorků.

Průměrná doba celkové analýzy (i s korekcí na pozadí) je 5 minut. Při měření není nutno ze vzorku odstraňovat kyslík.

Tento přístroj může pracovat také v pojezdné laboratoři, napájen z autobaterie.

## Přenosný analyzátor PCA2



Obr. 4  
Přenosný analyzátor PCA 2

Jeho konstrukce i možnosti vycházejí z osvědčených laboratorních přístrojů řady EcaFlow.

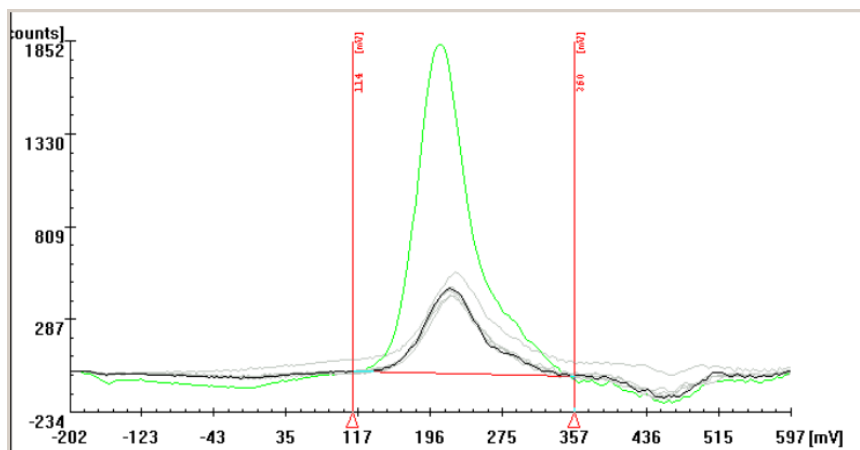
Přístroj je umístěn v robustním kufříku. Je vybaven nabíjecí baterií na 12 hodin provozu.

Přístroj se ovládá pomocí 4,3“ dotykového displeje. Analýza probíhá automaticky. Hadičku vložíme do kádinky se vzorkem, který je peristaltickou pumpou čerpán do měřící cely, kde proběhne analýza. Přístroj uchová v paměti až 1 000 výsledků analýz. Komunikace s PC umožňuje přenos výsledků a změnu analytického programu. (Při určitém naprogramování se stanovuje vždy jen jeden analyt, změna programu je však otázkou několika minut.)

Jednoduchá konstrukce, nízká hmotnost (2.9 kg) a rozměry a nezávislost na zdroji proudu a počítači předurčují tento přístroj k měření ve výrobním provozu nebo v terénu, kde do 2 až 3 minut po odebrání vzorku známe výsledek analýzy. Pro transport elektrolytů a dalších činidel je dodáván přídatný kufřík.

### Příklad analýzy

Při analýze arzenu průtokovou rozpouštěcí coulometrií na analyzátoru EcaFlow 150 GLP byl limit detekce 0,02  $\mu\text{g/l}$ , mez stanovitelnosti 0,1  $\mu\text{g/l}$  a lineární rozsah do 100  $\mu\text{g/l}$ .



Obr. 5  
Analýza arzenu

## Jak těsní ochranné kukly nabízené na českém trhu

**Čestmír Hylák, Vlastimil Sýkora, Dagmar Urbanová**

*MV Generální ředitelství HZS ČR Institut ochrany obyvatelstva Lázně Bohdaneč,  
Na Lužci 204, 533 41 Lázně Bohdaneč;  
cetmir.hylak@ioolb.izscr.cz*

### **Abstrakt**

Uživatelé ochranných prostředků dýchacích cest jsou v poslední době vyhledávány ochranné kukly, které jsou oproti ochranným maskám daleko komfortnější. Vyšší komfort těchto ochranných prostředků nabízí kromě jejich konstrukčního řešení jejich nedílná součást – filtro-ventilační jednotka. Otázkou je, jaké jsou ochranné parametry v současnosti nabízených ochranných kukel? Dle naměřených hodnot průniku u 25 zkušebních osob a 9 ochranných kukel vybraných na českém trhu, požadavek stávající normy ČSN EN 12 941 nejen splňují, ale v mnoha případech dosahují v tomto parametru hodnot požadovaných dle ČSN EN 136 na ochranné masky.

### **Abstract**

Users of respiratory protective equipment have recently been seeking protective hoods, which are substantially more comfortable than protective masks. Higher comfort of those protective devices, in addition to their design, is also attained by their integral part - the filter-ventilation unit. The question is what are the protective parameters of the currently offered protective helmets? According to the measured penetration values of 25 test users and 9 protective hoods selected in the Czech market, they not only meet the requirements of the current standard ČSN EN 12 941, but in many cases reach the values required according to ČSN EN 136 for protective masks.

### **Klíčová slova**

Průnik (těsnost), ochranná kukla, filtro-ventilační jednotka, přetlak, zkušební osoba, evropská norma.

### **Keywords**

Impermeability, protective hood, filter-ventilation unit, overpressure, test user, European norm.

### **Úvod**

Kombinace OM a ochranný filtr představuje základní způsob ochrany dýchacích cest před nebezpečnými chemikáliemi ve formě plynů, par a aerosolů. Současným trendem v individuální ochraně je zvyšování uživatelského komfortu uživatelů prostředků individuální ochrany (PIO). V oblasti ochrany dýchacích cest se tato snaha promítá do možnosti používání ochranných kukel s nucenou ventilací v situacích, kdy bylo dříve nutné použít OM. Požadavky na OM dané normami jsou v oblasti ochranných vlastností o poznání vyšší než na OK. Na trhu se ale již objevují takové OK, které mají obdobné ochranné vlastnosti jako OM, přičemž uživatelský komfort těchto prostředků je daleko vyšší.

V Institutu OO jsme se tímto problémem zabírali a podobně jako před lety, kdy jsme porovnávali 18 typů ochranných masek z hlediska průniku (těsnosti)<sup>1</sup> bylo provedeno měření průniku do 9 typů ochranných kukel<sup>2</sup>.

V souvislosti se současně probíhající pandemií Covid-19 byly získány zajímavé výsledky, které mohou být využity při posuzování jakými PIO vybavit příslušníky integrovaného záchranného systému (IZS) zasahujícími v první linii boje s důsledky pandemie.

### **Objektivní hodnocení průniku do ochranných kukel dostupných na tuzemském trhu**

Na tuzemském trhu je nabízena celá řada ochranných kukel, z nichž bylo vytipováno celkem 9 ochranných kukel od pěti výrobců. Tyto OK jsou ve všech případech nabízeny jako ochranné prostředky pro ochranu zdraví při práci.

Nejvíce kukel, pět, bylo vytipováno od českého výrobce těchto ochranných prostředků fy. Clen-air s. r. o. Jablonec nad Nisou. Čtyři OK byly zahraniční provenience – z Německa od firem Dräger a MSA AUER, z USA od fy. SCOTT a ze Švédska od fy. Sundström. Z vyjmenovaných zahraničních výrobců je patrné, že byly zvoleny renomované firmy, které se výrobou a tedy i výzkumem a vývojem v oblasti ochranných prostředků zabírají dlouhodobě a jejich produkty v této oblasti snesou ta nejpřísnější kritéria hodnocení. Důvodem volby české firmy Clean-air s.r.o., Jablonec nad Nisou je skutečnost, že v současné době v oblasti nucené filtro-ventilace, která je v ochraně dýchacích cest při využití ochranné kukly nezbytná, nemá tato firma v ČR konkurenci a úspěšně ve světě konkuruje výše uvedeným renomovaným zahraničním firmám.



*Obrázek 1*  
*Ochranná kukla CA – 1*



*Obrázek 2*  
*Ochranná kukla CA – 2*



*Obrázek 3*  
*Ochranná kukla CA - 10*



*Obrázek 4*  
*Ochranná kukla DOCTOR*



*Obrázek 5*  
*Ochranná kukla SENIOR*



Obrázek 6  
Ochranná kukla 8 000 Hoods



Obrázek 7  
Ochranná kukla 3000 Hoods



Obrázek 8  
Ochranná kukla FH-51



Obrázek 9  
Ochranná kukla SR 562

### Výběr zkušebních osob

Před vlastním měřením byl proveden výběr zkušebních (ZO) osob, na kterých je vlastní měření průniku SF<sub>6</sub> do vytypovaných ochranných kukel prováděno. Pro výběr byly rozhodující dvě skutečnosti. První byla získat vyvážený soubor zkušebních osob mužů a žen, které mají zkušenosti z obdobného měření ochranných masek. Současně by měl tento výběr ZO pokrýt co největší škálu jednotlivých obličejových parametrů, které sice nejsou pro posuzování těsnosti ochranných kukel rozhodující jako v případě OM, ale do jisté míry může těsnost ochranných kukel ovlivnit. Druhá „skutečnost“ byla subjektivní a byla jí sledována ochota dané osoby podstoupit poměrně rozsáhlá a na fyzickou kondici, a někdy i psychiku, náročná měření těsnosti jednotlivých ochranných kukel.

Ve finále se podařilo v roce 2018 a 2019 pro měření získat 25 zkušebních osob - 13 mužů a 12 žen, které jsou zaměstnanci IOO Lázně Bohdaneč a firmy Malina Safety Jablonec nad Nisou, která na výzkumu v oblasti prostředků individuální ochrany s IOO dlouhodobě spolupracuje.

### Měření průniku SF<sub>6</sub> do ochranné kukly

Vlastní měření průniku SF<sub>6</sub> do lícnice ochranné masky bylo prováděno ve zkušební komoře „KOMPIO“ IOO LB. Jedná se o mobilní zařízení, zhotovené modifikací Bioboxu EBXT 06, který vyrábí fa. EGO Zlín. Tuto komoru je možné zphotovat jak ve vnitřním prostoru budov, tak i v exteriéru.

Měření průniku SF<sub>6</sub> do ochranné kukly bylo v tomto speciálním zařízení provedeno dle metodiky vypracované v IOO LB „Metodika měření těsnosti ochranných kukel“.

Hodnocení výsledků bylo provedeno dle dvou ČSN EN. Pro hodnocení průniku do OK je určena ČSN EN 12 941 „Ochranné prostředky dýchacích orgánů - Filtrační prostředky s pomocnou ventilací připojené k přilbě nebo ke kukle - Požadavky, zkoušení a značení“<sup>3</sup>, dle které jsou OK dle dosažených výsledků děleny do tří tříd:

- TH – 1 průnik testovací látky dovnitř OK nesmí přesáhnout při vdechu střední hodnotu 10 %;
- TH – 2 průnik testovací látky dovnitř OK nesmí přesáhnout při vdechu střední hodnotu 2 %;
- TH – 3 průnik testovací látky dovnitř OK nesmí přesáhnout při vdechu střední hodnotu 0,2 %.

Pro porovnání ochranných vlastností kukel s ochrannými maskami bylo hodnocení provedeno i podle ČSN EN 136 „Ochranné prostředky dýchacích orgánů – Obličejové masky – Požadavky, zkoušení a značení“<sup>4</sup>, dle které průnik testovací látky dovnitř ochranné masky u deseti zkušebních osob při žádné zkoušce nesmí přesáhnout při vdechu střední hodnotu 0,05 % ve vdechovaném vzduchu. Ochranná maska, v našem případě ochranná kukla, je dle tohoto hodnocení „VYHOVUJÍCÍ“ nebo „NEVYHOVUJÍCÍ“.

Každá zkušební osoba po nasazení OK do ochranné polohy, vstoupila do zkušební komory, kde již byla vytvořena zkušební koncentrace SF<sub>6</sub> 1 000 ppm. Na běžícím trenážeru absolvovala následně soubor cvičení dle obou uvedených norem ČSN EN 136 a 12 941:

- chůze po dobu 2 min bez pohybu hlavou a bez mluvení;
- po dobu 2 min otáčení hlavou z jedné strany na druhou (15 x), jakoby kontrolovala stěny tunelu;
- po dobu 2 min zvedá a sklání hlavu (15 x), jakoby kontrolovala strop a podlahu;
- po dobu 2 min hlasitě vyslovuje abecedu nebo mluví s kolegou;
- chůze po dobu 2 min bez pohybu hlavou a bez mluvení.

Cvičení byla u každé ZO a OK provedena při dvou různých dodávkách vzduchu – 140 l.min<sup>-1</sup> a 180 l.min<sup>-1</sup>, kdy jednotlivá měření na sebe bezprostředně navazovala.

Průnik SF<sub>6</sub> do ochranné kukly P byl vypočítán z měření provedených při jednotlivých předepsaných činnostech během posledních 100 vteřin, aby se zabránilo překrývání výsledků jednotlivých cvičení. V zápise zaznamenaném 1412 Photo - acoustic Field GAS – monitorem jsou to zpravidla tři hodnoty, které se pro dílčí výpočet zprůměrují.

Pro výpočet P platí vztah:

$$P (\%) = C_2 / C_1 \cdot 100$$

kde C<sub>1</sub> - zkušební koncentrace,

C<sub>2</sub> - naměřená střední koncentrace.

Poznámka: C<sub>2</sub> je střední koncentrace vzorku uvnitř OK snižená o hodnotu pozadí.

## Hodnocení průniku do ochranných kukel dle ČSN EN 136

Dosažené výsledky z měření průniku do ochranných kukel jsou v případě 25 ZO poměrně obsáhlé, a proto jsou pro prezentaci uvedeny v podobě kvantitativního hodnocení úspěšnosti jednotlivých ochranných kukel v tabulkách 1 – 3. V tabulce 1 jsou výsledky uvedeny bez rozdílů pohlaví, v tabulkách 2 a 3 dle jednotlivých pohlaví.

Z naměřených hodnot průniku pro jednotlivé činnosti a ochranné kukly v tabulce 1 je patrné, že z 9 posuzovaných kukel 7 splňuje u většiny zkušebních osob požadavky ČSN EN 136 na průnik, tj. naměřený průnik je < 5 · 10<sup>-2</sup> %. Průnik přesahující požadovanou hodnotu byl u většiny ZO zaznamenán při testované činnosti – mluvení.



Tabulka 1

Celkové kvantitativní hodnocení těsnosti OK dle ČSN EN 136 – [ muži (♂) + ženy (♀) ]

Typ ochranné kukly	Počet vyhovujících osob	% vyhovujících osob	Pořadí dle jednotlivých průtoků	Pořadí $\Sigma$ průtoků
CA – 1 (140 l . min <sup>-1</sup> )	21	84	5. – 6.	5. - 6.
CA – 1 (180 l . min <sup>-1</sup> )	22	88	4. – 5.	
CA – 2 (140 l . min <sup>-1</sup> )	16	64	7.	7.
CA – 2 (180 l . min <sup>-1</sup> )	18	72	7.	
CA – 10 (140 l . min <sup>-1</sup> )	23	92	2. – 4.	3.
CA – 10 (180 l . min <sup>-1</sup> )	22	88	4. – 5.	
OK – 2015 (Senior) (140 l . min <sup>-1</sup> )	23	92	2. – 4.	5. - 6.
OK – 2015 (Senior) (180 l . min <sup>-1</sup> )	20	80	6.	
Clean-air DOCTOR (140 l . min <sup>-1</sup> )	24	96	1.	1.
Clean-air DOCTOR (180 l . min <sup>-1</sup> )	24	96	1.	
Scott FH 51 (140 l . min <sup>-1</sup> )	23	92	2. – 4.	2.
Scott FH 51 (180 l . min <sup>-1</sup> )	23	92	2. -3.	
Dräger X-plore 8000 Hoods (140 l . min <sup>-1</sup> )	21	84	5. – 6.	4.
Dräger X-plore 8000 Hoods (180 l . min <sup>-1</sup> )	23	92	2. – 3.	
MSA OptimAir 3000 Hoods (140 l . min <sup>-1</sup> )	0	0	8. – 9.	8. – 9.
MSA OptimAir 3000 Hoods (180 l . min <sup>-1</sup> )	0	0	8. – 9.	
Sundström SR 562 (140 l . min <sup>-1</sup> )	0	0	8. – 9.	8. – 9.
Sundström SR 562 (180 l . min <sup>-1</sup> )	0	0	8. – 9.	

Tabulka 2  
Celkové kvantitativní hodnocení těsnosti OK dle ČSN EN 136 – [ muži (♂) ]

Typ ochranné kukly	Počet vyhovujících osob	% vyhovujících osob	Pořadí dle jednotlivých průtoků	Pořadí $\Sigma$ průtoků
CA – 1 (140 l . min <sup>-1</sup> )	10	80	5. – 6.	6.
CA – 1 (180 l . min <sup>-1</sup> )	10	80	5. – 6.	
CA – 2 (140 l . min <sup>-1</sup> )	6	46	7.	7.
CA – 2 (180 l . min <sup>-1</sup> )	9	69	7.	
CA – 10 (140 l . min <sup>-1</sup> )	11	85	3. – 4.	3. – 4.
CA – 10 (180 l . min <sup>-1</sup> )	11	85	4.	
OK – 2015 (Senior) (140 l . min <sup>-1</sup> )	11	85	3. – 4.	5.
OK – 2015 (Senior) (180 l . min <sup>-1</sup> )	10	80	5. – 6.	
Clean-air DOCTOR (140 l . min <sup>-1</sup> )	13	100	1.	1.
Clean-air DOCTOR (180 l . min <sup>-1</sup> )	13	100	1.	
Scott FH 51 (140 l . min <sup>-1</sup> )	12	92	2.	2.
Scott FH 51 (180 l . min <sup>-1</sup> )	12	92	2. – 3.	
Dräger X-plore 8000 Hoods (140 l . min <sup>-1</sup> )	10	80	5. – 6.	3. – 4.
Dräger X-plore 8000 Hoods (180 l . min <sup>-1</sup> )	12	92	2. – 3.	
MSA OptimAir 3000 Hoods (140 l . min <sup>-1</sup> )	0	0	7. – 8.	7. – 8.
MSA OptimAir 3000 Hoods (180 l . min <sup>-1</sup> )	0	0	7. – 8.	
Sundström SR 562 (140 l . min <sup>-1</sup> )	0	0	7. – 8.	7. – 8.
Sundström SR 562 (180 l . min <sup>-1</sup> )	0	0	7. – 8.	

Tabulka 3  
Celkové kvantitativní hodnocení těsnosti OK dle ČSN EN 136 – [ ženy (♀) ]

Typ ochranné kukly	Počet vyhovujících osob	% vyhovujících osob	Pořadí dle jednotlivých průtoků	Pořadí $\Sigma$ průtoků
CA – 1 (140 l . min <sup>-1</sup> )	11	92	3. – 6.	1. – 2.
CA – 1 (180 l . min <sup>-1</sup> )	12	100	1.	
CA – 2 (140 l . min <sup>-1</sup> )	10	83	7.	7.
CA – 2 (180 l . min <sup>-1</sup> )	9	75	7.	
CA – 10 (140 l . min <sup>-1</sup> )	12	100	1. – 2.	1. – 2.
CA – 10 (180 l . min <sup>-1</sup> )	11	92	2. – 5.	
OK – 2015 (Senior) (140 l . min <sup>-1</sup> )	12	100	1. – 2.	3. – 6.
OK – 2015 (Senior) (180 l . min <sup>-1</sup> )	10	83	6.	
Clean-air DOCTOR (140 l . min <sup>-1</sup> )	11	92	3. – 6.	3. – 6.
Clean-air DOCTOR (180 l . min <sup>-1</sup> )	11	92	2. – 5.	
Scott FH 51 (140 l . min <sup>-1</sup> )	11	92	3. – 6.	3. – 6.
Scott FH 51 (180 l . min <sup>-1</sup> )	11	92	2. – 5.	
Dräger X-plore 8000 Hoods (140 l . min <sup>-1</sup> )	11	92	3. – 6.	3. – 6.
Dräger X-plore 8000 Hoods (180 l . min <sup>-1</sup> )	11	92	2. – 5.	
MSA OptimAir 3000 Hoods (140 l . min <sup>-1</sup> )	0	0	8. – 9.	8. – 9.
MSA OptimAir 3000 Hoods (180 l . min <sup>-1</sup> )	0	0	8. – 9.	
Sundström SR 562 (140 l . min <sup>-1</sup> )	0	0	8. – 9.	8. – 9.
Sundström SR 562 (180 l . min <sup>-1</sup> )	0	0	8. – 9.	

Nejlépe z pohledu průniku vyšla ochranná kukla DOCTOR, která nevyhověla pouze jedné ZO ani při jednom z měřených průtoků vzduchu. V případě ostatních ZO byla pro oba

testované průtoky vzduchu vyhovující dle ČSN EN 136. V těsném závěsu za touto ochrannou kuklou jsou dvě kukly – FH 51 od fy. Scott (v současné době 3 M) a CA-10 od fy. Clean-air. FH 51 netěsnila v případě jedné ZO ani při jednom z průtoků vzduchu a v případě další ZO při průtoku  $140 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ . CA-10 netěsnila ani při jednom průtoku jedné ZO a v případě dalších tří ZO vždy při jednom průtoku vzduchu. Na pomyslném čtvrtém místě z pohledu těsnosti posuzovaných devíti ochranných kukel se umístila kukla X-plore 8000 Hoods vyráběná německou firmou Dräger. Netěsnila dvěma ZO při obou průtocích vzduchu a dvěma ZO při průtoku vzduchu  $140 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ . Ochranné kukly CA-1 a SENIOR fy. Clean-air netěsnily v případě obou průtoků vždy dvěma ZO a v případě dalších 3 ZO vždy při jednom z průtoků vzduchu. Nejhuře hodnocenými jsou kukly SR 562 švédské firmy Sundström a OptimAir 3000 Hoods německé firmy MSA. Obě tyto kukly nevyhověly ČSN EN 136 ani u jedné ZO a to ani v případě, že byl do kukel tlačěn vzduch o průtoku  $> 200 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Z tabulky 2 je patrné, že v případě mužů jsou nejlépe hodnocenými ochrannými kuklami dle ČSN EN 136 stejně jako v případě hodnocení bez rozdílu pohlaví OK DOCTOR a FH 51. OK DOCTOR těsnila mužům v 100 % případech, FH 51 v 92 % případech, tzn. netěsnila pouze jedné ZO a to při obou testovaných průtocích vzduchu. Ochranné kukly CA-1 a X-plore 8000 Hoods skončily na 3. – 4. místě pomyslného pořadí. Zbylé pořadí odpovídá pořadí v tabulce 1, tj. hodnocení bez rozdílu pohlaví.

V případě hodnocení průniku do OK, kdy byly ZO ženy tabulka 3, jsou nejlépe hodnocenými kuklami dle ČSN EN 136 CA – 10 a CA – 1 od fy. Clean-air. V obou případech netěsnila OK dvěma respektive jedné ZO. Výsledky u kukel DOCTOR (Clean-air), FH 51, X-plore 8000 Hoods (Dräger) a OK-23015 (Senior – Clean-air)) byly srovnatelné. Zbylé pořadí bylo stejné jako v předchozích dvou tabulkách, tj. na 7. místě byla hodnocena OK CA – 2 a na 8. – 9. místě ochranné kukly OptimAir 3000 Hoods (MSA) a SR 562 (Sundström).

Budeme-li posuzovat hodnotu průniku do ochranných kukel vztaženou k požadavku dle ČSN EN 12 941, tj. pro TH 1 - max. průnik 10 %, TH 2 – max. průnik 2 % a TH 3 – max. průnik 0,2 %, je dle tabulky 4 patrné, že do kategorie TH 3 se vejdou až na ochranné kukly MSA OptimAir 3000 Hoods a Sundström SR 562 všechny ostatní z hodnocených kukel. Uvedené dvě kukly nesplnily ani u jedné ZO požadavek ČSN EN 12 941 na kuklu třídy TH 3, a to jak při průtoku vzduchu  $140 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ , tak při průtoku  $180 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ . Důvodem může být skutečnost, že průtok v případě OK firmy Sundström SR 562 musí přesahovat hodnotu  $200 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ , švédským výrobcem je deklarován požadovaný průtok 175 – 225 respektive  $240 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ . V případě německé kukly MSA OptimAir 3000 Hoods je deklarována třída ochrany TH 2 při průtoku vzduchu  $130 - 160 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ . Požadovaná hodnota průniku ochranné kukly třídy TH 2 je dle 12 941  $< 2 \%$  a tuto hodnotu u 24 zkušebních osob tato OK splňuje, u jedné ZO splňuje třídu TH 1. Ochranné kukla SR 562 třídu TH 2 splňuje v případě 15 ZO, u zbylých 10 ZO splňuje pouze požadavek na ve třídě TH 1, kde může být průnik až do 10 %.

Z pohledu vlivu množství dodávaného vzduchu do ochranné kukly – testovaných průtoků  $140 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$  a  $180 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$  – není znát výrazný rozdíl ve výsledcích z pohledu splnění či nesplnění daného kritéria stanoveného normou na třídu TH-3.

Třídu průniku TH-2 nesplnila ani při jednom měření při průtoku  $140 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$  u 25 ZO OK SR 562. V případě OK Optim Air 3000 Hoods nebyl tento požadavek splněn v případě 1 ZO. Při průtoku  $180 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$  nebyl splněn průnik pro tuto třídu TH-2 u 5 ZO s OK SR 562 a vždy u 1 ZO s OK-2015 a Optim Air 3000 Hoods.

Tabulka 4

Celkové kvantitativní hodnocení těsnosti OK dle ČSN EN 12 941 (TH 3) – [ muži (♂) + ženy (♀) ]

Typ ochranné kukly	Počet vyhovujících osob pro TH 3	Počet vyhovujících osob pro TH 2	Počet vyhovujících osob pro TH 1	% vyhovujících v třídách TH
CA – 1 (140 l . min <sup>-1</sup> )	25	25	25	100 % TH 3
CA – 1 (180 l . min <sup>-1</sup> )	25	25	25	
CA – 2 (140 l . min <sup>-1</sup> )	24	25	25	96 % TH 3 100 % TH 2
CA – 2 (180 l . min <sup>-1</sup> )	24	25	25	
CA – 10 (140 l . min <sup>-1</sup> )	25	25	25	100 % TH 3
CA – 10 (180 l . min <sup>-1</sup> )	25	25	25	
OK – 2015 (Senior) (140 l . min <sup>-1</sup> )	24	25	25	96 % TH 3 98 % TH 2 100 % TH 1
OK – 2015 (Senior) (180 l . min <sup>-1</sup> )	24	24	25	
Clean-air DOCTOR (140 l . min <sup>-1</sup> )	25	25	25	100 % TH 3
Clean-air DOCTOR (180 l . min <sup>-1</sup> )	25	25	25	
Scott FH 51 (140 l . min <sup>-1</sup> )	25	25	25	100 % TH 3
Scott FH 51 (180 l . min <sup>-1</sup> )	25	25	25	
Dräger X-plore 8000 Hoods (140 l . min <sup>-1</sup> )	25	25	25	100 % TH 3
Dräger X-plore 8000 Hoods (180 l . min <sup>-1</sup> )	25	25	25	
MSA OptimAir 3000 Hoods (140 l . min <sup>-1</sup> )	0	24	25	0 % TH 3 96 % TH 2 100 % TH 1
MSA OptimAir 3000 Hoods (180 l . min <sup>-1</sup> )	0	24	25	
Sundström SR 562 (140 l . min <sup>-1</sup> )	0	0	25	0 % TH 3 30 % TH 2 100 % TH 1
Sundström SR 562 (180 l . min <sup>-1</sup> )	0	15	25	

## Vliv přetlaku na těsnost

Při měření průniku SF<sub>6</sub> do ochranných kukel byl pro každý průtok měřen přetlak, který v prostoru pod ochrannou kuklou u jednotlivých zkušebních osob vznikal. Hodnoty přetlaku jsou uvedeny v tabulkách 5a a 5b. Barevně jsou zvýrazněny přetlaky, při kterých kukla nedosahovala zvolené požadované hodnoty průniku  $5 \cdot 10^{-2} \%$ . Logicky odvozeno by mělo platit, že čím bude přetlak v ochranné kukle větší, tím bude průnik do kukly menší, OK bude lépe těsnit. Z naměřených hodnot s výjimkou ochranných kukel fy. MSA OptimAir 3000 Hoods a fy. Sundström SR 562 tato závislost potvrzena není. Z uvedeného je patrné, že vyšší průtok a tedy ve většině případů vyšší přetlak v prostoru pod ochrannou kuklou nemá na průnik (těsnost) pozitivní vliv. U tří typů ochranných kukel byl pro vyšší průtok naměřen lepší výsledek těsnosti oproti průtoku nižšímu. V případě dvou typů OK bylo dosaženo lepších výsledků těsnosti při nižším průtoku vzduchu, tj.  $140 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$  a v případě dvou OK nebyl rozdíl v těsnosti při různých průtocích vzduchu. Skutečnost horších výsledků v hodnocení průniku při vyšších průtocích vzduchu tlačенého do ochranné kukly lze vysvětlit turbulencemi, ke kterým při proudění vzduch dochází. Ty jsou závislé od rychlosti proudění a překážkami, na které vzduch naráží. Tyto turbulence (víry) mohou způsobovat bodové nasávání vzduchu z vnějšího prostředí a tím je možné vysvětlit i rozdíly v dosažených hodnotách u 25 zkušebních osob, kdy každá je individuum, s různě velkým obličejem a v případě OK, které kryjí celou hlavu a část krku, různě velkou hlavou (lebkou) a její členitostí – výčnělky, které tvoří např. nadočnice, nos, lícní kosti, brada a naopak prohlubně, např. spánková a podspánková (fossy temporalis a infratemporalis).

Přetlak u kukly OptimAir 3000 Hoods se pohyboval od 15 do 50 Pa, což bylo oproti ostatním kuklám o poznání méně. V případě OK Fy. Sundström SR 562 hodnoty přetlaku dosahovaly hodnot, jako u ostatních kukel a přes uvedené netěsnila tato OK ani jedné zkušební osobě dle ČSN EN 136 ani dle ČSN EN 12 941 pro kukly třídy TH 3.

Další zajímavostí je skutečnost, že v 16 případech byl při vyšším průtoku naměřen nižší tlak, než při nižším průtoku vzduchu. Tato anomálie je pravděpodobně způsobena změnou polohy ochranné kukly na hlavě zkušební osoby v průběhu měření, kdy během pohybu zkušební osoby předepsaném ČSN EN 12 941 dochází při měření při nižším průtoku vzduchu k posunu OK na hlavě a můžou se uvolnit stahovací tkanice a toto vše ve finále způsobí uvedenou anomálii.

Tabulka 5a  
Přetlak v OK při definovaném průtoku vzduchu

Ochranná kukla Průtok (l . min <sup>-1</sup> )	Zkušební osoba č. – přetlak v kukle (Pa)													Průměr Přetlaku 1 -25
	1 ♂	2 ♂	3 ♀	4 ♀	5 ♀	6 ♀	7 ♂	8 ♀	9 ♂	10 ♀	11 ♀	12 ♀	13 ♀	
CA – 1 140	6	64	63	43	46	70	63	63	58	41	48	51		59
CA – 1 180	70	74	70	59	51	75	72	76	68	53	61	61		66
CA – 2 140	50	41	49	39	42	48	50	43	51	39	31	42	62	47
CA – 2 180	53	45	60	47	52	50	55	52	61	45	38	46		53
CA – 10 140	78	69	71	70	50	64	83	77	72	74	63	49	66	73
CA – 10 180	86	76	70	77	62	72	96	89	93	84	65	55	78	81
OK – 2015 140	59	72	41	72	56	44	78	72	83	42	32	81	100	71
OK – 2015 180	84	82	82	75	58	58	96	82	-	71	-	86		83
DOCTOR 140	82		75	84		79	75	85	82	58	38	47	62	76
DOCTOR 180	87		93	86		78	77	103	101	74	77	73	57	85
Scott FH 51 140	62	54	30	45	29	23	48	33	53	28	35	30	14	42
Scott FH 51 180	69	62	39	72	58	90	61	36	72	41	15	43	48	60
X-plore 8000 Hoods 140	58	57	54	59	55	45	60	62	56	48	57	46	58	54
X-plore 8000 Hoods 180	63	63	59	62	60	50	66	57	66	49	62	48	67	59
OptimAir 3000 Hoods 140	27	22	31	40	48	29	50	32	23	15	26	26	21	29
OptimAir 3000 Hoods 180	35	28	38	52	39	31	62	42	30	18	36	30	25	34
SR 562 140	71		45	54	64	52	63	58	56	37	49	53	64	59
SR 562 180	77		60	59	81	58	72	64	66	47	59	58	74	67

Poznámka: Červeně podbarvená pole – nevyhovující kukly dle ČSN EN 136  
Prázdná pole – přetlak nezměřen



Tabulka 5b  
Přetlak v OK při definovaném průtoku vzduchu

Ochranná kukla Průtok (l . min <sup>-1</sup> )	Zkušební osoba č. – přetlak v kukle (Pa)												Průměr Přetlaku 1 - 25
	14 ♀	15 ♀	16 ♂	17 ♂	18 ♂	19 ♂	20 ♂	21 ♀	22 ♂	23 ♂	24 ♂	25 ♂	
CA – 1 140	60	62	57	70	53	62	66	67	60	49	60	67	59
CA – 1 180	65	72	56	77	56	65	75	72	64	54	63	74	66
CA – 2 140	46	54	33	55	48	39	57	51	56	50	45	50	47
CA – 2 180	50	57	28	64	49	47	65	65	62	59	54	57	53
CA – 10 140	78	72	63	87	56	88	86	102	80	67	81	74	73
CA – 10 180	84	92	66	96	81	89	99	85	82	68	87	88	81
OK – 2015 140	72	70	95	95	47	84	91	91	62	67	72	93	71
OK – 2015 180	98	99	112	112	87	63			86	56	81	93	83
DOCTOR 140	68	87	87	94	72	87	85	84	63	87	77	87	76
DOCTOR 180	85	100	110	106	47	83	106	95	60	87	82	94	85
Scott FH 51 140	34	52	33	67	47	29	40	59	58	40	43	67	42
Scott FH 51 180	31	62	53	128	31	46	85	68	78	66	70	83	60
X-plore 8000 Hoods 140	26	43	55	61	52	56	54	63	61	48	59	58	54
X-plore 8000 Hoods 180	33	46	59	68	62	58	62	69	66	55	62	58	59
OptimAir 3000 Hoods 140	13	27	21	41	25	26	35	36	29	24	32	22	29
OptimAir 3000 Hoods 180	15	31	28	45	27	32	42	37	31	32	32	21	34
SR 562 140	78	57	65	61	54	52	73	66	71	60	62	61	59
SR 562 180	55	66	77	73	63	55	76	76	79	70	75	71	67

## Subjektivní hodnocení ochranných kulek zkušebními osobami

Po skončení měření průniku do OK bylo všemi 25 zkušebními osobami provedeno subjektivní hodnocení daného typu OK. Hodnocení bylo provedeno dle ČSN EN 13 274 – 2 „Ochranné prostředky dýchacích orgánů – Metody zkoušení – Část 2: Praktické zkoušky“<sup>5</sup>. Dle této normy byl vypracován dotazník, ve kterém bylo uvedeno 12 hodnotících parametrů, které ZO hodnotili dle stupnice užívané ve škole, tzn. 1 – 5. Při vyhodnocení byly sečteny jednotlivé hodnocení parametrů a z výsledků sestaveno pořadí od nejlépe hodnocené OK, ta která měla nejnižší součet hodnocení parametrů, po nejhůře hodnocenou OK s nejvyšším součtem hodnocených parametrů.

Tabulka 6a  
Subjektivní hodnocení ochranných kulek

Výsledné pořadí OK	Zkušební osoba										Součet hodnocení
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
CA –1	3	1	8	4	1	1	7	1	1	1	28
CA – 2	2	2	7	5	9	1	1	5	4	5	41
CA – 10	1	6	2	1	4	1	1	8	3	2	29
Senior	5	2	3	8	3	7	4	1	4	4	41
Doctor	5	2	4	1	8	1	1	5	1	2	30
FH-51	4	8	5	3	4	8	6	7	8	8	61
X-plore	7	7	1	5	2	1	7	1	7	7	47
OptimAir	9	9	9	9	4	9	9	9	9	9	85
SR-562	8	5	6	5	4	1	4	1	4	5	43

Tabulka 6b  
Subjektivní hodnocení ochranných kulek

Výsledné pořadí OK	Zkušební osoba										Součet hodnocení
	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	
CA –1	2	1	1	2	1	1	4	1	4	2	19
CA – 2	1		3	2	5	1	8	3	2	2	27
CA – 10	6	2	2	4	2	1	6	3	1	1	28
Senior	8	5	4	6	4	1	4	5	5	5	47
Doctor	3	4	6	1	2	6	1	2	2	6	33
FH-51	5	8	9	8	6	6	8	7	8	8	73
X-plore	7	6	6	4	7	1	2	6	6	7	52
OptimAir	8	7	8	9	9	9	2	8	8	9	77
SR-562	3	2	4	7	8	6	6	9	7	2	54

*Tabulka 6c*  
*Subjektivní hodnocení ochranných kulek*

Výsledné pořadí OK	Zkušební osoba				Součet hodnocení	Pořadí
	22	23	24	25		
CA – 1	1	1	2	1	$28 + 19 + 5 = 52$	1.
CA – 2	5	2	3	4	$41 + 27 + 14 = 82$	3.
CA – 10	7	2	5	3	$29 + 28 + 17 = 74$	2.
Senior	9	7	8	8	$41 + 47 + 32 = 120$	7.
Doctor	3	4	8	6	$30 + 33 + 21 = 84$	4.
FH-51	5	6	3	7	$61 + 73 + 21 = 155$	8.
X-plore	3	9	5	1	$47 + 52 + 18 = 117$	6.
OptimAir	7	7	5	9	$85 + 77 + 28 = 190$	9.
SR-562	1	5	1	4	$43 + 54 + 11 = 108$	5.

Z uvedených tabulek 6a – 6c vyplývá, že nejmenší součet hodnocení od jednotlivých ZO má ochranná kukla CA – 1 a je subjektivně nejlépe hodnocenou ochrannou kuklou. Naopak největší součet hodnocení a tedy i nejhůře hodnocenou OK je OptimAir. Celkově se dá konstatovat, že subjektivní hodnocení OK koresponduje i s hodnocením průniku do těchto kulek. Výjimkou je ochranná kukla americké firmy Scott FH 51, která v subjektivním hodnocení skončila na 8. místě, ale v hodnocení průniku byla mezi nejlepšími třemi hodnocenými kuklami. Důvodem je pravděpodobně konstrukce kukly, kdy se jedná o prodlouženou kuklu, která chrání svému uživateli nejen hlavu, obličej a dýchací cesty, ale i ramena a část hrudníku. Tím se pro svého uživatele stává méně pohodlná a její nasazení je o něco složitější.

## **Závěr**

Měření průniku do devíti vytipovaných ochranných kulek nabízených na tuzemském trhu a subjektivní hodnocení těchto kulek samotnými zkušebními osobami potvrzují, že je na trhu ČR poměrně velký výběr těchto ochranných prostředků, které si svými ochrannými vlastnostmi nezadají s obličejovými ochrannými maskami. Tento fakt potvrdilo měření průniku do ochranných kulek, kdy 5 z 9 OK splnily požadavek na tento parametr daný nejen ČSN EN 12 941 pro nejvyšší třídu TH 3, tj.  $2 \cdot 10^{-1} \%$ , ale i požadavek na průnik ČSN EN 136, která pro ochranné masky stanovuje max. průnik  $5 \cdot 10^{-2} \%$ .

Nejlépe hodnocenou ochrannou kuklou je z hlediska výsledků hodnocení průniku ochranná kukla DOCTOR od fy. Clean-air. Tato OK nevyhověla pouze jedné ZO a to v případě obou nastavovaných průtoků vzduchu. Při subjektivním hodnocení skončila na 4. místě a i z tohoto hlediska je hodnocena velmi dobře, i když je konstrukčně nejstarší (2008). V současné koronavirové krizi by byla velmi dobrým ochranným prostředkem zejména pro zdravotníky pracujícími v první linii, kteří by měli zabezpečenou ochranu dýchacích cest a očí na nejvyšší možné úrovni.

Neméně dobrým ochranným prostředkem jsou ochranné kukly CA-10 také od fy. Clea-air a FH 51 od fy. Scott (v současné době 3 M), které by byly rovněž velmi dobrými PIO pro zdravotníky v první linii.

Další čtyři ochranné kukly CA-1, CA-2 a OK-2015 (SENIOR) od fy. Clean-air a OK X-plore 8000 Hoods vyráběná německou firmou Dräger byly při hodnocení rovněž hodnoceny nadstandardně a v mnoha případech splňovaly požadavky kladené v oblasti průniku na ochranné masky dle ČSN EN 136.

Výsledky měření současně v mnoha případech vykazují určitou nelogičnost vzhledem k velikosti průtoku vzduchu dodávaného do OK filtro-ventilační jednotkou. Tato nelogičnost se projevuje velikostí průniku a přetlaku pod ochrannou kuklou. Při větších průtocích jsou hodnoty průniku větší než při nižších průtocích a dokonce i v několika případech je velikost přetlaku při nižším průtoku vyšší než při vyšším průtoku. Ze zkušeností a poznatků po dvou letech měření je možné konstatovat, že jsou tyto anomálie do značné míry ovlivněny subjektivními okolnostmi danými individualitou každé zkušební osoby, které mají na naměřené hodnoty vliv. Jsou to především způsob nasazení OK na hlavě, síla dotažení upínacích tkanic a fyziologické parametry zkušební osoby dané jejím pohlavím, stářím, vzrůstem, fyzickou kondicí atd.

Obecně lze konstatovat, že konstrukce současných ochranných kulek je na vysoké úrovni, která vysoce překračuje ve výsledku měření nejdůležitějšího parametru každého ochranného prostředku dýchacích cest průniku, požadavky norem ČSN EN 12941 a ČSN EN 12942 a je na úrovni požadavku na průnik ochranných masek dle ČSN EN 136, který je  $5 \cdot 10^{-2} \%$ .

## Literatura

1. HYLÁK, Č. - SÝKORA, V. – URBANOVÁ, D. – KOVALIČOVÁ, H.: Měření průniku SF<sub>6</sub> do lícnic ochranných masek v roce 2014 [Průběžná zpráva k DÚ 3 „BOKR“] MV – GŘ HZS ČR, Institut, Lázně Bohdaneč 2014.
2. HYLÁK, Č. - SÝKORA, V. – URBANOVÁ, D.: Měření průniku SF<sub>6</sub> do ochranných kulek dostupných na tuzemském trhu (2018 – 2019). [Průběžná zpráva k DÚ 3 projektu „CAVHZS“] MV – GŘ HZS ČR, Institut, Lázně Bohdaneč 2019.
3. ČSN EN 12 941 „Ochranné prostředky dýchacích orgánů - Filtrační prostředky s pomocnou ventilací připojené k přilbě nebo ke kukle - Požadavky, zkoušení a značení“.
4. ČSN EN 136 „Ochranné prostředky dýchacích orgánů – Obličejové masky – Požadavky, zkoušení a značení“.
5. ČSN EN 13 274 – 2 „Ochranné prostředky dýchacích orgánů – Metody zkoušení – Část 2: Praktické zkoušky“.

# Analýza fentanylu a jeho derivátů plynovou chromatografií s hmotnostní detekcí

Romana Jelínková<sup>1</sup>, Jan Hrdlička<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ústav ochrany proti zbraním hromadného ničení Vyškov, Univerzita obrany, Brno

<sup>2</sup> Hasičský záchranný sbor Jihomoravského kraje, pracoviště Laboratoř Tišnov

## Abstrakt

V příspěvku jsou předloženy výsledky měření vzorků opioidového analgetika fentanylu a jeho 4 derivátů, carfentanilu, lofentanilu, ocfentanilu hydrochloridu a thiofentanylu hydrochloridu s použitím plynového chromatografu Agilent Intuvo 9000 ve spojení s hmotnostním detektorem Agilent 5977B. Byly vytvořeny kalibrační křivky v rozsahu daném ředěním standardních látek a spektrum těchto pěti vzorků.

## Klíčová slova

Fentanyl, carfentanil, lofentanil, ocfentanil, thiofentanyl, plynový chromatograf, hmotnostní spektrometr.

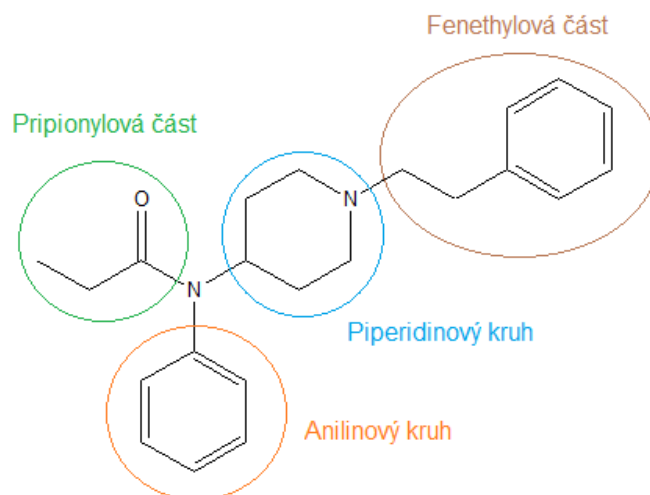
## Úvod

Významnou pozici mezi novými psychoaktivními látkami (NPS) zaujímá skupina vysoce účinných syntetických opioidů. Mezi představitele NPS patří už od druhé poloviny minulého století anestetikum fentanyl a jeho analoga. Tyto látky byly původně syntetizovány pracovníky laboratoří firmy Janssen při hledání anestetika s jednodušší molekulou oproti morfinu, přičemž výchozí látkou byl pethidin. Od 80. let však podle průběžných sdělení monitorovacích center výrazně přibývalo množství fentanylových derivátů vyrobených v ilegálních laboratořích na celém světě. [1]

Rychlé šíření zástupců NPS v rámci nelegálního trhu s drogami představuje značné riziko pro veřejné zdraví, neboť v mnoha jsou následky zneužívání fatální. Fentanyl působí jako ultrapotentní agonista  $\mu$ -receptorů na centrální nervovou soustavu a nebezpečí jeho neodborného užívání spočívá především v jeho vysoké účinnosti; vykazuje cca 80x vyšší účinek v porovnání s morfinem. Podobně jako u dalších opiátů lze předpokládat závažné nežádoucí účinky na organismus uživatele, a to miózu, obstipaci, nauzeu, ztrátu vědomí a především rigiditu hrudního svalstva. Vzhledem ke kratšímu poločas rozpadu v organismu může vést dlouhodobější užívání k vytvoření závislosti. [2,3]

## Struktura fentanylu

Molekula fentanylu je tvořena piperidinovým kruhem s terciárním atomem dusíku, propionovou a fenethylovou částí a anilinovým kruhem. Je známo, že fentanylový skelet lze snadno obměnit množstvím dalších substituentů (obr. 1), a to na čtyřech částech struktury. V propionylové části je možná přítomnost jak lineárních, tak rozvětvených alkylových řetězců, cykloalkanů, heteroatomů, aromatických nebo heterocyklických kruhů. Na piperidinovém kruhu mohou být vázány různé substituenty na uhlících 2, 3 nebo 4. Anilinový kruh může obsahovat *ortho*, *meta* a *para* substituenty nebo např. heterocyklický kruh. V místě *N*-alkylového řetězce lze provést substituci  $\alpha$  nebo  $\beta$  uhlíků, případně prodloužit spojovací řetězec.



Obr. 1  
Základní struktura fentanylu

### Fentanyl ve zdravotnictví a veterinární péči

V současné době existuje poměrně široká škála fentanylových přípravků, které jsou distribuovány v různých aplikačních formách. K tlumení silné a dlouhodobě trvající bolesti jsou lékaři předepisovány náplasti s postupně se uvolňující účinnou látkou, pod obchodním názvem Durogesic (v zahraničí Duragesic). V pooperační analgezií mohou být využívány nosní spreje (PecFent, Instanyl, Lazanda), pro dětské pacienty jsou vyráběna lízátka Actiq. Tablety Abstral a Sublimaze jsou určeny k sublinguální aplikaci, přípravek Effentora při léčbě akutních atak k bukalní aplikaci. [4]

Syntézu základní molekuly, fentanylu, následovaly syntézy dalších derivátů, s úspěchem uplatňovaných ve zdravotnictví; např. alfentanil, remifentanil, sufentanil. [5,6] Jak ukazuje tabulka 1, morfin je v léčbě úspěšně nahrazován fentanylem v mnoha zemích.

Tab. 1  
Spotřeba silných opioidů [7]

Země	Spotřeba	Morfin (%)	Fentanyl (%)
Česká republika	70,95	6	74
Rakousko	382,82	32	54
Německo	331,44	7	74
Dánsko	280,75	20	46
Švédsko	170,1	13	57
Slovensko	62,9	11	75
UK	140,22	40	44

### Vybrané deriváty fentanylu

Z derivátů, nalezených při policejních záchytech, případně při nálezech záchranými složkami (HZS) a pracovníky Celní správy lze jmenovat např.: acetylfentanil, acrylfentanil, cyklopropylfentanil, mefentanil, thiofentanil, ocfentanil, carfentanil, lofentanil,  $\alpha$ -ethylfentanil, brifentanil, mirfentanil, *p*-fluorofentanil, *p*-fluoroacetylfentanil,

butyrfentanyl, ohmefentanyl, remifentanyl, tetrahydrofuranfentanyl (THF-F), methoxyacetylfentanyl a další. [8,9]

Pro analýzu GC/MS byly vybrány následující deriváty:

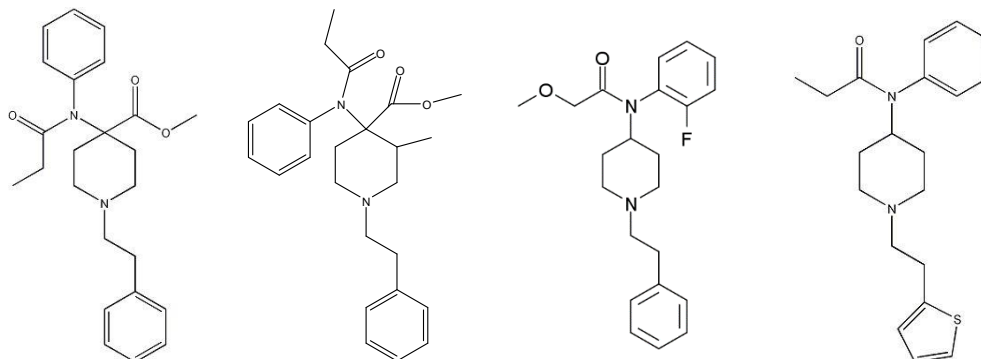
**Carfentanil** - superpotentní opiát, s asi 10 000x silnějšími účinky oproti fentanyl, používaný pouze ve veterinární praxi k imobilizaci velkých zvířat jako slonů, nosorožců, ledních medvědů apod., s obvyklým dávkováním max. 2 mg/t. Na zvířatech byly testovány intramuskulární způsoby podání, v klinické pilotní studii byly na dobrovolnících zkoušeny kromě intramuskulárního i nazální způsoby podání. [10] Tato látka se sumárním vzorcem  $C_{24}H_{30}N_2O_3$  byla syntetizována v r. 1974 týmem chemiků firmy Janssen Pharmaceutica, stejně jako základní látka fentanyl. Pod obchodním názvem Wildnil byl carfentanil poprvé využit k tranquilizačním účelům roku 1986. V roce 2002 sehrál roli ve směsi s remifentanilem při osvobození rukojmích v moskevském divadle Dubrovka. O několik let později byly zveřejněny výsledky analýzy J. Richese a kolektivu, kteří zkoumali oděvy tehdejších účastníků akce a prokázali přítomnost těchto dvou analog. [11,12]

**Lofentanil**, látka sumárního vzorce  $C_{25}H_{32}N_2O_3$  byla syntetizována v r. 1960. Podle odborných zdrojů má o něco vyšší účinnost než carfentanil. Nevýhodou pro praktické využití ve zdravotnictví je jeho delší doba působení, proto je v současnosti lofentanil využíván spíše k výzkumu opioidních receptorů. [13,14]

**Ocfentanil**, sloučeninu se sumárním vzorcem  $C_{22}H_{27}FN_2O_2$  a její syntézu poprvé popisuje patent z roku 1986, kdy bylo snahou získat opioid s optimálním terapeutickým indexem ke zlepšení kardiovaskulárních účinků a respiračních depresí v porovnání s fentanylem. Molekula ocfentanilu je dvojí modifikací fentanylu: propionamidová skupina byla nahrazena methoxyacetamidem a na *N*-fenylový kruh byl do pozice *ortho* adován fluor. Nízké dávky (do 5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) byly testovány intravenózně jako doplněk k anestezii isofluranem. Klinické studie analgetické aktivity potvrdily asi 2,5x vyšší potenci vůči fentanyl. [15,16]

V Číně je tato droga legislativně sledována od r. 2015, ve Spojených Státech je zařazena do seznamu kontrolovaných látek I od roku 2018. [17]

**Thiofentanyl**,  $C_{20}H_{26}N_2OS$ , je derivát fentanylu využíván především ve veterinární praxi. V humánní medicíně není dosud akceptován. Je selektivním agonistou  $\mu$ -opioidních receptorů se sníženou účinností ve srovnání s morfinem a zařazen mezi látky kontrolované v seznamu I (DEA, Drug Enforcement Administration). V jeho syntéze se uplatňuje kondenzace arylaminoskupiny *N*-fenyl-1-[2-(2-thienyl)ethyl]piperidin-4-aminu s kyselinou propanovou, ve své molekule tedy obsahuje kromě typického piperidinového kruhu a anilidové skupiny i thiofenovou část. [18,19]



Obr. 2

Struktury derivátů fentanylu (zleva carfentanil, lofentanil, ocfentanil a thiofentanil)



## Kazuistika fentanylu a jeho derivátů

Od roku 2012 celosvětově významně vzrostl podíl ilegální výroby nových psychoaktivních látek (NPS), které dosud nejsou zařazeny do seznamů kontrolovaných látek a které mají mezi drogově závislými jedinci souvislost s nárůstem smrtelných následků. Distribuci a prodej zajišťují organizované skupiny na celém světě. Smutné prvenství v užívání těchto farmak drží Spojené státy americké, kde již v 70. letech 20. století docházelo ke zneužívání fentanylu zdravotnickým personálem. Na území USA jsou řešeny desítky tisíc případů zneužití a následných úmrtí. V Evropě se podle zpráv EMCDDA objevují tyto drogy především v Estonsku, v menší míře pak ve Velké Británii a záchyty jsou hlášeny např. ze Španělska, Belgie a dalších zemí. Opioidy jsou zachytávány ve formě prášku, tablet i ve spreji. Přestože legislativní úpravy jednotlivých států reagují na současnou situaci s nadměrným zneužíváním fentanylových opioidů, stále je dostupnost drog, především díky dodavatelům prekurzorů těchto látek z Číny i internetovému obchodu, vysoká. [20]

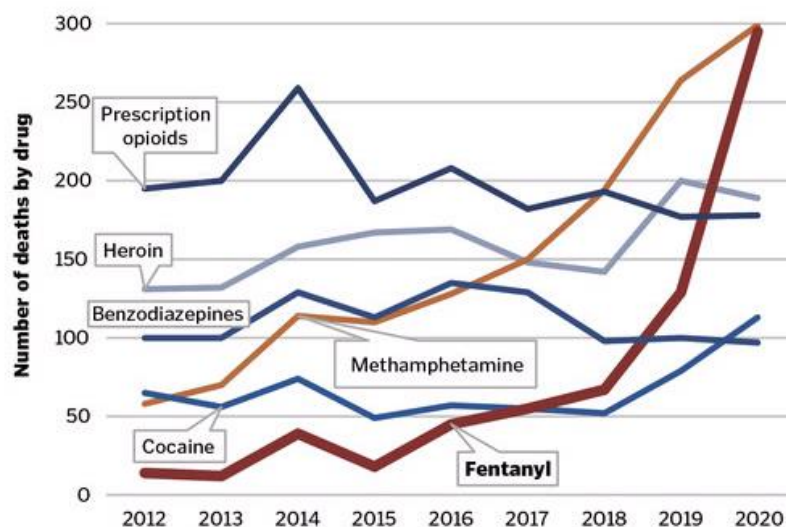
Za rok 2019 bylo hlášeno téměř 13 000 záchytů dalších opioidů (1,7 tuny, převážně tablet). Bylo zachyceno celkem 15 kg derivátů fentanylu, tedy více než dvojnásobné množství než v r. 2018 (6 kg). Nizozemí hlásilo v r. 2020 zachycení 1 kg fentanylu. [21]

Tab. 2  
*Nárůst počtu syntetických opioidů při záchytech [22]*

Látka	2012	2013	2014	2015	2016
<b>Fentanyl</b>	694	1 041	5 494	15 154	28 781
<b>Acetylfentanyl</b>	0	8	63	2 001	1 584
<b>Butyrylfentanyl</b>	0	0	7	204	91
<b>Furanylfentanyl</b>	0	0	0	0	1 505
<b>U-47700</b>	0	0	0	0	320

Během covidové pandemie byly prováděny průzkumy, sledující spotřebu léků, a byl zaznamenán nárůst užívání nepředepsaného fentanylu téměř o 40 %. Z informací monitorovacích center v předchozích letech vyplývá, že spotřeba syntetických opioidů má stále rostoucí tendenci: od 2015 za pouhé 4 roky vzrostla spotřeba těchto látek asi o 30 tisíc případů a nepředpokládá se výrazná pozitivní změna. Vzhledem ke kratšímu poločas rozpadu látky v porovnání s ostatními drogami vyžaduje častější aplikaci, což zvyšuje riziko závislosti. [23, 24] Odhady organizace CDC vykazují pro rok 2020 v USA cca 70 tisíc smrtelných předávkování. [25]

Zneužití „fentals“ drogově závislými jedinci mívá v mnoha případech fatální následky. V posledních letech bylo např. v USA identifikováno několik případů úmrtí v důsledku předávkování těmito látkami získanými extrakcí z transdermálních náplastí. [26] K těmto případům došlo i v České republice; poprvé v roce 2013, podruhé o rok později. Intoxikace byla hlášena v plzeňském a bruntálském kraji. [27,28]



Obr. 3

*Nárůst smrtelných případů v důsledku předávkování fentanylem u mladistvých v Novém Mexiku [29]*

Federální úřad CDC (Centers for Disease Control and Prevention) zveřejnil statistická data, podle nichž přibližně dvě procenta všech úmrtí na předávkování drogami se v posledních pěti letech vyskytují u lidí mladších 18 let a celkový počet úmrtí zaviněných předávkováním drogami v době pandemie vzrostl až o 54 procent, oproti roku 2019 se počtu obětí zvýšil o 147, na počet 721. [30] Americké protidrogové agentury uvádějí, že kilogram carfentanilu má na trhu hodnotu cca 2 750 dolarů, zatímco kilogram heroinu více než 11 000 dolarů. Kanadská agentura pro pohraniční služby informovala o zadržení zásilky fentanyle s čínským nápisem, obsahující téměř 50 milionů smrtelných dávek, ukrytých uvnitř modrých kazet označených jako inkoust pro tiskárny HP LaserJet. [31]

V nedávné době přidala Čína přes 100 syntetických drog na svůj seznam kontrolovaných látek, což ovlivnilo globální dodavatelské řetězce narkotik tak, že během 6 měsíců došlo např. ke snížení záchytu acetylfentanyle o 60 %. [32,33]

V roce 2015 bylo podle projektu WEDINOS zachyceno šest vzorků s ocfentanilem. Byly identifikovány tři kombinace, a to ocfentanil, paracetamol a kofein, ocfentanil, paracetamol, kofein a mannitol a ocfentanil, paracetamol, kofein a metamfetamin. V Belgii a Švýcarsku byla v minulých letech hlášena nejméně 3 úmrtí související s ocfentanilem, který je často prodáván jako heroin. Ve zprávě z roku 2020 uvádí nejčastější způsoby podání drog, graf na obrázku č. 4. [34,35] V případě úmrtí mladistvého muže, drogově závislého, potvrdila forenzní analýza ocfentanilu i stopy dalších návykových látek. Opioidy se v roce 2019 podílely na 49 860 úmrtích z předávkování (70,6 % všech úmrtí na předávkování drogami) [36,37].

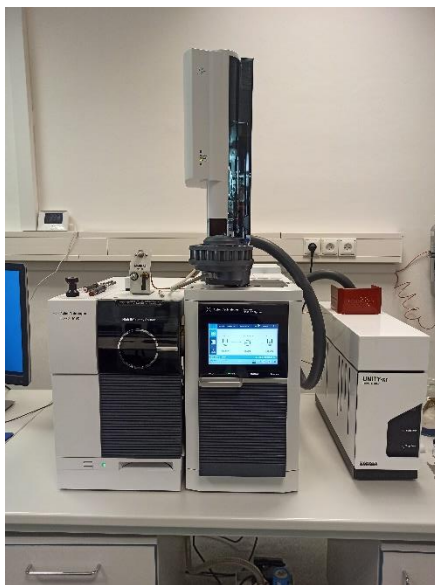


Obr. 4

*Ocfentanil na nelegálním trhu*

## Experimentální část

Analýza jednotlivých fentanylů (fentanyl, thiofentanyl hydrochlorid, ofentanil hydrochlorid, carfentanil a lofentanil dodaných firmou Labicom Olomouc v krystalické formě) byla prováděna na plynovém chromatografu Agilent Intuvo 9000 ve spojení s hmotnostním detektorem Agilent 5977B. Cílem experimentu bylo vytvoření kalibračních křivek jednotlivých derivátů a ověření možnosti identifikace několika vzorků současně ve směsi. Rozpouštědlem byl methanol v čistotě pro GC/MS.



Obr. 5  
CG-MS, pracoviště laboratoř Tišnov

## Parametry měření

Měření na systému GC/MS bylo provedeno při následujících parametrech: kolona HP-5MS (délka 30 m,  $\varnothing$  0,25 mm, fáze 0,25  $\mu$ m), nosný plyn He 1,2 ml.min<sup>-1</sup>, nástřik 1  $\mu$ l, teplota Inlet 290 °C, mód Splitless, Splitless Purge Flow to Split Vent 100 ml.min<sup>-1</sup> at 1 min, Liner Agilent 5181-3316, ID 4 mm bez vaty, Guard Chip G4587-60665 MMI Guard Chip při teplotě 290 °C, teplota rozhraní GC/MSD 300 °C. Solvent Delay Time: 9 min, Teplota zdroje 130 °C, teplota analyzátoru 150 °C. GC program:

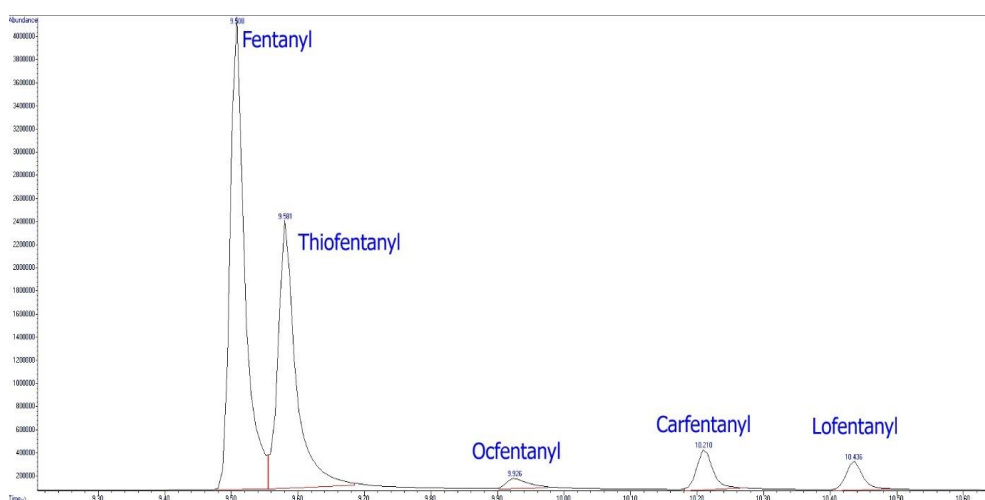
- 150 °C – 1 min,
- od 150 °C do 300 °C, ramp 20 °C/min,
- 300 °C – 3 min.

Parametry MS detektoru: v SIM modu byly skenovány hmoty uvedené v tabulce 3:

Tab. 3  
Skeny hmot v SIM módu při nástřiku 1  $\mu$ l

Látka	m/z	Obsah (mg.l <sup>-1</sup> )
Fentanyl	245,146	1
Carfentanil	303,304	0,5
Lofentanil	317,318	0,2
Thiofentanyl hydrochlorid	245,146	2
Ocfentanil hydrochlorid	279,45	0,5

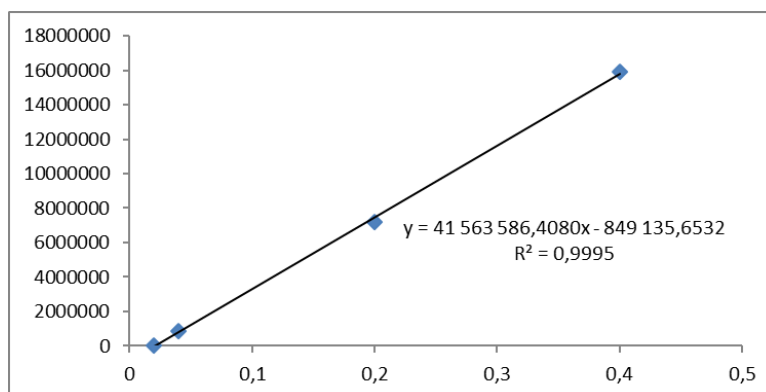
Na základě popsané metody lze fentalogy kvalitativně analyzovat současně, viz obrázek č. 6:



Obr. 6

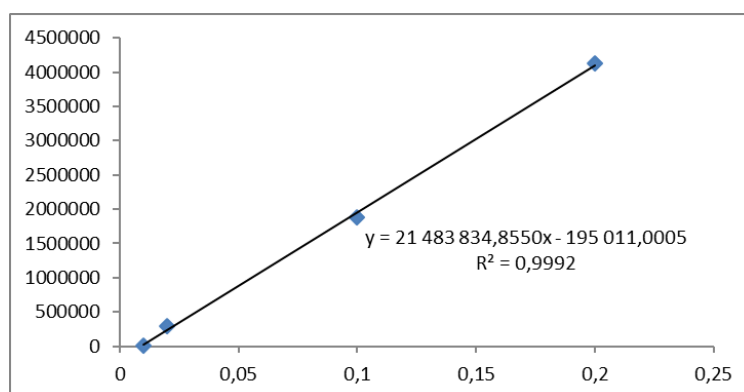
Nástřik 1  $\mu\text{l}$  roztoku obsahující 1  $\text{mg.l}^{-1}$  fentanylu, 0,2  $\text{mg.l}^{-1}$  thiofentanylu, 0,5  $\text{mg.l}^{-1}$  ocfentanilu, 0,5  $\text{mg.l}^{-1}$  carfentanilu a 0,2  $\text{mg.l}^{-1}$  lofentanilu v methanolu

V závislosti na ředění standardních látek byly měřením vzorků získány kalibrační křivky v rozsahu 20–400  $\mu\text{g.l}^{-1}$  pro fentanyl, v rozsahu 10–200  $\mu\text{g.l}^{-1}$  pro carfentanyl, v rozsahu 4–80  $\mu\text{g.l}^{-1}$  pro lofentanyl, v rozsahu 10–200  $\mu\text{g.l}^{-1}$  pro ocfentanyl a v rozsahu 4–80  $\mu\text{g.l}^{-1}$  pro thiofentanyl.



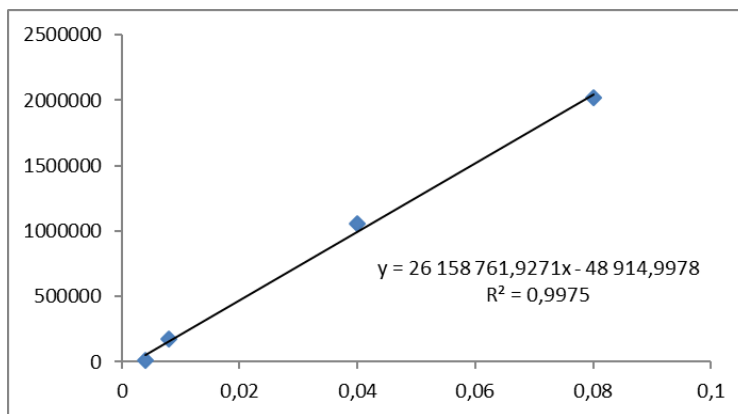
Obr. 7

Kalibrační křivka fentanylu

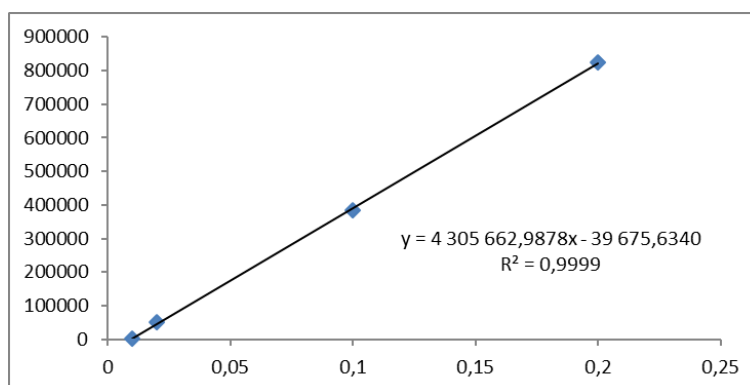


Obr. 8

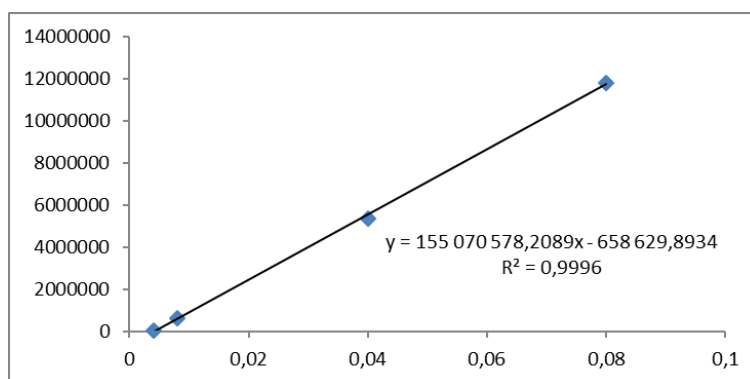
Kalibrační křivka carfentanilu



*Obr. 9*  
*Kalibrační křivka lofantanilu*



*Obr. 10*  
*Kalibrační křivka ocfentanilu hydrochloridu*



*Obr. 11*  
*Kalibrační křivka thiofentanylu hydrochloridu*

## Diskuse

Zvolená metoda analýzy fentanylu a jeho derivátů spočívá v provedení jednoho stříku (jedné dávky) léčiva na skleněnou podložku, ze které byl proveden methanolvý stěr dle interní metodiky pracoviště Laboratoř Tišnov. Provedený stěr byl následně vložen do vialky o objemu 40 ml, přidáno cca 20 ml rozpouštědla (methanol čistoty pro GC/MS analýzu), která byla dále vložena do ultrazvukové čističky, kde byl stěr 30 min sonifikován při laboratorní teplotě. Výsledný extrakt byl přefiltrován přes teflonový stříkačkový filtr o průměru 25 mm a velikosti pórů 0,2 mm a zakonzentrován pomocí pre-konzentrátoru Mini Dry Bath při teplotě

50°C po dobu 10 min a průtoku dusíku 200 ml/min. Výsledný prekoncentrát o objemu 1 ml byl převeden do vialky ND9 a analyzován výše uvedenou metodou.

Metodika byla ověřena na reálném vzorku, kterým bylo léčivo PecFent od společnosti Archimedes Development Ltd. obsahující sprej, v jehož jedné dávce je obsaženo 100 mg účinné látky fentanylu.

### Závěr

V České republice je fentanyl a některé z jeho četných derivátů jako opioidní látky s vysokou účinností uvedeny v příloze 1 seznamu omamných a psychotropních látek dle zák. č. 167/1998 Sb. o návykových látkách. Z důvodu masivního zneužívání stojí v popředí pozornosti mnoha odborných skupin celého světa, ať už v oblasti preventivních či forenzních analýz, a vzrůstá potřeba vytváření a uplatňování sofistikovaných instrumentálních metod v praxi. Možnosti obměn základní struktury fentanylu, a tím vysoký počet existujících derivátů je výzvou pro pracovníky laboratoří záchranných složek, Celní správy i chemiky AČR.

### Zdroje

1. EMCDDA. Evropská zpráva o drogách. 2019. ISSN 2314-9035.
2. CONCHEIRO, M. et al. Postmortem Toxicology of New Synthetic Opioids. *Frontiers of Pharmacology*. 2018. doi: 10.3389/fphar.2018.01210.
3. VUCKOVIĆ, S. et al. Fentanyl analogs: Structure-activity-relationship study. *Current Medicinal Chemistry*. 2009. **16**(9), 2468-2474.
4. FRICOVÁ, J. a J. SLÍVA. Sublinguální fentanyl – nová forma opioidu pro léčbu průlomové bolesti. *Farmakoterapie*. 2011, **7**(1), 19-23.
5. LÜLLMANN, H., MOHR K. and M. WELHING. *Farmakologie a toxikologie*. 2. vyd. Praha: Grada Publishing, 2004. ISBN 80-247-0836-1.
6. ARMENIAN, P. et al. Fentanyl, fentanyl analogs and novel synthetic opioids: a comprehensive review. *Neuropharmacology*. 2018. **134**, 121–132. doi: 10.1016/j.neuropharm.2017.10.016.
7. HEGMONOVÁ, E. Léčba chronické bolesti silnými opioidy. Centrum pro léčbu bolesti a paliativní medicínu, s. r. o., Zlín. *Med. praxi* 2014; **11**(1): 22–25.
8. RAFFA, R.B. et al. The fentanyl family: A distinguished medical history tainted by abuse. *Journal of Clinical Pharmacy and Therapeutics*. 2018. **43**:154-158.
9. MOUNTENEY, Jane et al. Fentanyls: Are we missing the signs? Highly potent and on the rise in Europe. *International Journal of Drug Policy*. 2016. **26**,626–631
10. HESS, L. Carfentanil – nejsilnější známý opioid. 2017. *Remedia*.
11. STANLEY, T. H., EGAN, T.D. and H. van AKEN. A tribute to Dr. Paul A. J. Janssen: entrepreneur extraordinaire, innovative scientist, and significant contributor to anesthesiology. *Anesthesia and Analgesia*. 2008. **106** (2): 451–462.
12. RICHES, J. R. et al. Analysis of clothing and urine from Moscow theatre siege casualties reveals carfentanil and remifentanil use. *Journal of Analytical Toxicology*. 2012. **36** (9): 647–56.
13. HUANG, X. Q. "Study on mechanism of interaction of nociceptin and opioids binding with opioid receptor-like 1 receptor". *Acta Pharmacologica Sinica*. 2000. **21** (6): 536–46.
14. MEERT, T.F., LU, H.R., van CRAENNDONCK, H. and P. A. JANNSEN. Comparison between epidural fentanyl, sufentanil, carfentanil, lofentanil and alfentanil in the rat: analgesia and other in vivo effects. *European Journal of Anaesthesiology*. 1988. **5** (5): 313–21.

15. DUSSY, F. E. An Acute Ocfentanil Fatality: A Case Report with Postmortem Concentrations. *Journal of Analytical Toxicology*. 2016. 40:761–766. doi: 10.1093/jat/bkw096.
16. FLETCHER, James E. Comparison of Ocfentanil and Fentanyl as Supplements to General Anesthesia. *Anesthesia & Analgesia*. 1991. 73(5), 622-626.
17. Federal Register / Vol. 83, No. 22 / Thursday, February 1, 2018 / Rules and Regulations. Dostupné z: <https://www.govinfo.gov/content/pkg/FR-2018-02-01/pdf/2018-02008.pdf>
18. TAGHIZADEH, M. J. et al. Improved method for the total synthesis of thiofentanyl. *Journal of heterocyclic chemistry*. 2020. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jhet.3983>.
19. WHO Expert Committee on Drug Dependence. 1989. Dostupné z: [http://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/41542/WHO\\_TRS\\_787.pdf;jsessionid=34298F6FB68FA93A3B458D483F4A7C61?sequence=1](http://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/41542/WHO_TRS_787.pdf;jsessionid=34298F6FB68FA93A3B458D483F4A7C61?sequence=1).
20. DEA. Fentanyl Flow to the United States. DEA-PRB-01-08-20-01. 2020. Dostupnné z: [https://www.dea.gov/sites/default/files/2020-03/DEA\\_GOV\\_DIR-008-20%20Fentanyl%20Flow%20in%20the%20United%20States\\_0.pdf](https://www.dea.gov/sites/default/files/2020-03/DEA_GOV_DIR-008-20%20Fentanyl%20Flow%20in%20the%20United%20States_0.pdf).
21. EMCDDA. Evropská zpráva o drogách. Trendy a vývoj. 2021. Dostupné z: [https://www.emcdda.europa.eu/system/files/publications/13838/2021.2256\\_CS0906.pdf](https://www.emcdda.europa.eu/system/files/publications/13838/2021.2256_CS0906.pdf).
22. PREKUPEC, M.P. Misuse of Novel Synthetic Opioids: A Deadly New Trend. *Journal of Addiction Medicine*. 2017. 11: 256–265.
23. NILES, J., K. et al. The Opioid Epidemic Within the COVID-19 Pandemic: Drug Testing in 2020. *Population Health Management*. 2021. Vol. 24, no. S1.
24. Centers for Disease Control and Prevention. National Center for Health Statistics. Vital statistics rapid release, provisional drug overdose death counts. Dostupné z: <https://www.cdc.gov/nchs/nvss/vsrr/drug-overdose-data.htm> Accessed July 28, 2020.
25. MANN, Brian. Overdose Deaths Surged In Pandemic, As More Drugs Were Laced With Fentanyl. National Headlines. 2021. Dostupné z: <https://www.delawarepublic.org/national-headlines/2021-04-22/overdose-deaths-surged-in-pandemic-as-more-drugs-were-laced-with-fentanyl>.
26. LILLENG, K. Peer et al. Deaths after intravenous misuse of transdermal fentanyl. *Journal of Forensic Science*. 2004. 49(6):1364-6.
27. Fentanylové náplasti. [cit. 22. 4. 2021]. Dostupné z [https://bruntalsky.denik.cz/zpravy\\_region/fentanyllove-naplasti-lek-i-droga-silnejsi-nez-heroin-20180131.html](https://bruntalsky.denik.cz/zpravy_region/fentanyllove-naplasti-lek-i-droga-silnejsi-nez-heroin-20180131.html).
28. PETROVÁ, Věra a Miroslav BALVÍN: Zneužívání fentanylu. PO>STUDIUM [online] 14. květen 2020, poslední aktualizace 25. květen 2020 [cit. 27. 7. 2021]. Dostupné z: <https://postudium.cz/course/view.php?id=572>. ISSN 1803-8999.
29. [https://www.santafenewmexican.com/news/local\\_news/abuse-of-deadly-fentanyl-on-rise-among-santa-fe-teens/article\\_b3ce8d42-044d-11ec-b0fa-5f00a2e26e2d.html](https://www.santafenewmexican.com/news/local_news/abuse-of-deadly-fentanyl-on-rise-among-santa-fe-teens/article_b3ce8d42-044d-11ec-b0fa-5f00a2e26e2d.html)
30. TRAXLER, V. The New Mexican Teen Fentanyl Deaths in New Mexico. Dostupné z: <https://davemarash.com/2021/10/04/victoria-traxler-the-new-mexican-teen-fentanyl-deaths-in-new-mexico/>.
31. PATEL, Isha et al. Combative Treatment for Carfentanil Epidemic. *Journal of Addictions Nursing*. 2019. Vol. 30, no. 1, pg. 2-3.
32. KINETZ, E. Several Chinese companies willing to export carfentanil: AP investigation. 2016. Dostupné z: <https://www.cbc.ca/news/world/carfentanil-exports-china-ap-investigation-1.3795415>.
33. MISAILIDI, Nektaria et. al. Fentanyls continue to replace heroin in the drug arena: the cases of ocfentanil and carfentanil. *Forensic Toxicology*. 2018. 36:12–32. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s11419-017-0379-4>.

34. WHO. OCFENTANIL. Critical Review Report. Agenda Item 4.5. 2017. Dostupné z: [https://www.who.int/medicines/access/controlled-substances/Critical\\_Review\\_Ocfentanil.pdf](https://www.who.int/medicines/access/controlled-substances/Critical_Review_Ocfentanil.pdf)
35. NPS. Dostupné z: <https://www.wedinos.org/harm-reduction-advice>
36. COOPMANN, Vera et al. Ocfentanil overdose fatality in the recreational drug scene. *Forensic Science International*. 2016. 266, 469–473.
37. CDC. Drug Overdose Deaths. 2021. Dostupné z: <https://www.cdc.gov/drugoverdose/deaths/index.html>



# New trends in HazMat analysis via Infrared and Raman spectroscopy

**František Kesner<sup>a\*</sup>, Karel Šec<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Nicolet CZ s.r.o., Křelovická 970/6, 10400 Prague 10, Czech Republic*

*\*Corresponding author e-mail: kesner@nicoletcz.cz, tel.: +420 603 554 788*

## **Abstract**

Article presents some possibilities of analysis of unknown samples directly on crime scene using sophisticated mobile spectrometers with a focus on operators who do not have chemical education. There are a large number of such devices on the market and they are based on many different principles, in this article we focused on only two of them: Infrared and Raman spectroscopy.

## **Keywords**

Infrared spectroscopy, FTIR, Raman spectroscopy, fluorescence spectroscopy.

## **Introduction**

There is a growing interest in fast, simple and cost-effective analysis of hazardous substances nowadays. The ideal solution is that analysis takes place in the field, for example at accident site, with staff who may not always have any chemical education. These requirements therefore place high demands on the simple control of these analytical systems, as well as on the accuracy and repeatability of the analysis of often very complicated unknown samples. These analytical methods are usually molecular spectroscopy techniques like visible, ultraviolet and infrared spectroscopy, as well as Raman spectroscopy. Each of the above methods has its advantages, but also limitations. It is ideal to combine these analytical techniques.

## **Raman radiation versus fluorescence**

Fluorescence is an important phenomenon that often interferes with the measurement of the Raman spectrum. In most cases, this interference is critical factor in the success of our field analysis. Fluorescence arises in a very similar way to Raman scattering, but is based on a photoluminescent mechanism. Fluorescence is also several orders of magnitude stronger than Raman radiation, which means that the fluorescence spectrum can in many cases completely overlap the Raman spectrum and thus destroy the analysis of the investigated material. Strong fluorescence can be seen, for example, when measuring darker and colored samples or organic substances with a chemical bond containing elemental nitrogen. In order to minimize the effect of fluorescence on Raman spectra, laser excitation with a longer wavelength (1064 nm) or, conversely, with a shorter - so-called deep "UV excitation (248 nm) - outside the so-called fluorescence excitation range (approx. 275 – 950 nm) is preferred, see figure 1.

However, each of these solutions has its advantages and disadvantages. In the case of using an excitation laser with a wavelength of 1064 nm, it is necessary to significantly extend the measurement time or increase the excitation laser power (at least a few hundred to thousands of mW), because the Raman spectrum is much weaker than when using an excitation laser with a wavelength in the visible range. When using deep UV excitation, the main problems are higher acquisition cost (special UV optics and monochrome UV radiation source) and worse spectral resolution.

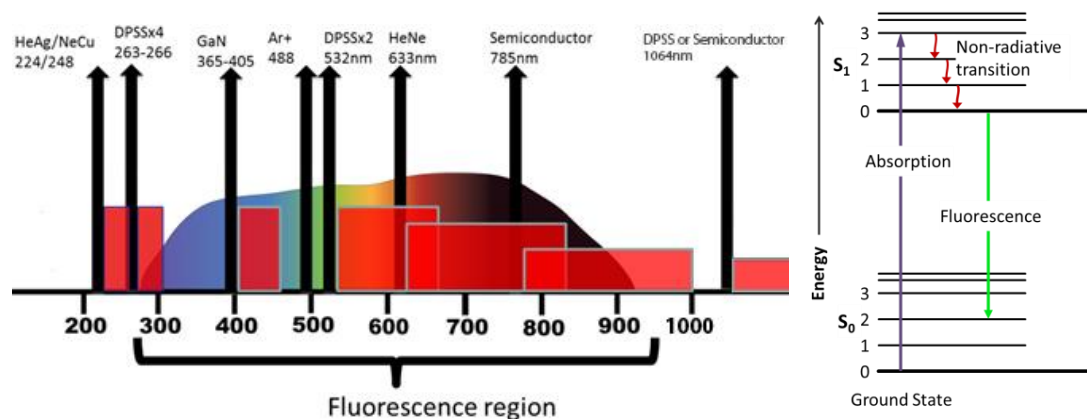


Figure 1

Fluorescence area versus excitation wavelengths of lasers common for Raman spectroscopy + energetic diagram of fluorescence<sup>1</sup>

### Raman spectroscopy with excitation 1064 nm

American company BWTek offers in its portfolio (among other things), mobile Raman spectrometers TacticID1064<sup>2</sup>, TacticID Mobile<sup>3</sup> and TacticID1064 ST<sup>4</sup> with a robust construction, which use an excitation laser with a wavelength 1064 nm. Their advantage is the possibility of direct measurement of darker and colored samples such as cannabinoids, cathinones or psychoactive substances. Comparison of the MDMA Raman spectra using an excitation laser with a wavelength of 785 nm and 1064 nm: Figure 2.

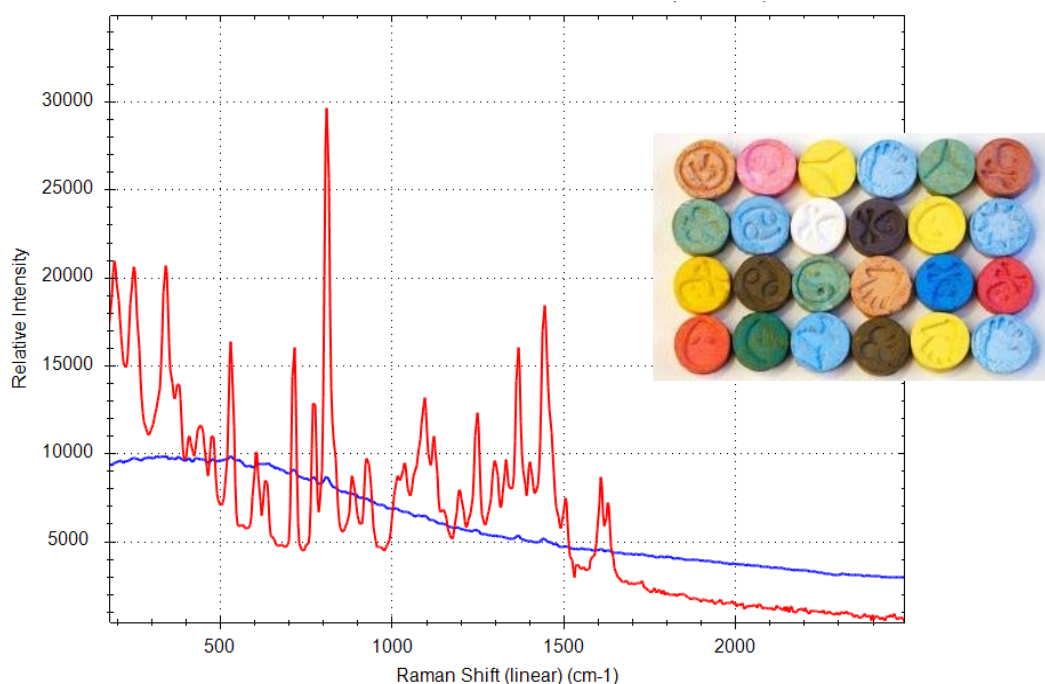


Figure 2

Comparison of Raman spectra of MDME measured with different excitation lasers: 785 nm (blue) and 1064 nm (red)

Specialty of the TacticID1064 ST4 spectrometer is the possibility of measuring samples through non-transparent packaging, e.g. plastic containers, paper envelopes, etc. For

this purpose, a patented attachment connected with a special mathematical algorithm is used, see Figure 3.



Figure 3

*Raman spectrometer TacticID1064 ST with the accessory for measurements through non transparent packaging*

### **Raman spectroscopy with deep UV excitation (lower than 250 nm)**

American company Photon Systems offers, for example, the combined spectrometer Standoff 200<sup>5</sup>, which even allows simultaneous measurement of Raman and fluorescence spectra. This combined device allows the identification of a wide range of unknown chemical as well as biological samples, where Raman spectroscopy is used for chemical identification and fluorescence spectrum is used for biological identification (e.g. biomaterials, proteins, pollens, microbiological materials,...), see Figure 4.

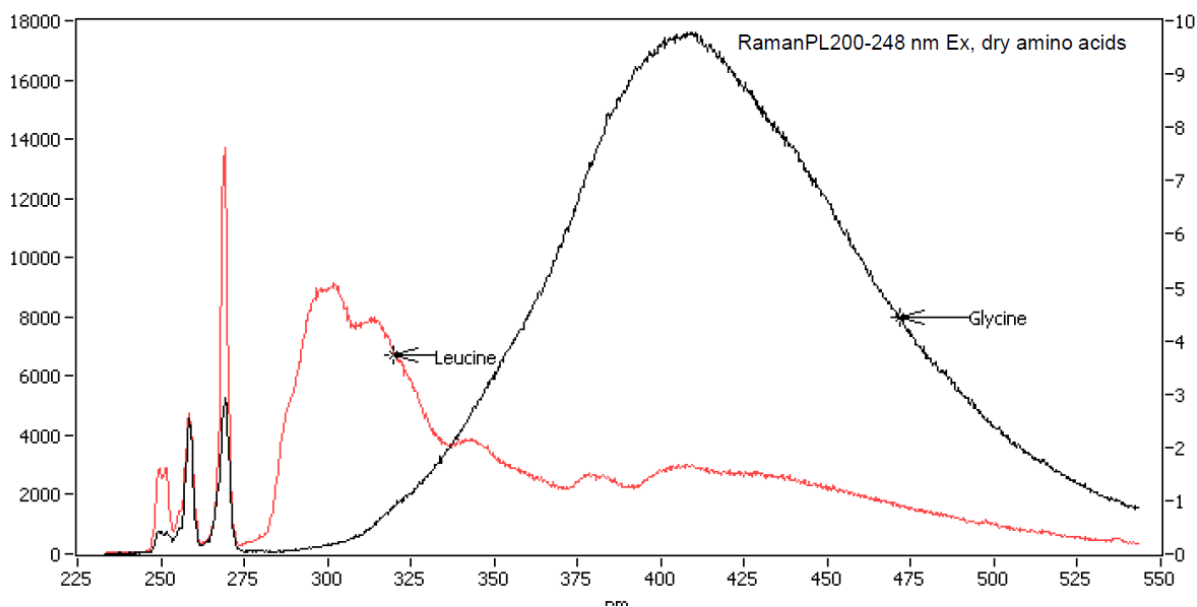


Figure 4

*Raman and fluorescence spectra of glycine and leucine measured with excitation wavelength 248 nm*

## Infrared spectroscopy (FTIR) – analysis of solids, liquids and gaseous substances

The use of mobile infrared spectrometers for the identification of solid and liquid samples is nowadays almost common for many groups of the integrated rescue systems or police. However, this is not so common to combine with the identification of gases and vapors. The new ThreatID-GLS<sup>6,7</sup> case FTIR spectrometer (see Figure 5) from Red Wave Technology solves this problem by identifying samples in different states, via possibility of replacing measurement accessories in the field within minutes.



*Figure 5*  
*Case spectrometer ThreatID-GLS from RedWave Technology<sup>6,7</sup>*

First responder teams often already have a number of tools at their disposal to detect and quantify gases. E.g. Photoionization detectors (PIDs) that can quickly detect a wide range of gases and, when properly calibrated, accurately quantify them, but these do not actually identify the gas. If an identifiable gas is also present in the mixed sample, you still do not know which specific gas mixture it is and what concentration of this mixture is dangerous. However, the addition of the classic PID technology with the ThreatID-GLS infrared spectrometer provides the ability to quickly detect and locate the monitored gas (using PID) but also to accurately identify it using the long-path gas cell of the infrared spectrometer<sup>8</sup>.

Ion Mobile Spectroscopy (IMS) and High Pressure Mass Spectrometry (HPMS) provide sensitive detection of specific targeted threats. Both of these techniques are important tools for the detection and identification of chemical warfare agents (CWA). However, it is not always suitable for general use because the number of materials identifiable by these systems is relatively low. IMS is a very sensitive technique, also focused on chemical warfare agents (CWA) and several selected toxic industrial chemicals (TIC). Currently, this technique provides the identification or classification of approximately 50 compounds. HPMS is more versatile and includes not only chemical warfare agents (CWAs), toxic industrial chemicals (TICs) but also a number of narcotics. Each of the substances can be detected with great sensitivity, but the number of identified compounds is currently in the order of only a few hundred. By comparison, ThreatID-GLS currently has more than 5,500 compounds in the library covering a wide range of toxic industrial substances (TICs) and volatile organic compounds (VOCs). This allows easy and quick identification of many substances found in typical "HazMat" accident sites.

High-sensitivity devices, such as IMS or HPMS, can accurately identify even small amounts of material. This fact is a very desirable parameter in the case of chemical accident analysis. However, it can also be a disadvantage because the measuring system is more easily

contaminated via samples with higher concentrations. The ThreatID-GLS infrared spectrometer can identify most compounds at concentrations in the order of ppm. In addition, with a partial filling of the gas cell, it can identify compounds even in much higher concentrations. An example is ammonia, which can be accurately identified/quantified in a concentration range from 25 ppm to more than 0.5 %<sup>8</sup>.

## Conclusion

In the previous text, we wanted to present the current trends in instrumentation for the analysis of hazardous substances in the field. We focused on the advantages of Raman spectroscopy, which use excitation lasers with wavelengths outside the fluorescence region (1064 nm or 248 nm). The second part of the text concerns a mobile infrared spectrometer (FTIR) for the analysis of samples in all states. Special emphasis was placed on the analysis of gases and vapors in concentrations from ppm to several percent.

## Citations

1. BWTek: Choosing the Most Suitable Laser Wavelength For Your Raman Application (2018/06/05)
2. <https://bwtek.com/products/tacticid-1064/> downloaded 15. 10. 2021
3. <https://bwtek.com/products/tacticid-mobile/> downloaded 15. 10. 2021
4. <https://bwtek.com/products/tacticid-1064-st/> downloaded 15. 10. 2021
5. <https://photonsystems.com/products-hand-held-standoff-200/> downloaded 15. 10. 2021
6. <https://redwavetech.com/gases/>
7. <https://redwavetech.com/powdersliquids/>
8. Redwave Technology - The Gas Identification Gap (<https://redwavetech.com/>)

# **Expozice a fyziologická zátěž organismu hasiče v podmínkách požárního zásahu**

## **Exposure and physiological load of the firefighter's organism in firefighting conditions**

**Petr Kožený**

*ČVUT v Praze, Fakulta biomedicínského inženýrství, Katedra zdravotnických oborů a ochrany obyvatelstva, Sportovců 2311, 272 01 Kladno, Česká republika*

*Korespondující autor: e-mail: petr.kozeny@pak.izscr.cz, tel.: +420 724 180 194*

### **Abstrakt**

V posledních letech byla publikována celá řada epidemiologických studií uvádějících, že hasiči jako profesní skupina mají zvýšené riziko některých onemocnění v porovnání s obecnou populací. Významným etiologickým faktorem, který hasiče odlišuje od jiných profesních skupin a obecné populace je likvidace požáru. S touto činností je spojená celá řada stresových faktorů včetně expozice zplodinám hoření. Proto je v současnosti úsilí výzkumných institucí zaměřeno na biomonitoring pracovního prostředí hasičů a s tím spojená charakterizace a hodnocení zdravotních rizik u této profesní skupiny. Cílem příspěvku je předložit základní informace o možných zdravotních rizicích hasičské profese včetně hodnocení některých biomarkerů. Příspěvek rovněž představuje projekt, jehož cílem je zhodnocení zátěže organismu hasičů v simulovaných podmínkách požárního zásahu.

### **Abstract**

In recent years, a number of epidemiological studies have been published indicating that firefighters as an occupational group have an increased risk of certain diseases compared to the general population. Firefighting is an important etiologic factor that distinguishes firefighters from other occupational groups and the general population. A number of stress factors are associated with this activity, including exposure to combustion products. Therefore, the efforts of research institutions are currently focused on biomonitoring the working environment of firefighters and the associated characterisation and assessment of health risks and in this occupational group. The aim of this paper is to present basic information on the potential health risks of the firefighting profession, including the evaluation of some biomarkers. The paper also presents a project aimed at evaluating the body burden of firefighters in simulated firefighting conditions.

### **Klíčová slova**

Expozice, biomarkery, zplodiny hoření, hasiči, požární zásah, nebezpečné chemické látky.

### **Keywords**

Exposure, biomarkers, combustion products, firefighters, firefighting, hazardous chemicals.

## **1 ÚVOD**

Je obecně známo, že „hasičská“ profese patří mezi vysoce rizikové činnosti, a to může vyvolávat velký tlak na jednotlivce. Vystavení hasičů vysokým teplotám, zplodinám hoření nebo zásah v komplikovaném a stresovém prostředí může být příčinou traumat, úmrtí nebo patologických změn organismu. V posledních letech se snaží řada výzkumných institucí ve

spolupráci s hasičskými sbory po celém světě kvantifikovat potencionální zdravotní rizika v pracovním prostředí hasičů. To, co hasiče odlišuje od jiných profesních skupin a obecné populace je expozice nebezpečným chemickým látkám (NCHL) během požárního zásahu. Hasiči po celém světě likvidují požáry v různorodém prostředí, tj. od požárů ve venkovním a přírodním prostředí, v uzavřených prostorách po požáry technologických zařízení. Hašení požárů zahrnuje celou řadu rizikových činností v kombinaci s vystavením vysokým teplotám a složité směsi NCHL uvolňovaných při požáru. Při hoření moderních polymerních materiálů, textilií, nábytku, elektrických nebo elektronických zařízení se uvolňuje celá řada sloučenin, které jsou klasifikovány jako známé, pravděpodobné, nebo možné karcinogeny, dále mutagenní látky nebo endokrinní disruptory [1].

Hasiči jsou během pracovního života vystaveni mnoha stresorům zahrnujícím expozici NCHL, extrémní fyzickou, psychickou nebo kardiovaskulární zátěž (reagující na vnější podněty), narušení cirkadiálního rytmu (práce na směny), zvýšenou tepelnou zátěž spojenou s působením tepla při hašení požárů nebo s používáním zásahových osobních ochranných pomůcek (OOP) [2-6]. Trvalé vystavení pracovním stresorům může přispět k rozvoji krátkodobých a dlouhodobých zdravotních následků. Obecně se očekává, že hasiči budou mít nižší mortalitu (nemocnost) a morbiditu (úmrtnost) než obecná populace. Tato skutečnost je v epidemiologii pracovních rizik nazývána jako efekt zdravého zaměstnance. Vzhledem k povaze „hasičské“ profese se musí zohlednit fyzická a psychická náročnost práce a s tím související nutnost pravidelně absolvovat ověření fyzické způsobilosti včetně pravidelných lékařských prohlídek. Přesto byla v posledních letech publikována celá řada zahraničních studií, které uvádějí, že mezi hasiči, jako profesní skupinou, je vyšší výskyt některých onemocnění v porovnání s obecnou populací. Etiologie některých onemocnění a zdravotních problémů tedy může souviset s povoláním hasiče a požárním zásahem.

## **2 EXPOZICE A POTENCIONÁLNÍ ZDRAVOTNÍ RIZIKA**

Do současné doby bylo publikováno velké množství epidemiologických studií zkoumajících hasičské sbory v různých zemích. První významnější epidemiologické studie zabývající se zdravotními dopady hasičské profese publikoval Ernestem Mastromatteo v Torontu v roce 1959. Historie zdravotního výzkumu týkajícího se hasičů je však mnohem starší. Dnes patří hasiči z pohledu epidemiologie nebo pracovního lékařství spolu s dělníky pracujícími s azbestem mezi nejpodrobněji studovaná povolání. Přes rozsáhlý výzkum nejsou epidemiologická nebo toxikologická data kompletní [7]. Asi nejvýznamnějším zdrojem údajů o dlouhodobých zdravotních dopadech hasičské profese jsou epidemiologické studie pokrývající dlouhé časové období (několik desítek let) a zkoumající riziko u rozsáhlé skupiny desítek tisíc hasičů. Jedná se především o tzv. kohortové studie. Ty nejrozsáhlejší epidemiologické studie zkoumající morbiditu nebo mortalitu různá onemocnění hodnotily skupiny až 30 000 hasičů v rozmezí více jak 40 let. Velká část epidemiologických studií pochází ze Severní Ameriky, ale výzkum probíhal také v Austrálii, Novém Zélandu, Jižní Koreji, Německu, Francii, Velké Británii, v zemích severní Evropy apod.

V roce 2010 Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny (IARC) klasifikovala „pracovní expozici“ hasiče jako potenciálně (možná) karcinogenní pro člověka (skupina 2 B), a to na základě omezených důkazů u lidí a nedostatečných důkazů u experimentálních zvířat. Hlavním etiologickým faktorem nádorových onemocnění mezi hasiči je podle IARC opakovaná expozice zplodinám hoření [8]. Všechny typy požárů uvolňují některé vysoce nebezpečné látky z pohledu chronických účinků na organismus, jako jsou např. polycyklické aromatické uhlovodíky, (PAH), benzen, 1,3 - butadien, trichlorethylen, dioxiny, furany, vinylchlorid nebo formaldehyd. IARC v publikované monografii uvádí minimálně 13 látek identifikovaných ve zplodinách hoření s prokázanými karcinogenními účinky na člověka.

Mnoho identifikovaných karcinogenů jsou těkavé organické látky (VOC) a semi-těkavé organické látky (SVOC). Tyto sloučeniny jsou běžné při hoření většiny materiálů. Komplexní směsi VOC/SVOC vznikají při požárech jako produkty nedokonalého spalování a o mnoha z nich je známo, že výrazně poškozují lidské zdraví a životní prostředí. Některé sloučeniny jako benzen, styren a fenol vznikají při většině požárů. Vyskytují se ve zplodinách hoření syntetických (polymerních) materiálů, ale také tradičních stavebních materiálech nebo výrobců ze dřeva [9]. Zvýšená četnost některých typů rakoviny spojená obvykle s expozicemi vede k závěru, že nelze vyloučit příčinnou souvislost mezi nádorovým onemocněním a činností hasičů. Lze říci, že u nádorových onemocnění podle výsledku výzkumů za posledních zhruba 50 let vykazují hasiči nižší nebo srovnatelnou celkovou incidenci a mortalitu ve srovnání s kontrolními skupinami (neexponovaná skupina), ačkoli existuje statisticky významný nález některých specifických typů nádorů.

Tepelný stres, vyčerpání z horka a úpal v důsledku dlouhodobého a častého vystavování se vysokým teplotám, zvláště v zásahovém osobním ochranném oděvu (zásahový OOP), mohou vést nejen k hypertermii, ale také k dehydrataci, která může poškodit srdce, ledviny, játra nebo gastrointestinální trakt [10]. Fyzická náročnost spojená s hašením požáru a vysoké teploty, ve kterých hasiči působí, vedou k silnému pocení. Zásahový OOP omezuje ochlazování, činí pocení méně účinným, narušuje termoregulační procesy těla a vodní rovnováhu. Nedávný výzkum zkoumající americké hasiče při výcviku ukázal, že více než polovina probandů zařazených do studie byla před zahájením výcviku dehydrovaná [11]. Během výcviku ztratila většina probandů díky ztrátě tekutin více než 1 % své tělesné hmotnosti, což může ovlivnit mentální funkce, sílu a koordinaci. Navíc zvýšený průtok krve, pocení a tělesná teplota spolu se sníženým obsahem vody v těle také mohou zvyšovat riziko dermální absorpce některých produktů hoření [11-12].

Je známo, že ledviny jsou zvláště náchylné k poškození některými toxickými látkami, takže kombinace dehydratace spojená s opakovanou expozicí některým toxickým látkám po řadu let může do určité míry vysvětlit zvýšené riziko onemocnění ledvin [13-14]. Existuje řada faktorů, které mohou ovlivnit gastrointestinální systém hasičů. Je známo, že dlouhodobá expozice některým konkrétním složkám zplodin hoření (např. akroleinu) způsobuje podráždění epitelálních buněk v gastrointestinálním traktu, zatímco jiné složky zplodin hoření (např. polychlorované bifenoly) jsou spojeny s histologickými změnami v játrech [15-16].

V USA bylo zjištěno, že 45 % úmrtí ve službě mezi americkými hasiči bylo způsobeno ischemickou chorobou srdeční (ICHS) [17]. Studie prokázali, že vystavení některým NCHL jako je kyanovodík, oxid uhelnatý nebo pevné částice, mohou urychlit kardiovaskulární onemocnění. Zvýšené riziko infarktu myokardu vedoucího k úmrtí může být způsobeno také tepelným stresem, extrémní fyzickou námahou spojenou s hašením požáru, dehydratací, prací na směny nebo stresem souvisejícím s reakcí na požární poplach [7].

Snížení reprodukčního zdraví u hasičů je dle některých studií evidentní jak u mužů, tak i žen [18,19]. V dánské studii publikované v roce 2019 bylo zjištěno, že existuje zvýšená pravděpodobnost, že páry, ve kterých muž vykonává profesi hasiče, budou vyhledávat léčbu in vitro fertilizací (IVF) [18]. Pravděpodobným mechanismem, který stojí za poklesem mužské plodnosti, je tepelný stres genitálií způsobený profesní zátěží [20]. K tepelnému stresu může docházet například při pravidelném používání zásahových OOP. Tyto oděvy jsou složeny z několika vrstev funkčních materiálů a jsou určeny především k ochraně hasiče při požárním zásahu. Jsou ale široce využívány na všechny typy zásahů včetně výcviků v rámci pravidelné odborné přípravy. Hasiči jsou také vystaveni celé řadě NCHL, které mohou nepříznivě ovlivňovat jejich reprodukční zdraví, ať už to jsou endokrinní disruptory nebo látky s teratogenním účinkem [18].

Velký počet studií ukazuje, že časté, dlouhodobé a přímé vystavení kouři zvyšuje rychlost a frekvenci dýchání, což má za následek usazování částic z kouře v dýchacím traktu.



Studie naznačují, že expozice plicních epiteliálních buněk pevnými částicemi podporuje zánět v důsledku reakce alveolárních makrofágů [20]. To může u hasičů přispět ke zvýšenému výskytu chronických respiračních onemocnění. Bylo zjištěno, že expozice hasičů zplodinám hoření při likvidaci požárů v přírodním prostředí má výrazný vliv na respirační imunitu a při vysokých dávkách může způsobit dlouhodobé nebo trvalé léze v plicních tkáních. Jedná se hlavně o případy, kdy hasiči při likvidaci požárů důsledně nepoužívají izolační dýchací přístroje (IDP). Problematická se tedy jeví činnost při „dohašovacíh pracích“ nebo činnost bezprostředně po požárním zásahu. Zdá se, že účinky na respirační systém jsou nejsilněji spojeny s velikostí a složením vdechovaných pevných částic, o kterých se předpokládá, že jsou pro lidské zdraví mimořádně škodlivé [21]. Plíce mají rozsáhlou kontaktní plochu pro výměnu plynů. K poškození plic dochází, když vnější noxa způsobí hypersenzitivní reakci nebo poškození dýchacího systému. Mezi chemické látky spojované podle IARC s karcinomem plic patří arsen a anorganické sloučeniny arsenu, beryllium a sloučeniny beryllia, kadmium a sloučeniny kadmia, sloučeniny chromu, sloučeniny niklu, pevné částice, benzo(a)pyren, ftaláty, aj. [23-25]. Několik výzkumů prokázalo expozici hasičů těmto NCHL v průběhu požárního zásahu. [26-28]. Po vdechnutí se mohou NCHL dostat do respiračního traktu což může vést k místnímu nebo systémovému zánětu [29]. Poruchy metabolismu lipidů, oxidační stres, poškození DNA, epigenetické modifikace a zánět se mohou za určitých okolností vyvinout v respirační onemocnění nebo rakovinu. Patofyziologické změny v důsledku vystavení hasičů stresovým faktorům jako je extrémní fyzická námaha nebo expozice NCHL, to vše pravděpodobně přispívá k rozvoji respiračních onemocnění u hasičů.

Profese hasičů a likvidace požáru je také spojována s oxidačním stresem, poškozením proteinů a DNA, časným zánětem a rozvojem/zhoršením kardiorepiračních, metabolických poruch a rakoviny [30-32]. Koncentrace NCHL uvolňovaných při požárech je často extrémní, ale sama o sobě nemůže vysvětlit celkovou zdravotní zátěž zjištěnou v této profesní skupině. Dlouhodobé vystavení NCHL uvolňovaným z požárů podporují nepřetržitou tvorbu reaktivních forem kyslíku, narušují oxidační/antioxidační rovnováhu a může následně způsobit poškození proteinů a DNA [33-35]. Epidemiologické studie také zjistily, že vystavení teplu a fyzicky náročné činnosti prováděné hasiči v zásahových OOP narušují homeostázu u hasičů [36-39]. Oxidační stres nastává, když oxidační aktivita není adekvátně potlačena intracelulárními antioxidačními systémy. Biomarkery oxidačního stresu jsou molekuly, které se účastní biologických procesů nebo jsou jejich konečnými produkty (např. antioxidační enzymy, lipidové radikály, malondialdehyd a isoprostany). Nerovnováha mezi oxidační a antioxidační aktivitou způsobuje oxidační stres a může vést k vážnému poškození proteinů a DNA. Poškození proteinů má odezvu uvnitř buňky tím, že narušuje enzymatickou regulaci a související biologické funkce [40-41].

### **3 VÝZKUMNÝ PROJEKT „POSOUZENÍ HROZBY EXPOZICE HASIČŮ ZPLODINÁM HOŘENÍ“**

Možná zdravotní rizika související s likvidací požáru jsou do značné míry určována délkou a frekvencí expozice, celkovou toxicitou NCHL (v závislosti na hořlavém souboru a vzniklých zplodinách hoření), cestou vstupu NCHL do organismu, zdravotním a fyzickým stavu nebo genetických predispozicích. Expozice zplodinám hoření pravděpodobně není jediných etiologickým faktorem vysvětlujícím celkovou zdravotní zátěž. Jde spíše o komplexní soubor faktorů, které přispívají k některým zdravotním problémům u hasičů. Pro pochopení výsledků epidemiologických studií a etiologické faktorů souvisejících se vznikem některých onemocnění používají se pro hodnocení zátěže organismu hasičů různé měřitelné indikátory biologických či patologických procesů v organismu (biomarkery). Biomarkery jsou

cenné nástroje k objasnění mechanismu působení některých stresorů faktorů, které mohou vést k výskytu onemocnění. Biomarkery účinku (také známé jako biomarkery biologické odpovědi) jsou pozorovatelné a kvantifikovatelné fyziologické/biochemické změny, které jsou přímo spojeny s biologickou odpovědí na patologické procesy v organismu [42]. Tyto změny mohou být konkrétní klinické příznaky nebo markery klinického onemocnění. Jejich kvantifikace je nanejvýš důležitá pro včasnou intervenci při rozvoji onemocnění. Výzkum biomonitoringu hasičů se v posledních letech významně zvýšil. V současné době jsou důkazy naznačující souvislost mezi likvidací požáru, expozicí zplodinám hoření a negativními účinky na zdraví hasičů.

Přes úsilí celé řady výzkumných organizací a hasičských sborů není v současnosti dostatek informací o reakci organismu hasičů na stresory, které na ně působí během reálných požárů. Výsledky biomonitoringu přitom rozhodující pro optimalizaci fyzické zátěže, minimalizaci expozice a kontaminace hasičů nebo pro vývoj OOP.

Tato problematika vedla ke vzniku výzkumného projektu „Posouzení hrozby expozice hasičů zplodinám hoření“ na ČVUT, Fakultě biomedicínského inženýrství. Projektu se dále spoluúčastní Státní zdravotní ústav, Institut ochrany obyvatelstva HZS ČR, Technický ústav požární ochrany HZS ČR, Klinika pracovního lékařství 1. LF UK a VFN, Ústav soudního lékařství a toxikologie 1. LF UK a VFN, Ústav experimentální medicíny AV, CASRI – vědecké a servisní pracoviště tělesné výchovy a sportu a některé další instituce. Cílem projektu je zhodnotit chování organismu hasičů v podmínkách s výskytem zplodin hoření, extrémního tepla a intenzivní fyzické námahy. Zvláštní pozornost byla věnována expozici organismu některými NCHL, které se běžně vyskytují ve zplodinách hoření jako je benzen nebo PAH.

V rámci projektu byly realizovány dva terénní experimenty simulující reálné podmínky požáru v uzavřených prostorách. Výzkum v obou případech proběhl ve Vysokém Mýtě, a to v zařízení simulujícím reálné jevy u požáru (tzv. flashover kontejner), které provozuje HZS Pardubického kraje. První - pilotní experiment se uskutečnil v roce 2019 a zúčastnilo se ho 10 probandů z řad příslušníků Hasičského záchranného sboru ČR. Cílem experimentu bylo ověření některých metod jako např. odběr vzorků z vnitřní části „flashover“ kontejneru pro stanovení koncentrace benzenu, kyanovodíku nebo oxidu uhelnatého. Dále byly u probandů provedeny odběry biologického materiálu pro hodnocení expozice benzenu nebo také odběr vzorků vydechovaného vzduchu. Na základě zkušeností z pilotního experimentu byly některé metody upraveny a doplněny. Byla výrazně upravena metodika tak, aby bylo provedeno nejen hodnocení účinků expozice organismu některými NCHL, ale také posouzena odezva a adaptace organismu hodnocených probandů na extrémní zátěž.

Druhý terénní experiment se uskutečnil v roce 2021 a zúčastnilo se ho 24 probandů opět z řad příslušníků Hasičského záchranného sboru ČR. Ti prováděli simulaci požárního zásahu v uzavřených prostorech spojenou s vyhledáváním a záchranou osoby. Během experimentu byly uvnitř výcvikového zařízení nasimulovány extrémní podmínky spojené s vývinem velkého množství zplodin hoření, nulové viditelnosti a vysoké teploty. Cílem simulace bylo vytvořit u probandů intenzivní zátěž a stresovou odezvu odpovídající reálnému zatížení u požárního zásahu v uzavřených prostorech. Uvnitř zařízení tedy byly simulovány podobné podmínky jako při požáru uvnitř obytné místnosti. Tzn. materiály použité v hořlavém souboru a umístěné ve spalovací peci odpovídaly vybavení obytné místnosti. Simulaci požárního zásahu bylo u probandů prováděno hodnocení:

- vnitřní expozice organismu některými vysoce toxickými látkami, které se běžně vyskytují ve zplodinách hoření,
- poškození genetického materiálu buňky,
- expozice a míra poškození organismu pevnými částicemi,
- fyzické a stresové zátěže organismu v extrémních podmínkách,
- akutních a chronických změn v dýchacích cestách.

V rámci terénního experimentu byla provedena celá řada níže uvedených vyšetření a odběrů biologického materiálu:

- Biologické expoziční testy (BET) – provádí se při hodnocení expozice chemickým látkám v pracovním prostředí (profesionální expozice) a umožňuje kvantifikovat celkové množství vybrané škodlivé látky vstřebené do organismu. Při experimentu byly hodnoceny metabolity benzenu a PAH.
- Cytogenetická analýza periferních lymfocytů (CAPL), vyšetření mikrojadra a tzv. komet test – jedná se o velmi přesné vyšetření sloužící k monitorování populace exponované karcinogenům a mutagenům (genotoxické látky). Tyto NCHL se běžně vyskytují ve zplodinách hoření.
- Methylace jaderné kyseliny DNA nositelky genetické informace, která ve své struktuře kóduje a buňkám zadává jejich program, a tím předurčuje vývoj a vlastnosti celého organismu. Zjednodušeně řečeno methylace DNA nepřímo předurčuje odolnost této jaderné kyseliny vůči poškození. Nastavení metylace jednotlivých genů se v průběhu života může pozvolna měnit v závislosti na životních podmínkách, včetně expozice genotoxickým látkám. Právě tyto změny budou ve vzorcích DNA z krve analyzovány.
- Stanovení hladiny karboxylhemoglobinu v krvi bylo zjišťováno jak invazivně tj. odběrem krve, tak CO oxymetrem, tedy neinvazivně.
- Hodnocení některých fyziologických parametrů bylo prováděno osobním biotelemetrickým systémem FlexiGuard vyvinutým ČVUT, Fakultou biomedicínského inženýrství. Hodnocena byla tepová frekvence, teplota pod oděvem, teplota na pokožce a vlhkost pod oděvem.
- Vyšetření biomarkerů oxidativního stresu – oxidativní stres je děj, při kterém vznikají volné radikály, které mohou být příčinou akutních a chronických onemocnění. Vyšetření zahrnovalo jak odběr krve a moči, tak kondenzátu vydechaného vzduchu.
- Stanovení hladiny vybraných hormonů (kortizol, testosteron) poskytne informaci o míře zatížení a stresu při extrémní fyzické zátěži.
- Stanovení laktátu a glukózy ukáže míru zatížení a zapojení aerobního/anaerobního metabolismu při zátěži.
- Vyšetření acidobazické rovnováhy (ASTRUP) informuje o aktuálním stavu vnitřního prostředí. Stanovuje pH krve, parciální tlaky O<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub> a stav pufrčních systémů krve.
- Analýza složení těla byla provedena metodou bioimpedance, kdy bylo zjišťováno složení těla, zejména podíl tuku a svalů, váha kostí, množství vody v organismu nebo body mass index (BMI).
- Vyšetření vydechaného NO ke zjištění možného alergického zánětu v dýchacích cestách (astma apod.) bylo hodnoceno pomocí specializovaného přístroje.
- Spirometrie – neinvazivní vyšetření plicních objemů a odporu při dýchání.

Během experimentu byla odebrána celá řada vzorků ovzduší z vnitřní části tzv. flashover kontejneru. V odebraných vzorcích byla kvantitativně hodnocena koncentrace benzenu, některých polycyklických aromatických uhlovodíků a kyanovodíku. Současně byl během simulace požárního zásahu prováděn kontinuální měření koncentrace oxidu uhelnatého. Spolu s odběry vzorků NCHL bylo prováděno na referenčním místě měření teploty uvnitř kontejneru pomocí termočlánků.

Výsledky exponované skupiny budou porovnány s výsledky kontrolní tzv. profesně neexponované skupiny. Záměrem vyšetření je porovnat reakci organismu exponované skupiny (hasiči) a reakci organismu u neexponované skupiny (kontrolní skupina). Kontrolní skupina bude provádět stejnou činnost a absolvuje přibližně stejnou zátěž jako exponovaná skupina s výjimkou expozice zplodinám hoření a extrémního tepla. Vyšetření kontrolní skupiny proběhne na konci letošního roku.

Zjištěné výsledky budou využity především pro optimalizaci fyzické a stresové zátěže hasičů během požárního zásahu. Dále budou využity pro tvorbu preventivních, režimových opatření v oblasti pracovního prostředí hasičů. Tato opatření stanoví praktická doporučení pro snížení expozice hasičů NCHL a optimalizaci fyzické zátěže v rámci požárního zásahu.

## 4 ZÁVĚR

Při provádění požárního zásahu mohou být hasiči vystaveni celé řadě karcinogenních a mutagenních látek včetně látek s akutním účinkem na organismus. V posledních letech byly publikovány výsledky celé řady studií hodnotících pracovní prostředí hasičů, včetně míry expozice toxickým zplodinám hoření. Koncentrace zplodin hoření emitovaných při požárech je extrémní, ale to samo o sobě nemůže vysvětlit celkovou zdravotní zátěž zjištěnou v této profesní skupině. Vystavení celé řadě stresových faktorů fyzikální, biologické, chemické či psychologické povahy hasičů významně komplikuje z dlouhodobého pohledu hodnocení zdravotních dopadů hasičské profese. Spolu s profesní zátěží podléhají hasiči dalším environmentální nebo sociálním faktorům, kterým je vystavena obecná populace. Studie publikované v posledních letech a hodnotící zátěž organismu hasičů včetně biomonitoringu představují cenné předběžné informace. Většina studií hodnotících pracovní zátěž hasičů v průběhu požárního zásahu jsou studie případů a kontrol nebo průřezové studie, které ovšem nelze použít pro závěry o příčinách a následcích expozice. Stále tedy existují významné mezery, pokud jde o základní biologické mechanismy, které vedou k některým patologiím. Kromě toho mohou mít hodnocení hasiči různé genetické predispozice a rozdílnou vnímavost k rozvoji některých onemocnění, které se mohou projevit v důsledku často extrémních podmínek zásahové činnosti. Tyto faktory dále mohou komplikovat kvantifikaci zdravotních rizik. Při hodnocení a porovnávání výsledků některých studií musíme vzít v úvahu rozdílné pracovní, environmentální a sociální podmínky, v kterých hasiči z různých zemí světa žijí a pracují. Odlišnosti v pracovních podmínkách, vybavenosti, zásahové činnosti, profesní kultuře, organizaci práce nebo rozdílné požadavky na zdravotní a fyzickou způsobilost mohou být významné. S pracovními podmínkami mohou souviset i psychosociální rizika a stres na pracovišti. Pro další výzkum je tedy nutné najít metody a postupy, jak komplexně hodnotit stresové faktory nejen v podmínkách požárního zásahu, ale také při dalších činnostech souvisejících s pracovní náplní hasičů. V důsledku toho jsou naléhavě nutné dobře navržené rozsáhlé longitudinální studie (za použití různých typů biomarkerů a odběrů biologického materiálu) pro hlubší charakterizaci a pochopení dopadů profese na zdraví hasičů.

**Poděkování:** Tento článek byl podpořen grantem Studentské grantové soutěže ČVUT č. SGS19/208/OHK4/3T/17 Posouzení hrozby expozice hasičů zplodinám hoření.

## LITERATURA

1. FABIAN, Thomas Z., Jacob L. BORGERSON, Pravinray D. GANDHI, C. Stuart BAXTER, Clara Sue ROSS, James E. LOCKEY a James M. DALTON. Characterization of Firefighter Smoke Exposure. *Fire Technology* [online]. 2014, **50**(4), 993-1019 [cit. 2021-11-11]. ISSN 0015-2684. Dostupné z: doi:10.1007/s10694-011-0212-2
2. ÂNGELO, R. P. a M. J. CHAMBEL. The Reciprocal Relationship Between Work Characteristics and Employee Burnout and Engagement: A Longitudinal Study of Firefighters. *Stress and Health* [online]. 2015, **31**(2), 106-114 [cit. 2021-11-11]. ISSN 15323005. Dostupné z: doi:10.1002/smi.2532
3. DOBSON, Marnie, BongKyoo CHOI, Peter L. SCHNALL, Erin WIGGER, Javier GARCIA-RIVAS, Leslie ISRAEL a Dean B. BAKER. Exploring Occupational and Health

- Behavioral Causes of Firefighter Obesity: A Qualitative Study. *American Journal of Industrial Medicine* [online]. 2013, **56**(7), 776-790 [cit. 2021-11-11]. ISSN 02713586. Dostupné z: doi:10.1002/ajim.22151
4. KIM, Yun Tae, Woo Jin KIM, Jee Eun CHOI, et al. Cohort Profile: Firefighter Research on the Enhancement of Safety and Health (FRESH), a Prospective Cohort Study on Korean Firefighters. *Yonsei Medical Journal* [online]. 2020, **61**(1) [cit. 2021-11-11]. ISSN 0513-5796. Dostupné z: doi:10.3349/ymj.2020.61.1.103
  5. PILLUTLA, Priya, Dong LI, Naser AHMADI a Matthew J. BUDOFF. Comparison of Coronary Calcium in Firefighters With Abnormal Stress Test Findings and in Asymptomatic Nonfirefighters With Abnormal Stress Test Findings. *The American Journal of Cardiology* [online]. 2012, **109**(4), 511-514 [cit. 2021-11-11]. ISSN 00029149. Dostupné z: doi:10.1016/j.amjcard.2011.09.044
  6. SCHNELL, Thomas, Frederike SUHR a Roland WEIERSTALL-PUST. Post-traumatic stress disorder in volunteer firefighters: influence of specific risk and protective factors. *European Journal of Psychotraumatology* [online]. 2020, **11**(1) [cit. 2021-11-11]. ISSN 2000-8198. Dostupné z: doi:10.1080/20008198.2020.1764722
  7. GUIDOTTI, Tee L., ed. *Health Risks and Fair Compensation in the Fire Service* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2016 [cit. 2021-11-11]. ISBN 978-3-319-23068-9. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-319-23069-6
  8. WHO, 2010. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Volume 98: Painting, firefighting, and shiftwork. Geneva: WHO Press. ISBN 978-92-832-1298-0.
  9. AUSTIN, C. C et al., 2001. Characterization of volatile organic compounds in smoke at experimental fires. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A* [online]. 63(3), 191-206 [cit. 2021-10-25]. DOI: 10.1080/15287390151101547. ISSN 1528-7394. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15287390151101547>
  10. CHESHIRE, William P. Thermoregulatory disorders and illness related to heat and cold stress. *Autonomic Neuroscience* [online]. 2016, **196**, 91-104 [cit. 2021-11-11]. ISSN 15660702. Dostupné z: doi:10.1016/j.autneu.2016.01.001
  11. HORN, Gavin P., Jacob DEBLOIS, Inga SHALMYEVA a Denise L. SMITH. Quantifying Dehydration in the Fire Service Using Field Methods and Novel Devices. *Prehospital Emergency Care* [online]. 2012, **16**(3), 347-355 [cit. 2021-11-11]. ISSN 1090-3127. Dostupné z: doi:10.3109/10903127.2012.664243
  12. WALKER, Adam, Rodney POPE a Robin Marc ORR. The impact of fire suppression tasks on firefighter hydration: a critical review with consideration of the utility of reported hydration measures. *Annals of Occupational and Environmental Medicine* [online]. 2016, **28**(1) [cit. 2021-11-11]. ISSN 2052-4374. Dostupné z: doi:10.1186/s40557-016-0152-x
  13. VERVAET, Benjamin A, Patrick C D'HAESE a Anja VERHULST. Environmental toxin-induced acute kidney injury. *Clinical Kidney Journal* [online]. 2017, **10**(6), 747-758 [cit. 2021-11-11]. ISSN 2048-8505. Dostupné z: doi:10.1093/ckj/sfx062
  14. RONCAL-JIMENEZ, C., M.A. LANASPA, T. JENSEN, L.G. SANCHEZ-LOZADA a R.J. JOHNSON. Mechanisms by Which Dehydration May Lead to Chronic Kidney Disease. *Annals of Nutrition and Metabolism* [online]. 2015, **66**(Suppl. 3), 10-13 [cit. 2021-11-11]. ISSN 0250-6807. Dostupné z: doi:10.1159/000381239
  15. CRAWFORD, J. O. a R. A. GRAVELING. Non-cancer occupational health risks in firefighters. *Occupational Medicine* [online]. 2012, **62**(7), 485-495 [cit. 2021-11-11]. ISSN 0962-7480. Dostupné z: doi:10.1093/occmed/kqs116
  16. KIM, Hyo-Min, Chang-Ho YOUN, Hae Jin KO, Seon-Hwa LEE a Yu-Mi LEE. The Relationship between the Blood Level of Persistent Organic Pollutants and Common



- Gastrointestinal Symptoms. *Korean Journal of Family Medicine* [online]. 2017, **38**(4) [cit. 2021-11-11]. ISSN 2092-6715. Dostupné z: doi:10.4082/kjfm.2017.38.4.233
17. KALES, Stefanos N, Elpidoforos S SOTERIADES, Stavros G CHRISTOUDIAS a David C CHRISTIANI. Firefighters and on-duty deaths from coronary heart disease: a case control study. *Environmental Health* [online]. 2003, **2**(1) [cit. 2021-11-11]. ISSN 1476-069X. Dostupné z: doi:10.1186/1476-069X-2-14
  18. JAHNKE, Sara A., Walker S. C. POSTON, Nattinee JITNARIN a Christopher K. HADDOCK. Maternal and Child Health Among Female Firefighters in the U.S. *Maternal and Child Health Journal* [online]. 2018, **22**(6), 922-931 [cit. 2021-10-25]. ISSN 1092-7875. Dostupné z: doi: 10.1007/s10995-018-2468-3
  19. PETERSEN, Kajsa U, Johnni HANSEN, Niels E EBBEHOEJ a Jens P BONDE. Infertility in a Cohort of Male Danish Firefighters: A Register-Based Study. *American Journal of Epidemiology* [online]. 2019, **188**(2), 339-346 [cit. 2021-10-25]. ISSN 0002-9262. Dostupné z: doi: 10.1093/aje/kwy235
  20. JUNG, A. a H.-C. SCHUPPE. Influence of genital heat stress on semen quality in humans. *Andrologia* [online]. 2007, **39**(6), 203-215 [cit. 2021-10-25]. ISSN 0303-4569. Dostupné z: doi: 10.1111/j.1439-0272.2007.00794.x
  21. HIRAIWA, Kunihiro a Stephan F. VAN EEDEN. Contribution of Lung Macrophages to the Inflammatory Responses Induced by Exposure to Air Pollutants. *Mediators of Inflammation* [online]. 2013, **2013**, 1-10 [cit. 2021-11-11]. ISSN 0962-9351. Dostupné z: doi:10.1155/2013/619523
  22. NAEHER, Luke P., Michael BRAUER, Michael LIPSETT, Judith T. ZELIKOFF, Christopher D. SIMPSON, Jane Q. KOENIG a Kirk R. SMITH. Woodsmoke Health Effects: A Review. *Inhalation Toxicology* [online]. 2010, **19**(1), 67-106 [cit. 2021-11-11]. ISSN 0895-8378. Dostupné z: doi:10.1080/08958370600985875
  23. KOLENA, Branislav, Ida PETROVIČOVÁ, Miroslava ŠIDLOVSKÁ, Henrieta HLISNÍKOVÁ, Lenka BYSTRICĀNOVÁ, Soňa WIMMEROVÁ a Tomáš TRNOVEC. Occupational Hazards and Risks Associated with Phthalates among Slovakian Firefighters. *International Journal of Environmental Research and Public Health* [online]. 2020, **17**(7) [cit. 2021-11-11]. ISSN 1660-4601. Dostupné z: doi:10.3390/ijerph17072483
  24. LOOMIS, Dana, Neela GUHA, Amy L HALL a Kurt STRAIF. Identifying occupational carcinogens: an update from the IARC Monographs. *Occupational and Environmental Medicine* [online]. 2018, **75**(8), 593-603 [cit. 2021-11-11]. ISSN 1351-0711. Dostupné z: doi:10.1136/oemed-2017-104944
  25. MOORTHY, Bhagavatula, Chun CHU a Danielle J. CARLIN. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: From Metabolism to Lung Cancer. *Toxicological Sciences* [online]. 2015, **145**(1), 5-15 [cit. 2021-11-11]. ISSN 1096-6080. Dostupné z: doi:10.1093/toxsci/kfv040
  26. DOBRACA, Dina, Leslie ISRAEL, Sandra MCNEEL, et al. Biomonitoring in California Firefighters. *Journal of Occupational & Environmental Medicine* [online]. 2015, **57**(1), 88-97 [cit. 2021-11-11]. ISSN 1076-2752. Dostupné z: doi:10.1097/JOM.0000000000000307
  27. FENT, Kenneth W., Christine TOENNIS, Deborah SAMMONS, et al. Firefighters' and instructors' absorption of PAHs and benzene during training exercises. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* [online]. 2019, **222**(7), 991-1000 [cit. 2021-11-11]. ISSN 14384639. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijheh.2019.06.006
  28. FENT, Kenneth W., Christine TOENNIS, Deborah SAMMONS, et al. Firefighters' absorption of PAHs and VOCs during controlled residential fires by job assignment and fire attack tactic. *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology* [online].

- 2020, **30**(2), 338-349 [cit. 2021-11-11]. ISSN 1559-0631. Dostupné z: doi:10.1038/s41370-019-0145-2
29. TURNER, Michelle C., Zorana J. ANDERSEN, Andrea BACCARELLI, et al. Outdoor air pollution and cancer: An overview of the current evidence and public health recommendations. *CA: A Cancer Journal for Clinicians* [online]. 2020, **70**(6), 460-479 [cit. 2021-11-11]. ISSN 0007-9235. Dostupné z: doi:10.3322/caac.21632
  30. COKER, Robert H., Carl J. MURPHY, Michelle JOHANNSEN, Grant GALVIN a Brent C. RUBY. Wildland Firefighting. *Journal of Occupational & Environmental Medicine* [online]. 2019, **61**(3), e91-e94 [cit. 2021-11-11]. ISSN 1076-2752. Dostupné z: doi:10.1097/JOM.0000000000001535
  31. REID, Colleen E., Michael BRAUER, Fay H. JOHNSTON, Michael JERRETT, John R. BALMES a Catherine T. ELLIOTT. Critical Review of Health Impacts of Wildfire Smoke Exposure. *Environmental Health Perspectives* [online]. 2016, **124**(9), 1334-1343 [cit. 2021-11-11]. ISSN 0091-6765. Dostupné z: doi:10.1289/ehp.1409277
  32. SOTERIADES, Elpidoforos S, Jaeyoung KIM, Costas A CHRISTOPHI a Stefanos N KALES. Cancer Incidence and Mortality in Firefighters: A State-of-the-Art Review and Meta-Analysis. *Asian Pacific Journal of Cancer Prevention* [online]. 2019, **20**(11), 3221-3231 [cit. 2021-11-11]. ISSN 2476-762X. Dostupné z: doi:10.31557/APJCP.2019.20.11.3221
  33. KWON, Jae-Woo, Hee-Won PARK, Woo Jin KIM, Man-Goo KIM a Seung-Joon LEE. Exposure to volatile organic compounds and airway inflammation. *Environmental Health* [online]. 2018, **17**(1) [cit. 2021-11-11]. ISSN 1476-069X. Dostupné z: doi:10.1186/s12940-018-0410-1
  34. LUO, Kai, Irina STEPANOV a Stephen S. HECHT. Chemical biomarkers of exposure and early damage from potentially carcinogenic airborne pollutants. *Annals of Cancer Epidemiology* [online]. 2019, **3**, 5-5 [cit. 2021-11-11]. ISSN 26164213. Dostupné z: doi:10.21037/ace.2019.08.01
  35. MOORTHY, Bhagavatula, Chun CHU a Danielle J. CARLIN. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: From Metabolism to Lung Cancer. *Toxicological Sciences* [online]. 2015, **145**(1), 5-15 [cit. 2021-11-11]. ISSN 1096-6080. Dostupné z: doi:10.1093/toxsci/kfv040
  36. GORDON, H. a M. LARIVIERE. Physical and psychological determinants of injury in Ontario forest firefighters. *Occupational Medicine* [online]. 2014, **64**(8), 583-588 [cit. 2021-11-11]. ISSN 0962-7480. Dostupné z: doi:10.1093/occmed/kqu133
  37. MONTINE, Kathleen S, Joseph F QUINN, Jing ZHANG, Joshua P FESSEL, L.Jackson ROBERTS, Jason D MORROW a Thomas J MONTINE. Isoprostanes and related products of lipid peroxidation in neurodegenerative diseases. *Chemistry and Physics of Lipids* [online]. 2004, **128**(1-2), 117-124 [cit. 2021-11-11]. ISSN 00093084. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemphyslip.2003.10.010
  38. PARK, Eunju, Yun-Jeong LEE, Sun-Woo LEE, Chang-Hoon BANG, GyuChang LEE, Jun-Kyoung LEE, Jung-Suk KWAN a Yu-Sub HUH. Changes of oxidative/antioxidative parameters and DNA damage in firefighters wearing personal protective equipment during treadmill walking training. *Journal of Physical Therapy Science* [online]. 2016, **28**(11), 3173-3177 [cit. 2021-11-11]. ISSN 0915-5287. Dostupné z: doi:10.1589/jpts.28.3173
  39. SHIA, Regina M., Lindsey K. MCINTIRE, Josh A. HAGEN, Chuck D. GOODYEAR, Leanne N. DYKSTRA a Andrea R. MYERS. Biomarker and Biometric Indices of Physical Exhaustion in the Firefighting Community. *Procedia Manufacturing* [online]. 2015, **3**, 5081-5087 [cit. 2021-11-11]. ISSN 23519789. Dostupné z: doi:10.1016/j.promfg.2015.07.522

40. BARAIBAR, Martin A., Liang LIU, Emad K. AHMED a Bertrand FRIGUET. Protein Oxidative Damage at the Crossroads of Cellular Senescence, Aging, and Age-Related Diseases. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity* [online]. 2012, **2012**, 1-8 [cit. 2021-11-11]. ISSN 1942-0900. Dostupné z: doi:10.1155/2012/919832
41. HAWKINS, Clare L. a Michael J. DAVIES. Detection, identification, and quantification of oxidative protein modifications. *Journal of Biological Chemistry* [online]. 2019, **294**(51), 19683-19708 [cit. 2021-11-11]. ISSN 00219258. Dostupné z: doi:10.1074/jbc.REV119.006217
42. NORDBERG, Gunnar F. Biomarkers of exposure, effects and susceptibility in humans and their application in studies of interactions among metals in China. *Toxicology Letters* [online]. 2010, **192**(1), 45-49 [cit. 2021-11-11]. ISSN 03784274. Dostupné z: doi:10.1016/j.toxlet.2009.06.859



# Exposure and physiological load of the firefighter's organism in firefighting

Petr Kožený<sup>a\*</sup>, Zdeněk Hon<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Czech Technical University in Prague, Faculty of Biomedical Engineering, Department of Health and Population Protection, Sportovců 2311, 272 01 Kladno, Czech Republic

\* Corresponding author: e-mail: petr.kozeny@pak.izscr.cz

## Abstract

In recent years, a number of epidemiological studies have been published indicating that firefighters as an occupational group have an increased risk of certain diseases compared to the general population. An important etiologic factor that distinguishes firefighters from other occupational groups and the general population is fire suppression. A number of stress factors are associated with this activity, including exposure to combustion products. Therefore, the efforts of research institutions are currently focused on biomonitoring the working environment of firefighters and the associated characterisation and assessment of health risks in this occupational group. The aim of this paper is to present basic information on the potential health risks of the firefighting profession, including the evaluation of some biomarkers. The paper also presents a project aimed at evaluating the body burden of firefighters in simulated firefighting conditions.

## Keywords

Exposure, biomarkers, combustion products, firefighters, firefighting, hazardous chemicals.

## 1 INTRODUCTION

It is widely acknowledged that the 'firefighting' profession is one of high-risk activities and this can put a lot of pressure on individuals. Exposure of firefighters to high temperatures, combustion products or intervention in a complicated and stressful environment can cause trauma, death or pathological changes in the body. In recent years, a number of research institutions, in collaboration with fire departments around the world, have attempted to quantify the potential health risks in the firefighter work environment. What distinguishes firefighters from other occupational groups and the general population is exposure to hazardous chemicals (HCH) during firefighting. Firefighters around the world tackle fires in a variety of environments, i.e. from outdoor and natural fires, confined space fires to process plant fires. Firefighting involves a range of high-risk activities combined with exposure to high temperatures and the complex mixture of HCHs released during a fire. The burning of modern polymeric materials, textiles, furniture, electrical or electronic equipment releases a range of compounds that are classified as known, probable or possible carcinogens, as well as mutagens or endocrine disruptors [1].

Firefighters are exposed to many stressors during their working lives including exposure to HCH, extreme physical, mental, or cardiovascular stress (responding to external stimuli), disruption of circadian rhythms (shift work), increased heat stress associated with exposure to heat while fighting fires, or use of emergency personal protective equipment (PPE) [2-6]. Persistent exposure to occupational stressors can contribute to the development of short – and long-term health consequences. In general, firefighters are expected to have lower mortality (morbidity) and morbidity (mortality) than the general population. This is referred to in occupational risk epidemiology as the healthy worker effect. Given the nature of the 'firefighting' profession, the physical and mental demands of the work and the associated need to undergo regular physical fitness checks, including regular medical examinations, must

be taken into account. Nevertheless, a number of foreign studies have been published in recent years which indicate that firefighters, as an occupational group, have a higher incidence of certain diseases compared to the general population. The etiology of some diseases and health problems may therefore be related to the firefighting profession and firefighting.

## **2 EXPOSURE AND POTENTIAL HEALTH RISKS**

To date, a large number of epidemiological studies have been published examining fire departments in different countries. The first major epidemiological studies looking at the health effects of the firefighting profession were published in 1959, by Ernest Mastromatteo, in Toronto. However, the history of health research concerning firefighters is much older. Today, firefighters are one of the most thoroughly studied occupations in terms of epidemiology or occupational medicine, along with asbestos workers. Despite extensive research, epidemiological or toxicological data are not complete [7]. Perhaps the most important source of data on the long-term health effects of the firefighting profession are epidemiological studies covering long time periods (several decades) and examining risk in a large group of tens of thousands of firefighters. These are mainly referred to as cohort studies. The largest epidemiological studies examining morbidity or mortality of various diseases have evaluated groups of up to 30 000 firefighters over a period of more than 40 years. A large proportion of epidemiological studies have come from North America, but research has also been conducted in Australia, New Zealand, South Korea, Germany, France, the UK, Northern European countries, etc.

In 2010, the International Agency for Research on Cancer (IARC) classified firefighter "occupational exposure" as potentially (possibly) carcinogenic to humans (Group 2 B), based on limited evidence in humans and insufficient evidence in experimental animals. According to the IARC, the main etiological factor for cancer among firefighters is repeated exposure to combustion products [8]. All types of fires release some highly hazardous substances in terms of chronic effects on the organism, such as polycyclic aromatic hydrocarbons, (PAHs), benzene, 1,3-butadiene, trichloroethylene, dioxins, furans, vinyl chloride or formaldehyde. The IARC published monograph lists at least 13 substances identified in combustion products with proven carcinogenic effects on humans. Many of the identified carcinogens are volatile organic compounds (VOCs) and semi-volatile organic compounds (SVOCs). These compounds are common in the combustion of most materials. Complex VOC/SVOC mixtures are formed in fires as products of incomplete combustion and many are known to cause significant harm to human health and the environment. Some compounds such as benzene, styrene and phenol are formed in most fires. They occur in combustion products of synthetic (polymer) materials, but also in traditional building materials or wood products [9]. The increased incidence of certain cancers usually associated with exposures leads to the conclusion that a causal link between cancer and firefighting activities cannot be excluded. It can be said that for cancers, according to the result of research over the last 50 years or so, firefighters show lower or comparable overall incidence and mortality rates compared to controls (non-exposed group), although there is a statistically significant finding of some specific types of cancers.

Heat stress, heat exhaustion, and heat stroke due to prolonged and frequent exposure to high temperatures, especially in response personal protective clothing (response PPE), can lead not only to hyperthermia, but also to dehydration, which can damage the heart, kidneys, liver, or gastrointestinal tract [10]. The physical demands associated with firefighting and the high temperatures in which firefighters operate lead to heavy sweating. Emergency PPE reduces cooling, makes sweating less effective, and disrupts the body's thermoregulatory processes and water balance. Recent research examining U.S. firefighters in training showed

that more than half of the probands included in the study were dehydrated prior to training [11]. During training, most probands lost more than 1% of their body weight due to fluid loss, which can affect mental function, strength, and coordination. In addition, increased blood flow, sweating, and body temperature along with decreased body water content may also increase the risk of dermal absorption of some burn products [11-12].

The kidneys are known to be particularly susceptible to damage from some toxic substances, so the combination of dehydration associated with repeated exposure to toxic substances over a number of years may go part of the way in explaining the increased risk of kidney disease [13-14]. There are a number of factors that can affect the gastrointestinal system of firefighters. Long-term exposure to some specific components of combustion products (e.g., acrolein) is known to cause irritation of epithelial cells in the gastrointestinal tract, whereas other components of combustion products (e.g., polychlorinated biphenyls) are associated with histological changes in the liver [15-16].

In the USA, 45% of in-service deaths among US firefighters were found to be due to ischemic heart disease (IHD) [17]. Studies have shown that exposure to certain HCHs such as hydrogen cyanide, carbon monoxide or particulate matter can accelerate cardiovascular disease. Increased risk of myocardial infarction leading to death may also be due to heat stress, extreme physical exertion associated with firefighting, dehydration, shift work, or stress related to fire alarm response [7].

Reduced reproductive health in firefighters is evident in both men and women according to some studies [18,19]. In a 2019 Danish study, it was found that there is an increased likelihood that couples in which the male is in the firefighting profession will seek in vitro fertilization (IVF) treatment [18]. The likely mechanism behind the decline in male fertility is genital heat stress caused by occupational stress [20]. Heat stress can occur, for example, with regular use of intervention PPE. These garments are composed of several layers of functional materials and are primarily designed to protect the firefighter during firefighting operations. However, they are widely used for all types of intervention, including training as part of their regular use. Firefighters are also exposed to a range of HCHs that can adversely affect their reproductive health, whether they are endocrine disruptors or substances with teratogenic effects [18].

A large number of studies show that frequent, prolonged and direct exposure to smoke increases respiratory rate and frequency, resulting in deposition of smoke particles in the respiratory tract. Studies suggest that exposure of lung epithelial cells to particulate matter promotes inflammation due to alveolar macrophage responses [20]. This may contribute to an increased incidence of chronic respiratory disease in firefighters. Exposure of firefighters to combustion products during wildland firefighting has been found to have a significant effect on respiratory immunity and at high doses can cause long-term or permanent lesions in lung tissues. This is mainly the case when firefighters do not consistently use an isolation breathing apparatus during firefighting. Thus, activities during 'firefighting' or immediately after a fire intervention appear to be problematic. The effects on the respiratory system appear to be most strongly associated with the size and composition of the inhaled particulate matter, which is thought to be extremely harmful to human health [21]. The lungs have an extensive contact surface for gas exchange. Lung injury occurs when an external noxa causes a hypersensitivity reaction or damage to the respiratory system. Chemicals associated with lung cancer according to the IARC include arsenic and inorganic arsenic compounds, beryllium and beryllium compounds, cadmium and cadmium compounds, chromium compounds, nickel compounds, particulate matter, benzo(a)pyrene, phthalates, etc. [23-25]. Several studies have demonstrated the exposure of firefighters to these HCHs during firefighting. [26-28]. After inhalation, NCHLs can enter the respiratory tract leading to local or systemic inflammation [29]. Disorders of lipid metabolism, oxidative stress, DNA damage, epigenetic modifications,

and inflammation can develop into respiratory disease or cancer under certain circumstances. Pathophysiological changes due to exposure of firefighters to stress factors such as extreme physical exertion or exposure to HCH all likely contribute to the development of respiratory disease in firefighters.

The profession of firefighting and fire suppression has also been associated with oxidative stress, protein and DNA damage, early inflammation, and the development/worsening of cardiorespiratory, metabolic disorders and cancer [30-32]. The concentration of HCH released during fires is often extreme, but alone cannot explain the overall health burden found in this occupational group. Prolonged exposure to HCH released from fires promotes the continuous production of reactive oxygen species, disrupts the oxidation/antioxidation balance, and may subsequently cause protein and DNA damage [33-35]. Epidemiological studies have also found that heat exposure and physically demanding activities performed by firefighters in response PPE disrupt homeostasis in firefighters [36-39]. Oxidative stress occurs when oxidative activity is not adequately suppressed by intracellular antioxidant systems. Biomarkers of oxidative stress are molecules that participate in biological processes or are its end products (e.g., antioxidant enzymes, lipid radicals, malondialdehyde, and isoprostanes). An imbalance between oxidative and antioxidant activity causes oxidative stress and can lead to severe damage to proteins and DNA. Protein damage has a response within the cell by disrupting enzymatic regulation and related biological functions [40-41].

### **3 RESEARCH PROJECT "THREAT ASSESSMENT OF FIREFIGHTER EXPOSURE TO COMBUSTION PRODUCTS"**

The potential health risks associated with fire suppression are largely determined by the duration and frequency of exposure, the overall toxicity of the HCH (depending on the combustible assemblage and combustion products produced), the route of entry of the HCH into the body, health and physical condition, or genetic predispositions. Exposure to combustion products is probably not the only etiological factor explaining the overall health burden. Rather, it is a complex set of factors that contribute to some health problems in firefighters. In order to understand the results of epidemiological studies and the etiological factors associated with the development of certain diseases, various measurable indicators of biological or pathological processes in the body (biomarkers) are used to assess the burden of disease in firefighters. Biomarkers are valuable tools to elucidate the mechanism of action of certain stressor factors that may lead to the occurrence of disease. Biomarkers of effect (also known as biomarkers of biological response) are observable and quantifiable physiological/biochemical changes that are directly associated with biological responses to pathological processes in the body [42]. These changes may be specific clinical symptoms or markers of clinical disease. Their quantification is of utmost importance for early intervention in disease development. Research on biomonitoring of firefighters has increased significantly in recent years. There is now evidence suggesting a link between firefighting, exposure to combustion products and adverse health effects in firefighters.

Despite the efforts of a number of research organizations and fire departments, there is currently insufficient information on how firefighters' bodies respond to stressors that affect them during real fires. At the same time, the results of biomonitoring are crucial for optimizing the physical load, minimizing firefighter exposure and contamination, or developing PPE.

This issue led to the development of the research project "Assessment of the threat of firefighter exposure to combustion products" at the Czech Technical University in Prague, Faculty of Biomedical Engineering. The project also involves the National Institute of Public Health, Population Protection Institut of the Fire Rescue Service of the Czech Republic, the

Technical Institute of Fire Protection of the Fire Rescue Service of the Czech Republic, Department of Occupational Medicine, 1st Faculty of Medicine, Charles University in Prague and Institute of Forensic Medicine and Toxicology of the 1st Faculty of Medicine and General University Hospital in Prague, the Institute of Experimental Medicine, CAS, CASRI - Scientific and Service Institute of Physical Education and Sport and some other institutions. The aim of the project is to evaluate the behavior of the firefighters' organism in conditions of combustion products, extreme heat and intense physical exertion. Special attention was paid to the exposure of the organism to some of the HCHs commonly found in combustion products such as benzene or PAHs. Two field experiments simulating real fire conditions in confined spaces were carried out within the project. The research in both cases took place in Vysoké Mýto, in a facility simulating real fire phenomena (the so-called flashover container), operated by the Fire Rescue Service of the Pardubice Region. The first - pilot experiment took place in 2019 and was attended by 10 probands from the ranks of members of the Fire Rescue Service of the Czech Republic. The aim of the experiment was to verify some methods such as sampling from the inner part of the "flashover" container to determine the concentration of benzene, hydrogen cyanide or carbon monoxide. In addition, probands were subjected to biological material sampling to assess benzene exposure or exhaled air sampling. Based on the experience of the pilot experiment, some methods were modified and supplemented. The methodology was significantly modified to not only assess the effects of exposure of the organism to some of the HCHs, but also to assess the response and adaptation of the probands to the extreme load.

The second field experiment took place in 2021 and involved 24 probands, again from the ranks of members of the Fire Rescue Service of the Czech Republic. They performed a simulation of a firefighting operation in confined spaces associated with the search and rescue of a person. During the experiment, extreme conditions associated with the development of large amounts of combustion products, zero visibility and high temperatures were simulated inside the training facility. The aim of the simulation was to create in probands an intense load and stress response corresponding to the realistic load in a fire response in confined spaces. Thus, conditions inside the facility were simulated similar to those of a fire inside a residential room. That is, the materials used in the combustion ensemble and placed in the incinerator were equivalent to the equipment in the living room. By simulating the fire intervention, the probands were evaluated:

- internal body exposure to some highly toxic substances commonly found in combustion products,
- damage to the genetic material of the cell,
- exposure and extent of damage to the organism from particulate matter,
- physical and stress loads on the body under extreme conditions,
- acute and chronic changes in the respiratory tract.

As part of the field experiment, a number of the following examinations and biological material collections were performed:

- Biological Exposure Tests (BET) - performed when assessing exposure to chemicals in the work environment (occupational exposure) and allows quantification of the total amount of a selected harmful substance absorbed into the body. Benzene metabolites and PAHs were evaluated in the experiment.
- Cytogenetic analysis of peripheral lymphocytes (CAPL), micronucleus examination and the so-called comet assay - this is a very accurate test used to monitor the population exposed to carcinogens and mutagens (genotoxic substances). These NCHL are commonly found in combustion products.
- Nuclear DNA methylation carries the genetic information that encodes in its structure and gives cells their program, thus predetermining the development and characteristics of the

whole organism. Simply put, DNA methylation indirectly predetermines the resistance of this nuclear acid to damage. The methylation settings of individual genes can change gradually over the course of a lifetime, depending on living conditions, including exposure to genotoxic substances. It is these changes that will be analyzed in blood DNA samples.

- Determination of carbonylhemoglobin levels in blood was determined both invasively, i.e. by blood sampling, and by CO oximetry, i.e. non-invasively.
- The evaluation of some physiological parameters was performed by a personal biotelemetry system FlexiGuard developed by the Czech Technical University in Prague, Faculty of Biomedical Engineering. Heart rate, temperature under clothing, skin temperature and humidity under clothing were evaluated.
- Examination of biomarkers of oxidative stress - Oxidative stress is a process in which free radicals are formed that can cause acute and chronic diseases. The examination included both blood and urine sampling and exhaled air condensate.
- Determination of the levels of selected hormones (cortisol, testosterone) provide information on the level of load and stress during extreme physical exertion.
- Determination of lactate and glucose indicate the degree of load and the involvement of aerobic/anaerobic metabolism during exercise.
- The acid-base balance test (ASTRUP) provides information on the current state of the internal environment. It determines blood pH, O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> partial pressures and the status of the blood buffering systems.
- The body composition analysis was performed by the bioimpedance method, where the body composition was determined, especially the proportion of fat and muscle, bone weight, amount of water in the body or body mass index (BMI).
- Exhaled NO to detect possible allergic inflammation in the airways (asthma, etc.) was assessed using a specialized device.
- Spirometry - non-invasive examination of lung volumes and resistance to breathing.

During the experiment, a number of air samples were taken from inside the flashover container. In the samples taken, the concentration of benzene, some polycyclic aromatic hydrocarbons and hydrogen cyanide were quantitatively evaluated. At the same time, a continuous measurement of carbon monoxide concentration was performed during the fire simulation. Along with the HCH sampling, temperature measurements were made at the reference site inside the container using thermocouples.

The results of the exposed group will be compared with the results of the control so-called occupationally unexposed group. The intent of the investigation is to compare the body response of the exposed group (firefighters) and the body response of the non-exposed group (control group). The control group will perform the same activity and undergo approximately the same workload as the exposed group with the exception of exposure to combustion products and extreme heat. The control group will be examined at the end of this year.

The findings will be used primarily to optimize the physical and stress loads of firefighters during firefighting operations. Furthermore, they will be used for the development of preventive, regimen measures in the field of firefighters' working environment. These measures will provide practical recommendations for reducing firefighters' exposure to HCH and optimizing the physical load during fire intervention.

#### **4 CONCLUSION**

Firefighters may be exposed to a range of carcinogens and mutagens, including those with acute effects on the body, when conducting fire response. In recent years, the results of a number of studies evaluating the working environment of firefighters, including the level of

exposure to toxic combustion products, have been published. The concentration of combustion products emitted during fires is extreme, but this alone cannot explain the overall health burdens found in this occupational group. The exposure of firefighters to a range of stress factors of a physical, biological, chemical or psychological nature significantly complicates the assessment of the health impacts of the firefighting profession in the long term. Along with occupational stresses, firefighters are subject to other environmental or social factors to which the general population is exposed. Studies published in recent years assessing the body burden of firefighters, including biomonitoring, provide valuable preliminary information. Most studies assessing the workload of firefighters during firefighting are case-control or cross-sectional studies, but cannot be used to draw conclusions about the causes and consequences of exposure. Thus, there are still significant gaps regarding the underlying biological mechanisms that lead to some pathologies. In addition, evaluated firefighters may have different genetic predispositions and different susceptibilities to the development of certain diseases that may manifest themselves as a result of the often extreme conditions of response activities. These factors can further complicate the quantification of health risks. When evaluating and comparing the results of some studies, we must take into account the different working, environmental and social conditions in which firefighters from various countries of the world live and work. Differences in working conditions, equipment, response activities, professional culture, work organization or different requirements for health and physical fitness may be significant. Psychosocial risks and stress in the workplace may also be related to working conditions. Therefore, for further research it is necessary to find methods and procedures to comprehensively assess stress factors not only in firefighting conditions, but also in other activities related to the firefighters' workload. As a result, well-designed large-scale longitudinal studies (using different types of biomarkers and biological material sampling) are urgently needed to further characterize and understand the effects of the profession on firefighters' health.

Acknowledgements: This article was supported by Czech Technical University Student Grant Competition Grant No. SGS19/208/OHK4/3T/17 Assessment of the threat of firefighter exposure to combustion products.

## LITERATURE

1. FABIAN, Thomas Z., Jacob L. BORGERSON, Pravinray D. GANDHI, C. Stuart BAXTER, Clara Sue ROSS, James E. LOCKEY, and James M. DALTON. Characteristics of firefighter exposure to smoke. *Fire Technology* [online]. 2014, 50(4), 993-1019 [cited 2021-11-11]. ISSN 0015-2684. Available from: doi:10.1007/s10694-011-0212-2
2. ÂNGELO, R. P. and M. J. CHAMBEL. The relationship between job characteristics and burnout and employee engagement: a longitudinal study of firefighters. *Stress and health* [online]. 2015, 31(2), 106-114 [cited 2021-11-11]. ISSN 15323005. Available from: doi:10.1002/smi.2532
3. DOBSON, Marnie, BongKyoo CHOI, Peter L. SCHNALL, Erin WIGGER, Javier GARCIA-RIVAS, Leslie ISRAEL, and Dean B. BAKER. Exploring occupational and health behavioral causes of obesity in firefighters: A Qualitative Study. *American Journal of Industrial Medicine* [online]. 2013, 56(7), 776-790 [cited 2021-11-11]. ISSN 02713586. Available from: doi:10.1002/ajim.22151
4. KIM, Yun Tae, Woo Jin KIM, Jee Eun CHOI, et al. Cohort Profile: Firefighter Research on the Enhancement of Safety and Health (FRESH), a Prospective Cohort Study on

- Korean Firefighters. *Yonsei Medical Journal* [online]. 2020, 61(1) [cited 2021-11-11]. ISSN 0513-5796. Available from: doi:10.3349/ymj.2020.61.1.103
5. PILLUTLA, Priya, Dong LI, Naser AHMADI, and Matthew J. BUDOFF. Comparison of coronary calcium in firefighters with abnormal stress test findings and asymptomatic non-firefighters with abnormal stress test findings. *The American Journal of Cardiology* [online]. 2012, 109(4), 511-514 [cited 2021-11-11]. ISSN 00029149. Available from: doi:10.1016/j.amjcard.2011.09.044
  6. SCHNELL, Thomas, Frederike SUHR, and Roland WEIERSTALL-PUST. Posttraumatic stress disorder in volunteer firefighters: the influence of specific risk and protective factors. *European Journal of Psychotraumatology* [online]. 2020, 11(1) [cited 2021-11-11]. ISSN 2000-8198. Available from: doi:10.1080/20008198.2020.1764722
  7. GUIDOTTI, Tee L., ed. Health risks and fair compensation in the fire service [online]. Cham: Springer International Publishing, 2016 [cited 2021-11-11]. ISBN 978-3-319-23068-9. Available from: doi:10.1007/978-3-319-23069-6
  8. WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO), 2010. *IARC monograph on human carcinogenic risk assessment*. Volume 98: Painting, firefighting and shift work. Geneva: WHO Press. ISBN 978-92-832-1298-0.
  9. AUSTIN, C. C. et al, 2001. Characterization of volatile organic compounds in smoke from experimental fires. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A* [online]. 63(3), 191-206 [cited 2021-10-25]. DOI: 10.1080/15287390151101547. ISSN 1528-7394. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15287390151101547>
  10. CHESHIRE, William P. Thermoregulatory disorders and diseases associated with heat and cold stress. *Autonomic neuroscience* [online]. 2016, 196, 91-104 [cited 2021-11-11]. ISSN 15660702. Available from: doi:10.1016/j.autneu.2016.01.001
  11. HORN, Gavin P., Jacob DEBLOIS, Inga SHALMYEVA, and Denise L. SMITH. Quantifying dehydration in firefighters using field methods and novel devices. *Prehospital Emergency Care* [online]. 2012, 16(3), 347-355 [cited 2021-11-11]. ISSN 1090-3127. Available from: doi:10.3109/10903127.2012.664243
  12. WALKER, Adam, Rodney POPE and Robin Marc ORR. The impact of fire suppression tasks on firefighter hydration: a critical review with consideration of the utility of reported hydration measures. *Annals of Occupational and Environmental Medicine* [online]. 2016, 28(1) [cited 2021-11-11]. ISSN 2052-4374. Available from: doi:10.1186/s40557-016-0152-x
  13. VERVAET, Benjamin A, Patrick C D'HAESE and Anja VERHULST. Acute kidney injury induced by environmental toxins. *Clinical Kidney Journal* [online]. 2017, 10(6), 747-758 [cited 2021-11-11]. ISSN 2048-8505. Available from: doi:10.1093/ckj/sfx062
  14. RONCAL-JIMENEZ, C., M.A. LANASPA, T. JENSEN, L.G. SANCHEZ-LOZADA, and R.J. JOHNSON. Mechanisms by which dehydration can lead to chronic kidney disease. *Annals of Nutrition and Metabolism* [online]. 2015, 66(Suppl. 3), 10-13 [cited 2021-11-11]. ISSN 0250-6807. Available from: doi:10.1159/000381239
  15. CRAWFORD, J. O. and R. A. GRAVELING. Non-cancer occupational health hazards in firefighters. *Occupational Medicine* [online]. 2012, 62(7), 485-495 [cited 2021-11-11]. ISSN 0962-7480. Available from: doi:10.1093/occmed/kqs116
  16. KIM, Hyo-Min, Chang-Ho YOUN, Hae Jin KO, Seon-Hwa LEE, and Yu-Mi LEE. Relationship between blood levels of persistent organic pollutants and common gastrointestinal symptoms. *Korean Journal of Family Medicine* [online]. 2017, 38(4) [cited 2021-11-11]. ISSN 2092-6715. Available from: doi:10.4082/kjfm.2017.38.4.233
  17. KALES, Stefanos N, Elpidoforos S SOTERIADES, Stavros G CHRISTOUDIAS and David C CHRISTIANI. *Firefighters and in-service deaths from coronary artery disease:*



- a case-control study. *Environmental Health* [online]. 2003, 2(1) [cited 2021-11-11]. ISSN 1476-069X. Available from: doi:10.1186/1476-069X-2-14
18. JAHNKE, Sara A., Walker S. C. POSTON, Nattinee JITNARIN, and Christopher K. HADDOCK. Maternal and Child Health Among Female Firefighters in the U.S. *Maternal and Child Health Journal* [online]. 2018, 22(6), 922-931 [cited 2021-10-25]. ISSN 1092-7875. Available from: doi: 10.1007/s10995-018-2468-3
  19. PETERSEN, Kajsa U, Johnni HANSEN, Niels E EBBEHOEJ and Jens P BONDE. Infertility in a cohort of male Danish firefighters: A Register-Based Study. *American Journal of Epidemiology* [online]. 2019, 188(2), 339-346 [cited 2021-10-25]. ISSN 0002-9262. Available from: doi: 10.1093/aje/kwy235
  20. JUNG, A. and H.-C. SCHUPPE. Effect of genital heat stress on semen quality in humans. *Andrologia* [online]. 2007, 39(6), 203-215 [cited 2021-10-25]. ISSN 0303-4569. Available from: doi: 10.1111/j.1439-0272.2007.00794.x
  21. HIRAIWA, Kunihiko and Stephan F. VAN EEDEN. Contribution of Lung Macrophages to the Inflammatory Responses Induced by Exposure to Air Pollutants]. *Mediators of Inflammation* [online]. 2013, 1-10 [cited 2021-11-11]. ISSN 0962-9351. Available from: doi:10.1155/2013/619523
  22. NAEHER, Luke P., Michael BRAUER, Michael LIPSETT, Judith T. ZELIKOFF, Christopher D. SIMPSON, Jane Q. KOENIG, and Kirk R. SMITH. health effects of wood smoke: A Review. *Inhalation Toxicology* [online]. 2010, 19(1), 67-106 [cited 2021-11-11]. ISSN 0895-8378. Available from: doi:10.1080/08958370600985875
  23. KOLENA, Branislav, Ida PETROVIČOVÁ, Miroslava ŠIDLOVSKÁ, Henrieta HLISNÍKOVÁ, Lenka BYSTRICĀNOVÁ, Soňa WIMMEROVÁ and Tomáš TRNOVEC. Occupational risks and hazards associated with phthalates in Slovak firefighters. *International Journal of Environmental Research and Public Health* [online]. 2020, 17(7) [cited 2021-11-11]. ISSN 1660-4601. Available from: doi:10.3390/ijerph17072483
  24. LOOMIS, Dana, Neela GUHA, Amy L HALL and Kurt STRAIF. identification of occupational carcinogens: an update on IARC monographs. *Occupational and Environmental Medicine* [online]. 2018, 75(8), 593-603 [cited 2021-11-11]. ISSN 1351-0711. Available from: doi:10.1136/oemed-2017-104944
  25. MOORTHY, Bhagavatula, Chun CHU, and Danielle J. CARLIN. Polycyclic aromatic hydrocarbons: From metabolism to lung cancer. *Toxicological Sciences* [online]. 2015, 145(1), 5-15 [cited 2021-11-11]. ISSN 1096-6080. Available from: doi:10.1093/toxsci/kfv040
  26. DOBRACA, Dina, Leslie ISRAEL, Sandra MCNEEL, et al. Biomonitoring in California Firefighters. *Journal of Occupational & Environmental Medicine* [online]. 2015, 57(1), 88-97 [cited 2021-11-11]. ISSN 1076-2752. Available from: doi:10.1097/JOM.0000000000000307
  27. FENT, Kenneth W., Christine TOENNIS, Deborah SAMMONS, et al. Firefighters' and instructors' absorption of PAHs and benzene during training exercises. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* [online]. 2019, 222(7), 991-1000 [cited 2021-11-11]. ISSN 14384639. Available from: doi:10.1016/j.ijheh.2019.06.006
  28. FENT, Kenneth W., Christine TOENNIS, Deborah SAMMONS, et al. Firefighters' absorption of PAHs and VOCs during controlled residential fires by job assignment and fire attack tactic. *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology* [online]. 2020, 30(2), 338-349 [cited 2021-11-11]. ISSN 1559-0631. Available from: doi:10.1038/s41370-019-0145-2
  29. TURNER, Michelle C., Zorana J. ANDERSEN, Andrea BACCARELLI, et al. Outdoor air pollution and cancer: a review of current evidence and public health

- recommendations. *CA: A Cancer Journal for Clinicians* [online]. 2020, 70(6), 460-479 [cited 2021-11-11]. ISSN 0007-9235. Available from: doi:10.3322/caac.21632
30. COKER, Robert H., Carl J. MURPHY, Michelle JOHANNSEN, Grant GALVIN, and Brent C. RUBY. Wildland Firefighting. *Journal of Occupational & Environmental Medicine* [online]. 2019, 61(3), e91-e94 [cited 2021-11-11]. ISSN 1076-2752. Available from: doi:10.1097/JOM.0000000000001535
  31. REID, Colleen E., Michael BRAUER, Fay H. JOHNSTON, Michael JERRETT, John R. BALMES, and Catherine T. ELLIOTT. Critical Review of Health Impacts of Wildfire Smoke Exposure. *Environmental Health Perspectives* [online]. 2016, 124(9), 1334-1343 [cited 2021-11-11]. ISSN 0091-6765. Available from: doi:10.1289/ehp.1409277
  32. SOTERIADES, Elpidoforos S, Jaeyoung KIM, Costas A CHRISTOPHI and Stefanos N KALES. Cancer incidence and mortality in firefighters: A State-of-the-Art Review and Meta-Analysis. *Asian Pacific Journal of Cancer Prevention* [online]. 2019, 20(11), 3221-3231 [cited 2021-11-11]. ISSN 2476-762X. Available from: doi:10.31557/APJCP.2019.20.11.3221
  33. KWON, Jae-Woo, Hee-Won PARK, Woo-Jin KIM, Man-Goo KIM, and Seung-Joon LEE. Exposure to volatile organic compounds and airway inflammation. *Environmental Health* [online]. 2018, 17(1) [cited 2021-11-11]. ISSN 1476-069X. Available from: doi:10.1186/s12940-018-0410-1
  34. LUO, Kai, Irina STEPANOV, and Stephen S. HECHT. Chemical biomarkers of exposure and early damage to potentially carcinogenic air pollutants. *Annals of Cancer Epidemiology* [online]. 2019, 3, 5-5 [cited 2021-11-11]. ISSN 26164213. Available from: doi:10.21037/ace.2019.08.01
  35. MOORTHY, Bhagavatula, Chun CHU and Danielle J. CARLIN. Polycyclic aromatic hydrocarbons: From metabolism to lung cancer. *Toxicological Sciences* [online]. 2015, 145(1), 5-15 [cited 2021-11-11]. ISSN 1096-6080. Available from: doi:10.1093/toxsci/kfv040
  36. GORDON, H. and LARIVIERE, M. Physical and psychological determinants of injury in Ontario forest firefighters. *Occupational Medicine* [online]. 2014, 64(8), 583-588 [cited 2021-11-11]. ISSN 0962-7480. Available from: doi:10.1093/occmed/kqu133
  37. MONTINE, Kathleen S, Joseph F QUINN, Jing ZHANG, Joshua P FESSEL, L Jackson ROBERTS, Jason D MORROW, and Thomas J MONTINE. Isoprostanes and related lipid peroxidation products in neurodegenerative diseases. *Chemistry and Physics of Lipids* [online]. 2004, 128(1-2), 117-124 [cited 2021-11-11]. ISSN 00093084. Available from: doi:10.1016/j.chemphyslip.2003.10.010
  38. PARK, Eunju, Yun-Jeong LEE, Sun-Woo LEE, Chang-Hoon BANG, GyuChang LEE, Jun-Kyoung LEE, Jung-Suk KWAN, and Yu-Sub HUH. Changes in oxidative/antioxidative parameters and DNA damage in firefighters wearing personal protective equipment during treadmill walking training. *Journal of Physical Therapy Science* [online]. 2016, 28(11), 3173-3177 [cited 2021-11-11]. ISSN 0915-5287. Available from: doi:10.1589/jpts.28.3173
  39. SHIA, Regina M., Lindsey K. MCINTIRE, Josh A. HAGEN, Chuck D. GOODYEAR, Leanne N. DYKSTRA, and Andrea R. MYERS. Biomarkers and biometric indicators of physical exhaustion in firefighters. *Production Procedure* [online]. 2015, 3, 5081-5087 [cited 2021-11-11]. ISSN 23519789. Available from: doi:10.1016/j.promfg.2015.07.522
  40. BARAIBAR, Martin A., Liang LIU, Emad K. AHMED and Bertrand FRIGUET. Protein Oxidative Damage at the Crossroads of Cellular Senescence, Aging, and Age-Related Diseases. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity* [online]. 2012, 1-8 [cited 2021-11-11]. ISSN 1942-0900. Available from: doi:10.1155/2012/919832

41. HAWKINS, Clare L. and Michael J. DAVIES. detection, identification and quantification of oxidative modifications of proteins. *Journal of Biological Chemistry* [online]. 2019, 294(51), 19683-19708 [cited 2021-11-11]. ISSN 00219258. Available from: doi:10.1074/jbc.REV119.006217
42. NORDBERG, Gunnar F. Biomarkers of exposure, effects and sensitivity in humans and their use in the study of metal-metal interactions in China. *Toxicology Letters* [online]. 2010, 192(1), 45-49 [cited 2021-11-11]. ISSN 03784274. Available from: doi:10.1016/j.toxlet.2009.06.859

# **Příspěvek k hodnocení rizika sekundární kontaminace ovzduší desorpcí bojové chemické látky z oděvů**

## **Contribution for evaluation of secondary contamination risks of the air by desorption of chemical warfare agents from clothing**

**Jana Krykorková, Tomáš Čapoun**

*jana.krykorkova@ioolb.izscr.cz*

### **Abstrakt**

Příspěvek se zabývá rizikem sekundární kontaminace ovzduší sarinem desorbujícím z oděvů osob, které předtím pobývaly v kontaminovaném prostoru. Ke zhodnocení míry tohoto rizika byly realizovány laboratorní experimenty sorpce amylacetátu jako imitantu sarinu na různé textilní materiály a jeho následné desorpce. Dále byly realizovány reálné zkoušky desorpce amylacetátu z oděvu zkušební figuríny. Z výsledků měření vyplynuly závěry týkající se rychlosti sorpce par amylacetátu ze vzduchu na oděv, rychlosti desorpce a jejich závislosti na okolní koncentraci a teplotě. Zkoušky v reálných podmínkách v otevřeném i uzavřeném prostoru rezultovaly ve zhodnocení míry rizika sekundární kontaminace ovzduší desorpcí sarinu z oděvů kontaminovaných osob.

### **Abstract**

This Contribution is about risks of secondary air contamination by sarin desorption from clothing of persons which were in contamination space. For evaluation of this risks was realized the laboratory sorption experiments of amyl acetate as imitator of sarin on different textile materials and its subsequent desorption. Also were performed the real tests of amyl acetate desorption from the clothes of test mannequin. From the results of experiment were derived conclusions about speed steams sorption of amyl acetate on the clothing, speed of desorption and their's dependence on ambient concentration and temperature. Tests in real condition in open and closed space were used to make evaluation of risk degree of secondary contamination of the air by sarin desorption from clothing of contaminated persons.

### **Klíčová slova**

Bojová chemická látka, sorpce, desorpce, sarin, amylacetát, fotoionizační detektor, sekundární kontaminace.

### **Keywords**

Chemical warfare agents, sorption, desorption, sarin, amyl acetate, photoionization detector, secondary contamination.

## **1 ÚVOD**

Činnost teroristických či kriminálních skupin se v současné době vyznačuje zvyšováním a rozšiřováním frekvence, agresivity, forem, metod i úspěšnosti. Přestože již v roce 1997 vstoupila v platnost úmluva zakazující vývoj, výrobu, skladování a použití chemických zbraní a nařizující jejich zničení, je zřejmé, že se teroristé necítí být vázáni žádnými etickými, morálními nebo právními normami. To může vést až k použití bojových chemických látek či k jejich zneužití pro účely zastrašování a vydírání. Bojové chemické látky se tak mohou stát velmi účinným nátlakovým prostředkem proti státním činitelům,

institucím, různým korporacím nebo skupinám obyvatelstva pro svoji relativně snadnou výrobu, aplikaci a funkčnost i ve značně znečištěném stavu, možnost zasažení velkého počtu osob a velmi silný psychologický účinek nejen na zasažené osoby ale i na záchranné týmy.

V historii se již několikrát potvrdilo, že nejvhodnějším prostředím pro zneužití bojových chemických látek jsou objekty a prostory s velmi vysokou hustotou osob. Proto lze mezi potenciálně nejohroženější prostory zařadit hlavně dopravní uzly, nádraží, letiště, stanice podzemní dráhy, místa sloužící k zábavě lidí (divadla, kina, stadiony, koncertní sály, diskotéky), budovy veřejných institucí, úřady, turistická centra, nákupní centra, obchodní domy apod.

## 2 ZÁVĚRY STUDIA ŠÍŘENÍ KONTAMINANTU V PROSTORU

Rozsáhlá studia šíření imitantu sarinu byla realizována především v pražském metru [1-6], v obchodním centru [7], v prostoru zimního stadionu [8] a v posluchárně Vysoké školy báňské – Technické univerzity v Ostravě [12]. Nejzrevrubnější výzkum byl realizován v rámci studia šíření kontaminantu v pražském metru [1-6], které vyústilo ve zpracování typové činnosti [9]. Z řešení úkolu mj. vyplynuly následující hlavní závěry související s řešením problematiky sekundární kontaminace:

- záchranný systém i represivní orgány musí být připraveny na různé varianty chemického teroristického útoku, ale v prvé řadě musí kalkulovat s krajním nejnebezpečnějším scénářem, kterým je teroristický útok s cílem hromadného vraždění,
- nejnebezpečnějším reálným chemickým kontaminantem prostoru s vysokou hustotou osob je nervově paralytická látka sarin,
- nejefektivnější způsob použití sarinu představuje rozptyl ve formě aerosolu,
- nejpravděpodobnější variantou rozptylu je volné odpaření jako nejjednodušší způsob; reálný je rovněž výbušný způsob rozptylu.

Realizace experimentů pro studium šíření látky v prostoru vyvolalo nutnost náhrady sarinu vhodnou imitační látkou, která se alespoň částečně vyznačuje následujícími kritérii [10]: má obdobné fyzikálně chemické vlastnosti jako sarin, snadno se detekuje, vyznačuje se únosnou toxicitou a práce s ní je bezpečná, látka je dostupná z hlediska dodávky i ceny. Na základě srovnání základních fyzikálních vlastností se sarinem byl jako nejvhodnější imitant zvolen n-amylester kyseliny octové (amylacetát, n-pentylacetát) [10,11].

## 3 TEORETICKÁ VÝCHODISKA PRO PROVEDENÍ EXPERIMENTŮ

Jedním ze závěrů předcházejícího výzkumu šíření amylacetátu v pražském metru bylo konstatování, že v plánu opatření k minimalizaci následků chemického teroristického útoku je nezbytné rovněž uvažovat příspěvek sekundární kontaminace bojovou chemickou látkou vnesenou cestujícími v oděvu [5,6]. Jedná se o problematiku sorpce bojové chemické látky na oděv cestujících, v důsledku které bude do nekontaminovaných prostorů část kontaminantu osobami vnesena, zde desorbuje a způsobí sekundární kontaminaci.

K tomu byl v laboratořích SÚJCHBO proveden test sorpce amylacetátu na bavlněnou textilií o tloušťce 1 mm v závislosti na vnější koncentraci. Výsledky ukázaly, že množství látky sorbované na textilií je přímo úměrné vnější koncentraci amylacetátu v ovzduší [5].

Vedle toho jeden z pramenů [13] uvádí, že jedna osoba vynesou ve svém oděvu, zahrnujícím spodní prádlo, běžné oblečení a plášť, z kontaminovaného prostoru do čistého prostoru až 50 l kontaminovaného vzduchu.

K posouzení nebezpečnosti tohoto množství byla uvažována sekundární kontaminace vestibulu metra, jehož průměrný objem činí 4000 m<sup>3</sup>. Za předpokladu úplné desorpce z oděvů cestujících by zde příspěvek sekundární kontaminace činil v celém objemu vestibulu asi

0,33 mg/m<sup>3</sup>, tj. 0,06 ppm [6]. Kalkulace byly provedeny za předpokladu úplného odpaření kontaminantu bez odvětrávání stanice, maximální sorpce na oděv cestujících, úplné desorpce v daném prostoru a absolutní přepravní špičky. Lze tedy předpokládat, že skutečný příspěvek sekundární kontaminace bude podstatně nižší.

Pro reálné experimenty sorpce imitantu bojové chemické látky na textilní materiály a následné desorpce je důležité vycházet z racionálních hodnot koncentrací imitantu v kontaminovaných prostorech a doby sorpce.

Jako podklad pro volbu koncentrace byla využita konkrétní data naměřená v rámci předcházejících experimentů. V pražském metru byla při různých uspořádáních a situacích naměřena maximální hodnota koncentrace amylacetátu 35 ppm [5,6], v obchodním centru činila tato hodnota 22 ppm [7], v prostoru zimního stadionu 18 ppm [8] a v posluchárně VŠB - TU bylo naměřeno maximálně 30 ppm [12]. Na základě těchto údajů byla pro reálné experimenty zvolena výchozí koncentrace amylacetátu 40 ppm.

Zvolená doba sorpce činila 10 minut. Přitom byly východiskem jednak operační časy a jednak časový průběh intoxikace. Z hlediska operačního se předpokládá, že přítomnost sarinu bude zjištěna do 5 minut od vytvoření účinné koncentrace a evakuace bude trvat dalších 5 minut.

Osoba pobývající v prostoru kontaminovaném sarinem o koncentraci 40 ppm po dobu 10 minut by vykazovala příznaky těžké intoxikace s následkem smrti ve většině případů, pokud by jí včas nebyla poskytnuta adekvátní pomoc. První příznaky intoxikace by se projevíly během 5 minut a následovalo by opuštění kontaminovaného prostoru. Plný rozvoj intoxikace lze očekávat během 15 - 20 minut. Pro takto zasažené by bylo charakteristické slinění, pocení, ztížené dýchání, poruchy vidění a rychlý nástup křečí kosterních svalů, nauzea, zvracení, kolikovitá bolest břicha, případně průjem i spontánní odchod moči a stolice. Během 30 min lze očekávat generalizované tonicko-klonické křeče s možností opistotonu, bezvědomí a zástavu dechové činnosti. Při neléčené intoxikaci by tato expozice mohla skončit letálně během 30 - 60 minut [14].

## **4 PROVEDENÍ EXPERIMENTŮ**

### **4.1 Laboratorní zkoušky sorpce par amylacetátu na textilní materiály**

Množství amylacetátu sorbovaného na textilní materiály bylo zjišťováno gravimetricky. Experimenty byly prováděny při jednotné teplotě 21 °C. Do zkušební komory z průhledného plastu velikosti 100 x 60 x 80 cm byly umístěny analytické váhy, zvážený vzorek textilie Ø 11,5 cm (plocha 0,0104 m<sup>2</sup>), fotoionizační detektor AreaRAE Steel Z2 (RAE Systems Inc., San Jose, USA), kalibrovaný na amylacetát, bateriový stolní větrák, Petriho miska s různým množstvím n-pentylacetátu (p.a., > 98,5 %, Fluka, č.š. 1252898 10807295).

Větrák a detektor byly zapnuty a po ustálení hodnoty koncentrace amylacetátu byl vzorek textilie zvážen. Byly zjišťovány přírůstky hmotnosti textilie v závislosti na čase, druzích textilu a koncentraci amylacetátu v komoře.

### **4.2 Laboratorní zkoušky desorpce amylacetátu z textilních materiálů**

Vzorek textilie se sorbovaným amylacetátem, připravený podle části 4.1., byl vložen na dno promývačky plynů. Promývačka byla okamžitě uzavřena a na vývod s vnitřní trubicí bylo hadičkou připojeno sání fotoionizačního detektoru AreaRAE Steel Z2 podle obr. 1. S cílem dosažení měřitelných výsledků činila výchozí koncentrace amylacetátu ve zkušební komoře (kap. 4.1.) 150 ppm.

Koncentrace desorbujícího amylacetátu byla měřena fotoionizačním detektorem v závislosti na čase a po umístění promývačky plynů do termostatu rovněž v závislosti na teplotě.



Obr. 1

*Uspořádání při laboratorních zkouškách desorpce amylacetátu z textilních materiálů*

#### 4.3 Zkoušky desorpce amylacetátu z oděvu v reálném měřítku

Zkoušky byly realizovány na zkušební figuríně výšky 170 cm (obr. 2). Oděv figuríny byl následující:

- spodní prádlo na nohou a trupu: polyester – lycra – elasthan,
- kalhoty: džíny (bavlna),
- svetr: vlna – polyester,
- šátek: polyester.

Ve zkušební hermetické komoře objemu 5,1 m<sup>3</sup> byl plastovým rozprašovačem rozptýlen amylacetát, jehož koncentrace byla nastavena na 40 ppm. K měření koncentrace byl použit fotoionizační detektor AreaRAE Steel Z2, kalibrovaný na amylacetát. Figurína byla umístěna do zkušební komory a exponována parami amylacetátu po dobu 10 minut.

Po uplynutí doby expozice byla figurína přenesena do prostoru měření, čas přemístění činil 1 minutu. Kolem figuríny byla v prostoru měření rozmístěna měřicí síť fotoionizačních detektorů AreaRAE Steel Z2. Pět detektorů bylo rozmístěno pravidelně kolem figuríny ve stejných vzdálenostech od sebe na určitou vzdálenost od figuríny (obr. 2). Koncentrace amylacetátu byla měřena ve výšce 165 cm.



Obr. 2

*Uspořádání při měření koncentrace amylacetátu desorbujícího z oděvu v otevřeném prostoru*

Při experimentech byly průběžně sledovány hodnoty koncentrace amylacetátu na jednotlivých detektorech pomocí software ProRAE Guardian [15], který rovněž souběžně v reálném čase vyhodnocuje maximální koncentrační hodnoty a zaznamenává závislosti koncentrace na čase. Stažení naměřených hodnot koncentrace uložených v paměti detektorů bylo buď v číselném formátu nebo ve formě grafické závislosti koncentrace na čase provedeno pomocí software ProRAE Suite [16].

## 5 DISKUSE VÝSLEDKŮ

### 5.1 Sorpce par amylacetátu na textilní materiály

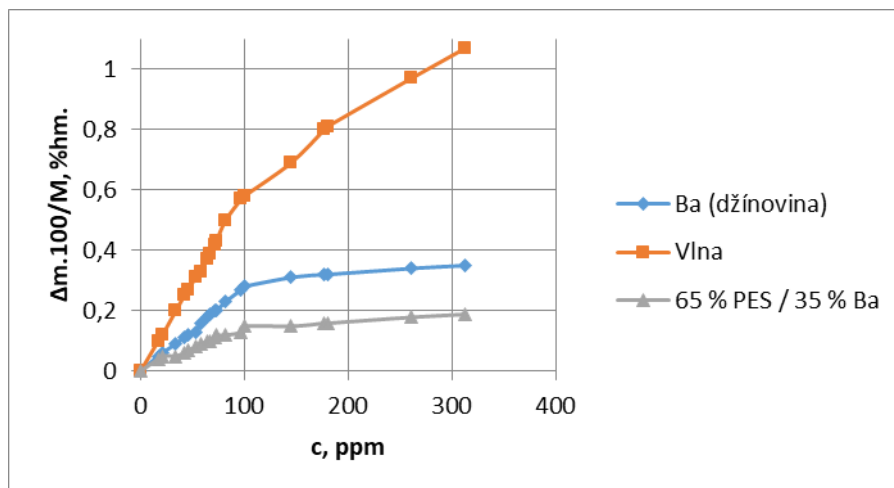
Prvním závěrem studia sorpce amylacetátu na textilie je skutečnost, že sorpce představuje velmi rychlý děj. Orientační zjišťování závislosti hmotnostního přírůstku vzorku textilie na čase při dané koncentraci amylacetátu ukázalo, že hmotnost roste do času 0,5 až 1 minuta a potom již zůstává konstantní.

V další fázi byla ověřena závislost sorbovaného množství amylacetátu na jeho okolní koncentraci. Příklady pro některé druhy textilií ukazuje obr. 3, ve kterém je hmotnostní přírůstek vyjádřen jako hmotnostní procento původní hmotnosti textilie, tj. poměr skutečného hmotnostního přírůstku ( $\Delta m$ ) a původní hmotnosti vzorku ( $M$ ).

Z obrázku vyplývá, že s rostoucí koncentrací amylacetátu v ovzduší roste množství látky, které je sorbováno textilií. U uvedených materiálů roste množství sorbované látky strmě do koncentrace látky v okolním vzduchu 100 ppm. S další zvyšující se koncentrací je již vzrůst sorbovaného množství podstatně méně strmý.

Laboratorní experimenty rovněž umožnily porovnat, jak sorbované množství amylacetátu závisí na druhu textilie. V zásadě lze učinit závěr, že z běžných textilních materiálů nejlépe sorbuje vlna, dále bavlna a plátno. Nejnižší hmotnostní přírůstky byly zjištěny u umělých materiálů. Rozdíly přitom nejsou nijak výrazné. Pro srovnání je možno uvést, že při výchozí uvažované koncentraci amylacetátu 40 ppm (viz kap. 3.2.) činil průměrný přírůstek hmotnosti vzorku vlny 0,33 %hm., manšestru 0,17 %hm., bavlny (džínoviny) 0,13 %hm., bavlny z trička 0,11 %hm., plátna 0,10 %hm., materiálů polyester – bavlna 0,08 %hm. a samotného polyesteru 0,06 %hm.





Obr. 3

*Závislost hmotnostního přírůstku vzorků textilií vlivem sorpce amylacetátu na okolní koncentraci amylacetátu*

Rozhodující závěry této části práce lze shrnout následujícím způsobem:

- sorpce kontaminantu ovzduší na oděv představuje velmi rychlý děj, kdy se u jednoduchých textilií rovnováha ustavuje do 1 minuty;
- s rostoucí koncentrací kontaminantu v ovzduší roste množství látky, které se sorbuje na textilií, a proto je nezbytné při studiu desorpce dodržovat výchozí koncentraci látky v ovzduší při sorpci.

## 5.2 Desorpce amylacetátu z textilií v laboratorním měřítku

Závislosti koncentrace amylacetátu těsně nad kontaminovanou textilií na čase za daných experimentálních podmínek při různých teplotách jsou ukázány na obr. 4 na příkladu vzorku manšestru.

Z obrázku vyplývá, že rychlost desorpce je ve srovnání se sorpcí podstatně nižší. Ani po 40 minutách nedošlo při všech teplotách k poklesu koncentrace nad textilií na nulovou hodnotu.

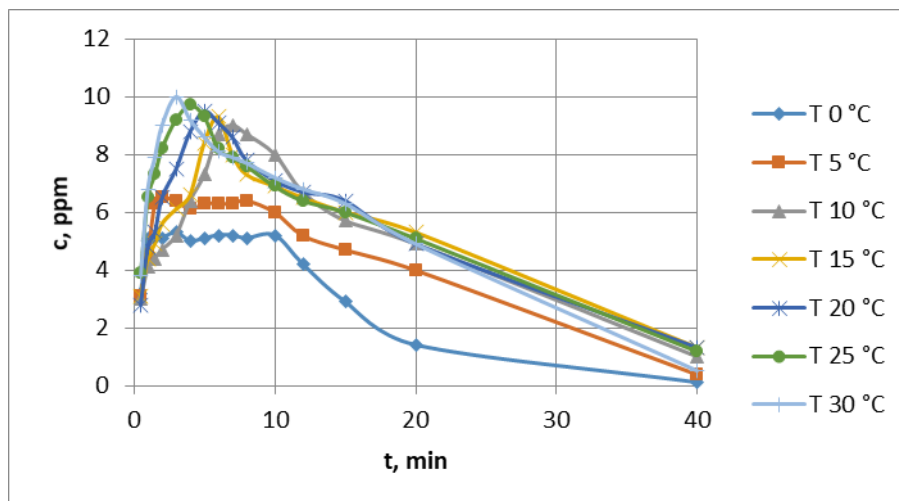
Dále je možno z obr. 4 vyvodit, že průběh desorpce zcela zásadním způsobem ovlivňuje teplota, na které jsou závislé:

- maximální dosažená koncentrace amylacetátu těsně nad textilním materiálem,
- čas, za který bylo dosaženo maximální koncentrace.

Klesající průběh časové závislosti koncentrace amylacetátu desorbujícího z textilie je za daných experimentálních podmínek již od 10. minuty pro jednotlivé teploty velmi podobný.

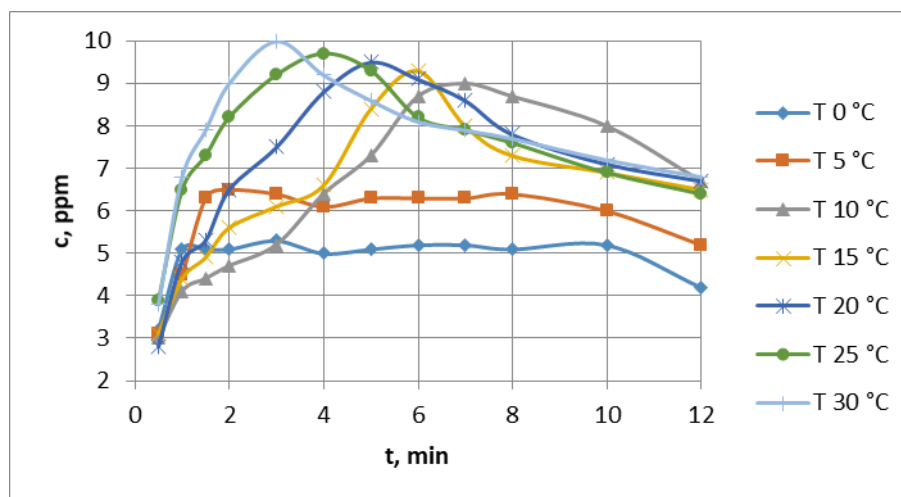
Vliv teploty na hodnotu maximální koncentrace amylacetátu nad kontaminovanou textilií a na čas jejího dosažení je názornější na obr. 5. Tento obrázek je shodný s obr. 4 s tím, že je zachycena závislost pouze do 12. minuty.

Z obr. 4 a 5 vyplývá, že desorpce kontaminantu z textilie představuje ve srovnání se sorpcí podstatně pomalejší děj probíhající řádově desítky minut. Průběh desorpce zásadním způsobem ovlivňuje teplota, na které jsou závislé jak maximální dosažená koncentrace amylacetátu těsně nad textilním materiálem tak čas, za který je dosaženo maximální koncentrace. S rostoucí teplotou roste maximální koncentrace amylacetátu vytvořená nad textilií, z níž se amylacetát desorbuje, a klesá čas dosažení této maximální koncentrace.



Obr. 4

Závislost koncentrace amylacetátu nad kontaminovaným vzorkem manšestru na čase při různých teplotách



Obr. 5

Závislost koncentrace amylacetátu nad kontaminovaným vzorkem manšestru na čase při různých teplotách znázorněná do 12. minuty měření

### 5.3 Zkoušky desorpce amylacetátu z oděvu v reálných podmínkách

#### 5.3.1 Desorpce v otevřeném prostoru

Měření byla prováděna za bezvětří při teplotě 24 °C (obr. 2). V reálných vzdálenostech od zkušební figuríny (20 cm a více) v časech od sorpce amylacetátu 1 až 30 minut byla na všech detektorech trvale nulová hodnota. Znamená to, že sekundární kontaminace ovzduší byla nižší než citlivost detektoru, tj. 0,1 ppm. S odvoláním na výsledky předcházející části lze přitom konstatovat, že pro desorpci amylacetátu z oděvu byly ideální meteorologické podmínky, charakterizované vysokou teplotou a absencí větru, který by jinak kontaminované ovzduší ještě ředil.

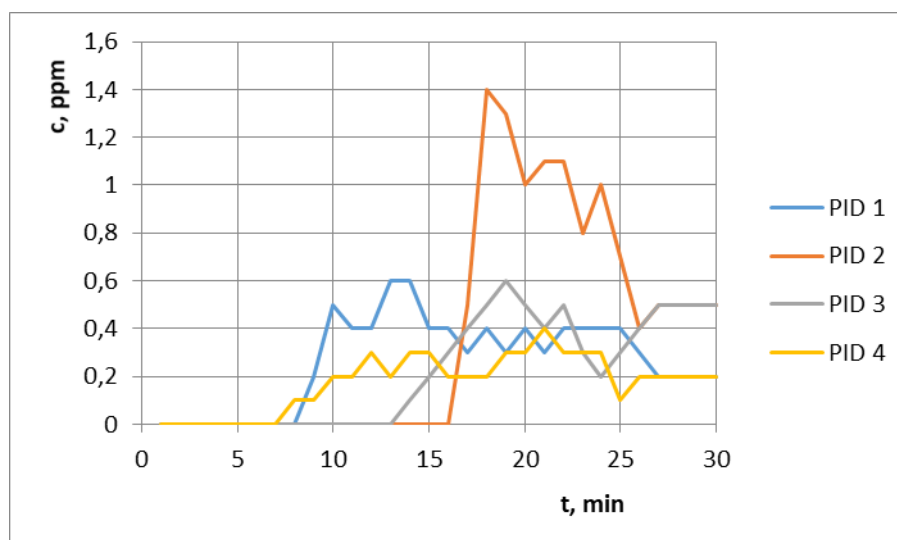
K naměřeným výsledkům je nutno dodat, že vzduch o koncentraci sarinu 0,1 ppm je možno za normálních podmínek – za předpokladu průměrného vdechovaného objemu 8 l/min – vdechovat 8 hodin, aniž by došlo k jakýmkoliv projevům i té nejlehčí, tj. latentní, intoxikace [14].

Kontaminant desorbovaný z oděvu tak představuje určité nebezpečí pro samu kontaminovanou osobu, avšak toto nebezpečí je ve srovnání s předcházejícím pobytem v kontaminovaném prostoru prakticky zanedbatelné. Za určitých okolností by ještě mohlo dojít k intoxikaci osoby, která by se dostala s postiženou osobou do těsného kontaktu, např. při objímání. Vzhledem k časové omezenosti těsného kontaktu je však i toto riziko nevýznamné.

### 5.3.2 Desorpce v uzavřeném prostoru

V uzavřených prostorech byly realizovány 2 experimenty, oba při teplotě 19 °C.

První série měření byla realizována v místnosti velikosti 4,6 x 2,3 m o výšce stropu 2,4 m (celkový objem 25,4 m<sup>3</sup>). Jedná se o rozměr podobný v praxi malému autobusu, kterým by postižená osoba mohla cestovat, popř. prostor vozidla záchranné služby, ambulanci lékaře či jiný uzavřený prostor. Měřený prostor byl nevětraný, na jedné kratší stěně se nacházely dveře a na protější stěně dvoukřídlé okno. Figurína s oděvem kontaminovaným v prostředí o koncentraci amylacetátu 40 ppm byla po 1 minutě postavena doprostřed místnosti, detektory byly rozmístěny do všech 4 rohů do výšky 165 cm. Závislost koncentrace amylacetátu na čase uvádí obr. 6.



Obr. 6

*Závislost koncentrace amylacetátu uvolněného desorpce z oděvu v rozích místnosti 4,6 x 2,3 m na čase*

Ze závislostí je zřejmé, že šíření par amylacetátu v místnosti bylo zpočátku nerovnoměrné. Jako první reagovaly cca po 7 minutách detektory PID 1 a 4, které se nacházely v rozích u dveří. Detektory PID 2 a 3, umístěné u okna, detekovaly amylacetát až po cca 15 minutách a od této chvíle byly jimi naměřené hodnoty koncentrace v průměru vyšší než hodnoty naměřené ostatními detektory. Tento jev nelze spolehlivě na základě naměřených dat vysvětlit, ale nabízí se domněnka, že vlivem netěsností dveří a oken proudil na počátku experimentu vzduch od okna ke dveřím a ve druhé polovině od dveří k oknu.

Po cca 27 minutách se koncentrace amylacetátu ustálila a činila v rozích na stěně se dveřmi 0,2 ppm a v rozích u okna 0,5 ppm. Tyto hodnoty byly konstantní do cca 40. minuty a potom začaly velmi pomalu klesat.

Výsledky měření potvrzují – stejně jako závěry laboratorních zkoušek (část 5.2.) – velmi nízkou rychlost desorpce. Tato skutečnost mj. ukazuje na neopodstatněnost a nesprávnost předcházejících úvah a výpočtů [5,6], založených např. na předpokladu, že

během průchodu vestibulem pražského metra dojde k desorpci veškerého sorbovaného sarinu z oděvu cestujících.

Celkově je možno konstatovat, že průměrná hodnota koncentrace amylacetátu v místnosti nepřesáhla 0,5 ppm. Výjimkou je roh místnosti s detektorem PID 2, kde po dobu 10 minut (od 17. do 26. minuty) činila průměrná koncentrace 1 ppm.

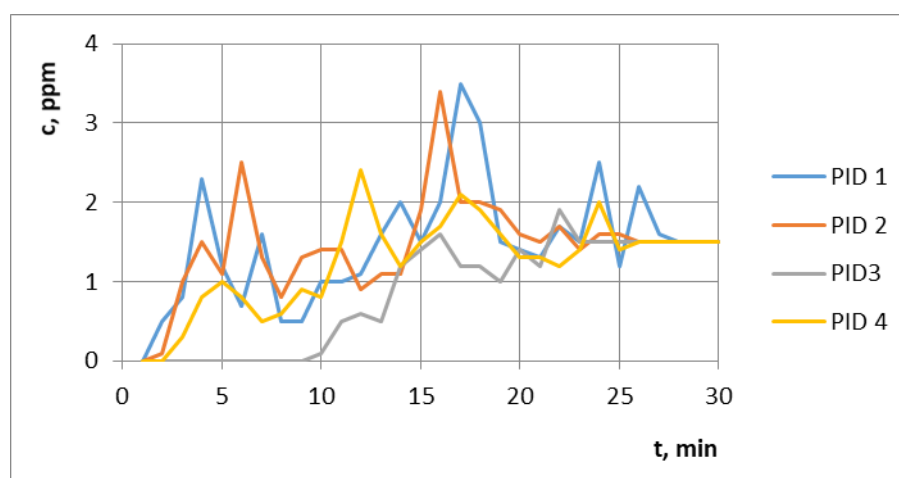
Pokud by se jednalo o sarin, představuje 10 minutová expozice vzduchem o koncentraci sarinu 1 ppm dávku 500  $\mu\text{g}$ . V tomto případě by se jednalo pouze o latentní intoxikaci, která je prakticky bez příznaků. Zřejmě by se projevil nespecifické centrální příznaky, jako je bolest hlavy nebo nesoustředěnost, ale nedostavily by se poruchy vidění (miosa) či akomodace ani křeče a dýchání by bylo bez problémů. Osoby postižené touto dávkou nevyžadují léčení, doporučeno je pouze sledování cca 24 hodin [14].

Na tomto místě se nabízí otázka rizika sekundární kontaminace ovzduší v případě, kdy by v uvedeném uzavřeném prostoru byl přítomen větší počet kontaminovaných osob. Teoreticky by přítomnost 2 osob s kontaminovaným oděvem již znamenala pro 10 minutovou expozici lehkou intoxikaci, přítomnost 3 a 4 osob střední intoxikaci [14] atd. Ani toto riziko však nelze přeceňovat z důvodu následujících rozdílů mezi praxí a experimentem:

- je nepravděpodobné, že by okamžitě po opuštění kontaminovaného prostoru postižená osoba zaujala místo v uzavřené místnosti; osoby musí překonat určitou vzdálenost a po celou dobu již desorpce kontaminantu z oděvu probíhá,
- nelze předpokládat, že by větší počet osob s kontaminovaným oděvem byl umístěn do uzavřeného prostoru,
- je vyloučené, aby osoby s kontaminovaným oděvem byly shromážděny v nevětraném prostoru.

Proto je zřejmé, že v reálné situaci bude kontaminace ovzduší toxickou látkou desorbující z oděvů nižší než ukazují experimenty.

Druhý experiment byl proveden v ještě menším uzavřeném prostoru, a to v místnosti velikosti 2,5 x 0,9 m o výšce stropu 2,4 m (celkový objem 5,4  $\text{m}^3$ ). Ve srovnání s předcházejícím experimentem byl tento prostor pětkrát menší. Jedná se o rozměr podobný v praxi kabině většího osobního automobilu. Měřený prostor byl nevětraný a bez oken, na obou delších stěnách se nacházely uzavřené dveře. Figurína v kontaminovaném oděvu byla postavena uprostřed místnosti. Jednotlivé detektory byly rozmístěny do všech 4 rohů prostoru do výšky 165 cm. Závislost koncentrace amylacetátu na čase uvádí obr. 7.



Obr. 7

*Závislost koncentrace amylacetátu uvolněného desorpcí z oděvu v rozích místnosti 2,5 x 0,9 m na čase*

Z obrázku vyplývá, že od času cca 3 minuty oscilovaly hodnoty koncentrace kolem 1,5 ppm. Do jednoho z rohů se přitom páry amylacetátu rozšířily až v 10. minutě (PID 3). Po cca 28 minutách se koncentrace v celém prostoru vyrovnala a činila ve všech rozích shodně 1,5 ppm. Tato koncentrace se do 60. minuty prakticky neměnila.

Ve dvou rozích byla krátkodobě naměřena vyšší koncentrace (PID 1 a 2). Jednalo se o časový úsek mezi 15. až 18. minutou, kdy průměrná koncentrace amylacetátu na obou detektorech činila 2,7 ppm.

V případě sarinu by 4 minutové vdechování vzduchu o koncentraci látky 2,7 ppm představovalo dávku 540 µg. Stejně jako v předcházejícím případě by se jednalo pouze o latentní intoxikaci, která je prakticky bez příznaků.

Do uvedeného prostoru by se teoreticky vešly 4 osoby, takže krátkodobá koncentrace by mohla být 10,8 ppm, celková dávka by pak činila 2160 µg. S výhradou všech závěrů předcházejícího experimentu by se pak mohlo jednat o střední stupeň intoxikace. Ten je charakterizován centrálními, muskarinovými a nikotinovými příznaky (přítomny křeče). Během 10-15 min by se projevíly první příznaky. Plný rozvoj intoxikace lze očekávat během 30-40 min. Pro zasažené by bylo charakteristické slinění, pocení, ztížené dýchání, poruchy vidění, nauzea, zvracení, kolikovitá bolest břicha. Mohly by být pozorovány svalové záškuby až tonicko-klonické křeče kosterního svalstva. Při neléčené intoxikaci hrozí poruchy dechové činnosti a z dlouhodobého hlediska narušení vyšších nervových funkcí (paměť, soustředěnost, učení) [14].

## 6 ZÁVĚR

Ke zhodnocení rizika sekundární kontaminace ovzduší sarinem desorbujícím z oděvů osob, které předtím pobývaly v kontaminovaném prostoru, byly studovány procesy sorpce amylacetátu jako imitantu sarinu na různé textilní materiály a jeho následné desorpce. Byly realizovány a vyhodnoceny experimenty v laboratorním i reálném měřítku.

Z výsledků měření vyplynulo, že sorpce par amylacetátu ze vzduchu na oděv představuje velmi rychlý děj, kdy se u jednoduchých textilií rovnováha ustavila nejpozději do 1 minuty. S rostoucí koncentrací kontaminantu v ovzduší roste množství látky, které se sorbuje na textilií.

Desorpce amylacetátu z textilie představuje ve srovnání se sorpcí podstatně pomalejší děj probíhající řádově desítky minut. Kinetiku desorpce přitom zásadním způsobem ovlivňuje teplota, na které jsou závislé jak maximální dosažená koncentrace amylacetátu těsně nad textilním materiálem tak čas, za který je dosaženo maximální koncentrace.

V reálných podmínkách v otevřeném prostoru nepředstavuje sekundární kontaminace ovzduší desorpcí kontaminantu z oděvu pro okolí postižené osoby žádné riziko.

Také v reálném uzavřeném prostoru je riziko sekundární kontaminace zanedbatelné. Nebezpečná koncentrace by se desorpcí sarinu z oděvu mohla vytvořit jen v případě, kdy by bylo přítomno více osob s kontaminovaným oděvem ve velmi malém a nevětraném prostoru; příkladem může být osobní automobil s uzavřenými okny a vypnutým větráním.

## 7 RESUME

Evaluation of risks of secondary air contamination by sarin desorption from clothes of person who stayed in contaminated space were studied sorption processes of amyl acetate as imitator of sarin on different textile materials and its subsequent desorption. Performed experiments were realized and evaluated in laboratory and also in real scale. From the results were derived that sorption of amyl acetate steam from the air on clothes is very fast process when the equilibrium was achieved for most textiles no later than 1 minute. With growing

concentration of contaminant in the air is also growing amount of substance which is absorbed by textile material. Desorption of amyl acetate from textile material is slowly then sorption and this process takes tens of minutes. Kinetics of desorption is influenced by temperature. Temperature also influences maximum concentration of amyl acetate over textile material and also the time at which the maximum concentration is reached.

In real conditions in open space isn't secondary contamination of the air from desorption of clothes any problem for people around.

Also in real closed space is risk of secondary air contamination negligible. Dangerous concentration of sarin which is desorbed from clothes could be reached only in case when were more person with contaminated clothes in unventilated small place which is for example car with closed window and off ventilation.

*Článek byl zpracován v rámci řešení projektu V120152020009 Cílený aplikovaný výzkum nových technologií, metod a postupů ke zvýšení úrovně schopností HZS ČR (CAV HZS).*

## LITERATURA

1. KOVÁŘÍK, F., OTIPKA, J. *Reakce na teroristický útok s použitím bojové chemické látky na pražské metro*. [Závěrečná výzkumná zpráva]. Lázně Bohdaneč: MV - GŘ HZS ČR, Institut ochrany obyvatelstva, 2011. 26 s.
2. KOVÁŘÍK, F., ČAPOUN, T., OTIPKA, J. *Plán opatření „Reakce na zjištění teroristického chemického útoku na pražské metro*. [Výzkumná zpráva]. Lázně Bohdaneč: MV - GŘ HZS ČR, Institut ochrany obyvatelstva, 2011. 23 s.
3. ČAPOUN, T. *Dekontaminace prostoru a objektů metra*. [Výzkumná zpráva]. Lázně Bohdaneč: MV - GŘ HZS ČR, Institut ochrany obyvatelstva, 2009.
4. KOVÁŘÍK, F., ČAPOUN, T. *Reakce na teroristický útok s použitím bojové chemické látky na pražské metro. Řízení a organizace opatření k ochraně obyvatelstva*. [Výzkumná zpráva]. Lázně Bohdaneč: MV - GŘ HZS ČR, Institut ochrany obyvatelstva, 2009. 25 s.
5. KLOUDA, K. aj. *Příspěvek resortu Státního úřadu pro jadernou bezpečnost k řešení úkolu Ministerstva vnitra – GŘ HZS ČR „Reakce na teroristický útok s použitím bojových otravných látek na pražské metro*. [Výzkumná zpráva]. Praha: SÚJB, 2007.
6. ČAPOUN, T. *Východiska pro zpracování plánu opatření k minimalizaci následků chemického teroristického útoku na pražské metro*. [Výzkumná zpráva]. Lázně Bohdaneč: MV - GŘ HZS ČR, Institut ochrany obyvatelstva, 2007. 78 s.
7. NAVRÁTILOVÁ, L. *Principy ochrany obyvatelstva při zneužití bojových chemických látek ve veřejných objektech*. [Disertační práce]. Brno: Univerzita obrany, 2011. 98 s.
8. NAVRÁTILOVÁ, L., ČAPOUN, T. *Šíření chemické látky v Tipsport areně Pardubice*. [Výzkumná zpráva]. Lázně Bohdaneč: MV - GŘ HZS ČR, Institut ochrany obyvatelstva, 2015. 23 s.
9. *Typová činnost složek IZS při společném zásahu. Reakce na chemický útok v metru*. [Katalogový soubor typové činnosti STČ-13/IZS]. Praha: MV – GŘ HZS ČR, 2012.
10. KLOUDA, K., BEZPALCOVÁ, K., JAŇOUR, Z. Fyzikální modelování šíření nebezpečných látek na Staroměstském náměstí a v jeho okolí. In: *Sborník přednášek I. konference Nebezpečné látky 2006*. Ostrava: SPBI, 2006, s. 61.
11. KLOUDA, K., DUDÁČEK, A., BEZPALCOVÁ, K. Úvahy nad zneužitím podomácku připraveného sarinu. In: *Sborník XV. mezinárodní konference Požární bezpečnost 2006*. Ostrava: SPBI, 2006, s. 169.
12. CHUDOVÁ, D., BITALA, P., BRÁTKA, S. Studium šíření chemické látky v objektu. In: *Sborník přednášek XIX. ročníku mezinárodní konference Požární ochrana 2010*. Ostrava: SPBI, 2010. s. 102-105. ISBN 978-80-7385-087-6.

13. BINGELLI, P. *4th. International Symposium Protection Against Chemical Warfare Agents*. Stockholm, 8-12 June, 1992.
14. KASSA, J., BAJGAR, J. *Zdravotní následky rozšíření kontaminantu v prostoru metra*. [Studie]. Hradec Králové: Univerzita obrany Brno, Fakulta vojenského zdravotnictví, 2007.
15. *ProRAE Guardian*. Version 1.6. San Jose: RAE Systems Inc. 2012.
16. *ProRAE Suite*. Version 3.32. San Jose: RAE Systems Inc. 2008.

# Jak přeprocessovat fosforový odpad?

## How to reprocess phosphorus containing wastes?

**Příhoda Jiří<sup>a</sup>, Šimoníková Lucie<sup>b</sup>, Zmrzlý Martin<sup>c</sup>**

<sup>a</sup> Masarykova univerzita, Fakulta přírodovědecká, Ústav chemie, Kotlářská 2, 611 37 Brno, [prihoda@chemi.muni.cz](mailto:prihoda@chemi.muni.cz)

<sup>b</sup> Masarykova univerzita, Fakulta přírodovědecká, Ústav chemie, Kotlářská 2, 611 37 Brno, [luciesima@gmail.com](mailto:luciesima@gmail.com)

<sup>c</sup> Zmrzlý Martin, TDK Electronics s.r.o., Feritová 1, 787 01 Šumperk, [zmrzly@seznam.cz](mailto:zmrzly@seznam.cz)

### Abstrakt

Při výrobě termické kyseliny fosforečné se vychází z bílého fosforu, který se od dodavatele v cisternách dováží po železnici do výrobního závodu, zde se přečerpá do lokálního zásobníku a následně se zavádí do výroby. V zásobníku na bílý fosfor po letech jeho používání usazuje tuhý odpad, který není pro výrobu kyseliny fosforečné dále použitelný. Tento odpad obsahuje vedle cca 75-80 % elementárního fosforu celou řadu příměsí (As, Si, těžké kovy, aj.). Za účelem repase zásobníku bylo nutno tento odpad ze zásobníku odstranit, dočasně uložit a posléze co nejefektivněji zpracovat. Tento příspěvek pojednává o analýzách fosforového odpadu, metodách přípravy vzorků pro tyto analýzy, rizicích skladování fosforového odpadu a návrhu jeho dalšího zpracování.

### Summary

The main substance for production of thermic phosphoric acid is white phosphorus. This substance is transported by rail in storage tank. In the factory, phosphorus is kept in a local container (tank). In years of exploitation, solid waste, not exploitable for acid production, is deposited. This waste contains besides 75-80 % white phosphorus other impurities (As, Si, heavy metals, etc.). As a result of container corrosion, it was necessary to remove the solid waste from the container, temporarily store and subsequently effectively reprocess. This article deals with the analyses of the phosphorus waste, methods of sample preparation for these analyses, risks of waste stowage, and suggestions of further waste reprocessing.

### Klíčová slova

Fosforový odpad, ICP-OES, SEM-EDX.

### Key words

Phosphorus containing waste, ICP-OES, SEM-EDX.

## ÚVOD

Výroba termické kyseliny fosforečné vychází z bílého fosforu, kdy se bílý fosfor nejprve za hoření oxiduje na oxid fosforečný, který je přímo ve spalovací věži absorbován zředěnou kyselinou fosforečnou a tak poskytuje kyselinu fosforečnou o žádané koncentraci, velmi dobré čistoty. Před vlastní výrobou se elementární fosfor skladuje v zásobnících válcovitého tvaru (**Obr. 1**). Takto uskladněný bílý fosfor se pak dopravuje do výrobní jednotky pro výrobu kyseliny fosforečné. Během několika desítek let používání zásobníku na fosfor se však na jeho dně usadily tuhé zbytky (**Obr. 2**). Tento odpad, kde se předpokládá přítomnost značného množství bílého fosforu, není možné pro výrobu kyseliny fosforečné klasickým způsobem dále využít. Vzhledem k celkovému opotřebení konstrukce zásobníku



bylo rozhodnuto provést jeho generální opravu, zahrnující ochranné vrstvy na dně zásobníku. Tuhý odpad, krytý vodou, bylo třeba ze zásobníku odstranit a pokusit se o jeho další zpracování.



*Obr. 1*  
*Zásobník bílého fosforu*



*Obr. 2*  
*Tvrdé úsady fosforového kalu na dně zásobníku*

Tuhý odpad ze zásobníku (cca 20 tun) byl nejprve umístěn do PE pytlů a v nich byl skladován pod vodním uzávěrem v kovových barelech o objemu cca 200 l. Po čase se však u barelů projevila koroze, a proto byl fosforový odpad přemístěn do HDPE sudů o objemu 220 l. Obsah sudu byl zalit vodou. Tento vodní uzávěr je dále označován jako „výluh“. Takto v HDPE sudech uložený odpad byl dočasně umístěn do skladu určeného pro skladování nebezpečných chemických látek (**Obr. 3**). Jak je vidět z Obr. 3 je fosforový tuhý odpad umístěn do PE obalů, které byly později odstraněny a „tuhá hmota“ se pak nacházela sedimentovaná na dně HDPE sudů. Vývin plynů (fosfan, arsan) nebyl pozorován.



*Obr. 3*  
*Sudy s fosforovým odpadem uskladněné v chemickém skladu*

Cílem této práce bylo analyzovat fosforový odpad z pohledu chemického složení, posoudit rizika a podmínky jeho dočasného skladování s cílem vyvolat diskusi o dalším zpracování nebezpečného fosforového odpadu.

## A) Popis vzorků

**K chemickým analýzám byly dodány dva vzorky odebrané z plastových sudů:**

- a) Šedě zakalená kapalina z vodního uzávěru - **Vzorek 1** (dále jako „výluh“)
- b) Fosforový kal, šedě až černě zbarvený a krytý výluhem **Vzorek 2** („dále jako „tuhá hmota“)

**Pro posouzení vlastností materiálu sudu** byl dodán plastový sud modré barvy s uzamykatelným víkem vyrobený z HDPE materiálu o objemu 220 l - **Vzorek 3**. Jednalo se o sud doposud nepoužitý pro uskladnění fosforového odpadu. Ze příložené specifikace k této nádobě plyne, že sud je vhodný pro přepravu a skladování nebezpečných kapalných odpadů [1].

*Pozn. Tento sud ještě obsahoval zbytky lískooříškového krému dodávaného pro firmu Ferrero.*

## B) Manipulace se vzorky, jejich popis a způsob zpracování pro další analytické operace

### a) Vzorek 1 - „výluh“

U vzorku výluhu bylo po usazení kalu změřeno pH, které se ustálilo na hodnotě 4,1, což svědčí o tom, že obsah potenciálně přítomné kyseliny fosforečné je minimální. Dá se předpokládat, že pH v různých sudech se může lišit, nepochybně v závislosti na tom, jak bylo s odpadem na vzduchu manipulováno a jak přitom pokročila oxidace fosforu. Odebraná kapalina byla pro další analýzy okyselena kyselinou dusičnou. Vzorky takto okyseleného výluhu (3 paralelní vzorky) byly dále analyzovány na přítomnost prvků metodou ICP-OES. Výsledky stanovení byly statisticky vyhodnoceny.

### b) Vzorek 2 - tuhá hmota

Z plastové láhve obsahující vedle výluhu i tuhou fázi byl pomocí porcelánové špachtle odebrán její vzorek, který byl v demineralizované vodě zbaven většiny nečistot z výluhu, kterým byl vzorek přelit, rychle osušen filtračním papírem a zvážen v předem zvážené kádince s demineralizovanou vodou. Tato hmota je plastická, snadno deformabilní, což odpovídá předpokladu, že je v ní přítomen bílý fosfor. Vzorek této odpadní tuhé hmoty byl vložen do uzavíratelné PFA nádoby, převrstven a následně rozložen 40% kyselinou dusičnou (3 paralelní vzorky) anebo lučavkou královskou (1 vzorek). Rozklad probíhal při teplotě 60 °C po dobu minimálně 5 hodin. Roztoky, vzniklé rozkladem, byly dále analyzovány jako **Vzorek 2a** metodou ICP-OES. Výsledky stanovení byly statisticky vyhodnoceny.

*Pozn. Malá část ze vzorků zůstala v nerozloženém stavu (jemný černý prášek). Tato nerozložená část byla separována přes filtrační papír, promyta demineralizovanou vodou, vysušena a podrobena EDX analýze (Vzorek 2b).*

Pokud se omytá a osušená tuhá hmota (**Vzorek 2**) ponechá volně na vzduchu, pak po krátké době dojde k jejímu zahoření, přičemž se uvolňují bílé dýmy. Takto se na vzduchu chová bílý fosfor, toto pozorování je tedy v souladu s předpokladem, že v odpadní tuhé hmotě je bílý fosfor přítomen (**Obr. 4a**). Bílé dýmy oxidu fosforečného, okamžitě po svém vzniku v důsledku své značné hygroskopičnosti reagují se vzdušnou vlhkostí.

Byla rovněž zkoumána možnost zahoření PE fólie, ve které je tuhý fosforový odpad deponován, od zapálené tuhé hmoty (tj. **Vzorku 2**). Hoření tuhé hmoty na PE fólii je znázorněno na **Obr. 4b**. K zapálení PE fólie nedošlo, bylo pozorováno pouze její seškvaření (**Obr. 4c**).



*Obr. 4a*  
*Zahoření tuhé hmoty*  
*fosforového odpadu*



*Obr. 4b*  
*Zahoření tuhé hmoty*  
*fosforového odpadu*  
*na PE fólii*



*Obr. 4c*  
*Seškvařená a zuhelnatělá*  
*PE fólie po hoření fosforu*  
*na jejím povrchu*

### **c) Vzorek 3 - plast ze sudu**

Z vnitřní strany sudu byly po očištění vodou a alkoholem mechanicky (pomocí zalamovacího nože) odebrány vzorky materiálu, ze kterého je sud zhotoven. Tyto vzorky byly použity pro jejich SEM-EDX a termogravimetrickou analýzu jako **Vzorek 3**.

## **C) Použité analytické a fyzikálně-chemické metody**

### **Chemická analýza**

Všechny kapalně vzorky byly analyzovány metodou ICP-OES (iCAP 6500, Thermo, GB).

### **Měření pH**

pH bylo měřeno pH-metrem (Orion 3 Star, Thermo Scientific, USA).

### **Termická analýza (TG, DSC)**

Byla prováděna na přístroji NETZSCH STA-449C Jupiter s pecí typu SiC, která umožňuje dosáhnout teploty až 1550 °C v inertní atmosféře. Váhy byly udržovány na konstantní teplotě 30 °C a chráněny před teplem a zplodinami z pece proudem dusíku. Vzorky byly měřeny v platinových kelímcích, měření bylo prováděno v dynamické atmosféře syntetického vzduchu (N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 80:20). Průtok plynů pecí byl 100 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>. Výsledné termogramy byly zpracovány a vyhodnoceny pomocí programu Netzsch Proteus.

### **SEM-EDX**

Byla provedena na přístroji TESCAN MIRA3 vybaveném prvkovým analyzátozem (EDX) Oxford Instruments, 50 mm SSD. Analýza probíhala v režimu SE a BSE při urychlovacím napětí 15 kV a při různém zvětšení, cca 150-5000x. Vzorky byly před analýzou pokoveny 20nm vrstvou Au/Pd (tyto prvky tedy nemohou být zahrnuty do analýzy).

## **D) Provedení a výsledky analýz**

**Chemická analýza** „výluhu“ (**Vzorek 1**) a roztoků po rozkladu tuhé hmoty kyselinou dusičnou, resp. lučavkou královskou, (**Vzorek 2a**) byly přímo analyzovány metodou ICP-OES.

## E) Výsledky a diskuse

### E.1 Výsledky stanovení obsahu prvků metodou ICP-OES uvádí **Tabulka 1**.

*Tabulka 1*  
*Výsledky chemické analýzy kapalných vzorků (hlavní prvky)*

Prvek	(Vzorek 1) výluh (mg/l)	$\sigma$ (mg/l)	(Vzorek 2) tuhá hmota po kyselém rozkladu (mg/kg)	$\sigma$ (mg/kg)
As	< LOD	~	240	22
Ni	0,115	0,006	25	6
Pb	< LOD	~	125	16
S	28,8	0,9	< LOD	~
Sb	< LOD	~	197	45
Ti	< LOD	~	20	6
Zn	0,308	0,003	65	10
			(%)	$\sigma$ (%)
P	286	18	78	7

\* směrodatná odchylka z jednoho stanovení

\*\* LOD = low of detection

Dále byly detekovány Al, Ca, Mn, K, Na a Si, které jsou přítomny již v dovážené surovině (fosforu) a kontrolní laboratoři podniku jsou pravidelně vyhodnocovány. Tyto prvky nepředstavují pro životní prostředí v podstatě vážnější problém.

#### **Z uvedené tabulky plynou následující závěry:**

##### **Obsah fosforu:**

- Ve výluhu (**Vzorek 1**) se nachází poměrně malé množství fosforu, což s největší pravděpodobností je důsledkem přítomnosti fosforečnanového aniontu. Jeho vznik se dá vysvětlit parciální oxidací bílého fosforu při manipulaci s odpady na vlhkém vzduchu a následném vzniku kyseliny fosforečné, což odpovídá tabulkové rozpustnosti elementárního fosforu ve vodě (tj. asi 0,04 %).
- V tuhé hmotě (**Vzorek 2a**) množství fosforu, přítomného dle indicií v **elementární formě**, je značné, dosahuje až 85 % hmotnosti vzorku. Další možnou formou fosforu přítomného ve vzorku jsou fosfidy kovů, případně jejich fosforečnany. V tomto smyslu představuje vodou nechráněná tuhá hmota velké nebezpečí zahoření, nehledě k tomu, samotný bílý fosfor je velmi toxický.

##### **Obsah arsenu:**

Ve výluhu (**Vzorek 1**) je jeho obsah zanedbatelný, zatímco v tuhé hmotě (**Vzorek 2a**) jeho obsah dosahuje hodnoty 240 mg/kg, což představuje nebezpečí při dalším zpracovávání odpadu. Pokud jde o chemickou formu As, to lze pouze vzhledem k ostatnímu složení vzorku pouze odhadnout – může jít o arseničnany, arsenitany. Arsenidy v kyselém prostředí



potenciálně mohou potenciálně skýtat arsan  $\text{AsH}_3$  (arsenovodík), který je rovněž značně toxický, nebyl však pozorován.

#### **Obsah železa:**

Železo ve všech vzorcích pravděpodobně pochází zejména z materiálu ocelových nádob, plechových sudů, ve kterých byl fosforový odpad před přeložením do plastových sudů uskladněn.

**Obsahy ostatních kovů:** (Pb, Sb, Ti) ve výluhu (**Vzorek 1**) jsou pod mezí detekce, jak vyplývá z **Tabulky 1**. To však již není pravda v případě obsahů těchto kovů v tuhé fosforové hmotě (**Vzorek 2**). Zvláště vysoký je obsah olova a antimonu. Ostatní prvky jsou opět přítomny již v surovině pro výrobu, tj. v bílém fosforu.

## **E.2 SEM-EDX analýzy**

### **E.2.1 Vzorek nerozložené části pocházející z kyselého rozkladu tuhé hmoty – Vzorek 2b**

Jde o vzorek ne zcela rozložené tuhé hmoty fosforového odpadu. Na **Obr. 4** je znázorněna EDX prvková mapa ze stěru PFA reakční nádoby po rozkladu **Vzorku 2**. Tato frakce měla oproti původnímu hnědošedě zbarvenému vzorku vysloveně černé zbarvení, a proto zde byl předpoklad, že by mohla obsahovat zkoncentrované minoritní prvky, příp. uhlík, který se uvedenou metodou rozkladu nedá zoxidovat na rozpustné produkty. Stěr byl přichycen na povrch buničiny, čemuž odpovídá i morfologické a prvkové složení na snímku (jsou zde patrná vlákna s modrozeleným zbarvením, čemuž odpovídá vysoká přítomnost kyslíku a uhlíku).

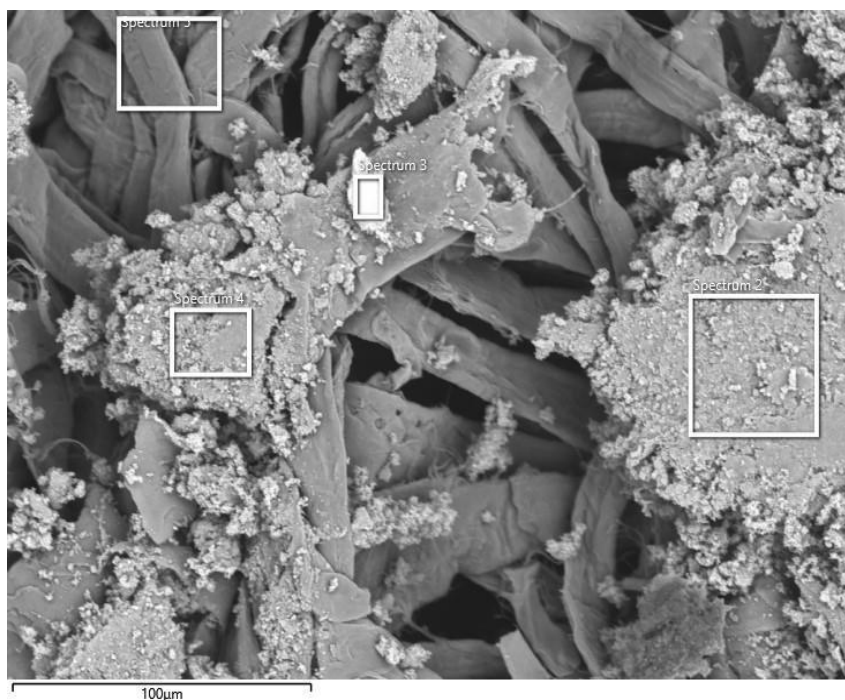
Samotná černá frakce je pak tvořena červeno-růžovými „ostrůvky“, které jsou složeny především z fosforu, vápníku, křemíku. Stanovení uhlíku v černém depozitu je zde komplikováno přítomností uhlíku v použitém filtru. Nicméně pokud vezmeme v úvahu parametry analýzy a velikost vzorku, je velmi pravděpodobné, že chemické složení označené jako spektrum 2 a 4 (**Tabulka 2**) odpovídá černému depozitu. Uhlík tedy je také přítomný.



*Obr. 4*

**Vzorek 2a** - rozložení prvků ze stěru z povrchu reakční PFA nádoby (prvková mapa)

Na **Obr. 5** je pak znázorněný detail tohoto černého depozitu s uvedením analyzovaných míst vzorku. Výsledky pak uvádí **Tabulka 2**. Složení ve spektru 2 a 4 odpovídá černému depozitu vzniklému po reakci. Dále zde nalezneme velmi vysoký obsah uhlíku, kyslíku, křemíku a dále pak v menším množství je zde přítomný fosfor a vápník. Ostatní prvky jsou zde přítomny jen v nepatrném množství a jsou na hranici detekce metodou EDX. Spektrum 3 detekovalo částici s vysokým obsahem wolframu. Jedná se však o ojedinělý nález, a nemusíme ho proto považovat za významný v celkovém vyhodnocení. Spektrum 5 pak svým složením odpovídá papírovému materiálu.



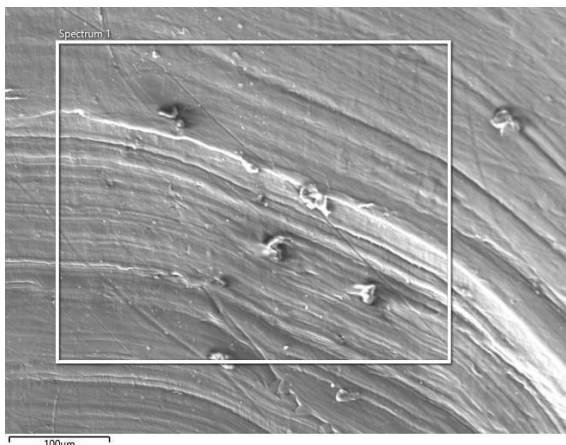
*Obr. 5*  
*SEM snímek Vzorku 2a s vyznačením měřených míst*

*Tabulka 2*  
*Obsahy prvků ve Vzorku 2a*

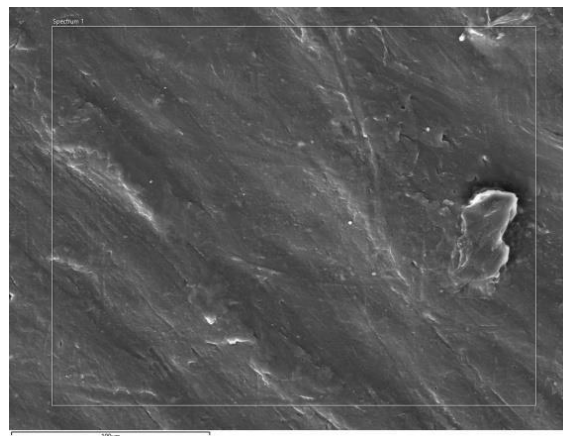
<b>Spectrum Label</b>	<b>C</b>	<b>O</b>	<b>F</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>Ca</b>	<b>Fe</b>	<b>W</b>	<b>Total</b>
Spectrum 2	39,51	27,17		0,3	0,61	19,84	7,92	4,07	0,58		100
Spectrum 3	17,15	8,96				1,34	1,4			71,14	100
Spectrum 4	41,62	26,34	1,46	0,43	0,61	19,41	6,32	3,81			100
Spectrum 5	48	50				0,22	1,78				100

## E.2.2 Zkoumání chemické odolnosti plastu sudu z HDPE pro skladování odpadu

Povrch vzorku plastu odebraného ze sudu (*Vzorek 3*) byl nejprve zkoumán pod elektronovým mikroskopem (SEM) - viz **Obr. 6**. Tentýž vzorek pak byl umístěn do varné baňky, zalit původním výluhem (*Vzorkem 1*) a po dobu 24 hodin byl zahříván na teplotu 60 °C (umělé stárnutí). Poté byl vzorek z baňky vyjmut, opláchnut demineralizovanou vodou a alkoholem. Po vysušení byl jeho povrch opět zkoumán metodou SEM (**Obr. 7**).



*Obr. 7*  
Povrch plastu sudu před umělým stárnutím



*Obr. 6*  
Povrch plastu sudu po umělém stárnutí

**Závěr:** Dle názoru Mgr. Pavliňáka, který je v daném oboru specialistou, povrch materiálu sudu před a po umělém stárnutí je stejný a odpovídá tomu +/- i chemické složení. Nebyly zde detekovány strukturní změny povrchu způsobené např. leptáním. Malé navýšení obsahu kyslíku po stárnutí může být způsobeno očekávatelnou povrchovou oxidací polymeru.

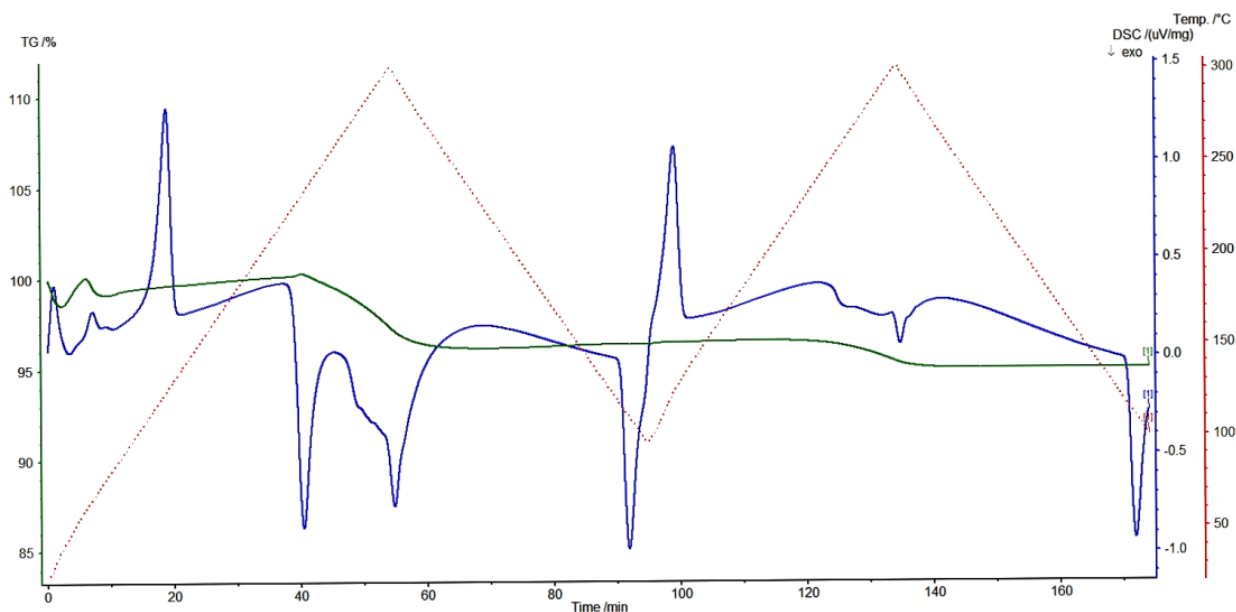
*Tabulka 4*  
*EDX analýza materiálu sudu (Vzorek 3)*

Prvek	Obsah prvku před umělým stárnutím (%)	Obsah prvku po umělém stárnutí (%)
C	97,60 ± 0,26	95,14 ± 0,47
O	2,40 ± 0,26	4,86 ± 0,47

## E.2.3 Termogravimetrická analýza plastu (HDPE) pro skladování odpadu

Vzorek plastu skladovacího sudu byl podroben termogravimetrické analýze a určení tepelných efektů, která zahřívání plastu provázejí. Zkoumání bylo provedeno ve dvou cyklech: 1. cyklus zahřívání do teploty 300 °C, následně byl vzorek ochlazován na teplotu cca 100 °C. Po tomto cyklu následoval ještě jeden analogický cyklus.

**Obr. 8** ukazuje výsledky termogravimetrického zkoumání plastu sudu (*Vzorek 3*).



Obr. 8  
Termogravimetrická analýza materiálu sudu (Vzorek 3c)

Vzestup a pokles teploty v obou cyklech je znázorněn v obrázku **červenou tečkovanou čarou**. **Zelená křivka** pak znázorňuje hmotnostní změny plastu v obou cyklech. Z průběhu křivky vyplývá, že úbytek hmotnosti vzorku dosahuje nejvíce cca 3 %, a to zpočátku zahřívání prvního cyklu. Počátek poklesu lze pozorovat cca od 150 °C. Tento pokles lze pravděpodobně vysvětlit desorpcí některých složek z povrchu materiálu sudu, které na povrchu ulpěly během předchozího používání sudu (pro přepravu lískooříškového krému). Cca při 110 °C lze pozorovat endotermický efekt (**modrá křivka**) pozorovatelný i v druhém cyklu. Tento efekt odpovídá tání HDPE, při ochlazení taveniny pak pozorujeme odpovídající exotermní efekt, který náleží krystalizaci materiálu.

## Závěr a doporučení

### Ad 1) „Výluh“

„Výluh“ (**Vzorek1**), zde používaný k překrytí tuhého fosforového odpadu, představuje jen malé nebezpečí z hlediska možného zahoření fosforu. Obsahuje však některé těžké kovy, které mohou být pro životní prostředí nebezpečné. Proto bude nutno s touto skutečností při dalším zpracování počítat a zacházet s „výluhem“ jako s nebezpečným kapalným odpadem.

### Ad2) „Tuhá hmota“

Jak prokázaly analýzy, obsahuje tato hmota velké množství elementárního (bílého) fosforu. Pokud by byla tato hmota ponechána bez pokrytí vodou, pak je nebezpečí zahoření velmi reálné. Kromě toho tato hmota obsahuje řadu příměsových prvků, nebezpečné jsou především arsen a těžké kovy. Je tedy zapotřebí s těmito prvky při dalším zpracování odpadu počítat.

### Ad3) Plastové sudy ke skladování fosforového odpadu

- Z výše uvedených zkoumání materiálu sudu vyplývá, že tento obal je pro dočasné skladování fosforového odpadu je obalem vhodným. Materiál HDPE je mechanicky



odolný, chemicky je „výluhem“ minimálně napadán. Protože však nebyl k dispozici reálně použitý vzorek sudu, nelze se k případnému chemickému napadení materiálu sudu tuhým fosforovým odpadem vyjádřit.

- Vzhledem k minimálnímu úbytku hmotnosti při zahřívání (zelená křivka v **Obr. 6**) lze konstatovat, že materiál sudu je teplotně značně odolný. Vzhledem k jeho současnému používání, kdy vyšší teploty nepřipadají v úvahu, je možné pro relativně delší použití sudu doporučit.
- Nutno dbát na občasnou vizuální kontrolu sudů, praskliny a jiná poškození mohou vést k destrukci sudu, vylití obsahu a k následnému zahoření tuhé hmoty. Nutná občasná kontrola obsahu vody nad tuhou částí odpadu, případně měření pH výluhu.
- Vzhledem k tomu, že existuje jisté nebezpečí vývoje plynů (především na počátku skladování. Později jej jejich vývin v kyselém prostředí výluhu nepřiliš pravděpodobný, přesto se nedoporučuje sudy hermeticky uzavírat.
- Rozhodně se doporučuje najít firmu, která fosforový odpad zpracuje. V úvahu připadají spalovací provozy, jako jsou spalovny komunálního odpadu, cementárny, apod., kde by bylo možno fosforový odpad postupně zlikvidovat. Jak se naloží se vzniklým oxidem fosforečným, resp. s kyselinou fosforečnou? To je otázka, kterou musí zodpovědět příslušná likvidační firma. Množství vzniklé kyseliny z cca 20 tun fosforového odpadu lze totiž, při kvantitativním výtěžku, odhadnout na cca 5 desítek tun.

### **Poděkování**

Příprava vzorků, ICP-OES: Mgr. Lucie Šimoníková

SEM-EDX: Mgr. David Pavlíňák, Ph.D.

Termogravimetrie: Mgr. Zdeněk Moravec, Ph.D.

### **Literatura**

- [1] [https://www.abstore.cz/plastovy-sud-220-l-s-vikem-na-pevne-latky?utm\\_source=sklik&utm\\_medium=cpc&utm\\_campaign=3\\_PLA-Uskladnenikapalin&utm\\_content=uskladn%c4%9bn%c3%ad+kapalin&utm\\_term=#2530885845](https://www.abstore.cz/plastovy-sud-220-l-s-vikem-na-pevne-latky?utm_source=sklik&utm_medium=cpc&utm_campaign=3_PLA-Uskladnenikapalin&utm_content=uskladn%c4%9bn%c3%ad+kapalin&utm_term=#2530885845)

# Identifikace terpenů rostlin rodu cannabis v ovzduší

## Identification of cannabis genus terpenes in the air

**Henryk Sikora, Daniel Lepič**

*Školící středisko a laboratoř Třemošná, HZS Plzeňského kraje, Ku staré cihelně 1111, 330 11 Třemošná*

*e-mail: henryk.sikora@hzspk.cz, daniel.lepic@hzspk.cz*

### Abstrakt

V současné době dochází k nárůstu pěstíren konopí, které jsou velmi obtížně odhalovány. Při pěstování konopí dochází k uvolňování terpenů do ovzduší, které vytvářejí charakteristický zápach pro tyto rostliny. V těchto případech lze provést odběr vzorků vzduchu z přípustné vzdálenosti od místa pěstování. Vhodnou metodou pro odběr vzorků z ovzduší je technika termální desorpce, kdy vzorek je odebrán na sorpční trubičku a následně analyzován v laboratoři na plynovém chromatografu s hmotnostním detektorem. Pomocí této techniky byly identifikovány charakteristické monoterpeny, které prokázaly přítomnost pěstírny konopí v daném objektu.

### Abstract

Currently, there is an increase in cannabis cultivation, which is very difficult to detect. During growing cannabis, terpenes are released into the air, which creates a characteristic odor for these plants. In these cases it is possible to take air samples from an acceptable distance from the place of cultivation. A suitable method for sampling from the air is the technique of thermal desorption, where the sample is taken on a sorption tube and subsequently analyzed in the laboratory on a gas chromatograph with a mass detector. Using this technique, characteristic monoterpenes were identified, which proved the presence of cannabis cultivation in the object.

### Klíčová slova

Termální desorpce, terpeny, konopí.

### Key words

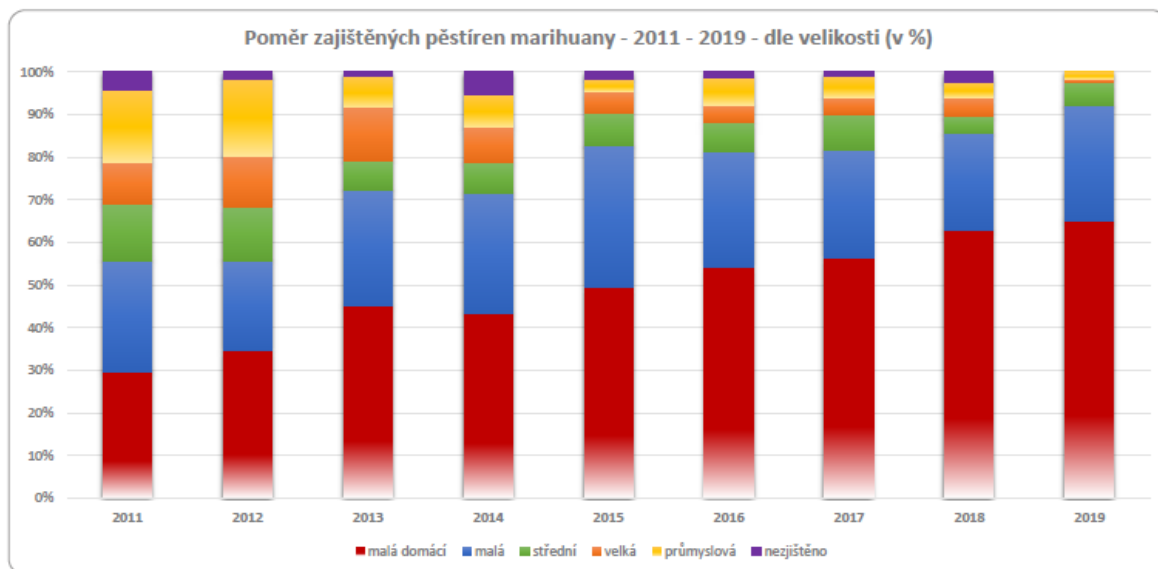
Thermal desorption, terpenes, cannabis.

## 1 ÚVOD

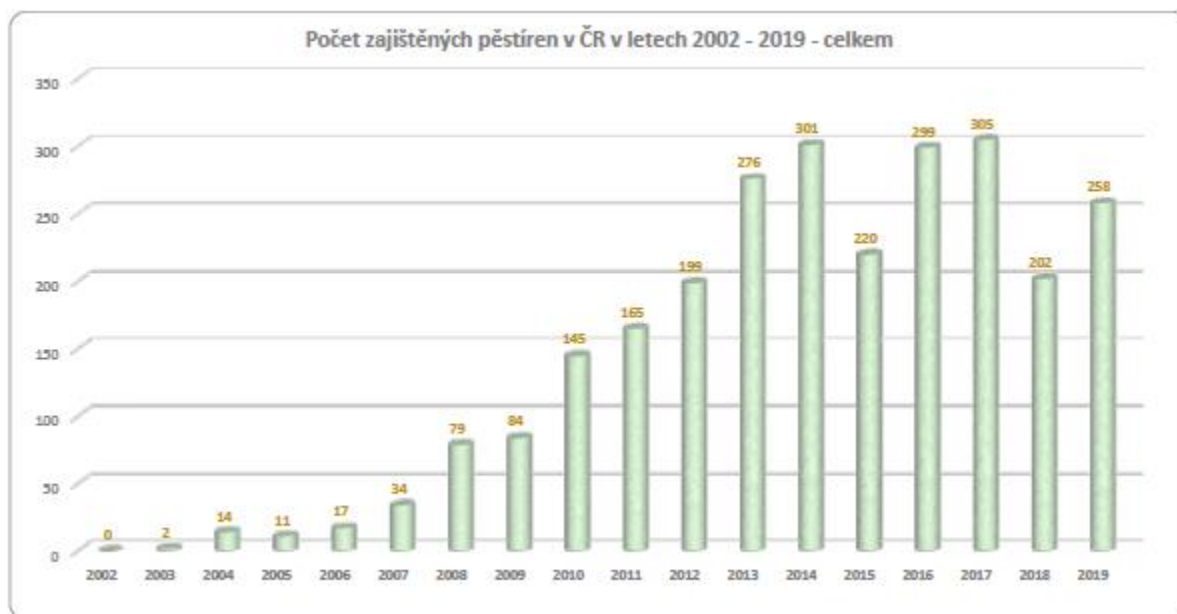
Podle výroční zprávy Národní protidrogové centrály za rok 2019, dochází nadále k nárůstu malých pěstebních provozů jak ve vnitřním, tak i venkovním prostředí. Celkový počet zajištěných pěstíren v posledních 7 letech zůstává prakticky neměnný. [1] Většina pěstíren je odhalena na základě černého odběru elektrické energie [2]. U malých pěstíren je ale tato spotřeba nedostatečným důkazem. Získání chemických vzorků, obvykle stěrů, z kterých lze poměrně snadno potvrdit přítomnost kanabinoidů, se zdá být nejpřínosnější. V praxi to ale obvykle znamená vstup na soukromý pozemek, nebo do bezprostřední blízkosti objektů, s čím je spojená řada komplikací. V tomto článku je popisována metoda odběru vzorků vzduchu z blízkého okolí a následná identifikace charakteristických terpenů, díky kterým je možné spolehlivě potvrdit přítomnost konopí.

*Tabulka I*  
*Vývoj zajištěného množství v letech 2009 - 2019 [1]*

	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
cannabis (g)	171 800	277 988	440 780	563 335	735 362	569 564	655 055	722 107	1 094 601	948 015	546 339
cannabis - rostliny (ks)	33 427	64 904	62 817	90 091	73 639	77 685	30 770	57 660	54 392	28 334	26 925
pěstírna	84	145	165	199	276	301	220	299	305	202	258
hašiš (g)	12 499	9 354	2 431	20 532	1 321	14 852	7 558	6 566	9 126	2 916	1 650



*Obr. 1*  
*Poměr zajištěných pěstíren marihuany - 2011 - 2019 - dle velikosti (v %) [1]*



*Obr. 2*  
*Počet zajištěných pěstíren v ČR v letech 2002 - 2019 celkem [1]*

## 2 TERPENY

Při pěstování konopí dochází k uvolňování těkavých látek do ovzduší. Jedná se o terpeny, které vytvářejí intenzivní a charakteristický zápach pro tyto rostliny. Někteří autoři popisují, že do ovzduší se uvolňuje až okolo 200 látek, jedná se především o monoterpeny, případně seskviterpeny [4, 5, 5]. Společně pak tyto látky mohou být identifikačním znakem přítomnosti rostlin rodu *Cannabis* v daném místě. Stále důmyslnější zabezpečení objektů a zejména dodržování práva domovní svobody, znemožňuje odběr vzorků přímo z interiéru objektů, nebo jejich bezprostřední blízkosti. V těchto případech je jedinou možností odběr vzorků vzduchu z přípustné vzdálenosti od objektu, obvykle se jedná o jednotky až desítky metrů. Terpeny uvolňované do ovzduší jsou senzory cítit již ve velmi malé koncentraci. Literární zdroje uvádějí obvykle koncentrace okolo 0,1 ppm [7, 8].

Základem biosyntézy terpenů a kanabinoidů v konopí představují 5-uhlíkové izoprenoidové stavební bloky isopententyl difosfát (IPP) a dimethylallyl difosfát (DMAPP), které jsou kondenzovány za vzniku geranyl difosfátu (GPP) (C10) nebo farnesyl difosfátu (FPP) (C15). Terpenové syntázy (TPS) převádějí GPP nebo FPP na terpeny. Aromatické prenyltransferázy (aPT) kondenzují GPP s kyselinou olivetolovou za vzniku kyseliny kanabigerolové (CBGA), která je cyklizována kanabinoidními syntázami za vzniku kanabinoidů. [5]

Terpenové složení je fenotypová vlastnost, která vykazuje určité rozdíly mezi různými „konopnými“ kmeny konopí. Většina terpenů nalezených v konopí jsou uhlovodíky, které jsou přímými produkty enzymů terpenové syntázy (TPS), na rozdíl od složitějších terpenů, které vyžadují modifikaci jinými enzymy, jako jsou cytochrom P450. Proto chemická rozmanitost konopných terpenů odráží rozmanitost enzymů TPS kódovaných v genové rodině konopných TPS. [5] Terpenové složení konopné pryskyřice se podstatně liší v závislosti na genetických, environmentálních a vývojových faktorech [4, 9].

Naši zájmovou skupinou látek jsou v tomto případě monoterpeny. Autoři Booth a Bohlmann uvádějí dvanáct základních monoterpenů. Jedná se o:  $\beta$ -pinen,  $\alpha$ -pinen,  $\beta$ -thujon, 3-karen, terpinolen, d-limonen, terpineol, 1,8-cineol,  $\alpha$ -terpinen, linalool, myrcen a (Z)- $\beta$ -ocimen [5]. Při extrakci terpenů zjistil Booth, Page a Bohlmann, že nezávisle na fázi květenství byly nejhojnějšími monoterpeny  $\alpha$ -pinen, d-limonen,  $\beta$ -pinen, terpinolen a (E)- $\beta$ -ocimen [5]. Další zdroj uvádí z 13 monoterpenů a 14 seskviterpenů 5 nejčastějších, a to monoterpeny myrcen, terpinolen,  $\alpha$ -pinen,  $\beta$ -pinen a limonen a jeden seskviterpen karyofylen [9]. U sušených rostlin koncentrace monoterpenů klesá. Bylo prokázáno, že na základě přítomnosti 5,5-dimethyl-1-vinylbicyklo[2.1.1]hexanu lze rozlišit hašiš od čerstvých a sušených rostlin. Tato látka vzniká z  $\beta$ -myrcenu při UV záření [4].

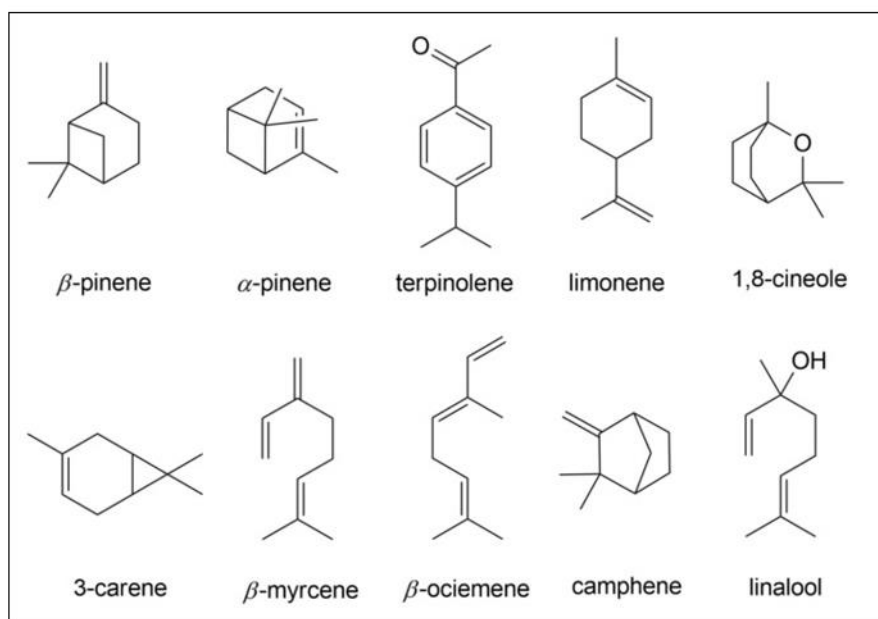
Nedávné studie udávají, že *C. indica* obsahuje o 60–80 % více myrcenu než *C. sativa*. Myrcen se tak stává dominantním terpenem přítomným v rostlinách rodu *Cannabis*. [10]

Terpeny  $\alpha$ -pinen a  $\beta$ -pinen jsou další podstatné terpeny pro identifikaci. Ze všech terpenů přítomných v konopí představují 10–20 % celkového obsahu. Jejich prioritou je jejich těkavost, proto v chromatogramech často vykazují dominantní píky. Pineny jsou základní složkou jehličnanů, proto při vzorkování musíme dodržet dostatečný odstup od těchto dřevin, případně analýzu doplnit dalším srovnávacím vzorkem [10].

Terpen d-limonen je druhým nejhojnějším terpenem v konopí. Zároveň je však docela hojně využíván jako vonná látka do různých kosmetických a čistících prostředků. V přírodě je součástí citrusových plodů. Tyto fakta musíme rovněž zohlednit při vzorkování [10, 11].

Linalool je terpen, který má největší podíl na charakteristické vůni konopí [11]. Eukalyptol (1,8-cineol), karen, felandren a terpinolen jsou důležité terpeny, jelikož odborné studie poukazují, že se vyskytují téměř výhradně u odrůd sativa [10].

Karyofylen patří do skupiny seskviterpenů, je však z této skupiny nejtěkavější a proto za vhodných podmínek detekovatelný v ovzduší. Jeho předností je, že nepodléhá dekarboxylaci, a je tak nejsnadněji naležitelnou složkou v extraktech konopí [10].



Obr. 3  
Chemické vzorce vybraných monoterpenů

### 3 METODIKA ANALÝZY TERPENŮ V OVZDUŠÍ

Z dosavadních analýz vyplývá, že senzoričká identifikace je jakýmsi limitním množstvím pro odběr vzorků vzduchu a následnou analýzu. Měření tak nízkých koncentrací pomocí PID detektoru se v praxi moc neosvědčilo, zejména z důvodu rušivých vlivů ostatních těkavých látek z okolí. Senzorický zápach je však natolik specifický, že je pro následné vzorkování nepostradatelný. Využití čichu služebních psů je problematické, jelikož jsou cvičeni na suchý rostlinný materiál, nebo hašiš. U těchto vzorků je potlačena koncentrace monoterpenů. Navíc služební psi jsou cvičeni na vyhledání konkrétního místa výskytu dané látky (výbušniny, drogy, akceleranty, apod.). Všude přítomný zápach v ovzduší vyvolává u psů dezorientaci a znesnadňuje určení zdroje.

Pro odběr vzorků z ovzduší se nejlépe osvědčila technika termální desorpce, kdy na sorpční trubičku je odebírán vzorek ovzduší a následně analyzován v laboratoři na plynovém chromatografu s hmotnostním detektorem. Vzorkování lze provádět pasivně i aktivně. Pasivní vzorkování se ovšem moc neosvědčilo v exteriéru. V případě aktivního vzorkování byl požíván průtok do 500 ml/min a dobou vzorkování 30–60 minut. Kratší doba vzorkování může být nedostatečná pro identifikaci sledovaných terpenů. Delší doba zase naopak není příliš efektivní z důvodu sorpce ostatních těkavých látek z okolí. Jako náplň sorpční trubičky se osvědčily kombinované sorbenty (slabý a silný), v našem případě Tenax TA 35/60 (100 mg) + Carbograph 5TD 40/60 (100 mg). Analýzu může významně narušit přítomnost pevných částic (pylu, prachu) zachycených na sorpční trubičce, které při termální desorpci produkují za nepřítomnosti kyslíku řadu produktu termodegradace a výrazně sťažují identifikaci sledovaných terpenů. K tomuto účelu je vhodné při vzorkování používat vhodné předfiltry.

### 3.1 Odběr vzorků

V praxi se neosvědčilo odebírat vzorky pomocí druhé osoby, ani po důkladném zaškolení, jelikož počty špatně odebraných vzorků byly příliš vysoké. Nejčastější příčinou byla kontaminace sorpční trubičky a znehodnocení daného vzorku. Při vzorkování nízkých koncentrací z exteriéru je potřeba klást důraz na preciznost a čistotu. Trubičky by měly být připraveny a kondicionovány krátce před analýzou a těsně uzavřeny v dvojbalu. Při transportu na místo záměru a zpět musí být zajištěno, aby nepřišly do kontaktu s jinou těkavou látkou, ve vozidlech jsou to nejčastěji pohonné hmoty. Manipulace by měla být prováděná v rukavicích.

Před samotným odběrem je potřeba znát meteorologickou situaci. Vždy je výhodnější odebírat vzorek za vyšší okolní teploty, kdy dochází k lepšímu odpařování terpenů. Důležitým faktorem je směr větru. Vzorky odebíráme na závětrné straně, často v úzkém pásu šíření. Je potřeba se vyvarovat místům s možnou přítomností přírodních terpenů (květiny, kvetoucí keře a stromy, jehličnany, apod.) Sorpce by neměla být prováděna na vyvýšeném místě, pokud možno ne přímo na zemi z důvodu zvýšené přítomnosti prachu, pylu apod.

Obdobným způsobem je vhodné odebrat kontrolní (srovnávací) vzorek na návětrné straně, případně tam, kde to situace dovoluje, musí být ovšem zajištěna dostatečná vzdálenost od místa s očekávaným výskytem terpenů.

Mnohdy je zapotřebí odhlučnit čerpadlo a zakrýt světelné zdroje z důvodu možného prozrazení. Je vhodné vždy provádět odběr minimálně dvou vzorků. Výhodné je tento odběr provádět současně a minimalizovat tak přítomnost na daném místě.

Po ukončení vzorkování je potřeba sorpční trubičky těsně uzavřít do čistého dvojbalu a co nejrychleji je transportovat do laboratoře k následné analýze.

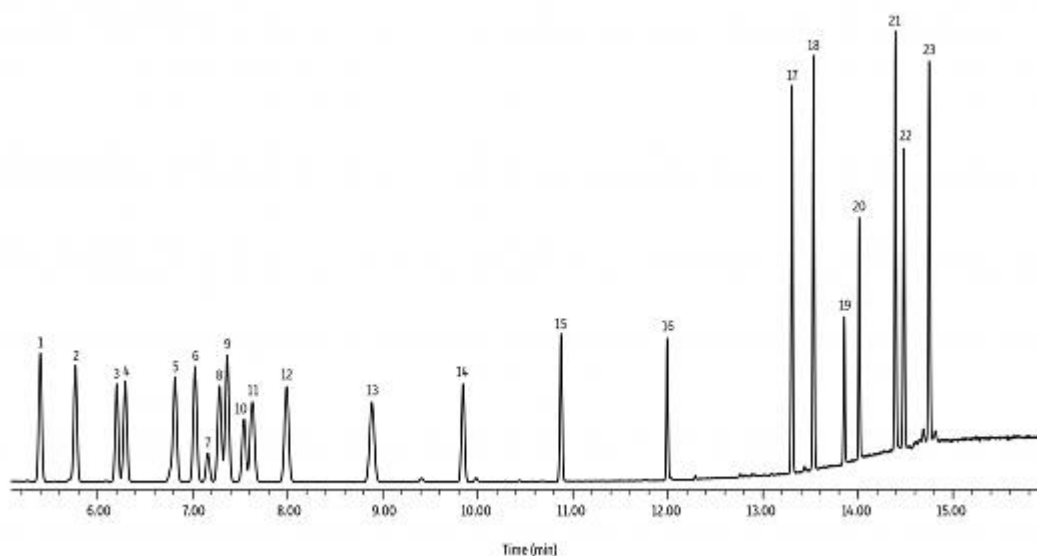
### 3.2 Analýza vzorků

Pro analýzu terpenů byly využity poznatky jiných autorů, kteří se zabývali obdobným tématem [12, 13, 14, 15, 16, 17].

Před samotnou analýzou bychom již měli mít k dispozici vlastní chromatogramy standardů terpenů. V našem případě se jednalo o standardy RESTEK [18]. Nedoporučujeme analyzovat standard těsně před analýzou, aby případné rezidua nezpůsobily falešné výsledky. Termální desorpce by měla být připravena již před samotným odběrem vzorků, tzn. v čase kondicionace sorpčních trubiček. Je zapotřebí vyhřát všechny větve včetně „ColdTrap“ a zbavit se tak případných nečistot. Před zahájením analýz můžeme ještě provést kontrolu citlivosti na daný standard. Nemělo by se ale jednat o sledované terpeny. Následně lze provést kontrolu čistoty systému.

*Tabulka II*  
*Cannabis Terpenes Standard #1 & #2, kolona Rxi-624Sil MS [18]*

	Název	RT (min)	Skupina
1.	alpha-Pinene	5.399	monoterpen
2.	Camphene	5.768	monoterpen
3.	beta-Myrcene	6.203	monoterpen
4.	(-)-beta-Pinene	6.290	monoterpen
5.	delta-3-Carene	6.816	monoterpen
6.	alpha-Terpinene	7.026	monoterpen
7.	Ocimene 1	7.158	monoterpen
8.	D-Limonene	7.281	monoterpen
9.	<i>p</i> -Cymene	7.362	aromát
10.	Ocimene 2	7.539	monoterpen
11.	Eucalyptol	7.629	monoterpenoid (ether)
12.	Gamma terpinene	7.990	monoterpen
13.	Terpinolene	8.887	monoterpen
14.	Linalool	9.845	monoterpenoid (alkohol)
15.	(-)-Isopulegol	10.874	monoterpenoid (alkohol)
16.	Geraniol	11.991	monoterpenoid (alkohol)
17.	beta-Caryophyllene	13.303	seskviterpen
18.	alpha-Humulene	13.531	seskviterpen
19.	Nerolidol 1	13.855	seskviterpenoid (alkohol)
20.	Nerolidol 2	14.012	seskviterpenoid (alkohol)
21.	(-)-Guaiol	14.393	seskviterpenoid (alkohol)
22.	Caryophyllene oxide	14.483	seskviterpenoid (epoxid)
23.	(-)-alpha-Bisabolol	14.747	seskviterpenoid (alkohol)



*Obr. 4*  
*Cannabis Terpenes Standard #1 & #2, kolona Rxi-624Sil MS, nástřik, FID [18]*

Analýza vzorků musí být provedena pokud možno ihned, aby nedošlo k případnému znehodnocení (kontaminaci). Nastavení splitovacího poměru pro primární a sekundární desorpci, případně v nástřikovém modulu, je vhodné nastavit na nižší hodnoty. V našem případě se jednalo o celkový split 1:50.

Ještě před zahájením provedeme analýzu kontrolního vzorku, abychom definitivně vyloučili případnou kontaminaci při vzorkování, přepravě, nebo samotné analýze.

Před analýzou vzorků je nutné mít připravenou čistou splitovací trubičku, pro případ neúspěšné analýzy a následné opakování.

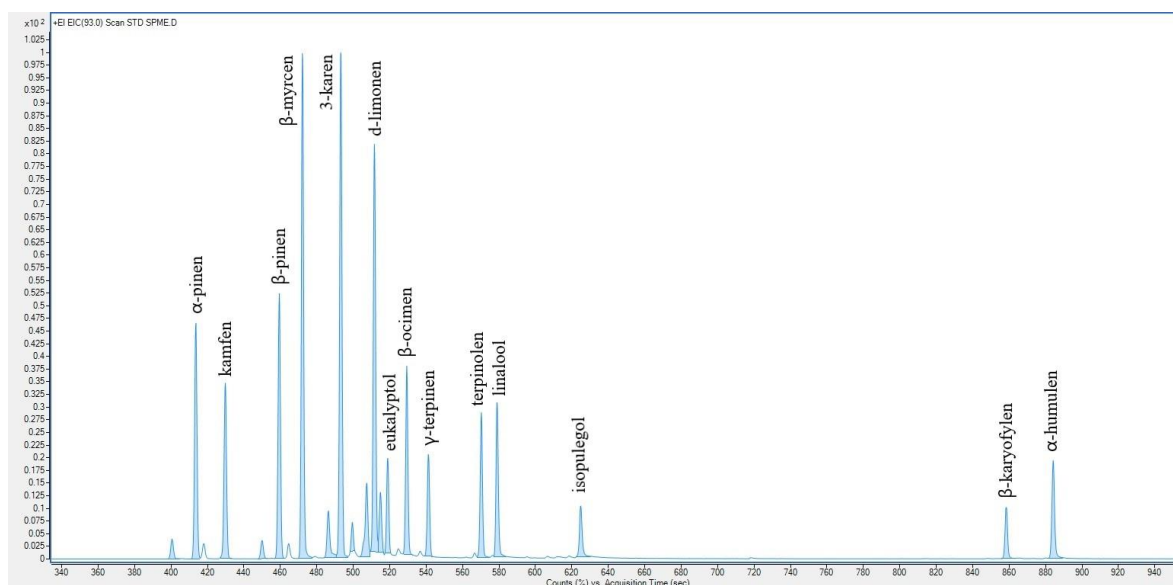
### 3.3 Interpretace

Přestože provedeme analýzu maximálně pečlivě, lze očekávat, že ve vzorku bude vysoké pozadí, tzn. těkavé látky, které se vyskytují v místě odběru ve vzduchu, případně vznikly termodegradací zachycených pevných částic, nebo došlo ke kontaminaci trubičky. Získaný chromatogram musíme proto extrahovat na iontu  $m/z$  93, který je typický pro sledované terpeny. Chromatogramy s extrahovaným iontem  $m/z$  93 jsou znázorněny na obr. 5 a 6. Při procesování je nutné zvolit správné nastavení jednotlivých parametrů, které nám mohou výrazně ovlivnit výsledky. Důležitým krokem je použití dekonvoluce. K tomuto účelu se dobře osvědčily zejména hmotnostní spektrometry s analyzátozem „Time of Flight“.

Nalezené terpeny identifikujeme pomocí hmotnostního spektra a NIST knihovny. Zároveň je důležité srovnávat retenční časy se standardy. U některých malých píků může dojít k špatnému vyhodnocení. Jedna se obvykle o méně těkavější terpeny. Přítomnost iontu  $m/z$  93 a shodného retenčního času nám může pomoci odhalit pravděpodobnou přítomnost dalších terpenů.

Množství identifikovaných terpenů je zásadní pro výsledné potvrzení či vyvrácení přítomnosti rostlin rodu *Cannabis*. Počet těchto terpenů nebyl z našich analýz zatím přesně stanoven, přesto je patrné, že potvrdit minimálně pět hlavních terpenů by nemělo činit problém a tento počet již s vysokou pravděpodobností potvrzuje přítomnost konopí. Přítomnost specifických terpenů (eukalyptol, (1,8-cineol), karene, felandren, terpinolen) zásadně zvyšuje hodnotu výsledku.

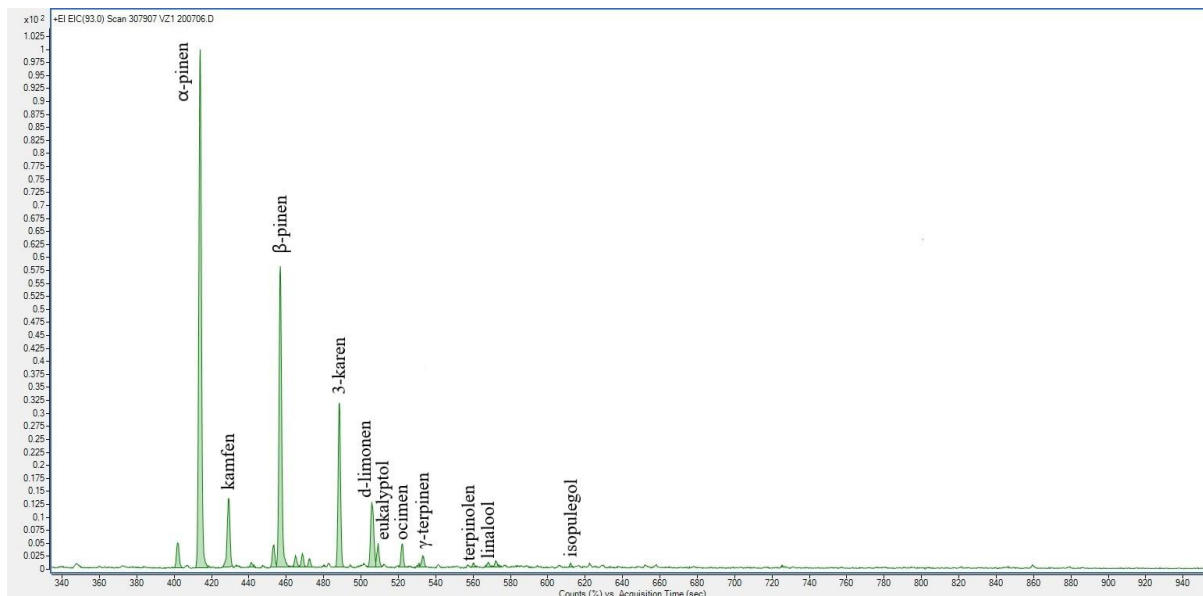
Následující chromatogram standardu (Obr. 5) znázorňuje hlavní těkavé terpeny  $\alpha$ -pinen, kamfen,  $\beta$ -pinen,  $\beta$ -myrcen, 3-karene, d-limonen, eukalyptol,  $\beta$ -ocimen,  $\gamma$ -terpinen, terpinolen, linalool, isopulegol, a dva seskviterpeny  $\beta$ -karyofylen a  $\alpha$ -humulen.



Obr. 5  
Chromatogram STD Restek, SPME



Další chromatogram (Obr. 6) představuje reálný vzorek odebraný 20 m od objektů. Doba sorpce byla v tomto případě 60 minut. Byly zde identifikovány monoterpeny  $\alpha$ -pinen, kamfen,  $\beta$ -pinen, 3-karen, d-limonen a eukalyptol. Monoterpeny ocimen, terpinen, terpinolen, linalool, isopulegol byly identifikovány podle retenčního času.



Obr. 6  
Chromatogram reálného vzorku

## 4 ZÁVĚR

Analýzou vzorku vzduchu pomocí termální desorpce a plynové chromatografie z hmostním detektorem lze identifikovat rostliny rodu *Cannabis* v okolí jejich výskytu. Při vzorkování a analýze je potřeba dodržet přesný metodický postup. Jako hlavní terpeny byly pro identifikaci zvoleny monoterpeny  $\alpha$ -pinen, kamfen,  $\beta$ -pinen,  $\beta$ -myrcen, 3-karen, d-limonen, ocimen, terpinolen, linalool, eukalyptol a jeden seskviterpen  $\beta$ -karyofyllen. Úspěšnou identifikaci těchto terpenů v ovzduší lze s velkou pravděpodobností prokázat přítomnost rostlin rodu *Cannabis* nebo produkty zpracování těchto rostlin, v daném místě, bez nutnosti vstupu do objektu a na pozemky v soukromém vlastnictví.

Metodika byla vypracována za účelem doplnění, usnadnění a urychlení získávání operativních informací pro účely Policie České republiky v souvislosti s nedovolenou výrobou a nakládáním s omamnými a psychotropními látkami.

## LITERATURA

- [1] KUDLÁČKOVÁ B., 2019. *Výroční zpráva NPC za rok 2019*. Národní protidrogová centrála SKPV PČR.
- [2] HRAZDÍRA D. *Konopný ráj to na pohled...?* Elektronický časopis KRIMI-info, Kriminologický ústav Praha Policie ČR.
- [3] ROMAN, M., KOMOROUSOVÁ, L. Profil kanabinoidů ve vzorcích konopí (*Cannabis* sp. L., Cannabaceae). *Elektronický časopis KRIMI-info*, Kriminologický ústav Praha Policie ČR.
- [4] MARCHINI, M., CHARVOZ, C., DUJOURDY, L., BALDOVINI, N., FILIPPI, J. J., 2014. Multidimensional analysis of cannabis volatile constituents: Identification of 5,5-

- dimethyl-1-vinylbicyclo[2.1.1]hexane as a volatile marker of hashish, the resin of *Cannabis sativa* L. *Journal of Chromatography A*, 1370. 200-215.
- [5] BOOTH J. K., BOHLMANN J., 2019. Terpenes in *Cannabis sativa* - From plant genome to humans. *DataPlant Science*. 284, 67-72. ISSN: 0168-9452, DOI: 10.1016/j.plantsci.2019.03.022.
- [6] BOOTH J. K., PAGE J. E., BOHLMANN J., 2017. Terpene synthases from *Cannabis sativa*. *PLOS ONE* 12(3): e0173911. DOI: 10.1371/journal.pone.0173911.
- [7] COMETTO-MUÑIZ J. E., CAIN W. S., Abraham H. A., Kumarsingh R., 1998. Sensory Properties of Selected Terpenes: Thresholds for Odor, Nasal Pungency, Nasal Localization, and Eye Irritation. *Annals of the New York Academy of Sciences*. 855. 648-51. DOI: 10.1111/j.1749-6632.1998.tb10640.x.
- [8] GMINSKI R., MARUTZKY R., KEVEKORDES S., FUHRMANN F., BÜRGER W., HAUSCHKE D., EBNER W., MERSCH-SUNDERMANN V., 2011. Sensory irritations and pulmonary effects in human volunteers following short-term exposure to pinewood emissions. *Journal of Wood Science - J WOOD SCI*. 57. DOI: 10.1007/s10086-011-1182-1.
- [9] GOMÉZ P., 2017. *Terpene Content in Cannabis - The Variability Problem*, Prof of Pot. Dostupné z: <https://profopot.com/terpene-content-cannabis/>.
- [10] FUNDACIÓN CANNÁ. *Terpenes*, Dostupné z: <https://www.fundacion-canna.es/en/terpenes>.
- [11] GREEN CULTUR ED. *15 Cannabis Terpenes Explained (Complete Visual Guide)*, Dostupné z: <https://www.greencultured.co/15-cannabis-terpenes-explained-complete-visual-guide/>.
- [12] DUNHAM S. J. B., NOAD V. L., ARAKELIAN B. S., CARDIN D. B., 2019. *Cannabinoid & Terpene Profiling of Cannabis by Solvent-Free Headspace Extraction and Thermal Desorption-GC-MS*, Entech Instruments.
- [13] HONNOLD R., KUBAS R., MACHERONE A., 2017. *Analysis of Terpenes in Cannabis Using the Agilent 7697A/7890B/5977B Headspace GC-MSD System*, Application Note, Agilent Technologies, Inc.
- [14] HALPENNY M., STENERSON K. K., 2017. *Quantitative Determination of Terpenes in Cannabis Using Headspace Solid Phase Microextraction and GC/MS*, GERSTEL Application Note No. 189.
- [15] STENERSON K. K., *Headspace SPME-GC/MS Analysis of Terpenes in Hops and Cannabis*, FOOD & BEVERAGE. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/analytix-reporter/analysis-terpenes-hops-cannabis.html>.
- [16] WESTLAN J., 2019. *SPME Arrow Sampling of Terpenes in Cannabis Plant Material*, Application Note, Sample Preparation, Agilent Technologies Inc.
- [17] MARKES INTERNATIONAL. *Thermal Desorption: A Practical Applications Guide*, III. Defence and Forensic. Dostupné z: <https://www.restek.com/pdfs/CFTG1036.pdf>.
- [18] RESTEK, Pure Chromatography. *Analytical standard, Cannabis Terpenes Standard #1, Cannabis Terpenes Standard #2*. Dostupné z: <https://www.restek.com/catalog/view/45361>, <https://www.restek.com/catalog/view/45362>.

# Preconcentration technique for determination of hazardous metals in wastewater

**Jiří Sýkora\*, Renata Komendová**

*Vysoké učení technické, Fakulta chemická*

*Purkyňova 464, Brno, 612 00*

*e-mail: xcsykoraj@fch.vutbr.cz*

## Abstrakt

S problematikou stanovení rizikových kovů v odpadních nebo povrchových vodách se setkávají chemické laboratoře Hasičského záchranného sboru České republiky (dále jen CHL HZS) několikrát ročně. Stanovení rizikových kovů jakými jsou arsen, měď, olovo, zinek, chrom, nikl, či kadmium ovšem může být problém. Ne všechny CHL HZS disponují laboratorní technikou jakou je ICP-OES nebo ICP-MS, díky které by byly schopny stanovit stopová množství těžkých kovů ve vzorcích. Všechny tyto CHL HZS ovšem disponují mobilním energiovědisperzním rentegenofluorescenčním analyzátozem Delta X (dále jen ED-XRF), jehož meze detekce pro tyto prvky se pohybují na koncentrační úrovni 10 mg/l. V Nařízení vlády č. 401/2015 Sb. ve znění pozdějších předpisů o hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod jsou u vybraných prvků stanoveny limity od desetin až po jednotky mg/l. Pakliže mají CHL HZS touto instrumentací dosáhnout těchto hodnot je zapotřebí použít účinnou prekoncentrační techniku.

## Klíčová slova

Rizikové kovy, XRF, prekoncentrace.

## ÚVOD

Autoři tohoto příspěvku se zabývali vývojem a optimalizací prekoncentrační techniky, která využívá jako prekoncentrační medium agar. Zjistili, že při použití této techniky se dá za určitého pracovního postupu dosáhnout prekoncentračního faktoru kolem hodnoty 400 v závislosti na sledovaném analytu. Díky tomuto zjištění se pak dá na přístrojích CHL HZS teoreticky stanovit koncentrace některých rizikových kovů kolem 30 µg/l. Ovšem při praktickém ověření se tato koncentrace pohybuje u vybraných prvků kolem hodnoty 100 µg/l pro optimalizovaný pracovní postup a optimalizovanou metodu nastavenou v měřicím přístroji ED-XRF.

## EXPERIMENT

### Přístroj

Mobilní přístroj Delta Profesional X byl vybaven Rhodiovou rentgenkou o výkonu 4 W. Díky dobré geometrii není zapotřebí vakuum uvnitř přístroje. Přístroj byl vybavený SDD detektorem (Silicon Drift Detector) vybavený integrovanou full VGA kamerou a možností zúžení X-ray paprsku z 9 mm na 3 mm [1, 2].

### Chemikálie

Agar (Dorapis, Praha, ČR), kyselina dusičná (Penta, Chrudim, ČR), destilovaná voda, ICP multi standardní roztok IV (Supelco, Darmstadt, Německo) o koncentraci 1 000 mg/l, ICP multi standardní roztok VIII (Supelco, Darmstadt, Německo) o koncentraci 100 mg/l,

certifikovaný referenční materiál (ASTASOL®, Praha, ČR) o koncentraci 1 000 mg/l pro kovy: kadmium, arsen, zinek, měď, nikl, chrom a olovo.

### Optimalizovaný pracovní postup

Metoda byla inspirována článkem Kazuhiko Nakano a jeho kolektivu, který na laboratorním vlnovědisperzním rentgenofluorescenčním přístroji Rigaku analyzoval prekoncentrované těžké kovy v agaru. Jejich metoda využívala zásaditou oblast pH. Námí optimalizovaná metoda dosahuje naopak velmi pěkných výsledků v kyselé oblasti pH analyzovaného roztoku, které je nutné před analýzou upravit (viz graf 1). Následně dojde ke smíchání vzorku se 70 mg agaru v předem připravené oboustranně otevřené XRF kyvetě. Kyveta se následně zahřívá na topné desce při teplotě 90 °C po dobu 30 minut. Poté se kyveta s gelem nechala volně zchladnout na laboratorní teplotu a poté se nechala přibližně 2,5 hodiny při teplotě 90 °C v sušárně. Následně gel rozetře z důvodu lepší homogenizace vzorku. Měření probíhá přímo v oboustranně otevřené XRF kyvetě na přístroji ED-XRF Delta X [3].

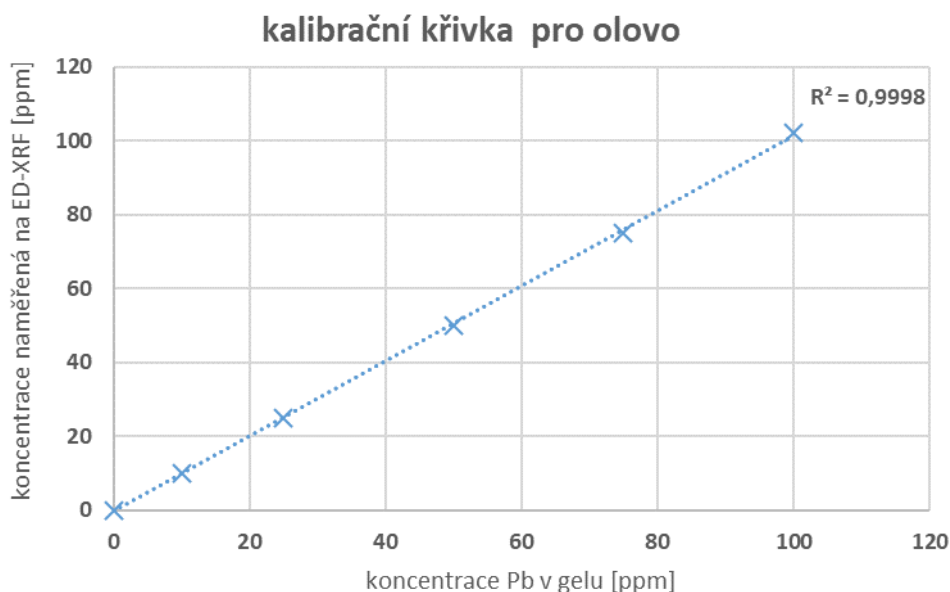


*Graf 1*

*Vliv pH na prekoncentrační faktor, nikl*

### Nastavení měřicího přístroje

Vyvinutá metoda se komplexně zabývala i optimalizováním nastavení ED-XRF Delta X k pokud možno co nejpřesnější identifikaci sledovaných analytů. Díky úpravě měřících časů a uživatelské kalibraci přístroje došlo ke zlepšení detekčních limitů a lepší reprodukovatelnosti získaných dat.



*Graf 2*  
*Kalibrační křivka pro olovo*

### Zjištění prekoncentračních faktorů

Připravily se pracovní roztoky o koncentraci 50 mg/l a 100 mg/l pro chrom, nikl, měď, zinek, arsen, kadmium a olovo. Tyto roztoky byly zpracovány podle výše uvedeného optimalizovaného postupu proměřeny na přístroji Delta X. Pro každou koncentraci a prvek bylo připraveno 5 vzorků, které byly vždy měřeny třikrát. Ze získaných dat byly zjištěné prekoncentrační faktory pro sledované těžké kovy a ty jsou uvedeny v tabulce 1.

*Tabulka 1*  
*Zjištěné prekoncentrační faktory*

	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Pb</b>
<b>50 mg/l</b>	317 ± 5	444 ± 7	397 ± 6	326 ± 7	243 ± 8	110 ± 5	90 ± 5
<b>100 mg/l</b>	315 ± 4	445 ± 6	395 ± 5	330 ± 4	249 ± 7	105 ± 5	94 ± 4

### Meze stanovitelnosti kovů

Ze zjištěných mezí detekce analytů na přístroji Delta X se na základě dříve změřených prekoncentračních faktorů se dá určit mez stanovitelnosti (dále MS) těchto těžkých kovů stanovitelná tímto způsobem prekoncentrace. Pro ověření těchto hodnot byly připraveny roztoky o koncentracích 10 µg/l, 50 µg/l, 100 µg/l, 200 µg/l a 500 µg/l. Tyto roztoky byly opět připraveny podle výše uvedeného postupu. Bylo zjištěno, že chrom, nikl, měď, zinek a arsen se dají dobře stanovit od koncentrace 100 µg/l. V případě olova a kadmia to bylo u koncentrace 200 µg/l. V tabulce č. 2 můžete vidět porovnání meze stanovitelnosti a ověření meze stanovitelnosti na standard.

*Tabulka 2*  
*Meze detekce (teoretická a prakticky ověřená)*

	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Pb</b>
<b>teoretická MS [µg/l]</b>	31,6	22,5	25,3	30,5	40,7	93,0	108,7
<b>ověřená MS [µg/l]</b>	100	100	100	100	100	200	200

## VÝSLEDKY A DISKUZE

Z grafu číslo 1 lze vyzorovat, že tato metoda je použitelná v celém rozsahu pH, avšak ne vždy dosahuje maximálního možného prekoncentračního faktoru. Nejlepší hodnoty prekoncentračního faktoru pro všechny sledované kovy byly zjištěny v kyselé oblasti pH. Zjištěné prekoncentrační faktory pomohli zjistit teoretickou mez stanovitelnosti. Tyto teoretické hodnoty se autoři příspěvku pokusili ověřit a zjištěné hodnoty jsou uvedeny v tabulce 2. Výhodou této prekoncentrační metody je, že nedochází ke ztrátám analytů vlivem přeléváním z nádoby do nádoby. Celá prekoncentrace se odehrává v oboustranně otevřené XRF kyvetě. Dalším kladem této metody je, že náklady na analýzu jsou velmi malé.

## ZÁVĚR

Z naší výsledků vyplývá, že optimalizovaný pracovní postup by mohl být pro potřeby HZS ČR dostačující. Bez použití prekoncentrační postupy nejsou jednotky chemických laboratoří schopny pomocí přístroje Delta X analyzovat nízké koncentrace u kovů jakými jsou chrom, nikl, měď, zinek, arsen, kadmium a olovo. Zjištěné detekční limity prekoncentračního postupu za použití agaru bez problémů dosahují limitů, které je zapotřebí stanovit dle Nařízení vlády č. 401/2015 Sb. ve znění pozdějších předpisů o hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod.

## PODĚKOVÁNÍ

Tento příspěvek vznikl za podpory Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR ze specifického výzkumu č. FCH-S-21-7398.

## ZDROJE

- [1] RUČNÍ SPEKTROMETR A RUČNÍ ANALYZÁTOR KOVŮ DELTA PROFESSIONAL. BAS Rudice [online]. Blansko [cit. 2021-10-17]. Dostupné z: <https://www.bas.cz/rucni-analyzator-kovu-pro-trideni-kovu-pmi/delta-professional-rucni-analyzator-kovu-spektrometr.php>
- [2] DELTA PROFESSIONAL Handheld XRF for Positive Material Identification (PMI). Blansko, ČR, 2013.
- [3] NAKANO, Kazuhiko, Kenta OKUBO a Kouichi TSUJI. Preconcentration of environmental waters by agar for XRF analysis. *Powder Diffraction* [online]. 2009, 24(2), 135 - 139 [cit. 2021-10-17]. ISSN 08857156. Dostupné z: doi:10.1154/1.3132596

## Bílé prášky tak trochu jinak

Jiří Sýkora\*, Jan Hrdlička a David Kirsch

*Hasičský záchranný sbor Jihomoravského kraje - pracoviště Laboratoř Tišnov, Cihlářská 1748, Tišnov, 666 03*

*jiri.sykora@firebrno.cz, jan.hrdlicka@firebrno.cz, david.kirsch@firebrno.cz*

### Abstrakt

Následující článek vznikl na základě praktických poznatků ze zásahové činnosti pracoviště Laboratoř Tišnov, na základě literárních rešerší a řízených diskuzí s odbornými pracovníky z oblastí výbušnin, drog a radioaktivních látek. Definuje vybrané nebezpečné látky a popisuje rizika spojená se zásahy, u kterých se vyskytují bílé prášky. Tyto zásahy jsou často z hlediska velitele zásahu, případně zasahujících příslušníků podceňována. To je kvůli převažující zásahové činnosti na takzvané „fake powder“, kdy v drtivé většině se jedná o nálezy mouky, cukru či jiné běžné látky vyskytující se v domácnosti.

### Klíčová slova

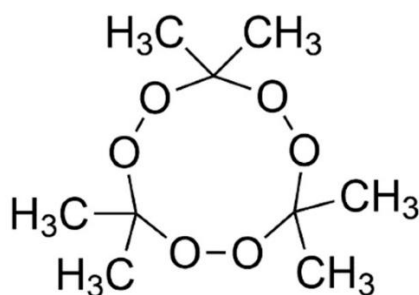
Bílý prášek, TATP, fentanyl, thorium, riziko, složky IZS.

### ÚVOD

Příslušníci pracoviště Laboratoř Tišnov (dále jen CHL) se setkávají s řadou nebezpečných látek. Během své zásahové činnosti se však již setkali s látkami, které svými nebezpečnými vlastnostmi výrazně vyčnívali z řady nebezpečných látek a spadali do kategorie zásahů takzvaných „bílých prášků“. Cílem příspěvku, je rozšířit povědomí odborné veřejnosti o níže uvedených bílých prášcích, se kterými se složky Integrovaného záchranného systému (dále jen IZS) mohou při výkonu své každodenní činnosti setkat. Jedná se o látky radioaktivní - thorium, výbušné - triaceton triperoxid (dále jen TATP) a vysoce toxické - fentanyl.

### TRIACETON TRIPEROXID (TATP)

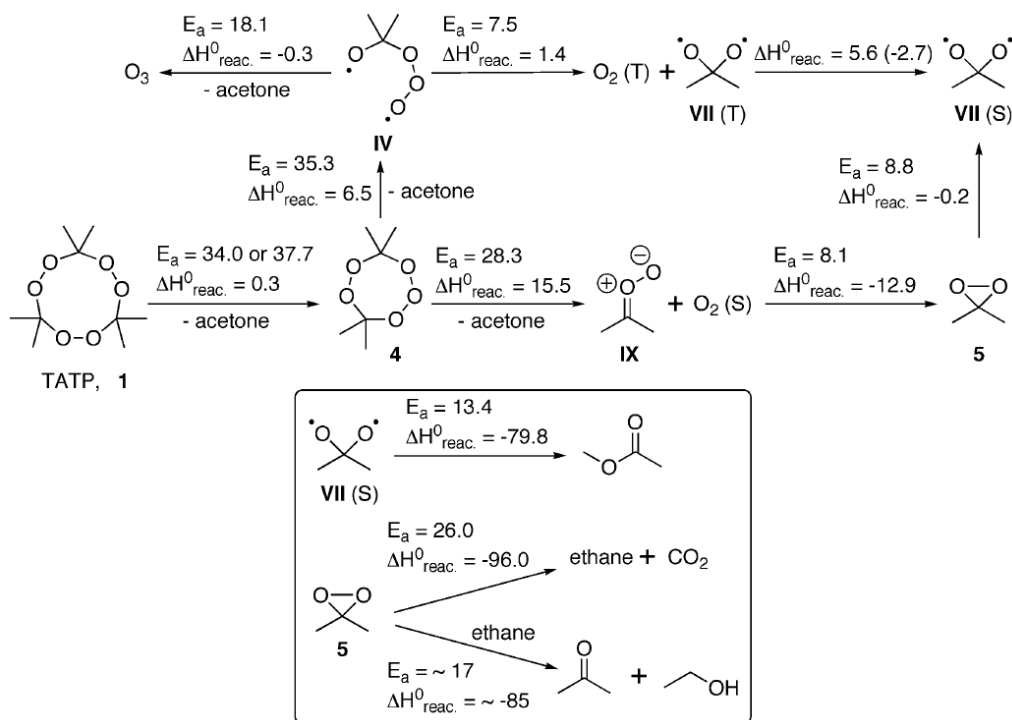
V posledních letech se v různých evropských zemích objevily případy sebevražedných útoků na nevinné civilisty. Byly to například nedávné teroristické útoky v Paříži, z listopadu roku 2015, které si sumárně vyžádaly 129 obětí a 415 zraněných [1]. Dalším případem jsou útoky z roku 2016 na bruselské mezinárodní letiště Zaventem a bruselské metro (stanice Maelbeek). I při těchto útocích bylo zabito několik desítek lidí [2, 3]. O rok později se na centrálním bruselském vlakovém nádraží pokoušel útočník odpálit výbušninu, která naštěstí selhala. Tento případ neměl na svědomí žádné oběti [4]. O několik měsíců později se odehrál podobný incident ve vlakové stanici Parsons Green. Zde došlo k výbuchu 400 g třaskaviny ukryté v termotašce v jednom vozu vlakové soupravy. Při tomto incidentu bylo zraněno 29 lidí, nacházejících se v inkriminovaném vagonu [5]. Pojítka, které spojuje všechny tyto bombové útoky souvisí s organickými peroxidy, respektive s jedním – triaceton triperoxidem (dále jen TATP).



Obrázek 1

Molekulová struktura TATP [6]

Triaceton triperoxid, nebo-li 3,3,6,6,9,9-hexamethyl-1,2,4,5,7,8-hexaxonan (CAS: 17088-37-8) je chemická látka a primární výbušnina. Označení primární výbušnina má díky své schopnosti snadné detonace [7, 8]. TATP je sněhově bílá krystalická látka nerozpustná ve vodě, která je extrémně citlivá na tření, náraz, statickou elektřinu nebo teplo [9]. Díky těmto vlastnostem dostal tento organický peroxid nelichotivé označení „mother of Satan“, nebo-li matka Satana [10]. Tato látka, na rozdíl od ostatních komerčně dostupných výbušnin, neobsahuje ve své struktuře dusík (viz obrázek 1), který převádí velkou část své energie na teplo při exotermické reakci. Výbušniny na bázi organických peroxidů se vyznačují tzv. entropickou explozí, u níž dojde takřka k okamžitému rozkladu každé molekuly TATP, která se nachází v pevném stavu na čtyři molekuly v plynné fázi – tři molekuly acetonu a jedna molekula ozonu (viz obrázek 2). Dochází tak ke vzniku obrovského tlaku vznikajících molekul plynů, což má v praxi za následek vytvoření velké devastující síly. Účinky výbuchu bývají charakterizovány na základě porovnání s účinky standardních výbušnin. Nejčastěji se pro porovnání účinku výbušniny používá 2,4,6-trinitrotoluen (dále jen TNT) [11]. Odborná literatura uvádí, že TATP dosahuje přibližně 80 % síly TNT [10, 12].

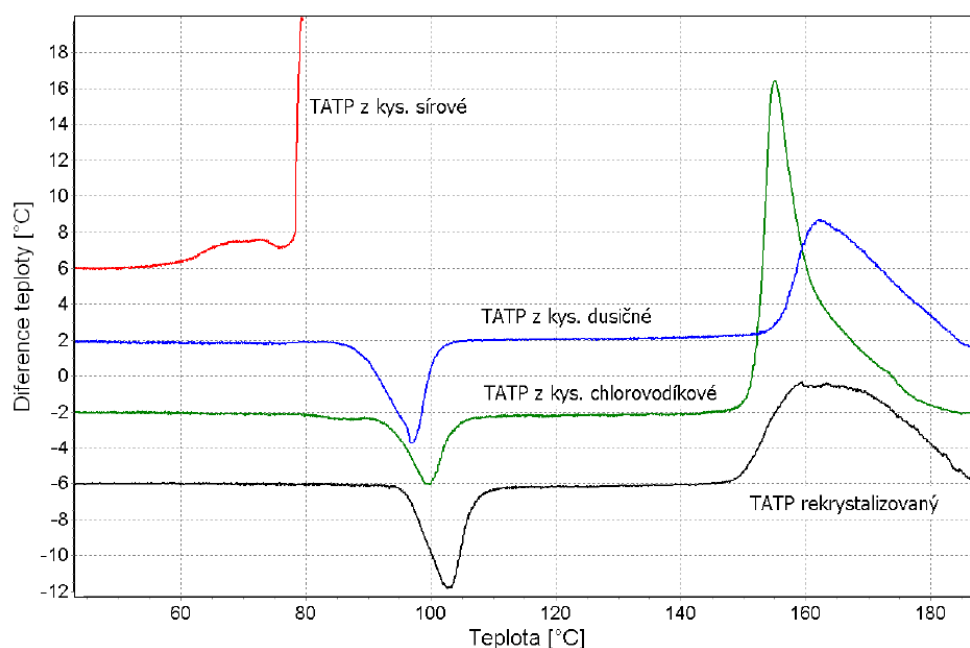


Obrázek 2

Schéma entropické exploze TATP [12]



Triaceton triperoxid je pravděpodobně jedna z nejrozšířenějších podomácku vyrobitelných výbušnin, a proto je velmi oblíbená nejen u „hobby chemiků“, ale i teroristů [13]. Syntéza této výbušniny je poměrně jednoduchá. Potřebné suroviny jsou lehce dostupné a návody můžete nalézt na internetu. Jak už napovídá samotný název látky triaceton triperoxid, je pro přípravu této výbušniny zapotřebí aceton a peroxid vodíku. Jejich vzájemná reakce probíhá rychleji v kyselém prostředí, a proto se při výrobě TATP používají jako katalyzátory reakce různé kyseliny. Právě výběr použité kyseliny velmi ovlivňuje vlastnosti vyrobeného organického peroxidu [14]. Internetové zdroje nejčastěji doporučují kyselinu sírovou, která ovšem v praxi není příliš vhodná. Bylo zjištěno, že tepelná stabilita TATP připraveného za pomoci kyseliny sírové nebo chloristé je nižší, než tomu je v případě kyseliny chlorovodíkové nebo dusičné. Odborná literatura uvádí, že při použití kyseliny sírové a chloristé má velký vliv na tepelnou stabilitu TATP i samotná koncentrace použité kyseliny. V tomto případě autoři uvádí, že čím koncentrovanější kyselina je, tím méně stabilní TATP vzniká. Zatím co v případě kyseliny dusičné a chlorovodíkové dochází k rozkladu při teplotě nad 145 °C, u již zmiňovaných kyselin – sírové a chloristé - se tato teplota pohybuje v závislosti na koncentraci použité kyseliny v rozmezí od 50 °C do 145 °C. Takto široký rozsah teplot je přisuzován rozdílnému množství přítomné zbytkové kyseliny v krystalech [15]. Výše uvedené tvrzení je podpořené záznamem z difrakční termické analýzy (DTA) vzorků TATP připravených z různých kyselin (viz obrázek 3). Tímto způsobem připravené TATP může představovat riziko především při sušení (např.: na topení nebo v teplých letních dnech), kdy může dojít k samovolnému rozkladu a tím i k neočekávanému výbuchu [7].



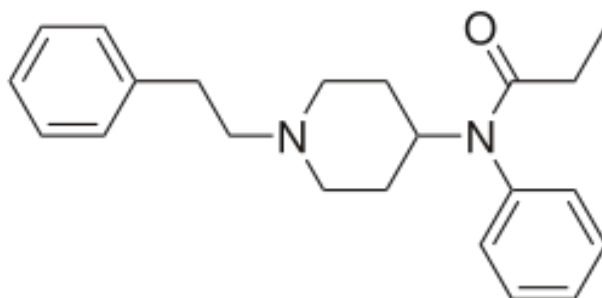
Obrázek 3  
Záznam z DTA TATP [7]

Příslušníci CHL se s organickými peroxidy setkali v roce 2019 při zásahu v Brně-Židenicích na ulici Šámalova. Zde byla laboratoř povolána k nálezům velkého množství chemických látek v bytě, ve kterém byla nalezena osoba bez známek života. Dle informací měl být zesnulý muž v minulosti odsouzen za výrobu trhavin [16]. Zásah probíhal společně s pyrotechnickou službou Policie České republiky a v jeho průběhu došlo dvakrát k evakuaci okolních objektů, kdy bylo dohromady evakuováno přes 80 osob [17]. Na místě kromě velkého množství chemikálií bylo nalezeno asi půl kilogramu kyseliny pikrové a téměř šesti kilový pytel s bílou krystalickou látkou. Tato látka byla na místě identifikována s největší

pravděpodobností jako směs organického peroxidu s dusičnanem. Nalezené látky by stačily na zničení inkriminovaného třípodlažního domu i s jeho okolím [18]. Zajištěné výbušniny byly zlikvidovány ve dvou řízených odstřelech za městem Brnem.

## FENTANYL

Ještě před 15 lety to byla látka mezi veřejností téměř neznámá, dnes je o ní napsáno mnoho odborných článků a v povědomí široké veřejnosti je známá jako zabiják narkomanů. Její chemický název je *N*-(1-(2-fenylethyl)-4-piperidiny)-*N*-fenylpropanamid tedy fentanyl (obrázek 4). Díky jeho dlouholeté regulaci se kromě fentanylu stále častěji objevují nové deriváty fentanylu takzvané „The Fentalogs“.



Obrázek 4  
Molekulová struktura fentanylu [19]

Fentanyl (CAS: 437-38-7) byl vyvinut v 50. letech 20. století belgickou firmou Janssen a asi o 10 let později byl již používán v medicíně. Je to látka, která má podobné vlastnosti jako morfin, ale má však větší analgetický účinek (asi 100x, působí však krátkodoběji). Patří do skupiny uměle syntetizovaných opioidů [20]. Vzhledově se jedná o bílý krystalický prášek hořké chuti bez zápachu, s molekulovou hmotností 336,47 g/mol, bodem tání mezi 83 a 84 °C. Je snadno rozpustný v etanolu případně metanolu a prakticky nerozpustný ve vodě [21]. Nejnižší toxická dávka (TDLo) při které dojde k celkovému útlumu, při intravenózní aplikaci u člověka je 2 µg/kg a při orální aplikaci 100 µg/kg [22]. Literární údaje tak jednoznačně prokazují, že se svou toxicitou vyrovná některým bojovým chemickým látkám (dále jen BCHL) viz tabulka 1. Zjednodušeně lze říci, že v případě fentanylu je smrtelná dávka pár zrníček a v případě toxicitějšího derivátu - carfentanylu je to jedno zrníčko velikosti zrnka máku.

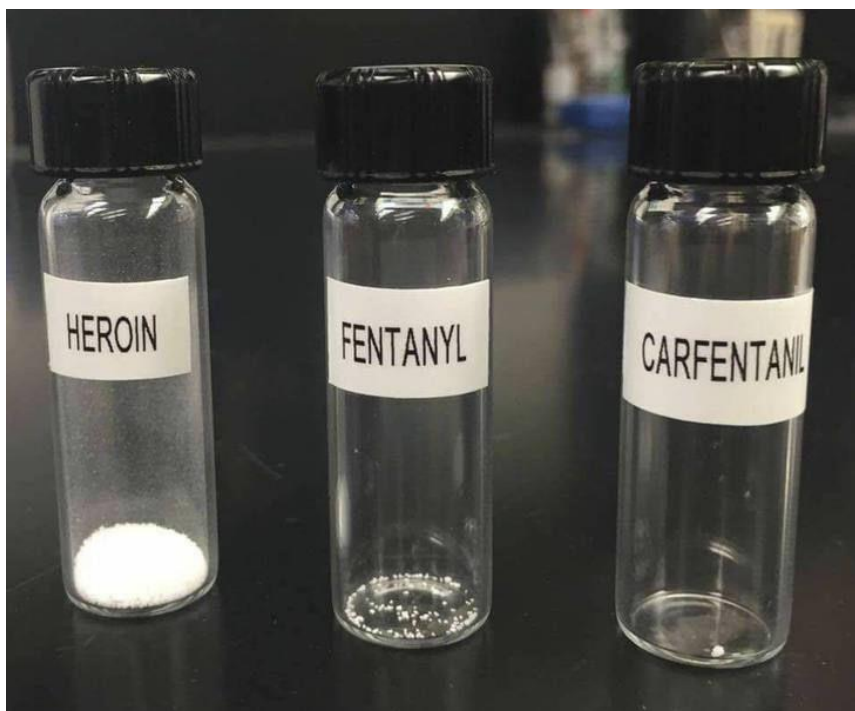
Tabulka 1  
Srovnání toxicity opiátů s BCHL sarinem

LÁTKA	SMRTELNÁ DÁVKA V MG	ZDROJ
MORFIN	120	[23]
HEROIN	30	[24]
SARIN	<b>0,8 – 8</b>	[25]
FENTANYL	0,25 – 2	[26]
CARFENTANYL	0,02	[27]

V USA a rovněž i v Evropě je posledních 7 let sledován strmý nárůst zneužití fentanylu a fentalogs. Tento problém přerostl v USA v celospolečenský problém, a proto se v USA začalo hovořit o tzv. „fentanylové epidemii“. Tyto látky jsou zde hojně zneužívány drogovou scénou. Díky svým násobným opioidním účinkům jsou výhodnější než běžný heroin. Lze ho na rozdíl od heroínu více ředit, což znamená vyšší zisk a silnější výsledný

produkt. Řada obchodníků s heroinem v poslední době preferuje právě proto fentanyl, neboť z jednoho kilogramu čistého fentanylu je možné ředěním získat cca 10 kg látky připravené k distribuci, která si stále zachovává vysokou kvalitu [28].

Fentalogs jsou nejčastěji dopravovány do Evropy prostřednictvím expresních poštovních a kurýrních služeb, následně jsou prodávány přes ilegální komerční webové stránky (Darknet) nebo prostřednictvím již existující sítě jako „legální“ náhrada nelegálních opioidů. Nelegální laboratoře na výrobu fentanylů se v evropských státech objevují již od roku 2004 (Rakousko, Německo, Slovensko, Portugalsko). Na Slovensku je dokonce fentanyl drogou číslo 4. Od roku 2010 jsou zde evidovány časté záchyty. V roce 2011 tu byla odhalena jedna laboratoř produkující fentanyl. V Estonsku je fentanyl doménou ruskojazyčných skupin. Heroin je zde na ústupu a je nahrazován fentanylem, který je zodpovědný za značný nárůst úmrtí. Od roku 2016 je to více jak 80 osob [29]. Ve Švédsku je ročně evidováno cca 250 až 300 úmrtí ve spojitosti s fentalogs. Od roku 2014 se objevuje nové podání této látky v podobě nosního spreje obsahující fentanyl případně butyrfentanyl [30]. V České republice jsou fentanyl a některé jeho deriváty uvedeny na seznamu návykových látek, dle Nařízení vlády č. 463/2013 Sb., díky čemuž se považují za nelegální látky. V ČR bylo evidováno zatím menší množství případů předávkování opiáty, z toho pouze jednou fentanylem, který se převážně získává z náplastí a jiných farmaceutických produktů obsahující fentanyl [29]. Nicméně Celní správa České republiky již eviduje značný nárůst záchytů v mezinárodních poštovních zásilkách z Číny. Neoficiální zdroje mluví o více jak 0,5 kg fentalogs, které byly zachyceny v mezinárodní poště v posledních dvou letech. Pokud k tomu přičteme, že odhadovaná pravděpodobnost záchytu se pohybuje v jednotkách procent, mohly být do ČR nelegálně přivezeny kilogramy této vysoce toxické látky.



Obrázek 5  
Smrtelná dávka opiátů [31]

Příslušníci IZS se mohou s fentalogs setkat při svém každodenním plnění služebních úkolů. Příslušníci Policie ČR a Celní správy například při zadržení osob s podezřením na distribuci omamných a psychotropních látek (dále jen OPL), při realizacích v prostorách výroby a distribuce OPL, ale také při běžných silničních kontrolách. Velké riziko pro tyto

příslušníky je to, že často nemají vhodné osobní ochranné a detekční prostředky, kterým by mohly riziko vysoce toxické látky snížit nebo odhalit. Stejněmu riziku jsou vystaveni i lékaři a posádky Zdravotnické záchranné služby, kteří poskytují neodkladnou péči pacientům s intoxikací OPL. V neposlední řadě příslušníci Hasičského záchranného sboru, kteří často zasahují v bytových či jiných prostorách s výskytem podezřelých prášků a chemikálií, asistují PČR při realizacích v prostorách výroby a distribuce OPL, a v neposlední řadě na poštovních úřadech při únicích neznámých podezřelých látek z poštovních zásilek. Hasiči, na rozdíl od svých kolegů ze záchranné služby a policie, jsou velmi dobře vybaveni osobními ochrannými prostředky, které velmi efektivně zachytí intoxikaci fentanylem a jeho deriváty. Nicméně často tyto ochranné prostředky nejsou dostatečně používány, jelikož je situace z pohledu samotných příslušníků či velitele zásahu podceňována.

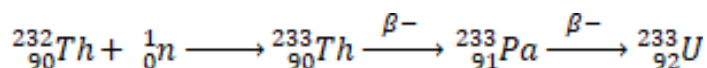
Fentalogs jsou za běžných podmínek nejčastěji ve formě prášku, který v případě uzavřené nádoby nepředstavuje závažné riziko. Nicméně pokud dojde k rozptýlu tohoto prášku do ovzduší ve formě aerosolu, představuje vysoké riziko pro osoby bez ochrany dýchacích cest a prachotěsných ochranných obleků. Literatura popisuje, že se u příslušníků policie projeví příznaky expozice opiáty až poté, co svou činností vytvořily fentanylový aerosol. Při činnosti výše uvedených složek je třeba věnovat zvláštní pozornost eliminaci jakéhokoli vdechnutí a dermálního kontaktu s fentanylem případně jeho deriváty [32].

## THORIUM

Thorium je radioaktivní prvek bez stabilních izotopů vyskytující se v zemské kůře, nejčastěji jako radioizotop  $^{232}\text{Th}$  s poločasem rozpadu  $1,41 \cdot 10^{10}$  roku. Zastoupení tohoto izotopu v zemské kůře je při průměrné aktivitě  $0,052 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$  [33] což přibližně představuje 8 ppm [34]. Další izotopy thoria se objevují i v dalších přírodních rozpadových řadách. Pouze 6 izotopů z 26 se vyskytuje v přírodě, z toho je téměř ze 100 % zastoupeno  $^{232}\text{Th}$ . Na území ČR se nenacházejí žádné ověřené zásoby thoria. V roce 2010 byly dovezeny 4 kg kovového thoria za dovozní cenu 3 250 Kč/kg [34]. Thorium tvoří téměř výhradně kationty  $\text{Th}^{4+}$ . Vodou nerozpustné sloučeniny se nacházejí ve formě bílých krystalických struktur, vodou rozpustné jsou z pravidla bezbarvé [35].

Obecně je toxicita thoria a jeho sloučenin spojená s jeho radioaktivitou. V případě přímého kontaktu bylo při krátkodobé expozici pozorováno podráždění kůže, očí a dýchacího traktu. V případě podání větších dávek byly pozorovány poruchy krvetvorby, poškození nervového a rozvrat imunitního systému, případně funkční a tvarové změny na plicním epitelu [36].

Od 40 let minulého století se uvažuje o využívání thoria v jaderném průmyslu pro přípravu  $^{233}\text{U}$ . Energetický výtěžek přichází následným štěpením  $^{233}\text{U}$  (viz rovnice 1). Z důvodu možného zneužití vojenskými nebo teroristickými organizacemi, jsou sloučeniny thoria sledovány Odborem pro kontrolu nešíření zbraní hromadného ničení Státního úřadu pro jadernou bezpečnost. Thorium se využívá při legování kovů, jeho přítomnost zvyšuje odolnost slitin k vysokým teplotám [37].

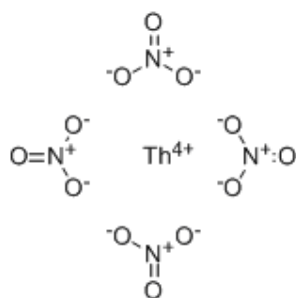


Rovnice 1: příprava  $^{233}\text{U}$  z  $^{232}\text{Th}$ .

Dusičnan thoričitý (CAS: 13823-29-5) je bílá krystalická látka s mírně toxickými vlastnostmi. Uvádí se její nehořlavost, ale některé zdroje připouštějí možnost exploze, a to v případě vhodné iniciace. Například pokud je ve velkém množství nebo pokud je ve formě jemného prachu [38].

Oxid thoričitý (CAS: 1314-20-1) je také bílá krystalická látka s potvrzenou karcinogenitou, rozpustná v kyselině sírové, nerozpustná ve vodě, tající při 3 390 °C [39]. Oxidy thoria zlepšují optické vlastnosti křemíkového skla, využívá se tedy k výrobě optických elementů objektivů fotoaparátů (Asahi Pentax Super-Takumar f/1.4 50 mm) [37].

Thorium se dá s úspěchem využít i jako katalyzátoru pro různé organické syntézy [40]. Například pro krakování uhlovodíků. I nález CHL je z největší pravděpodobnosti z této oblasti. Při nálezu byla část oxidu thoričitého používána, nebo minimálně jednou použita. Někteří odborníci zabývající se drogovou problematikou připouští možnost použití sloučenin thoria jako katalyzátoru při syntéze drog (amfetaminů).



Obrázek 6  
Molekulová struktura  
dusičnanu thoričitého [41]



Obrázek 7  
Molekulová struktura  
oxidu thoričitého

V polovině roku 2016 příslušníci Policie ČR požádali o součinnost pracoviště Laboratoř Tišnov pro posouzení nebezpečnosti a identifikaci neznámých nebezpečných chemických látek nalézajících se v rodinném domě v jedné z obcí v Jihomoravském kraji. Jednotka výjezdové skupiny pracoviště Laboratoř na místě našla velké množství různých chemických látek nacházejících se ve sklepních prostorách rodinného domu, ale také v garáži, kde byl z části vybudován sklad chemických látek a z části postavena laboratoř s digestořemi a aparaturami. Dále pak byl v půdním prostoru garáže, přístupném pouze po žebříku, nalezeno větší množství různých chemických a radioaktivních látek. Celkem bylo nalezeno 770 g dusičnanu thoričitého a cca 200 g oxidu thoričitého. Vzhledem k situaci na místě zásahu hejtmán Jihomoravského kraje svolal mimořádné zasedání Bezpečnostní rady, na kterém bylo rozhodnuto vyhlásit na 15 dní krizový stav - stav nebezpečí. V objektu bylo zajištěno a zlikvidováno cca 2,5 kg radioaktivních látek a cca 10,5 t nebezpečných chemických látek dále pak cca 10,5 t směsného odpadu a cca 5 t železného šrotu [42, 43, 44].





Obrázek 6  
Radioaktivní materiál

## ZÁVĚR

Výše uvedené skutečnosti odrážejí dlouholetou praxi ze zásahové činnosti pracoviště Laboratoř Tišnov. Zkušenosti získané z odborných diskuzí s příslušníky Pyrotechnické služby PČR, Národní protidrogové centrály, Národní centrály proti organizovanému zločinu SKPV a pracovníky Celně technických laboratoř, se kterými se příslušníci pracoviště Laboratoř setkávají u zásahů nebo v rámci výcviků, či odborných příprav.

Zkušenosti CHL Tišnov zároveň potvrzují velmi častou tendenci neadekvátně reagovat, a to jak podceněním, či případně rozsáhlou odezvou čítající desítky zasahujících. Vždy je zapotřebí k daným nálezům přistupovat s respektem, ale i střízlivým okem posuzovat situaci v souvislosti s podezřelým, či poškozeným. Místními podmínkami zjištěných od již přítomných příslušníků IZS a svědků. Neméně důležité je i provedení důkladného průzkumu místa zásahu.

Článek si klade za cíl poukázat na možná rizika objevující se v zásahové praxi HZS. A upozorňuje na rizika vyplývající s podcenění situace, kdy se z „mouky“ může vyklubat vysoce toxická, výbušná či radioaktivní látka. I z tohoto důvodu je zapotřebí provádět pravidelné odborné přípravy jednotek IZS se zaměřením na tuto problematiku, aby došlo k rozšíření povědomí i o těchto látkách a tím se zvýšila bezpečnost zasahujících příslušníků u tohoto druhu mimořádné události. Zároveň si autoři uvědomují, že pokud se v místě nálezu bílého prášku nalezne prázdný pytlík od mouky, bude to s největší pravděpodobností mouka.

## Literatura

- [1] AFP. Attentats : trois blessés graves décédés, le bilan reste à 129 morts. *Midi Libre* [online]. Paris, 2015 [cit. 2020-07-17]. Dostupné z: <https://www.midilibre.fr/2015/11/15/attentats-le-bilan-s-alourdit-trois-des-blesses-sont-decedes-132-morts,1242122.php>
- [2] BĚLKA, Michal. Sebevražedný útok na letišti v Bruselu má 10 obětí, dalších 20 zemřelo v metru: *idnes.cz. Idnes* [online]. Praha, 2016 [cit. 2020-07-17]. Dostupné z:

- [https://www.idnes.cz/zpravy/zahranicni/vybuch-na-letisti-brusel.A160322\\_082851\\_zahranicni\\_neh](https://www.idnes.cz/zpravy/zahranicni/vybuch-na-letisti-brusel.A160322_082851_zahranicni_neh)
- [3] JACOBY, Mitch. Explosive used in Brussels isn't hard to detect. *Chemical and Engineering news* [online]. 2016 [cit. 2020-07-17]. Dostupné z: <https://cen.acs.org/articles/94/i15/Explosive-used-Brussels-isnt-hard.html>
- [4] SMITH-SPARK, Laura, Erin MCLAUGHLIN a Pauline ARMANDET. Explosive TATP used in Brussels Central Station attack, initial exam shows. *CNN* [online]. 2017 [cit. 2020-07-17]. Dostupné z: <https://edition.cnn.com/2017/06/21/europe/brussels-train-station-attack/index.html>
- [5] CHARLTON, Corey a Danny COLLINS. GOT LUCKY THIS TIMER Crude bucket nail bomb designed to kill dozens on Tube may have failed to fully detonate due to faulty timer. *The Sun* [online]. Velká Británie, 2017 [cit. 2020-07-17]. Dostupné z: <https://www.thesun.co.uk/news/4472097/parsons-green-bomb-tube-boston-bombing-explosion/>
- [6] VAHČIČ, Mitja, David ANDERSON, John SEGHERS, et al. A Powdered Simulant of Triacetone Triperoxide (TATP) for Safe Testing of X-ray Transmission Screening Equipment. *Molecules*. 2020, **25** (6). DOI: 10.3390/molecules25061473. ISSN 1420-3049. Dostupné také z: <https://www.mdpi.com/1420-3049/25/6/1473>
- [7] MATYÁŠ, Robert. Triacetone Triperoxid - nechvalně známá výbušnina. *Chemické listy*. 2013, **2013** (282), 277-282.
- [8] OXLEY, Jimmie C., Joseph BRADY, Steven A. WILSON a James L. SMITH. The risk of mixing dilute hydrogen peroxide and acetone solutions. *Journal of Chemical Health and Safety*. 2012, **19** (2), 27-33. DOI: 10.1016/j.jchas.2011.07.010. ISSN 18715532. Dostupné také z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chas.8b19209>
- [9] FBI, DHS, NCTC. First Responder Toolbox: Triacetone triperoxide (TATP): indicators of acquisition and manufacture, and considerations for response. *Office of the Director of National Intelligence* [online]. USA, 2019 [cit. 2020-07-17]. Dostupné z: <https://www.dni.gov/index.php/nctc-how-we-work/joint-ct-assessment-team/first-responder-toolbox>
- [10] TATP: Countering the Mother of Satan. *The Future of things* [online]. [cit. 2020-07-17]. Dostupné z: <https://thefutureofthings.com/3035-tatp-countering-the-mother-of-satan/>
- [11] PACHMAN, J., R. MATYÁŠ a M. KÜNZEL. Study of TATP: blast characteristics and TNT equivalency of small charges. *Shock Waves*. 2014, **24** (4), 439-445. DOI: 10.1007/s00193-014-0497-4. ISSN 0938-1287. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s00193-014-0497-4>
- [12] DUBNIKOVA, Faina, Ronnie KOSLOFF, Joseph ALMOG, Yehuda ZEIRI, Roland BOESE, Harel ITZHAKY, Aaron ALT a Ehud KEINAN. Decomposition of Triacetone Triperoxide Is an Entropic Explosion. *Journal of the American Chemical Society*. 2005, **127** (4), 1146-1159. DOI: 10.1021/ja0464903. ISSN 0002-7863. Dostupné také z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja0464903>
- [13] DUBNIKOVA, F., R. KOSLOFF, Y. ZEIRI a Z. KARPAS. Novel Approach to the Detection of Triacetone Triperoxide (TATP): Its Structure and Its Complexes with Ions. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2002, **106** (19), 4951-4956. DOI: 10.1021/jp014189s. ISSN 1089-5639. Dostupné také z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp014189s>
- [14] MATYÁŠ, Robert a Jaromíra CHÝLKOVÁ. Study of TATP: Method for determination of residual acids in TATP. *Forensic Science International*. 2013, **228** (1-3), 170-173. DOI: 10.1016/j.forsciint.2013.01.007. ISSN 03790738. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0379073813000133>

- [15] MATYAS, Robert a Jiri PECHMAN. Thermal stability of triacetone triperoxide. *Sci. Tech. Energetic Materials*. 2007, **68** (4), 111-116.
- [16] Evakuace kvůli kilům trhaviny: V Šámalově ulici je už bezpečno, desítky lidí se vrátily domů. *Blesk* [online]. 2019 [cit. 2020-07-17]. Dostupné z: <https://www.blesk.cz/clanek/regiony-brno-brno-krimi/628528/evakuace-kvuli-kilum-trhaviny-v-samalove-ulici-je-uz-bezpecno-desitky-lidi-se-vratily-domu.html>
- [17] MIKOŠKA, Jaroslav. Zasadujeme u nálezů chemikálií - aktualizace 10. 12. 14.55. *Hasičský záchranný sbor České republiky: Jihomoravský kraj* [online]. 2019 [cit. 2020-07-17]. Dostupné z: <https://www.hzscr.cz/clanek/zasadujeme-u-nalezu-chemikalii-aktualizace-10-12-14-55.aspx>
- [18] OSOUC, Marek. Chemikálie nalezené v brněnském bytě by stačily na zničení domu i s okolím. *Idnes* [online]. 2019 [cit. 2020-07-17]. Dostupné z: [https://www.idnes.cz/brno/zpravy/chemikalie-vybusniny-podivin-policie-zidenice-samalova-ulice.A191212\\_145405\\_brno-zpravy\\_mos1](https://www.idnes.cz/brno/zpravy/chemikalie-vybusniny-podivin-policie-zidenice-samalova-ulice.A191212_145405_brno-zpravy_mos1)
- [19] Fentanyl. In: *Wikipedie* [online]. 2019 [cit. 2020-07-18]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Fentanyl#/media/Soubor:Fentanyl.svg>
- [20] BIGELOW, Barbara C. a Kathleen J EDGAR. The UXL Encyclopedia of Drugs & Addictive Substances. *Thomson-Gale*. 2006, **2006**. DOI: ISBN 1-4144-0444-1.
- [21] Fentanylum. *Český lékopis* [online]. 1998 [cit. 2019-11-21]. Dostupné z: <http://www.lekopis.cz/>
- [22] Adams, A P, and D A Pybus. "Delayed respiratory depression after use of fentanyl during anaesthesia." *British medical journal* vol. 1,6108 (1978): 278-9. doi:10.1136/bmj.1.6108.278
- [23] Southern, D A, and M S Read. "Overdosage of opiate from patient controlled analgesia devices." *BMJ* (Clinical research ed.) vol. 309,6960 (1994): 1002. doi:10.1136/bmj.309.6960.1002
- [24] Fentanyl. DEA United States Drug Enforcement [online]. 2018, 7.2.2018 [cit. 2019-12-06]. Dostupné z: <https://www.dea.gov/galleries/drug-images/fentanyl>
- [25] ZENC, Carl. Occupational Medicine. ZENC, Carl, O Bruce DICKERSON a Edward P HORVATH. *Occupational medicine*. 3rd ed. St. Louis: Mosby, c1994, s. 630. ISBN 0801666767.
- [26] GROB, D, and J C HARVEY. "Effects in man of the anticholinesterase compound sarin (isopropyl methyl phosphonofluoridate)." *The Journal of clinical investigation* vol. 37,3 (1958): 350-68. doi:10.1172/JCI103615
- [27] ELLENHORN, M.J. a D.G. BARCELOUX. Diagnosis and Treatment of Human Poisoning. *Medical Toxicology*. New York: Elsevier Science Publishing Co., 1988, 1988, 745.
- [28] Prince had 'exceedingly high' level of fentanyl in body when he died. *The Guardian* [online]. London UK, 2018, **2018** [cit. 2020-02-16].
- [29] *Synthetic opioids: spotlight on fentanils Joint Europol-EMCDDA Threat Assessment*. In: Haag, Nizozemsko: Europol, 2018, s. 1-38.
- [30] Swedish National Threat Assessment on fentanyl analogues and other synthetic opioids. *The Swedish Police Authority* [online]. Stockholm, 2018, 6.10.2018, **2018**, 1-48 [cit. 2020-02-16]. Dostupné z: <http://www.polisen.se/fentanyl-analogues-report-english>
- [31] How fentanyl infected the music business. In: *Independent.ie* [online]. 2018, 8.7.2018 [cit. 2019-12-06]. Dostupné z: <https://www.independent.ie/world-news/how-fentanyl-infected-the-music-business-37092257.html>
- [32] DEA Warning To Police And Public: Fentanyl Exposure Kills. *DEA United States Drug Enforcement Administration* [online]. 2016, 10.6.2016 [cit. 2019-12-03]. Dostupné z:



- <https://www.dea.gov/press-releases/2016/06/10/dea-warning-police-and-public-fentanyl-exposure-kills>
- [33] Šaro, Š. Tölgyessy, J. *Rádioaktivita prostredia Alfa*, Bratislava 1985 MDT 539.16:614.876
- [34] Thorium. *Periodická tabulka* [online]. 2009 [cit. 2020-07-19]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/90.html#vyskyt>
- [35] Moeller, T.; Tecotzsky, M.: *Analytical Chemistry* 27, 1056 (1955).
- [36] Pohanish, R.P.: *Sittig's Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens*, str. 2435-2436. Villiam Andrew Publishing, 5th Edition, 2008
- [37] Patnaik, P.: *Handbook of Inorganic Chemistry*, str. 927-933. McGraw-Hill, 2003
- [38] CAS 13823-29-5. *Chemical book* [online]. 2017 [cit. 2020-07-19]. Dostupné z: [https://www.chemicalbook.com/CASEN\\_13823-29-5.htm](https://www.chemicalbook.com/CASEN_13823-29-5.htm)
- [39] Thorium dioxide. *Chemical book* [online]. 2017 [cit. 2020-07-19]. Dostupné z: [https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB7251443\\_EN.htm](https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB7251443_EN.htm)
- [40] Neikov, O.D.; Naborchenko, S.S.; Murashova, I.V.; Gopienko, V.G; Frishberg, I.V.; Lotsko, D.V.: *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders - Technologies and Applications*, str 531; Elsevier, 2009
- [41] Thorium nitrate hydrate. *Chemical book* [online]. 2017 [cit. 2020-07-19]. Dostupné z: [https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty\\_EN\\_CB0671592.htm](https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB0671592.htm)
- [42] ČTK. Chemikálie shromažďoval 20 let. Policie odložila případ z domku v Nedvědicí. *Deník* [online]. 2016 [cit. 2020-07-19]. Dostupné z: <https://brnensky.denik.cz/zlociny-a-soudy/chemikalie-shromazdoval-20-let-policie-odlozila-pripad-z-domku-v-nedvedici-20160915.html>
- [43] Kyanid v ledničce a uran ve sklepě. Hasiči z domu v Nedvědicí odvezli 10,5 tuny chemikálií. *Aktuálně.cz* [online]. 2016 [cit. 2020-07-19]. Dostupné z: <https://zpravy.aktualne.cz/regiony/jihomoravsky/kyanid-v-lednicce-a-uran-ve-sklepe-hasici-z-domu-v-nedvedici/r~7afa86f83c5a11e6bff10025900fea04/>
- [44] ČT24. V Nedvědicí je stav nebezpečí. Rodinný dům skrýval tuny chemikálií. *Česká televize* [online]. 2016 [cit. 2020-07-19]. Dostupné z: <https://ct24.ceskatelevize.cz/regiony/1826732-v-nedvedici-je-stav-nebezpeci-rodinny-dum-skryval-tuny-chemikalii>

## Vývoj a vlastnosti speciálního filtru pro hasičské zásahové vozidlo

### Development and properties of a specialized filter for the use in a fire-fighting emergency truck

**Vlastimil Sýkora<sup>a\*</sup>, Čestmír Hylák<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> *MV GŘ HZS České republiky, Institut ochrany obyvatelstva, Na Lužci 204, 533 41 Lázně Bohdaneč; e-mail: vlastimil.sykora@ioolb.izscr.cz*

<sup>b</sup> *MV GŘ HZS České republiky, Institut ochrany obyvatelstva, Na Lužci 204, 533 41 Lázně Bohdaneč; e-mail: cestmir.hylak@ioolb.izscr.cz;*

*\* korespondující autor*

#### **Abstrakt**

Zásahová vozidla, ať již hasičská nebo vojenská, vyžadují pro ochranu osob nacházejících se uvnitř vozidla, pro svoji činnost v zamořeném prostoru nainstalované filtry. Tyto filtry, oproti klasickým filtrům pro ochranu jednotlivce, se liší nejen odlišným konstrukčním uspořádáním, ale i vyšším obsahem sorbentu a sorpcí při vyšším průtoku vzduchu. Účelem této práce bylo odzkoušet nově vyvinutý filtr pro tato vozidla, a to na vybrané nebezpečné látky, jímž jsou cyklohexan, amoniak, oxid siřičitý a sulfan. Měření byla prováděna při koncentraci zkušební látky 500 ppm a při průtoku 200 m<sup>3</sup>.hod<sup>-1</sup>. Předložené výsledky jednoznačně prokázaly, že takto vyrobený filtr je schopen sorbovat dané látky po dobu odpovídající požadavkům normy ČSN EN 12941.

#### **Abstract**

Emergency vehicles, whether fire or military ones, require installed filters to protect the personnel during their operations in contaminated areas. Those filters, in contrast to the conventional filters for the protection of individuals, differ not only in their different construction, but also in their higher sorbent content and sorption at higher airflow rates. The aim of this work was to test a newly developed filter on selected hazardous substances, which are cyclohexane, ammonia, sulphure dioxide and hydrogen sulphide. Measurements were performed at a test substance concentration of 500 ppm and at a flow rate of 200 m<sup>3</sup>.hod<sup>-1</sup>. Submitted results clearly demonstrated that the filter produced in this way is able to sorb the given substances for a time corresponding to the requirements of the norm ČSN EN 12941.

#### **Klíčová slova**

Speciální filtr, způsob měření, sorpce, vlastnosti, cyklohexan.

#### **Key words**

Specialized filter, measurement method, sorption, properties, cyclohexane.

## ÚVOD

K ochraně před nebezpečnými látkami jsou používány buď protiprachové nebo protichemické filtry či jejich vzájemná kombinace. Filtry mohou mít různý tvar (válec, seříznutá kapka atd.), velikost (od malých používaných zejména v ochraně osob, až po velké určené pro kolektivní ochranu v krytech), určení (průmyslové, NBC), množství sorbentu (od několika desítek gramů až po kilogramy) a jeho složení (určuje, na co daný filtr bude

používán), popř. se mohou lišit dalšími požadavky na ně kladenými (materiál těla filtru, závit a jeho umístění, možnost sériového zapojení atd.).

Ochranné prostředky mohou být skombinovány buď pouze s jedním filtrem, např. v kombinaci s ochrannými maskami či kuklami [1, 2, 3] nebo s více filtry, jako je tomu např. u dětských vaků, filtroventilačních jednotek (většinou 2 – 3 filtry či u speciálních typů s 5 – 7 filtry) [4], popř. tzv. „směšovačů“ [5] (určeny pro využití v improvizované kolektivní ochraně, s až 8 filtry).

Běžně jsou filtry určeny buď pro osobní ochranu jednotlivce nebo pro kolektivní ochranu ve stacionárních zařízeních. Pro mobilní zařízení, jako jsou např. vojenská bojová vozidla a speciální záchranná a hasičská vozidla, jsou používány speciální filtry vyznačující se především vyšším obsahem sorbentu, vyšším průtokem vzduchu (s ohledem na přítomnost většího počtu osob ve vozidle) a speciálním připojením a umístěním ve vozidle. Vývoj, zkoušení a výroba takovýchto filtrů není jednoduchá, vyžaduje složitější zařízení a i vyšší cenové zatížení.

Ve spolupráci s firmou MOLPIR GROUP Olomouc byly vyvinuty a následně odzkoušeny pro takovéto použití filtry ABEK vyrobené firmou DELBAG Liberec. Filtry, resp. jejich sorpční kapacita, byly odzkoušeny dle ČSN EN 12941 [6], a to na cyklohexan, amoniak, oxid siřičitý a sulfan.

## EXPERIMENTÁLNÍ ZKOUŠKY

### a) Použité přístroje, zařízení a pomocný materiál

Pro měření byly použity následující přístroje, zařízení a pomocný materiál:

- speciální komora vyrobená pro testování nestandardních filtrů,
- mísící zařízení SYCOS K DPG,
- peristaltická pumpa MFLEX,
- vysokotlaké čerpadlo AZURA P2,
- IČ spektrometr Gasmeter FTIR DX-4000,
- detektor MultiRAE,
- ventilátor SKF-240,
- průtokoměr TESTO 435-2,
- laboratorní stopky Hanhart,
- teploměr TESTO 0609,
- odběrové 25 l vaky.

### b) Testované filtry

Pro měření byl použit kombinovaný filtr KFMP 200 – viz obrázek 1, skládající se z ocelového pláště opatřeného ocelovými víky, které se před měřením demontovaly. Filtrační vložka byla zhotovena z papíru Lydall AX 6650, sorbent typu ABEK byl od firmy Pleisch v množství 8 kg. Hmotnost filtrů se pohybovala okolo 18 kg.



Obrázek 1  
Filtr KFMP 2002

#### c) Použité chemikálie

Pro testování nově vyvinutého filtru typu ABEK byly použity následující chemikálie:

- cyklohexan  $C_6H_{12}$  (bezbarvá, vysoce hořlavá kapalina poškozující zdraví, nebezpečná pro životní prostředí, M. h. -  $84,16 \text{ g.mol}^{-1}$ , b. v. -  $80,75 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\rho$  -  $778,5 \text{ kg.m}^{-3}$ ),
- amoniak  $NH_3$  (bezbarvý, štiplavě páchnoucí plyn lehčí než vzduch, velmi dobře rozpustný ve vodě, toxický, nebezpečný pro životní prostředí, M. h. -  $17,03 \text{ g.mol}^{-1}$ , b. v. -  $33,34 \text{ }^\circ\text{C}$ ),
- oxid siřičitý  $SO_2$  (bezbarvý, štiplavě páchnoucí plyn snadno rozpustný ve vodě, má 2,26x vyšší hustotou než vzduch, toxický, M. h. -  $64,07 \text{ g.mol}^{-1}$ , b. v. -  $10,02 \text{ }^\circ\text{C}$ ),
- sulfan  $H_2S$  (bezbarvý plyn těžší než vzduch, velmi dobře rozpustný ve vodě, extrémně hořlavý, vysoce toxický, nebezpečný pro životní prostředí, M. h. -  $34,08 \text{ g.mol}^{-1}$ , b. v. -  $60,28 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

#### d) Způsob měření, podmínky

Jak již bylo řečeno, pro měření byly použity 4 zkušební látky, z nichž jedna byla v kapalném a tři v plynném stavu. Díky těmto rozdílům bylo nutné měřící trať upravit tak, aby vždy vyhovovala požadovaným podmínkám.

#### Měření cyklohexanu

Měřící trať pro měření sorpce cyklohexanu se skládala z mísícího zařízení SYCOS K DPG, jehož součástí byl vyhříváný blok, vysokotlakého čerpadla AZURA P2 umožňujícího dodávat požadované množství zkušební látky (obrázek 2), vlčícího zařízení upravujícího plynovzdušnou směs na požadovanou teplotu a vlhkost, speciální zkušební komory pro testování filtrů, ventilátoru SKF-240 s průtokoměrem TESTO 435-2 a teploměrem TESTO 0609 pro nastavení požadovaného průtoku vzduchu (obrázek 3) a dvou IČ spektrometrů Gaset FTIR DX-4000 pro měření jak vstupní, tak výstupní koncentrace.

Měření bylo prováděno při průtoku plynovzdušné směsi  $200 \text{ m}^3.\text{hod}^{-1}$  ( $3\,333 \text{ l.min}^{-1}$ ), koncentraci 500 ppm, teplotě  $24 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ , relativní vlhkosti  $50 \pm 10 \%$  a tlaku  $985 \pm 10 \text{ hPa}$ .

Pro cyklohexan je normou ČSN EN 12941 stanovena minimální doba průniku 70 minut.



*Obrázek 2*  
*Měřicí sestava – pohled zleva*



*Obrázek 3*  
*Měřicí sestava – pohled zprava*

Vlastní měření spočívalo v přípravě plynovzdušné směsi o daném průtoku, koncentraci, teplotě a vlhkosti a v jejím následném záchytu testovaným filtrem. Přes boční otvor filtru byl připojen průtokoměr a následně ventilátor, na jehož vstupu byla měřena průniková koncentrace (10 ppm). Vstupní koncentrace byla měřena nad vstupem do filtru pomocí silikonové hadičky. V obou případech pomocí IČ spektrometrů Gaset FTIR DX-4000 (měřicí sestava – obrázek 4).



*Obrázek 4*  
*Uspořádání IČ spektrometrů*

### Měření plynných látek

Měřicí trať pro měření plynných látek (amoniak, oxid siřičitý a sulfan) se skládala z odběrového vaku (obsahoval vždy příslušnou plynnou látku), peristaltické pumpy MFLEX pro odběr plynu z vaku pro přípravu požadované plynovzdušné směsi o dané koncentraci, vlčícího zařízení upravujícího plynovzdušnou směs na požadovanou teplotu a vlhkost, speciální zkušební komory pro testování filtrů (viz obrázek 1), ventilátoru SKF-240 s průtokoměrem TESTO 435-2 a teploměrem TESTO 0609 pro nastavení požadovaného průtoku vzduchu a buď dvou IČ spektrometrů Gaset FTIR DX-4000 pro měření jak vstupní,

tak výstupní koncentrace amoniaku a oxidu siřičitého nebo pomocí detektoru MultiRAE pro stanovení průnikové koncentrace sulfanu.

Měření s plynnými látkami bylo prováděno za stejných podmínek jako měření s cyklohexanem. Pro amoniak je normou ČSN EN 12941 stanovena minimální doba průniku 50 minut, pro oxid siřičitý 20 minut a pro sulfan 40 minut.

Vlastní měření plynných látek se od měření s cyklohexanem lišilo zejména v přípravě plynovzdušné směsi, kdy plyn byl odebírán z odběrového vaku pomocí peristaltické pumpy a následně upravován se vzduchem na plynovzdušnou směs o daném průtoku, koncentraci, teplotě a vlhkosti, která byla nasávána do testovaného filtru pomocí ventilátoru.

Opět průniková koncentrace byla měřena na vstupu do ventilátoru, a to pro amoniak (25 ppm) a oxid siřičitý (5 ppm) pomocí IČ spektrofotometru Gasmeter FTIR DX-4000 a pro sulfan (10 ppm) pomocí detektoru MultiRAE. Vstupní koncentrace byla měřena stejným způsobem, jako při měření cyklohexanu.

#### e) Výpočet dynamické sorpční kapacity

Dynamická sorpční kapacita (DSK) byla vypočtena dle následujícího vzorce:

$$DSK (g) = M. h. * c * Q * RD / 24470000 \quad (1)$$

M. h. molární hmotnost [g.mol<sup>-1</sup>]

c koncentrace [ppm]

Q průtok [l.min<sup>-1</sup>]

RD rezistenční doba [min]

#### f) Výsledky

V následující tabulce jsou uvedeny hodnoty sorpce malých ochranných filtrů (MOF) pro jednotlivé zkušební látky pro požadovaný průtok 3333,3 l.min<sup>-1</sup> (200 m<sup>3</sup>.hod<sup>-1</sup>). Vzhledem k tomu, že na tento typ filtrů neexistuje státní norma, byly požadavky na sorpci vztaženy na hodnoty uváděné v ČSN EN 12941 [6] pro malé ochranné filtry třídy 1, tj. pro koncentraci 500 ppm a požadovanou příslušnou hodnotu minimální doby záchytu (tzv. rezistenční dobu RD) – viz tabulka 1. Zároveň jsou v této tabulce uvedeny hodnoty DSK odpovídající výše uvedeným údajům.

*Tabulka 1  
Sorpce filtrů dle ČSN EN 12941 pro třídu 1*

<b>Filtr</b>	<b>Zkušební látka</b>	<b>c</b> [ppm]	<b>Q</b> [l.min <sup>-1</sup> ]	<b>RD</b> [min]	<b>DSK</b> [g]
MOF	cyklohexan	500	3333,3	70	401,3
MOF	amoniak			50	58,0
MOF	oxid siřičitý			20	87,3
MOF	sulfan			20	46,4

Tabulka 2 již prezentuje výsledné naměřené hodnoty RD a následně vypočtené DSK, a to pro dané zkušební podmínky a jednotlivé testované látky, včetně průměrných hodnot (DSK<sub>Ø</sub>), příslušných směrodatných odchylek (DSK<sub>s</sub>) a variačních koeficientů (DSK<sub>v</sub>).



Tabulka 2  
Sorpce speciálních filtrů TITAN

Filtr	Výrobní číslo	Zkušební látka	c [ppm]	Q [l.min <sup>-1</sup> ]	RD [min:sec]	DSK [g]	DSK <sub>∅</sub> [g]	DSK <sub>s</sub> [g]	DSK <sub>v</sub> [%]
TITAN 1	0010819	cyklohexan	500	3333,3	92:45	531,7	512,8	26,8	5,2
TITAN 2	0030819				86:15	493,8			
TITAN 3	0050819	amoniak			66:15	76,8	99,3	31,8	32,0
TITAN 4	0010720				105:00	121,8			
TITAN 5	0040819	oxid siřičitý			51:40	225,4	200,0	35,9	18,0
TITAN 6	0020720				40:00	174,6			
TITAN 7	0020819	sulfan			103:35	240,4	242,1	2,3	1,0
TITAN 8	0030720				105:00	243,7			

Výsledky uvedené v tabulce 2 jednoznačně potvrdily, že požadované hodnoty RD, resp. DSK, byly nejen splněny, ale i vysoce překročeny. Při porovnání průměrných hodnot s teoretickými (tabulka 1) překročení v případě cyklohexanu činilo 27,8 %, u amoniaku 71,2 %, u oxidu siřičitého 129,1 % a u sulfanu dokonce 421,8 %. Kromě toho, u sulfanu byla obě měření velmi podobná, jak směrodatná odchylka DSK<sub>s</sub>, tak i variační koeficient DSK<sub>v</sub> byly velmi nízké a dosahovaly hodnot 2,3 g, resp. 1,0 %. Obdobně i u cyklohexanu byla velmi dobrá shoda obou měření – DSK<sub>s</sub> byla 26,8 g a DSK<sub>v</sub> 5,2 %. Větší rozdíly však byly nalezeny u obou zbývajících plynů – u oxidu siřičitého se odchylka DSK<sub>s</sub> pohybovala okolo 35,9 g a variační koeficient DSK<sub>v</sub> dosahoval 18,0 %, v případě amoniaku to pak bylo 31,8 g, resp. 32,0 %. Přesto i zde v obou případech uváděné nižší hodnoty výrazně překročily požadavky uváděné v tabulce 1. V případě oxidu siřičitého pro hodnotu DSK 174,6 g to bylo o 100,0 % a v případě amoniaku pro hodnotu DSK 76,8 g o 32,4 % více, než by odpovídalo teoretickým hodnotám.

## ZÁVĚR

Předložené výsledky jednoznačně prokázaly, že testované filtry jsou schopny po uvažované dobu danou normou ČSN EN 12941 chránit uživatele vozidla před vybranými nebezpečnými látkami. Jedná se zejména o ochranu před cyklohexanem (zástupce organických látek, zejména organofosfátů), amoniakem (zastupujícím především amoniak a aminy), oxidem siřičitým (zastupující kyselý plyn) a sulfanem (zástupce anorganických látek).

Sorpční kapacita připravených filtrů, s obsahem sorbentu okolo 8 kg, nejenže dosahuje předpokládaných minimálních hodnot doby průniku, resp. dynamické sorpční kapacity, ale do značné míry je i překračuje.

Lze tedy říci, že tyto filtry jsou použitelné jak pro vojenská, tak i pro hasičská zásahová vozidla.

## LITERATURA

- [1] Sýkora, V.: *Prostředky pro ochranu dýchacích cest*. 1. vyd. Praha: MV-generální ředitelství HZS ČR, 2008. 71 s. ISBN 978-80-86640-95-2.
- [2] Sýkora, V.; Hylák, Č.: Ochranné masky – chrání nebo nechrání, popř. proč? *Sborník příspěvků z mezinárodní conference DEKONTAM 2013*, SPBI – FBI, VŠB – Technická univerzita Ostrava 2013, s. 161-166, ISBN 978-80-7385-122-4.
- [3] Hylák, Č.; Sýkora, V.; Urbanová, D.; Kovaličová, H.: Testování ochranných masek nabízených na tuzemském trhu na těsnost. *Sborník z 1. konference „HAZMAT PROTECT 2014“*. Kamenná-Milín 2014, sekce „Testování ochranných prostředků“, s. 12-22.
- [4] Sýkora, V.: Filtroventilační jednotky jako moderní nástroj v ochraně dýchacích cest. *112 2/2018*, ročník XVII, s. 26-27.
- [5] Pivovarník, J.; Hylák, Č.; Sýkora, V.: *Technické řešení možného využití domácích spotřebičů ke konstrukci filtroventilačního zařízení improvizovaného úkrytu, etapa E – 6 a Posouzení využitelnosti filtroventilačních jednotek určených k individuální ochraně pro improvizované úkryty, etapa E – 7*. Průběžná zpráva DÚ 2, Lázně Bohdaneč 2014, 44 s.
- [6] ČSN EN 12941:1999 *Ochranné prostředky dýchacích orgánů - Filtrační prostředky s pomocnou ventilací připojené k přilbě nebo ke kukle - Požadavky, zkoušení a značení*. Vydána 1. 10. 1999, počet stran 52.



# Separace polutantů ze vzdušiny pomocí poloprovozního zařízení zvané kapalinový scrubber

## Separation of pollutants from the air using a pilot plant called a wet Scrubber

**Jaroslav Vlasak\***, Petr Horvat, Josef Kalivoda, Ondrej Kristof, Tomas Sverak

*Brno University of Technology, Faculty of Chemistry, Institute of Materials Science, Purkynova 464/118, 612 00 Brno, Czech republic, xcvasakj@fch.vut.cz*

### Abstrakt

Tato práce se zabývá separováním znečišťujících plynných látek a pevných částic ze vzdušiny, které vznikají při spalování fosilních paliv od různých průmyslových zdrojů, ale i při spalování běžných paliv v domácnostech, či emisemi z výfukových plynů automobilů. Ve všech těchto případech se jedná hlavně o problém skleníkových plynů, kde největší podíl má CO<sub>2</sub>. Dále jsou v této práci zahrnuty i další škodlivé plyny, které je třeba udržovat na nízkých hranicích koncentrace ve vzdušině. Separování probíhá pomocí zařízení zvaných „scrubber“. Tyto zařízení jsou schopny zbavit vzdušinu, jak škodlivých pevných částic, tak i škodlivých plynných látek. V těchto zařízeních probíhá děj zvaný chemisorpce, v průběhu, kterého přichází kapalina do kontaktu s plynem a na základě vhodně zvolených spolu chemicky reagujících látek dochází k zachytávání pevných částic či plynných látek do kapaliny.

### Abstract

This work deals with the separation of polluting gaseous substances and solid particles from the air, which arise in the combustion of fossil fuels from various industrial sources, but also in the combustion of common fuels in households, or emissions from car exhaust. In all these cases, it is mainly the greenhouse gas problem where CO<sub>2</sub> has the largest share. Furthermore, this work also includes other harmful gases that need to be kept at low levels of concentration in the air. Separation is done using devices called "scrubbers". These devices can deprive the air of both harmful solid particles and harmful gaseous substances. In these devices, a process called chemisorption occurs during which the liquid comes into contact with the gas and, based on appropriately selected chemically reactive substances, solid particles or gaseous substances are trapped in the liquid.

### Klíčová slova

Kapalinová pračka, kapalina, plyn, oxid uhličitý, hydroxid sodný, účinnost, absorpce, chemisorpce.

### Keywords

Wet scrubber, liquid, gas, carbon dioxide, sodium hydroxide, efficiency, absorption, chemisorption.

## INTRODUCTION

Today, all types of industries must meet strict emission standards for the release of various gaseous substances into the atmosphere. Basic procedures for the removal of gaseous pollutants can be ensured in various ways, such as disposal and their reduction. We must not forget the small solid particles, hereinafter referred to as PM, which are dispersed in the air. These particles are so small that they can be carried by the air. Elevated concentrations of

these particles can cause serious health problems. In some cases, it is possible to reduce emissions by adapting the production process by using the right raw material or fuel with a low content of these harmful substances. In practice, the separation of harmful gaseous components from the tail gases is often used by means of a chemical catalytic process or by means of thermal decomposition of the resulting harmless substances. [1,2,3,]

Separation, adsorption, condensation, oxidation, reduction, combustion (thermal oxidation), and catalytic oxidation are most commonly used for the separation or reduction of gaseous industrial pollutants. The choice of the separation process generally depends on the chemical and physical properties of the separated substance and on the technological conditions. An important aspect is the concentration of pollutants in the carrier gas, its total volume, and temperature, as well as the content of particles. The choice of the method is also influenced by whether the separation device will be operated continuously, discontinuously, with the possibility of using trapped substances, etc. The technology of purification of gaseous exhaust gases is still under development. However, it provides many possibilities for the separation and disposal of gaseous pollutants.[1,4,5]

One of the very effective methods is absorption. Absorption is a diffusion process in which the components of a gaseous mixture are separated due to their different solubilities in a suitable absorption liquid. The absorbent must be sufficiently selective for such a substance which is easily removed and is inert to the other components of the gaseous mixture. The absorbed gas is released by increasing or decreasing the temperature of the absorbent solution, decreasing the pressure above the liquid, or, for example, by decomposition. [1,2,4]

The devices used for absorption must provide the greatest possible interface between the phases. These devices have the most common form. The simplest are full-value cleaning towers. These are cylindrical or prismatic containers in which the washing liquid is sprayed against the gas flow and falls to the bottom of the absorber. Their advantages are low resistance to gas flow, simple construction, and less sensitivity to particulate matter in the gas during the cleaning process. The disadvantage of these devices is that higher flow rates cause significant abrasion of the washing liquid.[2,6,7]

More complex devices are absorbers containing cartridges, which have a higher efficiency, for example, due to Raschig rings, plastic, or other elements. The absorbent solution flows in a countercurrent or cocurrent arrangement to the gaseous component. The advantage of these absorbers is their high absorption efficiency. The disadvantage is the tendency to clog the filling and consequently strenuous cleaning. [2,6,8,9]

Other types of efficient absorption devices are tray absorbers. They consist of a cylindrical or prismatic shell in which the flowing gas passes from top to bottom through a sieve, a perforated baffle, or a grid located in a multistorey absorption unit. An absorption solution is supplied to these absorption devices, which thus comes into contact with the purified gas. With a suitably selected number of absorption trays, operating parameters and with well-soluble gases, quality results can be achieved. These quality results can be achieved even if the absorption is accompanied by a rapid chemical reaction at a low initial concentration of pollutants. In the case of a gas containing one gaseous component, an efficiency of 92 to 98% can be achieved.

The latest approach to the separation of gaseous substances from air are the so-called gaseous or even liquid "scrubbers", known worldwide as scrubbers. There are many types of scrubbers. The simplest type of scrubber is a shower scrubber, in which the flue gases are brought into contact with a liquid which is sprayed by nozzles in the opposite, direct, or vertical direction. Shower scrubbers have lower acquisition costs than other types of scrubbers. These scrubbers capture particles primarily by impact. A typical solids removal efficiency can be 90% for particles larger than 5  $\mu\text{m}$ , while below 3  $\mu\text{m}$  the efficiency drops to less than 50%. The efficiency of the separation of gaseous substances from air is around 80 –

90%. [2,6,5,10] Another type of wet scrubber is a scrubber based on the Venturi tube principle. In this case, water is injected under high pressure and sprayed to improve the contact between the gas and liquid phases. The collection efficiency ranges from 70% to 99% for particles larger than 1  $\mu\text{m}$  and is higher than 50% for submicron particles. Increasing the pressure drop increases the collection efficiency, but also increases energy consumption. Venturi scrubbers are therefore more expensive than washing towers in terms of operating costs, but the efficiency of removing fine solids is generally greater. [5,6,7,11]

Multistage scrubbers contain several perforated plates with different geometric shapes to achieve greater mixing of the gas and liquid phases. These washers are highly efficient (greater than 97%) for particles larger than 5  $\mu\text{m}$  in diameter, but inefficiently remove particles smaller than 1  $\mu\text{m}$ . Operating costs are slightly higher than for simple shower washers, but maintenance costs are higher due to clogging by large solid particles.[5,6,12,13]

Fill washers contain material that is structured or randomly arranged and provides a large wetted surface for gas-liquid contact. Filler materials are available in a variety of shapes, each with specific properties, such as surface area, pressure drop, weight, and corrosion resistance. The most interesting are bubble wet scrubber machines in combination with a Venturi scrubber machine, where this connection represents a promising and interesting alternative for collecting nanoparticles.[2,3,4]

## **ABSORPTION AND CHEMISORPTION**

From a physicochemical point of view, absorption can be divided into the following main groups, based on the nature of the interaction between the absorbent and the absorbed substance. [12]

**Simple physical process** - the most soluble gaseous component is absorbed in the liquid phase, no chemical reaction occurs. The equilibrium concentration of the absorbed component is directly proportional to the partial pressure of the component in the gas phase. An example is the absorption of  $\text{H}_2\text{S}$  and  $\text{CO}_2$  into a mixture of dimethyl ether and polyethylene glycol. [14]

**Reversible process** - there is a reversible (degradable bond) chemical reaction between the sorbed component and the absorbent. The saturated vapor pressure of the absorbed component is reduced by the resulting compound, increasing again with increasing temperature. An example is the absorption of  $\text{CO}_2$  into a monoethanolamine solution. [14]

**Irreversible process** - there is an irreversible chemical reaction (chemisorption) between the sorbed component and the absorbent, new compounds are formed that prevent rerelease. An example is the sorption of  $\text{H}_2\text{S}$  into a solution of iron chelate, where sulfur is precipitated. [14]

### **Rate of physical absorption**

For an explanation of the absorption rate by using the diffusion film theory, we consider a simple system with a continuous contact phase, wherein the component A is absorbed, which is located in the gas mixture with inert ingredient I assuming an interfacial phase towards the interface, the transmittance through the interphase interfaces, and the subsequent transport into the core of the liquid phase, absorbent L. [15]

### **Partial permeation coefficient**

The partial permeation coefficients of the substance are a factor proportional to the magnitude of the diffusion driving force applicable to the general velocity equations of the substance in phase. They are defined as the quantities of matter in a phase transported by a unit area per unit time by a unit driving force. The unit area is oriented perpendicular to the direction of fabric permeation. [15]

The integral velocity equation of the permeability of a substance in a flowing gas phase with the unidirectional permeability of substance A in the environment of the inert component I can be written in the form [15]:

$$\frac{\dot{n}_A}{S} = k_{gP} \cdot (P_{Ag} - P_{Af}) \quad (1)$$

where:  $\dot{n}_A$  is the mass flow of substance A  
 $S$  is the diffusion area  
 $k_{gP}$  is the partial transmittance coefficient of substance A in the environment of inert component I  
 $P_{Ag}$  is the partial pressure of the transported component A in the gas phase core  
 $P_{Af}$  is the partial pressure of the transported component A at the interfacial interface

According to the film diffusion theory, at the liquid-gas phase interface, the two media are in equilibrium in each period. Thus, the interfacial interface presents no or only slight resistance to the permeation of the substance. A thin laminar film called a diffusion layer is formed at the interfacial interface, the width of which depends on the turbulence intensity of the respective phase. [15]

Based on this theory, it is possible for the passage of a substance in a laminar film of a flowing gas phase in a unidirectional exchange component A in the environment of an inert component I, to state the relation [15]:

$$\frac{\dot{n}_A}{S} = \frac{D_{gA}}{R \cdot T \cdot z_{gd}} \cdot \left( \frac{P}{P_{11s}} \right) \cdot (P_{Ag} - P_{Af}) \quad (2)$$

where:  $z_{gd}$  is the width of the diffusion film flowing in the gas phase  
 $P$  is the total pressure of the gas phase ( $P = P_A + P_I$ )  
 $P_{11s}$  is the logarithmic mean of the partial pressure of the inert component I  
 $D_{gA}$  is the diffusion coefficient of component A in the gas phase  
 $R$  is the universal gas constant  
 $T$  is the thermodynamic temperature

A comparison of relations (2.1) and (2.2) shows [15]:

$$k_{gP} = \frac{D_{gA}}{R \cdot T \cdot z_{gd}} \cdot \left( \frac{P}{P_{11s}} \right) \quad (3)$$

The partial permeation coefficient of the substance  $k_{gP}$ , expressed by the difference of the transported component A in the gas phase, can also be expressed, for example, by the difference in the concentrations of the transported component. [15]

$$\frac{\dot{n}_A}{S} = k_{gC} \cdot (C_{Ag} - C_{Af}) \quad (4)$$

where:  $C_{Ag}$  is the molar concentration of transported component A in the gas phase core  
 $C_{Af}$  is the molar concentration of the transported component at the interfacial interface

The partial gas permeation coefficient of substance A in  $k_{gC}$  is equal to [15]:

$$k_{gC} = \frac{D_{gA}}{z_{gd}} \cdot \left( \frac{\sum_i C_i}{C_{IIs}} \right) \quad (5)$$

where:  $\sum_i C_i$  is the sum of the substance concentrations of component A and component I in the gas phase  
 $C_{IIs}$  is the logarithmic mean of the substance concentration of the inert component I

The integral velocity equation of the flowing liquid phase at the unidirectional permeation of substance A in the environment of the inert component I can be written in the form using the partial coefficient of permeation of the substance [15]:

$$\frac{n_A}{S} = k_{lC} \cdot (C_{Af} - C_{Al}) \quad (6)$$

where:  $C_{Al}$  is the molar concentration of transported component A in the mainstream liquid phase  
 $C_{Af}$  is the molar concentration of the transported component A at the interfacial interface, the partial permeation coefficient of substance A in the liquid phase  $k_{lC}$  is equal to [15]:

$$k_{lC} = \frac{D_{lA}}{z_{ld}} \cdot \left( \frac{\sum_i C_i}{C_{IIs}} \right) \quad (7)$$

where:  $D_{lA}$  is the diffusion coefficient of component A in the liquid phase  
 $z_{ld}$  is the width of the diffusion film in the flowing liquid phase

### Aggregate permeation coefficients

In technical practice, in the description of integral rate equations, the aggregate coefficients of permeation of a substance in a phase are mainly used, because the determination of the values of the partial permeation coefficients of a substance is not easily feasible. [15]

If we express the driving force of diffusion in the liquid phase by the difference of the molar fractions of component A at the interfacial interface and in the core of the liquid phase. If we apply Henry's law, we can have an equation (1) write in the shape of [15]:

$$\frac{n_A}{S} = \frac{1}{\left( \frac{1}{k_{gP}} + \frac{H_A}{k_{lX}} \right)} \cdot (P_{Ag} - P_{Al}) \quad (8)$$

where:  $P_{Al}$  is the partial pressure of the transported component A in the gas phase, to which the concentration of the component corresponds in the liquid phase  $C_{Al}$   
 $k_{lX}$  is the partial permeation coefficient of substance A in the liquid phase  
 $k_{gP}$  is the partial gas permeation coefficient of substance A  
 $H_A$  is Henry's constant

After introducing the aggregate coefficient of permeation of a substance in a phase, we obtain an integral equation in the form [15]:

$$\frac{\dot{n}_A}{S} = K_P \cdot (P_{Ag} - P_{Al}) \quad (9)$$

where:  $K_P$  is the cumulative coefficient of permeation of substance A between phases belonging to the integral velocity equation of the steady transition of the substance, with the cumulative driving force expressed by the difference of the partial pressures of the diffusing component

By comparing equations (8 and 9), it is clear that the overall gas phase permeability coefficient of the component A has the form [15]:

$$K_P = \frac{1}{\left(\frac{1}{k_{gP}} + \frac{H_A}{k_{lL}}\right)} \quad (10)$$

Aggregate permeation coefficients of a substance can be expressed by various stable aggregate driving forces. Expressed by the molar concentrations of component A, we can give the equation (2.9) rewrite into shape [8]:

$$\frac{\dot{n}_A}{S} = K_C \cdot (C_{Ag} - C_{Al}) \quad (11)$$

where:  $K_C$  is the cumulative coefficient of permeation of the substance between the phases belonging to the integral rate equation of the steady transition of the substance, with the cumulative driving force expressed by the difference of the molar concentrations of the diffusing component. [15]

### Passage of the substance through the interfacial interface

In accordance with diffusion film theory, where the interfacial interface does not resist the passage of component A gaseous into the liquid phase, the rate of diffusion of component A from the core in the gas phase toward the interfacial interface can be considered the same as the rate at which component A will diffuse into the nucleus. liquid phase after the transition of the interfacial interface. [15]

It is thus possible to lay equations (1 a 6) as equal and obtain integral integral equations of unidirectional steady transmission of component A, in the environment of inert component [15]:

$$\frac{\dot{n}_A}{S} = k_{gP} \cdot (P_{Ag} - P_{Af}) = k_{lL} \cdot (C_{Af} - C_{Al}) \quad (12)$$

By adjusting the velocity equation, we get the expression:

$$(P_{Ag} - P_{Af}) = -\frac{k_{lL}}{k_{gP}} \cdot (C_{Af} - C_{Al}) \quad (13)$$

More used aggregate mass transfer coefficients for gaseous equations 9 and the liquid phase of the equation 11 can be extended by the so-called specific interfacial surface, which is defined as the ratio of the area of the interfacial interface and the effective volume of the production equipment [15]:

$$\frac{\dot{n}_A}{V} = (K_P \cdot a) \cdot (P_{Ag} - P_{Al}) = \left(\frac{K_P \cdot S}{V}\right) \cdot (P_{Af} - P_{Al}) \quad (14)$$

$$\frac{\dot{n}_A}{V} = (K_C \cdot a) \cdot (C_{A\text{g}} - C_{A\text{l}}) = \left(\frac{K_C \cdot S}{V}\right) \cdot (C_{A\text{g}} - C_{A\text{l}}) \quad (15)$$

Since the area of the interfacial interface may vary depending on the operating conditions, the mass transfer coefficients are given directly, numerically, or as an equation for calculating the volumetric aggregate coefficients of the substance between the phases. ( $K_p \cdot a$ ;  $K_C \cdot a$ ). [15]

In general, it can be said that the passage of the substance between the gas and liquid phases will be faster, the greater the difference in the concentration of the substance in the individual phases and at the interfacial interface, which is the farther the system is from the equilibrium state. The rate of absorption of a substance from the gaseous to the liquid phase will decrease with increasing temperature, since a small increase in the value of the permeation coefficients of the substance in the system will never offset the current decrease in the driving forces of absorption. On the contrary, the increase in pressure has a favorable effect on the rate of absorption of the substance between the phases, since the small decrease in the value of the partial coefficient of permeation of the substance in the gas phase will almost always be exceeded by the current increase of the driving forces of absorption. [15]

### Absorption accompanied by a chemical reaction

In a system in which the absorbed component enters into a chemical reaction with one or more components of the liquid absorbent, the highest possible driving force of the diffusion process can be observed. The absorbed component changes its chemical nature in the absorbent and is thus removed from the solution. In general, the concomitant chemical reaction has a beneficial effect on the rate of the reaction. In most cases, the type of absorption solution is chosen which can be easily regenerated if the purpose of the absorption is not to form the final product. [15]

The rate of absorption in a chemical reaction is affected simultaneously by the rate of physical diffusion and the rate of the chemical reaction. The acceleration of absorption due to a chemical reaction is characterized by a reaction factor. It expresses how many times the value of the mass permeation coefficient increases as a result of the concomitant chemical reaction to its value without accompanying reaction, under otherwise the same conditions. [15]

The reaction factor can be defined using the Hatt criterion [16]:

$$H_\alpha = \frac{\sqrt{\left(\frac{r \cdot D_{IA}}{C_{A\text{g}}}\right)}}{K_C} \quad (16)$$

where:  $H_\alpha$  is Hatt's criterion

$r$  is the rate of the reaction relative to the unit volume of the reaction mixture

$D_{IA}$  is the diffusion coefficient of component A in the liquid phase

At low values of Hatt's criterion (of the order  $\leq 10^{-2}$ ), the rate of chemical reaction is significantly less than the rate of physical diffusion. The residence time of the absorbed component in the absorbent solution is not sufficient for its significant proportion to react. [16]

At medium chemical reaction rate and sufficient physical diffusion rate (values of Hatt's order criterion  $10^{-1}$  to  $10^0$ ) again, the component penetrates into the entire volume of the liquid, while at the same time reacting for the most part. The rate of absorption is then

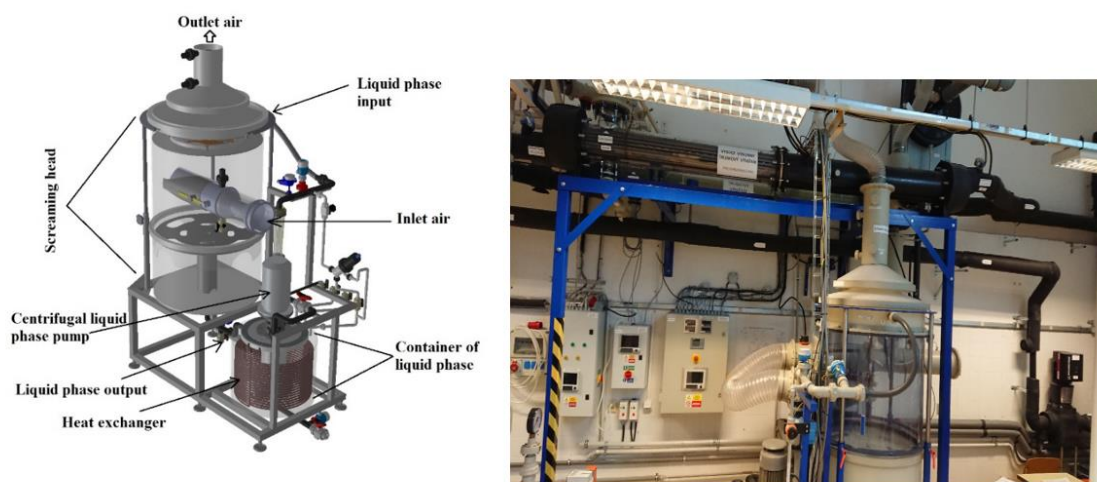
proportional to the time for which the liquid remains in the space of the absorption device. [16]

At Hatt criteria values of the order of magnitude greater than 100, the rate of the chemical reaction is so high that all the absorbed component is converted to the product of the chemical reaction already near the phase interface. The absorption rate is then proportional to the size of the phase interface area. [16]

## MATERIALS AND METHODS

### Wet scrubber primarily created for CO<sub>2</sub> capture

The basic requirements for the development of experimental equipment were high efficiency of carbon dioxide removal during biogas combustion, low hydraulic resistance, low susceptibility to system clogging, and low operating and acquisition costs. Regarding these requirements, an experimental scrubber was designed, the construction of which is directly based on the previous prototype scrubber developed at the Faculty of Chemistry of the Brno University of Technology.



*Figure 1*  
*Wet scrubber scheme and original photo of the scrubber with heat exchanger*

The wet scrubber (Figure 1) is designed as a one-stage cleaning system for removing gaseous pollutants. The main part of the device consists of an absorption chamber, into which a spiral nozzle leads, and it is through this nozzle that the liquid phase enters the system through a cone-shaped orifice. The liquid then falls to the bottom of the absorption chamber and flows freely through a pipe into the storage tank. The purified gas enters the absorption chamber tangentially through a deflector, where it is in countercurrent contact with the liquid, and then exits through a set of control orifices to the droplet separator. The gas is pumped into the system by a vacuum fan to reduce the leakage of contaminated air into the laboratory. The liquid is pumped from the storage tank by a centrifugal pump, the liquid is tempered by a spiral tube exchanger in the storage tank, the cooling medium of which is supplied from an external thermostat.

### Chemicals:

*Water* - The source of water was the city's drinking water regulation. The water used to prepare the solution was not analyzed in this work, as the necessary equipment was not available.



*Sodium hydroxide* - 50% wt. sodium hydroxide with a minimum guaranteed sodium hydroxide concentration of 47.5%, see Chapter E.

*Citric acid* - citric acid was used for food purposes to clean the circulation circuit of the liquid phase.

*Carbon dioxide* - food grade CO<sub>2</sub> was used to contaminate the air.

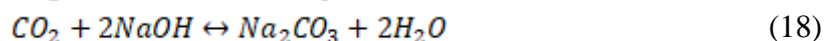
*Air* - air in the laboratory.

*Ethylene glycol* - ethylene glycol was used as a cooling medium to stabilize the temperature of the scrubbing liquid.

*A set of calibration buffers* - for properly calibrated pH probes was used scrubber fluid pH calibration buffer from the company Endress + Hauser pH 4.0; 7.0; 10.03.

### **Chemical absorption of CO<sub>2</sub>**

The simplest case of chemical absorption of CO<sub>2</sub> is the uptake of NaOH solution according to the following equations. The reaction rate is controlled by the slowest process in the formation of NaHCO<sub>3</sub>, which reacts almost immediately with Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.



The product of chemisorption is thus CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> or hydrates of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in the solid phase. It is therefore necessary to take into account the clogging of the system with carbonate deposits. For simple implementation and low cost of chemisorption of carbon dioxide into sodium hydroxide solution, this reaction was used in the experimental part.

## **RESULTS AND DISCUSSIONS**

### **Overview of the calculated input and output parameters of carbon dioxide at the inlet and outlet of the sprinkler head and the efficiency of the scrubber:**

The drawn Figure 2 is divided into three graphs. Each graph applies to one concentration of carbon dioxide in the gas phase, and in each graph there are three series of experimental data related to three different pressures of the sodium hydroxide spray solution in the sprinkler head. The graphs have the x-axis drawn in inverse form, ie. The relative pressure, which is plotted on the x-axis, decreases to the right, which means that the vacuum increases as the flow of the gas phase is ensured by the connection to the suction line of the fan. This method of representation was chosen for better readability of experimental data. It can be read from the figure that the differences between the individual repetitions of the experiments are not more than 3 percent.

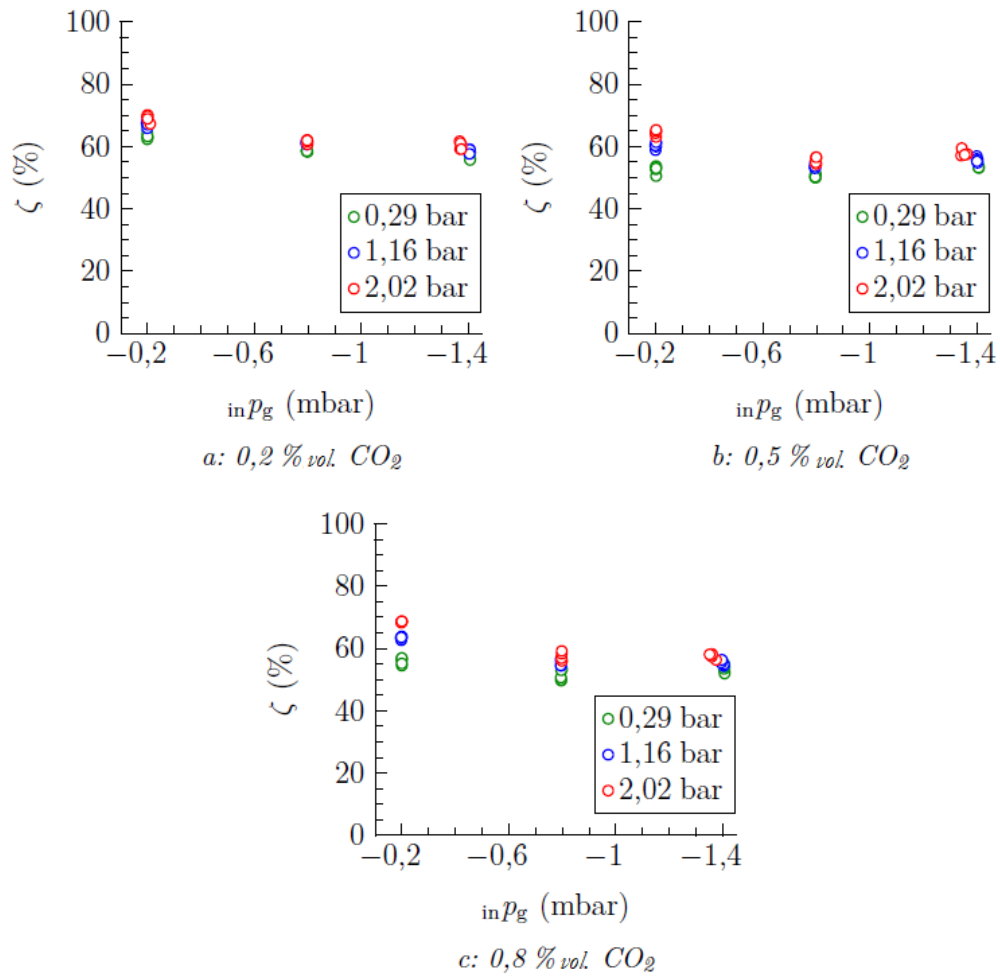


Figure 2

*Dependence of the washing efficiency on the relative air pressure at the inlet to the sprinkler head*

The dependence of the washing efficiency on the pressure of the sprayed NaOH is graphically shown in Figure 3, the picture is again divided into three graphs. Each graph plots one concentration of carbon dioxide in the gas phase, and in each graph there are three series of experimental data related to three different relative pressures of contaminated air at the inlet to the sprinkler head.

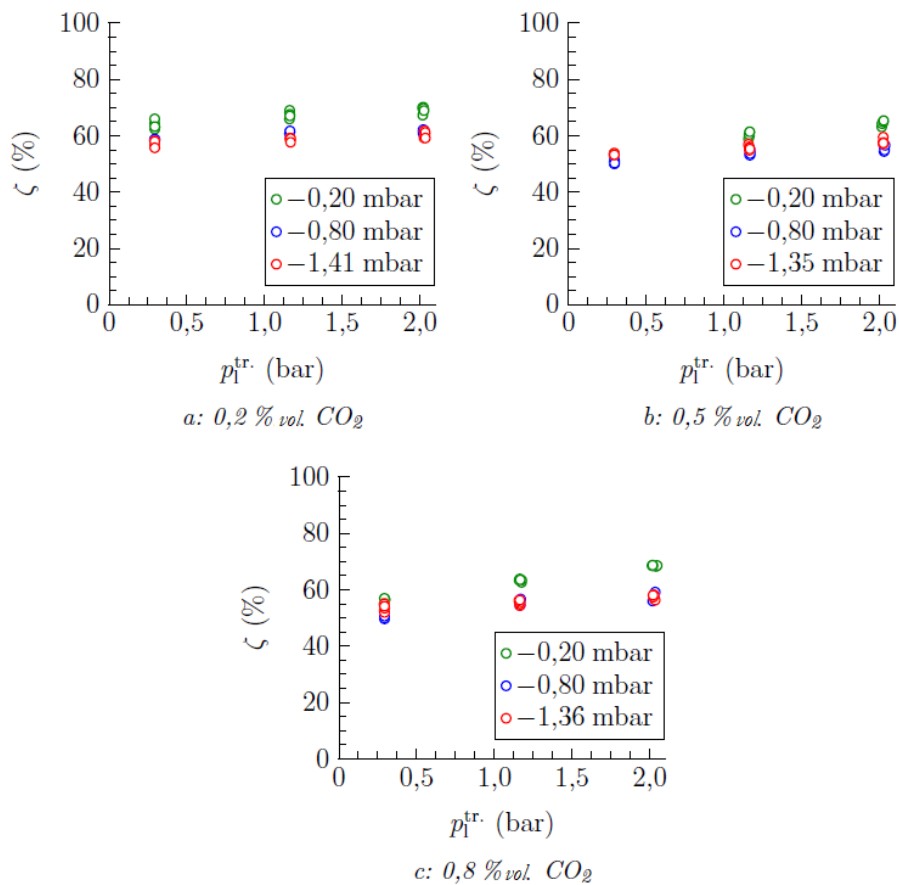


Figure 3

*Dependence of the washing efficiency on the calculated NaOH pressure at the nozzle*

The obtained experimental data show that the average efficiency of carbon dioxide removal efficiency in the range of working conditions is in the range of 50.5-69.2%.

The pressure of the contaminated air at the entrance to the sprinkler head, or the air pressure inside the sprinkler head, affects the efficiency of carbon dioxide removal. At a relative pressure of 20.2 mbar (vacuum), the highest carbon dioxide removal efficiency was always achieved, depending on the pressure of the sprayed absorption solution and the carbon dioxide concentration.

Specific values of carbon dioxide removal efficiency range from 52.7-69.2% at a relative pressure of 20.2 mbar (vacuum) of air at the inlet to the sprinkler head. The lowest efficiency values were achieved at a relative pressure of 41.4 mbar (vacuum), where the absorption efficiency ranged from 53.4 to 60.4%, again depending on the pressure of the sprayed absorption solution at the nozzle and the concentration of carbon dioxide. Graphically, the dependence of the efficiency of carbon dioxide absorption on the relative pressure of the air at the entrance to the sprinkler head is shown in Figure 2. This figure shows more clearly how the absorption efficiency shows a decreasing trend with a change in the relative pressure of the contaminated air at the entrance to the sprinkler head. The pressure of the contaminated air is plotted in relative units, a negative sign indicates a lower pressure than atmospheric pressure.

As the vacuum of the inlet air increases, the absorption efficiency decreases, or as the vacuum decreases, the absorption efficiency increases. The most marked increase in absorption efficiency due to the decreasing vacuum from -1.4 mbar to -0.2 mbar is recorded

at a pressure of 2.0 bar of sodium hydroxide absorption solution at the nozzle. In this case, the increase in absorption efficiency averages 8.8%. At a pressure of 0.3 bar of sodium hydroxide absorption solution at the nozzle, the increase in absorption efficiency due to the decreasing vacuum is 3.3%.

The efficiency of carbon dioxide absorption into the sodium hydroxide solution in the scrubber varies with the inlet pressure of the contaminated air and the pressure of the sprayed sodium hydroxide absorption solution at the nozzle. As the pressure decreases (vacuum increases), the solubility of the gas in the liquid decreases, which is in accordance with Henry's law. If the fan could operate at a higher vacuum of contaminated air, which would achieve a higher air volume flow and higher steam load, it can be assumed that the efficiency of carbon dioxide absorption on the scrubber would be even lower than that achieved under experimental conditions in this work.

At a pressure of 2.0 bar of sodium hydroxide solution sprayed at the nozzle, the highest carbon dioxide removal efficiency was achieved, see Figure 3, depending on the inlet pressure of the contaminated air and the carbon dioxide concentration. In particular, the efficiency is in the range of 55.7-69.2% with 2.0 bars of sodium hydroxide solution sprayed on the nozzle. On the contrary, the lowest efficiency was achieved at a pressure of 0.3 bar of the spray solution at the nozzle, namely, 50.5-63.8%, depending on the inlet pressure of the contaminated air and the concentration of carbon dioxide. The most significant increase in absorption efficiency due to the increase in the pressure of the spray liquid at the nozzle from 0.3 bar to 2.0 bar is recorded at a relative inlet pressure of 20.2 mbar (vacuum) of contaminated air at the inlet to the spray head. In this case, the increase in absorption efficiency averages 9.9%. At a relative inlet pressure of -1.4 mbar (vacuum) of contaminated air at the inlet to the sprinkler head, the increase in absorption efficiency is 4.0%. At higher spray pressure, within the nozzle, there is a better dispersion of the liquid into the stream of contaminated air in the sprinkler head. The sprayed absorbent solution fills the sprinkler head space more efficiently, creating a larger interface between the phases. With a larger contact area between the phases, the mass transport between the phases is more efficient and a higher efficiency of CO<sub>2</sub> absorption into the sodium hydroxide solution in the pilot plant is achieved. The optimal experimental conditions for the absorption of carbon dioxide into the sodium hydroxide solution at the pilot plant are at a pressure of 2.0 bar of NaOH solution at the nozzle and a relative pressure of 20.2 mbar of contaminated air at the inlet to the sprinkler head.

Under these conditions, 69.2% efficiency of carbon dioxide removal from contaminated air at the plant is achieved.

The relatively low efficiency of the device can be explained by the insufficient coverage of the interior of the spray head with the sprayed absorbent solution. The space between individual drops can be considered as a form of gas pocket or channels through which contaminated air flows between the drops of the sprayed absorbent solution. The geometric shape of these channels or pockets is constantly changing depending on the flow of flying drops through the interior of the sprinkler head. The dimensions of these channels are many times larger than the dimensions of the sprayed drops, which leads to a reduction in the intensity of contact between the two phases. Another type of nozzle, or the addition of other nozzles of the type already used, will lead to a more efficient filling of the interior of the spray head with a stream of flying drops of absorbent. More efficient filling of the internal space of the sprinkler head will reduce the dimensions of these gas channels or pockets, which will guarantee more intensive contact between the two phases and the efficiency of the pilot scrubber will probably increase.

## CONCLUSIONS

It has been shown that the design of the pilot scrubber is suitable for processes with higher vapor and liquid loads in absorption processes in which a rapid chemical reaction occurs between the absorbed component and the absorption solution. The design of the scrubber allows use in cases where contaminated air contains solid impurities or solid particles are formed as a result of a chemical reaction. The device is capable of operating with a final volume of absorbent solution that is circulated in the scrubber. In the case of circulating absorbent solution in a scrubber, it is necessary to prepare the concentration of the reagent in the liquid phase to guarantee a sufficient absorption capacity of the solution and thus to ensure the required efficiency of the device. In our measurements, the scrubber achieved a CO<sub>2</sub> capture efficiency of up to 70% in some places.

Scrubber enhancements are currently being finalized. The main emphasis is on better quality placement of various measuring devices. A heat exchanger with carbide tubes has been added to improve the cooling of both the effluent gas and the trapping liquid.

## REFERENCES

- [1] ALI, Hassan, Floren PLAZA a Anthony MANN. Flow visualization and modelling of scrubbing liquid flow patterns inside a centrifugal wet scrubber for improved design. *Chemical Engineering Science* [online]. 2017, **173**, 98-109 [cit. 2020-04-14]. DOI: 10.1016/j.ces.2017.06.047. ISSN 00092509. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009250917304360>
- [2] ARYA, Sampurna, Joseph SOTTILE a Thomas NOVAK. Development of a flooded-bed scrubber for removing coal dust at a longwall mining section. *Safety Science* [online]. 2018, **110**, 204-213 [cit. 2020-04-14]. DOI: 10.1016/j.ssci.2018.08.003. ISSN 09257535. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925753518304284>
- [3] ARYA, Sampurna, Joseph SOTTILE, James P. RIDER, Jay F. COLINET, Thomas NOVAK a Chad WEDDING. Design and experimental evaluation of a flooded-bed dust scrubber integrated into a longwall shearer. *Powder Technology* [online]. 2018, **339**, 487-496 [cit. 2020-04-14]. DOI: 10.1016/j.powtec.2018.07.072. ISSN 00325910. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032591018305709>
- [4] BIANCHINI, Augusto, Francesco CENTO, Luca GOLFERA, Marco PELLEGRINI a Cesare SACCANI. Performance analysis of different scrubber systems for removal of particulate emissions from a small size biomass boiler. *Biomass and Bioenergy* [online]. 2016, **92**, 31-39 [cit. 2020-04-14]. DOI: 10.1016/j.biombioe.2016.06.005. ISSN 09619534. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953416301970>
- [5] BIANCHINI, Augusto, Marco PELLEGRINI, Jessica ROSSI a Cesare SACCANI. Theoretical model and preliminary design of an innovative wet scrubber for the separation of fine particulate matter produced by biomass combustion in small size boilers. *Biomass and Bioenergy* [online]. 2018, **116**, 60-71 [cit. 2020-08-20]. DOI: 10.1016/j.biombioe.2018.05.011. ISSN 09619534. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953418301235>
- [6] BORSARI, Vanderlei a João Vicente de ASSUNÇÃO. Ammonia emissions from a light-duty vehicle. *Transportation Research Part D: Transport and Environment* [online]. 2017, **51**, 53-61 [cit. 2020-04-14]. DOI: 10.1016/j.trd.2016.12.008. ISSN 13619209. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1361920916304151>

- [7] DASHLIBORUN, Amir Motamed, Faiçal LARACHI a Seyed Mohammad TAGHAVI. Gas-liquid mass-transfer behavior of packed-bed scrubbers for floating/offshore CO<sub>2</sub> capture. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2018, , 11 [cit. 2020-04-14]. DOI: 10.1016/j.cej.2018.06.025. ISSN 13858947. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894718310611>
- [8] NEVALAINEN, Pauliina, Niko M. KINNUNEN, Anna KIRVESLAHTI, Kauko KALLINEN, Teuvo MAUNULA, Matthew KEENAN a Mika SUVANTO. Formation of NH<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O in a modern natural gas three-way catalyst designed for heavy-duty vehicles: the effects of simulated exhaust gas composition and ageing. *Applied Catalysis A: General* [online]. 2018, **552**, 30-37 [cit. 2020-04-14]. DOI: 10.1016/j.apcata.2017.12.017. ISSN 0926860X. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X17305720>
- [9] SUN, Kang, Lei TAO, David J. MILLER, et al. *Vehicle Emissions as an Important Urban Ammonia Source in the United States and China* [online]. 2017, **51**(4), 2472-2481 [cit. 2020-04-15]. DOI: 10.1021/acs.est.6b02805. ISSN 0013-936X. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.6b02805>
- [10] VAN DER HEYDEN, Caroline, Peter DEMEYER a Eveline I.P. VOLCKE. Mitigating emissions from pig and poultry housing facilities through air scrubbers and biofilters: State-of-the-art and perspectives. *Biosystems Engineering* [online]. 2015, **134**, 74-93 [cit. 2020-04-14]. DOI: 10.1016/j.biosystemseng.2015.04.002. ISSN 15375110. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1537511015000653>
- [11] ÜLPRE, H. a I. EAMES. Environmental policy constraints for acidic exhaust gas scrubber discharges from ships. *Marine Pollution Bulletin* [online]. 2014, **88**(1-2), 292-301 [cit. 2020-04-14]. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2014.08.027. ISSN 0025326X. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025326X14005797>
- [12] JAFARI, Mohammad Javad, Amir Hossein MATIN, Alireza RAHMATI, Mansour Rezazadeh AZARI, Leila OMIDI, Seyed Saeed HOSSEINI a Davood PANAHI. Experimental optimization of a spray tower for ammonia removal. *Atmospheric Pollution Research* [online]. 2018, **9**(4), 783-790 [cit. 2020-04-14]. DOI: 10.1016/j.apr.2018.01.014. ISSN 13091042. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1309104217304798>
- [13] LI, Qing, Jingkun JIANG, Shuxiao WANG, Krassi RUMCHEV, Ryan MEAD-HUNTER, Lidia MORAWSKA a Jiming HAO. Impacts of household coal and biomass combustion on indoor and ambient air quality in China: Current status and implication. *Science of The Total Environment* [online]. 2017, **576**, 347-361 [cit. 2020-04-14]. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.10.080. ISSN 00489697. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S004896971632246X>
- [14] KOHL, Arthur L. a Richard NIELSEN. *Gas purification*. 5th ed. Houston, Tex.: Gulf Pub., c1997. ISBN 978-088-4152-200.
- [15] DOJČANSKÝ, Ján a Jaroslav LONGAUER. *Chemické inžinierstvo II: difúzne procesy, prestup látky, absorpcia, adsorpcia, destilácia a rektifikácia, extrakcia, úprava vzduchu a chladenie vody, sušenie, kryštalizácia, membránové procesy*. 2. Bratislava: Malé Centrum, 2000. ISBN 80-967-0648-9.
- [16] MÍKA, Vladimír a Lubomír NEUŽIL. *Chemické inženýrství II*. 2., přeprac. vyd. Praha: VŠCHT, 1999. ISBN 80-708-0359-2.

## Legislativní požadavky pro nakládání s toxiny z pohledu biosecurity

### Legislative requirements for management of toxins from biosecurity perspective

**MIROSLAVA ZICHOVÁ\*, ZDEŇKA FABIÁNOVÁ a HANA KUBÁTOVÁ**

*Státní úřad pro jadernou bezpečnost, oddělení pro kontrolu zákazu chemických a biologických zbraní, Senovážné nám. 9, 110 00 Praha 1, biologie@sujb.cz*

#### **Abstrakt**

Cílem příspěvku je informovat o existujících požadavcích stanovených právními předpisy týkajícími se nakládání s rizikovými a vysoce rizikovými toxiny. Upozorňuje na to, že jsou potřebná nejen ta opatření, která mají chránit pracovníky před toxickými účinky těchto látek, ale také ta, která mají naopak chránit toxiny před zneužitím ke spáchání kriminálních nebo jiných záměrných škod. Soubor takových opatření se nazývá biosecurity. Právní předpis, který řeší problematiku biosecurity, je zákon č. 281/2002 Sb., o některých opatřeních souvisejících se zákazem bakteriologických (biologických) a toxinových zbraní a o změně živnostenského zákona, a jeho prováděcí právní předpis, vyhláška č. 474/2002 Sb. Zákon mimo jiné stanovuje požadavky týkající se fyzického zabezpečení, personální bezpečnosti, bezpečné přepravy a evidence stanovených toxinů. Tyto toxiny jsou vyjmenovány v příloze č. 1 a 2 k uvedené vyhlášce jako seznam rizikových a vysoce rizikových toxinů. Přestože zákon s vyhláškou vznikly již v roce 2002, významné změny doznaly v roce 2017, kdy byly oba předpisy novelizovány (s účinností od 1. 1. 2018). Novelizací byla výrazně rozšířena právě oblast požadavků na zabezpečení stanovených látek. Příspěvek proto stručně shrnuje povinnosti a požadavky vyplývající ze současného práva, které musí pracoviště nakládající se stanovenými toxiny v oblasti biosecurity splnit.

#### **Abstract**

The aim of this paper is to inform about the existing legal requirements for the management of hazardous and highly hazardous toxins. The paper draws attention to the fact that not only measures to protect workers from the toxic effects are needed, but that it is also important to protect toxins from being misused for criminal or other intentional harm. For the set of such measures, the term biosecurity is used. The legal regulation that addresses the issue of biosecurity is Act No. 281/2002 Coll., on Some Measures Related to the Prohibition of Bacteriological (Biological) and Toxin Weapons and on Amendments to the Trade Licensing Act, and its implementing Decree No. 474/2002 Coll. The law stipulates, *inter alia*, requirements covering physical security, personnel security, transport and record keeping of specified toxins. These toxins are listed in Annexes 1 and 2 to the above-mentioned decree (list of hazardous and highly hazardous toxins). Although the law and the decree date from 2002, both regulations were significantly amended in 2017 (amendments were effective from 1 January 2018), including a substantial extension of requirements in the area of biosecurity. The paper therefore briefly summarizes the requirements in the area of biosecurity on every laboratory handling specified toxins.

#### **Klíčová slova**

Toxin, biosecurity.

Toxiny zahrnují širokou škálu různorodých látek vzniklých metabolickými pochody živých organismů (mohou však být i chemicky syntetizované). Jejich význam v přírodě spočívá v ochraně daného organismu před nepřítelem nebo jako prostředek k ulovení a usmrcení kořisti. Mezi toxiny se vyskytují i takové, které se řadí mezi nejedovatější známé látky (viz Tab. 1). Představují tak významné nebezpečí pro člověka. Legislativních předpisů, pokynů a doporučení zabývajících se postupy pro bezpečné zacházení a ochranu zdraví při práci s toxiny existuje celá řada a snad všechny laboratoře, které s těmito toxiny pracují, mají bezpečné postupy velmi dobře zvládnuté. Existuje však ještě jeden aspekt rizika, který vyplývá z vlastností toxinů, a o němž ani v současné době není povědomí zdaleka tak rozšířené. Je jím jejich potenciál být zneužity ke spáchání kriminálních nebo teroristických činů, případně k výrobě biologické, resp. toxické zbraně.

Tab. 1

Příklady srovnání toxicity některých toxinů a bojových chemických látek [1]

látka	LD <sub>50</sub> (μg/kg)
botulotoxin	0,001 - 0,002
shigatoxin	0,002
tetanotoxin	0,002 - 0,003
abrin	0,01 - 0,04
ricin	0,1 - 1
VX	15
<i>Staphylococcus aureus</i> enterotoxin B	27
soman	64
sarin	100
T-2 toxin (trichothecenový toxin)	1210

Nakládání s některými toxiny je proto regulováno právními předpisy. Ty vycházejí ze závazků mezinárodní Úmluvy o zákazu biologických zbraní<sup>7</sup> (*Biological Weapons Convention*, BWC) nebo také Rezoluce Rady bezpečnosti OSN č. 1540 (2004). V Článku IV BWC se smluvní strany zavázaly, že v souladu se svým ústavním postupem přijmou veškerá nutná opatření k zákazu a zamezení vývoje, výroby, hromadění, získávání nebo držení biologických agens, toxinů, zbraní, zařízení a nosičů uvedených v Článku I [2]. Na základě Rezoluce RB OSN č. 1540 (2004) zase všechny členské země OSN mají přijmout a dodržovat efektivní pravidla, která by zabránila nestátním aktérům ve výrobě, vlastnictví, získávání, převádění či použití jaderných, chemických a biologických zbraní nebo jejich nosičů, zejména ve spojení s terorismem [3].

Při posuzování, se kterými toxiny bude nakládání regulováno, se přihlíží nejen k jejich toxicitě, ale také ke skutečnosti, zda mohou být, nebo již dokonce v minulosti byly použity k výrobě toxické zbraně. Řada toxinů je tak uvedena na seznamu Nařízení Rady (ES) č. 428/2009, kterým se zavádí režim Společenství pro kontrolu vývozu, přepravy, zprostředkování a tranzitu zboží dvojího užití (ve znění nařízení Komise v přenesené pravomoci (EU) 2019/2199). Uvedené Nařízení bylo transponováno do českého právního řádu zákonem č. 594/2004 Sb., jímž se provádí režim Evropských společenství pro kontrolu vývozu, přepravy, zprostředkování a tranzitu zboží dvojího užití. Tyto právní předpisy regulují vývoz zboží a technologií dvojího užití<sup>8</sup> mimo země Evropského Společenství. Kontrola exportu vybraných položek je právě jedním z důležitých opatření, které brání šíření zbraní hromadného ničení.

<sup>7</sup> v celém znění Úmluva o zákazu vývoje, výroby a hromadění zásob bakteriologických (biologických) a toxinových zbraní a o jejich zničení

<sup>8</sup> zboží (položky) dvojího užití je zboží, které je obvykle využíváno k civilním účelům, ale současně může mít vojenské využití nebo může sloužit k výrobě zbraní hromadného ničení



Dalším opatřením je zabezpečení položek dvojího užití (tedy i toxinů) před neoprávněným přístupem, jejich ztrátou, krádeží, zneužitím nebo záměrným uvolněním do životního prostředí. Pro tato opatření se pro biologickou oblast zavedl termín biosecurity. Biosecurity popisuje způsoby zabezpečení biologických látek, zařízení k jejich výrobě a také informací, dále popisuje způsoby kontroly a stanovení odpovědností za účelem minimalizace uvedených rizik [4].

Právním předpisem pro oblast biosecurity je zákon č. 281/2002 Sb. o některých opatřeních souvisejících se zákazem bakteriologických (biologických) a toxinových zbraní a o změně živnostenského zákona, který je v kompetenci Státního úřadu pro jadernou bezpečnost (SÚJB). Zákon zavádí povinnosti pro osoby, které nakládají s vysoce rizikovými biologickými agens a toxiny (VRA a VRT), resp. s rizikovými biologickými agens a toxiny (RA a RT). Požadavky na zabezpečení biologických agens a toxinů byly významně rozšířeny novelizací tohoto zákona v roce 2017 (zákonem č. 253/2017 Sb., který nabyl účinnosti dne 1. 1. 2018).

Prováděcím právním předpisem k uvedenému zákonu je vyhláška č. 474/2002 Sb., která obsahuje seznamy kontrolovaných biologických agens a toxinů. Tyto seznamy vycházejí ze seznamu zboží dvojího užití Nařízení Rady (ES) č. 428/2009. Přílohu č. 1 tvoří seznam VRA a VRT a Přílohu č. 2 seznam RA a RT. Zatímco s VRA a VRT je možné nakládat pouze na základě povolení vydaného SÚJB a je s nimi spojeno více povinností, pro nakládání s RA a RT stačí splnit ohlašovací povinnost (tj. 14 dní před uskutečněním nakládání ohlásit tuto skutečnost SÚJB) a zároveň je pro nakládání s touto kategorií látek kladeno méně požadavků.

Mezi VRT patří toxiny, včetně jejich podjednotek, uvedené v Tab. 2.

Tab. 2  
Seznam vysoce rizikových toxinů [5]

Vysoce rizikový toxin (VRT)	Původ
abrin	semena rostliny soterek obecný, známé též jako soterek růžencový ( <i>Abrus precatorius</i> )
aflatoxiny	plísně rodu <i>Aspergillus</i>
botulinové toxiny	bakterie <i>Clostridium botulinum</i>
conotoxiny	mořští plži z rodu homolice ( <i>Conus</i> )
choleratoxin	bakterie <i>Vibrio cholerae</i>
microcystiny (cyanginosiny)	sinice <i>Microcystis</i>
modeccin	kořeny sukulentu <i>Adenia digitata</i>
ricin	semena rostliny skočec obecný ( <i>Ricinus communis</i> )
saxitoxin a neosaxitoxin	planktonní mikroorganismy (obrněnky a sinice), k hromadění dochází v tělech organismů, pro které jsou potravou (měkkýši, korýši, ryby)
shiga toxin, shiga toxiny 1 a 2 (verotoxiny) a proteiny podobné shiga toxinu, které inaktivují ribozomy	bakterie <i>Shigella dysenteriae</i> , některé sérotypy <i>Escherichia coli</i> (shigatoxigenní kmeny)
tetrodotoxin	ryby z čeledi čtverzubcovití ( <i>Tetraodontidae</i> )
toxiny <i>Clostridium perfringens</i> (alfa, beta 1, beta 2, epsilon a jota)	bakterie <i>Clostridium perfringens</i>
<i>Staphylococcus aureus</i> enterotoxiny, hemolysin alfa toxin, a toxin syndromu toxického šoku (dříve znám jako <i>Staphylococcus enterotoxin F</i> )	bakterie <i>Staphylococcus aureus</i>
trichothecenové toxiny	plísně
viscumin ( <i>Viscum Album Lectin 1</i> )	listy rostliny jmelí bílé ( <i>Viscum album</i> )
volkensin	kořeny rostliny <i>Adenia volkensii</i>

Jediným zástupcem rizikových toxinů je tetanotoxin [5], který je produkován bakterií *Clostridium tetani*. Do „režimu RT“ však spadá i nakládání s diagnostickými sadami pro stanovení VRT. Přestože součástí těchto sad je pozitivní kontrola, která obsahuje VRT, pro nakládání se sadami není nutné povolení a nakládá se s nimi pouze na základě splnění ohlašovací povinnosti. Uvedená výjimka však platí jen pro koncové uživatele (tedy ty, kdo sady použijí pro diagnostiku), distributoři a prodejci těchto sad musí být držiteli povolení k nakládání s VRT [6].

Poté, co byly vyjmenovány toxiny, kterých se regulace týká, se nyní příspěvek dostává ke konkrétním požadavkům pro nakládání se stanovenými toxiny. K základním pilířům biosecurity patří fyzická bezpečnost/ostřaha, personální bezpečnost, ochrana citlivých informací, bezpečná přeprava a evidence látek [7]. S výjimkou explicitních požadavků na ochranu citlivých informací všechny tyto oblasti zákon č. 281/2002 Sb. pokrývá. Vzhledem k tomu, že se příspěvek věnuje problematice toxinů, budou v následující části zmiňovány jen VRT a RT, nicméně je třeba dodat, že se neliší požadavky pro nakládání s toxiny od požadavků týkajících se biologických agens (pokud jsou ze stejné kategorie - rizikové nebo vysoce rizikové).

Z hlediska fyzické bezpečnosti stanovuje zákon č. 281/2002 Sb. držitelům povolení k nakládání s VRT povinnost zajistit ochranu VRT a výrobního zařízení k jejich výrobě před ztrátou, krádeží a zneužitím, a to zejména technickými prostředky nebo ostrahou. VRT musí být uloženy v uzamčené místnosti, jejíž stěny, strop, podlaha, okna a dveře jsou z materiálu zabraňujícího vniknutí, v nepřenositelné uzamykatelné schráně nebo ve zvláštním k tomu účelu určeném uzamykatelném laboratorním vybavení (tj. nejčastěji lednice nebo mrazicí box). Klíče a přístupové prostředky k této místnosti musí být uloženy odděleně od klíčů a přístupových prostředků k jiným místnostem.

Co se týká personální bezpečnosti, zákon požaduje, aby byl ustanoven tzv. odborný zástupce, který je povinen zajistit řádný výkon činností souvisejících s povoleným nakládáním s VRT a který musí být plně svéprávný, bezúhonný a odborně způsobilý. Požadavky se dále týkají osob s přístupem k VRT, kdy je potřeba zajistit, aby do místnosti, kde je VRT uloženo, samostatně vstupovaly pouze držitelem povolení určené osoby. Všechny osoby, které mají přístup k VRT, musí být každoročně proškoleny v oblasti biosecurity, přičemž držitel povolení musí vytvořit seznam těchto osob a ten dle potřeby aktualizovat. Stejně tak musí být bezúhonný samotný držitel povolení - ať již fyzická osoba nebo právnická osoba včetně statutárních zástupců.

Zákon dále stanovuje požadavky na zajištění bezpečné přepravy stanovených toxinů, a to jednak formou odkazů na mezinárodní dohody, např. Evropské dohody o mezinárodní silniční přepravě nebezpečných věcí (ADR), Úmluvy o mezinárodní železniční přepravě (COTIF), Úmluvy o mezinárodním civilním letectví, vyhlášených příslušnými vyhláškami, které požadují, aby byly toxiny přepravovány pouze v přepravních obalech a stanoveným způsobem. Z pohledu biosecurity zákon navíc po dopravci požaduje zajistit, aby zásilka, která obsahuje VRT, byla přepravována, skladována při přepravě a předána příjemci způsobem znemožňujícím krádež, zneužití a ztrátu, a aby se s ní neoprávněná osoba nedostala do styku.

Evidence stanovených látek je dalším nezbytným opatřením efektivní biosecurity. Evidence umožňuje mít přesný přehled o tom, jaké látky se na pracovišti nacházejí, v jakém množství a kdo za ně zodpovídá. Součástí evidence látek je i jejich řádné označování, protokolární předávání, záznamy o likvidaci, atd. Zákon č. 281/2002 Sb. stanovuje držitelům povolení povinnost průběžně vést evidenci o nakládání s VRT, přičemž ta musí být vedena podle pracoviště, kde se evidovaná činnost provádí, a podle jednotlivých druhů a množství VRT. Vyhláška č. 474/2002 Sb. pak stanovuje podrobnosti o vedení evidence, tj. kdo evidenci vede, jak vypadá, resp. jaké údaje musí obsahovat evidenční kniha, jak se provádí opravy chybných záznamů nebo jak dlouho se evidenční kniha musí uchovávat po jejím uzavření.

Na osoby nakládající s RT je kladeno méně požadavků a povinností ve srovnání s držiteli povolení, nicméně i ony mají povinnost zabezpečit RT proti ztrátě, zneužití nebo krádeži, a to zejména technickými prostředky, a musí taktéž zajistit, aby osoby, které mají přístup k RT, byly každoročně proškoleny v oblasti biosecurity. Týká se jich také povinnost vedení evidence rizikových látek. Nemusí však ustanovit žádného odborného zástupce.

Na závěr je třeba dodat, že kromě zákona č. 281/2002 Sb. se oblasti nakládání s toxiny dotýkají i jiné právní předpisy. Jedním z nich je zákon č. 19/1997 Sb., o některých opatřeních souvisejících se zákazem chemických zbraní, který je taktéž v kompetenci SÚJB. Jeho prováděcí vyhláška č. 208/2008 Sb. stanovuje seznamy kontrolovaných látek, mezi nimiž se vyskytují dva toxiny - ricin a saxitoxin [8]. Nakládání se zmíněnými dvěma toxiny je tedy kontrolováno duplicitně, a to z historických důvodů. Ricin a saxitoxin byly v minulosti použity jako náplň vojenské munice, proto byly v roce 1997 zařazeny na seznam kontrolovaných látek vycházející z Úmluvy o zákazu chemických zbraní<sup>9</sup> (*Chemical Weapons Convention*, CWC), která v uvedeném roce vstoupila v platnost [9]. Později byly tyto dva biologické toxiny z důvodu zachování systematiky zařazeny i pod účinnost zákona č. 281/2002 Sb.

Nakládání s toxiny - přesněji nebezpečnými chemickými látkami, kam toxiny spadají - pak upravuje i zákon č. 258/2000 Sb., o ochraně veřejného zdraví. V zákoně o ochraně veřejného zdraví lze taktéž nalézt požadavky z oblasti zabezpečení těchto látek, a to v § 44a a § 44b - např. požadavky na prostory, ve kterých jsou tyto látky skladovány, stanovuje podmínky prodávání, nabízení, darování a jiného poskytování těchto látek, dále je požadováno školení zaměstnanců a také stanovuje požadavek odborné způsobilosti fyzických osob pro nakládání s toxiny [10].

## LITERATURA

- [1] Janik, E., Ceremuga, M., Saluk-Bijak, J., a Bijak, M. (2019). Biological Toxins as the Potential Tools for Bioterrorism. *International journal of molecular sciences*, 20(5), 1181. <https://doi.org/10.3390/ijms20051181>
- [2] UNITED NATIONS OFFICE OF GENEVA. *About the Biological Weapons Convention* [online]. [cit. 2020-07-07]. Dostupné z: [https://unog.ch/80256EE600585943/\(httpPages\)/77CF2516DDC5DCF5C1257E520032EF67?OpenDocument](https://unog.ch/80256EE600585943/(httpPages)/77CF2516DDC5DCF5C1257E520032EF67?OpenDocument)
- [3] S/RES/1540 (2004) - E. *eSubscription to United Nations Documents* [online]. [cit. 7.7.2020]. Dostupné z: [https://undocs.org/S/RES/1540\(2004\)](https://undocs.org/S/RES/1540(2004))
- [4] WHO: *Biorisk management: Laboratory biosecurity guidance* [online]. [cit. 2020-07-07]. Dostupné z: [https://www.who.int/ihr/publications/WHO\\_CDS\\_EPR\\_2006\\_6/en/](https://www.who.int/ihr/publications/WHO_CDS_EPR_2006_6/en/)
- [5] Vyhláška č. 474/2002 Sb., kterou se provádí zákon č. 281/2002 Sb., o některých opatřeních souvisejících se zákazem bakteriologických (biologických) a toxinových zbraní a o změně živnostenského zákona, ve znění pozdějších předpisů.
- [6] Zákon č. 281/2002 Sb., o některých opatřeních souvisejících se zákazem bakteriologických (biologických) a toxinových zbraní a o změně živnostenského zákona, ve znění pozdějších předpisů.
- [7] Reynolds M. Salerno, Jennifer Gaudio (2007) *Laboratory Biosecurity Handbook*. CRC Press. Dostupné z: <https://www.routledgehandbooks.com/doi/10.1201/9781420006209.ch3>
- [8] Vyhláška č. 208/2008 Sb., kterou se provádí zákon o některých opatřeních souvisejících se zákazem chemických zbraní, ve znění pozdějších předpisů.

---

<sup>9</sup> v celém znění *Úmluva o zákazu vývoje, výroby, hromadění zásob a použití chemických zbraní a o jejich zničení*

- [9] Bajgar, J. (2011). *Bojové otravné látky zneužitelné v civilním sektoru*. V C. Klement, *Mimoriadne udalosti vo verejnom zdravotníctve*. Banská Bystrica: PRO. ISBN: 978-80-89057-29-0.
- [10] Zákon č. 258/2000 Sb., o ochraně veřejného zdraví a o změně některých souvisejících zákonů, ve znění pozdějších předpisů.

## **OBSAH**

<i>Ivo Beroun</i>	
Otravy tiselem .....	2
<i>Tomáš Čapoun, Jana Krykorková</i>	
Odhad koncentrace látek ve vzduchu odebraném na sorpční trubičku Tenax .....	7
<i>Tomáš Čapoun, Jana Krykorková</i>	
Stanovení bojových chemických látek metodou GC/MS s využitím vnitřních standardů .....	20
<i>Václav Helán, Ernest Beinrohr</i>	
Přenosné a převozní analyzátory toxických kovů a některých organických látek .....	33
<i>Čestmír Hylák, Vlastimil Sýkora, Dagmar Urbanová</i>	
Jak těsní ochranné kukly nabízené na českém trhu .....	37
<i>Romana Jelínková, Jan Hrdlička</i>	
Analýza fentanylu a jeho derivátů plynovou chromatografií s hmotnostní detekcí .....	52
<i>František Kesner, Karel Šec</i>	
New trends in HazMat analysis via Infrared and Raman spectroscopy .....	63
<i>Petr Kožený</i>	
Expozice a fyziologická zátěž organismu hasiče v podmínkách požárního zásahu .....	68
<i>Petr Kožený, Zdeněk Hon</i>	
Exposure and physiological load of the firefighter's organism in firefighting .....	79
<i>Jana Krykorková, Tomáš Čapoun</i>	
Příspěvek k hodnocení rizika sekundární kontaminace ovzduší desorpčními bojové chemické látky z oděvů .....	90
<i>Jiří Příhoda, Lucie Šimoníková, Martin Zmrzlý</i>	
Jak zpracovat fosforový odpad? .....	102
<i>Henryk Sikora, Daniel Lepič</i>	
Identifikace terpenů rostlin rodu cannabis v ovzduší .....	112
<i>Jiří Sýkora, Renata Komendová</i>	
Preconcentration technique for determination of hazardous metals in wastewater .....	121
<i>Jiří Sýkora, Jan Hrdlička, David Kirsch</i>	
Bílé prášky tak trochu jinak .....	125
<i>Vlastimil Sýkora, Čestmír Hylák</i>	
Vývoj a vlastnosti speciálního filtru pro hasičské zásahové vozidlo .....	136
<i>Jaroslav Vlasak, Petr Horvat, Josef Kalivoda, Ondřej Kristof, Tomas Sverak</i>	
Separace polutantů ze vzdušiny pomocí poloprovozního zařízení zvané kapalinový scrubber .....	143
<i>Miroslava Zichová, Zdeňka Fabiánová, Hana Kubátová</i>	
Legislativní požadavky pro nakládání s toxiny z pohledu biosecurity .....	157

Sborník přednášek z XXIII. mezinárodní konference o separační chemii a analýze toxických látek

MV – GŘ HZS ČR, Institut ochrany obyvatelstva Lázně Bohdaneč

ISBN 978-80-7616-136-8

Publikace neprošla jazykovou úpravou.