SBORNÍK PŘÍSPĚVKŮ Z XXIV. ROČNÍKU MEZINÁRODNÍ KONFERENCE O SEPARAČNÍ CHEMII A ANALÝZE TOXICKÝCH LÁTEK

Konané 12. - 13. listopadu 2024 v Lázních Bohdaneč

MV – GŘ HZS ČR, Institut ochrany obyvatelstva Lázně Bohdaneč

2025 PRAHA

ISBN: 978-80-7616-225-9

DOI:

STUDIUM KONTAMINACE POVRCHU TĚLA HASIČŮ PŘI ZÁSAHU

STUDY OF FIREFIGHTERS BODY SURFACE CONTAMINATION DURING INTERVENTION

TOMÁŠ ČAPOUN, JANA KRYKORKOVÁ*, MICHAL KRYKORKA
Ministerstvo vnitra – generální ředitelství HZS ČR, Institut ochrany obyvatelstva, Na Lužci 204, 533 04 Lázně Bohdaneč, Česká republika, jana.krykorkova@hzscr.cz

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

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

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

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

1. ÚVOD

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

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

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

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

Není proto jistě náhoda, že od roku 2023 na chemickou laboratoř Institutu ochrany obyvatelstva výrazně vzrostl počet požadavků na provedení analýzy zásahových obleků, zásahové obuvi aj. včetně analýzy obleků po vyprání ke zjištění účinnosti praní. Takové analýzy však poskytnou obraz o kontaminaci vlastního obleku a nikoliv o kontaminaci povrchu těla, i když spolu tyto aspekty bezpochyby souvisejí.

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

2. POSTUPY ODBĚRU VZORKŮ ODĚVŮ PŘI ZJIŠŤOVÁNÍ KONTAMINACE

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

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

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

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

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

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

Aplikace silikonových prostředků zahrnuje následující kroky:

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

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

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

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

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

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

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1. PROSTŘEDKY ODBĚRU VZORKŮ

Pro srovnání technik odběru vzorků oděvů byly ověřeny následující prostředky:

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

3.2. PŘÍSTROJE

- Plynový chromatograf s hmotnostním detektorem a Quick Probe Agilent 8890 / 5977B / 3971QuickProbe (Agilent Technologies). Kolona Agilent HP-5MS, délka 30 m, ø 250 µm, fáze 0,25 µm. Parametry měření: nosný plyn helium 1,2 ml/min; T Inlet 250 °C; T Transfer

Line 300 °C; Scan range 35-600 amu; Splitless; GC program: 40 °C – 2 min, od 40 °C do 280 °C dT/dt 10 °C/min, 280 °C – 10 min; vyhodnocení chromatogramů provedeno softwarem MassHunter, Version 10.0.

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

3.3. POSTUP OVĚŘOVÁNÍ PROSTŘEDKŮ ODBĚRU VZORKŮ TEXTILU

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

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

3.4. POSTUPY PŘÍPRAVY A PROVEDENÍ ANALÝZY PROSTŘEDKŮ ODBĚRU

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

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

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

4. VÝSLEDKY A DISKUSE

4.1. POROVNÁNÍ JEDNOTLIVÝCH TECHNIK ODBĚRU VZORKŮ ODĚVŮ

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

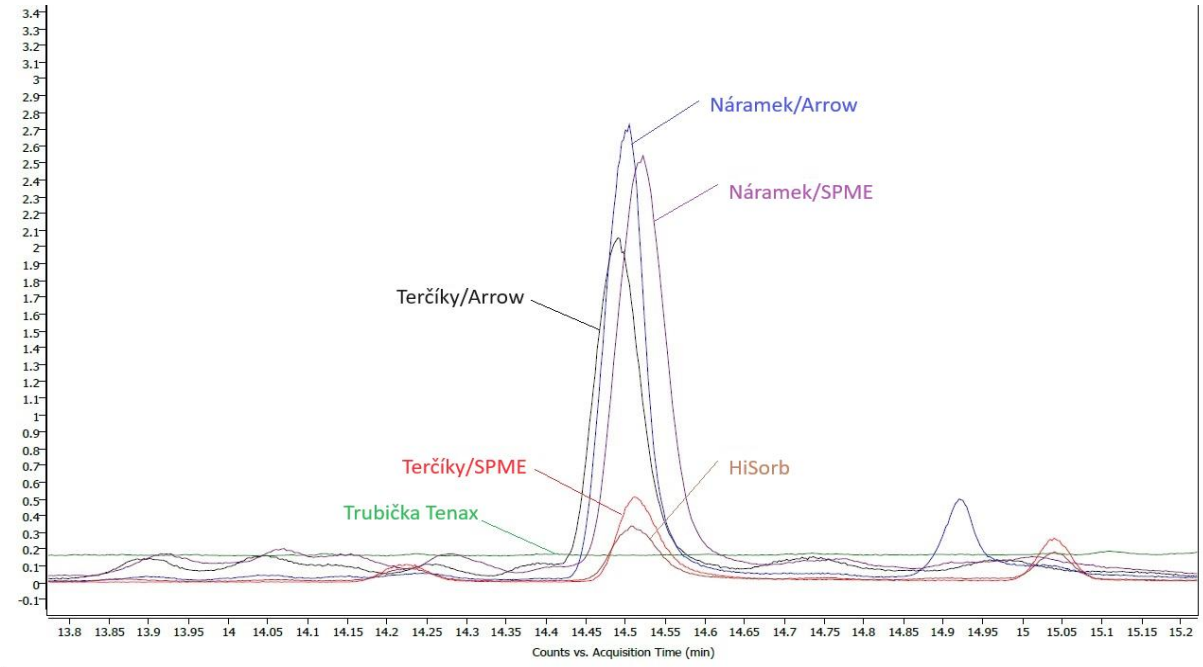
Provedené porovnání vyústilo v následující závěry:

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

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

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

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



Obrázek č. 1
Chromatografický pík naftalenu po odběru vzorků textilie různými technikami

4.2. PŘÍPRAVA SILIKONOVÝCH PROSTŘEDKŮ

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

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

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

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

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

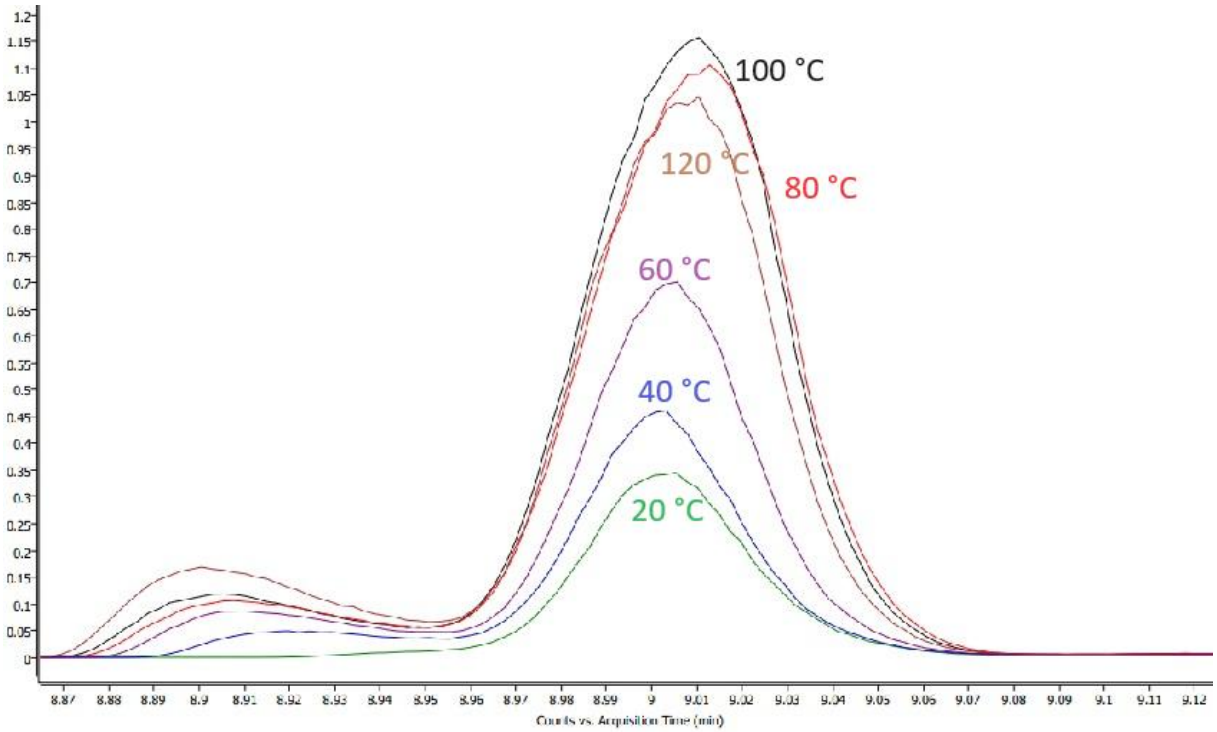
4.3. TEPLOTA SORPCE NA SPME VLÁKNO

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

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

Výsledky jednoznačně ukázaly, že nejvyšší odezvu GC/MS systému poskytuje analýza při teplotě inkubace a sorpce 100 °C. Tento závěr platí zejména pro málo těkavé analyty s bodem varu nad 220 °C. U těkavých látek je citlivost analýzy při teplotě head-space 100 °C podobná jako při 80 °C. Snížením teploty sorpce na 60 °C se citlivost analýzy snižuje. Ke snížení odezvy dochází rovněž při zvýšení teploty sorpce na 120 °C, a to zejména u těkavějších analytů. V dalším studiu proto byla metodika head-space prováděna při teplotě inkubace a sorpce 100 °C.

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



Obrázek 2
Chromatografický pík benzonitrilu po provedení GC/MS analýzy silikonového náramku při různých teplotách sorpce na SPME Arrow

4.4. Studium umístění silikonového prostředku pod zásahovým oděvem

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

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

Byly provedeny dva testy, při prvním byl jako kontaminant rozstříkán automobilní benzin (hustota kontaminace 1,2 g/m^3), při druhém modelový roztok kontaminantů uvedený v *kapitole 3.3* (hustota kontaminace 40 mg/m^3 pro každou složku). Doba expozice činila 4 hodiny.

Obrázek 3Modelové zkoušky kontaminace zkušební figuríny v hermetické komoře

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

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

- Výsledky analýz potvrdily předcházející zjištění, že mezi sorpcí na silikonový náramek a sorpcí na silikonovou známku není žádný rozdíl.
- Jednoznačně nejnižší citlivost analýzy vykazovaly prostředky umístěné v kapsách uzavřených suchým zipem. Toto umístění ovšem nepředstavuje odběr vzorků povrchu těla.
- Nejvyšší citlivosti analýzy bylo dosaženo při umístění náramků nebo známek na lokti a zádech.
- Nejnižší citlivost vykazovaly známky a náramky ze zápěstí. Tento závěr lze pravděpodobně přičíst potenciálnímu odvětrávání ústím rukávu.

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

4.5. OPTIMALIZOVANÝ PRACOVNÍ POSTUP

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

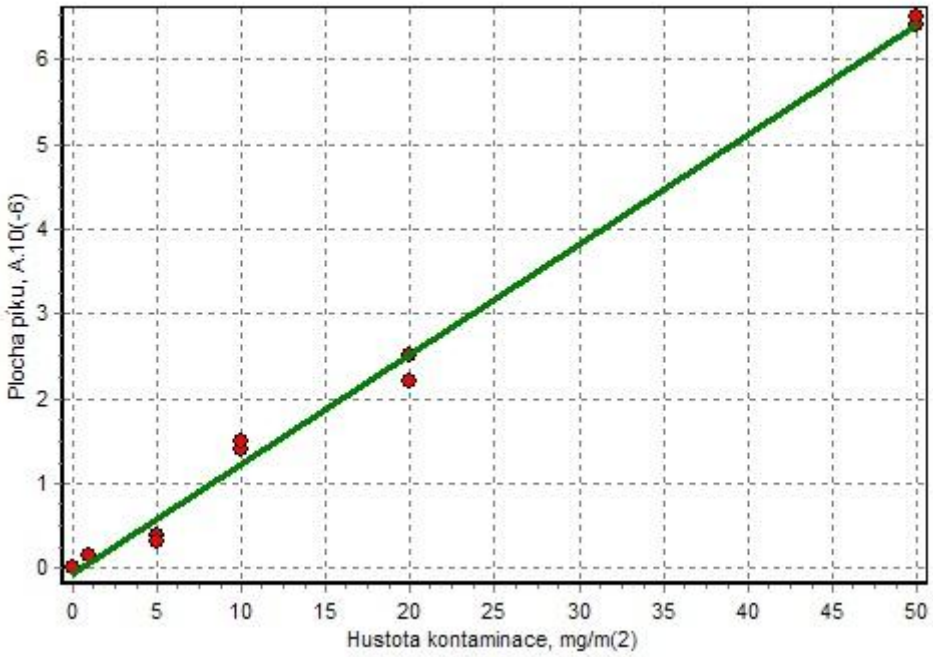
1. K odběru kontaminantů povrchu těla pod zásahovým oděvem se používají silikonové náramky nebo silikonové známky.
2. Náramky a známky se před nasazením opláchnou methanolem a nechají uschnout volně na vzduchu. Potom se aktivují zahříváním v elektrické peci při 300 °C po dobu 4 hodin.
3. Po vyjmutí z pece se náramky nebo známky vloží do skleněné vialky 60 ml, ve které jsou uloženy až do nasazení. Vialky se silikonovými prostředky se uchovávají v ledničce.
4. Při nasazení se prostředky umístí na libovolnou část povrchu těla pod zásahový kabát. Optimálně se umístí na loket (náramek) nebo na záda (známka).
5. Po ukončení zásahu se prostředek sejme, opláchne vodou a vloží zpět do skleněné vialky. Do provedení analýzy se uchovává v ledničce.
6. Analytické vyhodnocení se provádí metodou GC/MS metodikou head-space technikou SPME Arrow.
7. Vialka s náramkem nebo známkou se vloží na 30 minut do termobloku vyhřátého na 100 °C. Potom se do vialky zavede SPME vlákno Arrow na 30 minut při stejné teplotě.
8. SPME vlákno Arrow se potom aplikuje do systému GC/MS. Měření se provede při parametrech uvedených v *kapitole 3.2* nebo podobných.

4.6. STANOVENÍ HUSTOTY KONTAMINACE

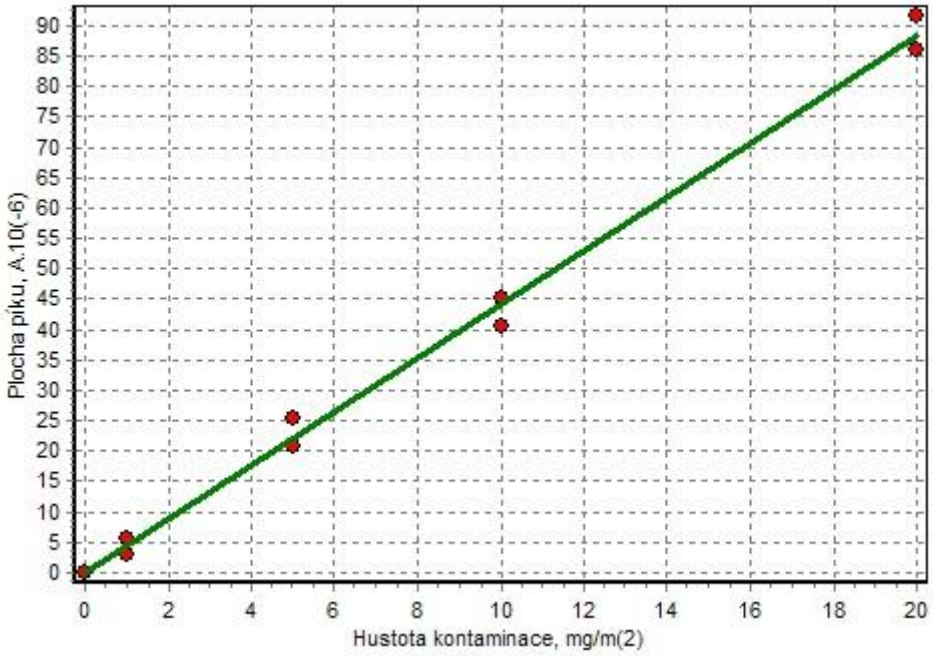
Pro účely ověření vlivu hustoty kontaminace textilie na odezvu systému GC/MS byly provedeny testy podle postupu v *kapitole 3.3* s tím, že vzorky textilie byly kontaminovány rostoucím objemem modelového roztoku kontaminantů. Výsledné hustoty kontaminace textilií činily pro každý kontaminant od 1,0 do 50 mg/m^2. Na vzorky textilie pak byl aplikován optimalizovaný postup odběru vzorků a analytického vyhodnocení uvedený v *kapitole 4.5*.

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

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

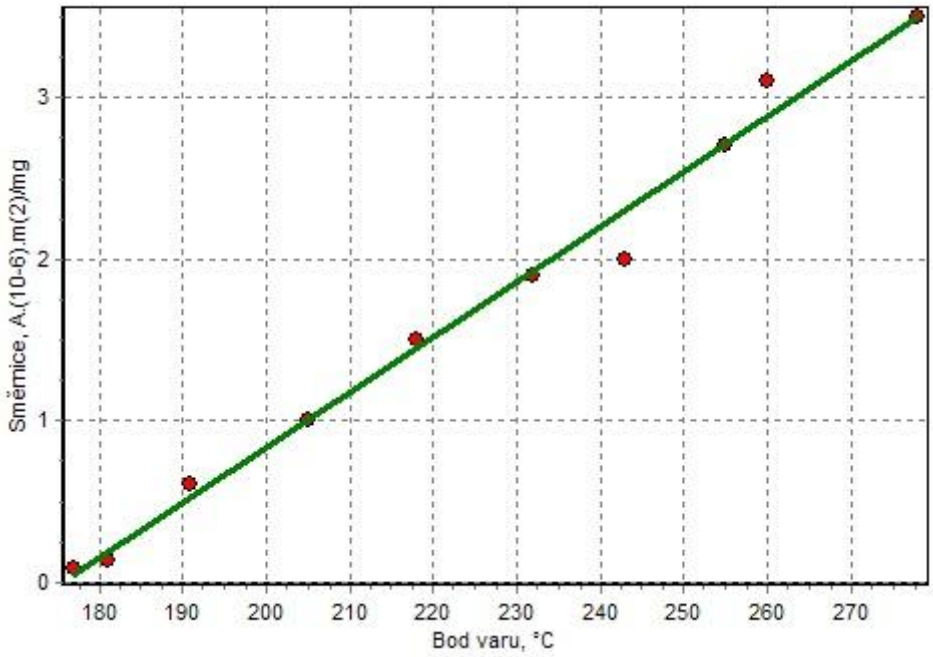


Obrázek 4
Závislost plochy chromatografického píku o-dichlorbenzenu na hustotě kontaminace textilie



Obrázek 5
Závislost plochy chromatografického píku 2,3-dimethylnaftalenu na hustotě kontaminace textilie

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



Obrázek 6
Závislost směrnice kalibračních závislostí analyzovaných látek (plocha chromatografického píku / hustota kontaminace) na jejich bodu varu

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

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

4.7. VÝSLEDKY OVĚŘENÍ POSTUPU PŘI REÁLNÝCH ZÁSAZÍCH

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

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

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

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

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

a) Aromatické uhlovodíky: benzen, toluen, ethylbenzen, xyleny, alkylbenzeny C3, C4, C5, styren, methylstyreny, dimethylstyreny, ethylstyreny. Vzhledem k jejich schopnosti rozpouštět lipidy prokazatelně pronikají kůží. Mohou poškodit některé orgány, především játra, ledviny, srdce a cévy. Benzen je zařazován mezi karcinogeny pro člověka, přičemž způsobuje leukémii, rakovinu plic a řadu dalších onemocnění. Z hlediska množství kontaminantu však odhad hustoty kontaminace nepřesáhl jednotky mg/m^2. Dalším účinkem aromatických uhlovodíků na kůži je dráždění, v tomto smyslu je za nejúčinnější považován ethylbenzen [11]. Nejvyšší odhadnutá hustota kontaminace povrchu těla byla zjištěna u styrenu, kde se pohybovala od 100 do 800 mg/m^2. Styren při styku s pokožkou způsobuje dráždění, vážné otravy nebyly popsány [11]. Je zařazen do skupiny možných karcinogenních látek [12]. Větší množství látky na povrchu těla byly odhadnuty rovněž u toluenu, xylenů, alkylbenzenů C3 a methylstyrenů (30 – 300 mg/m^2), ostatní uvedené aromatické uhlovodíky kontaminovaly povrch těla v jednotkách mg/m^2.
b) Polycyklické aromatické uhlovodíky: naftalen, methylnaftaleny, dimethylnaftaleny, trimethylnaftaleny, bifenyl, azulen, indan, inden, methylinden, acenaftylen, acenaften, antracen, fluoranten, benzothiazol, benzofuran a jeho methyl- a dimethylderiváty. Řada polyaromátů jsou látky mutagenní a karcinogenní, které mohou do organismu vstupovat pokožkou. Byly pozorovány nepříznivé účinky na kůži a krvetvorbu, poškození dýchacího a imunitního systému, reprodukce aj. [2]. Nejvýznamnějším kontaminantem z uvedených látek byl naftalen, u kterého se hustota kontaminace pohybovala od 5 do 40 mg/m^2. Naftalen může rovněž do organismu vstupovat po kontaktu s pokožkou. Způsobuje bolesti hlavy, zvracení a zvýšené pocení, případně křeče či průjmy. Naftalen také způsobuje rozklad červených krvinek (hemolýza) a nekrózu jater [13]. Relativně vysokou hustotu kontaminace vykazovaly také dimethylnaftaleny a inden, u ostatních polyaromatických látek hustota nepřesáhla jednotky mg/m^2.
c) Fenoly: fenol, kresoly, methoxyfenoly, di-terc.butylfenol. Fenol má žíravé účinky na všechny tkáně v těle. Rychle se vstřebává všemi cestami včetně neporušené kůže, vzhledem k lipofilnímu charakteru rychle proniká do buněk a brzy se projevuje jeho systémová toxicita. Primární účinky jsou neurotoxické, cílovými orgány jsou játra a ledviny, výrazné dopady má i na dýchací a oběhový systém. Projevy systémové toxicity se vyznačují závratěmi, bolestí hlavy, hypotenzí, arytmií, mělkým dechem, pobledlostí až cyanózou. U počáteční fáze se může objevit excitace a křeče, brzy ale nastupuje útlum až bezvědomí [15]. Podobnými účinky se vyznačují i ostatní uvedené fenoly. Nejvýznamnějším kontaminantem této skupiny byl fenol s hustotou kontaminace 10 až 30 mg/m^2 a kresoly (max. 7 mg/m^2). Kontaminace ostatními uvedenými fenoly nepřesáhla 2 mg/m^2.
d) Nitrily: benzonitril, benzylnitril, fenylbutyronitril. Vysoce toxické látky při kontaktu s kůží. Neexistují důkazy o jejich karcinogenních účincích [16]. Vyznačují se tzv. „kyanidovými“ účinky [11]. Nejčastějšími příznaky intoxikace jsou slabost, bolesti hlavy, zmatenost, nevolnost a zvracení. Frekvence a hloubka dýchání se zpočátku zvyšuje a v pozdějších fázích zpomaluje [17]. Benzylnitril se vyznačuje výraznými dráždivými účinky na kůži a oči [18]. Povrch těla hasičů byl kontaminován nitrily v množství jednotek mg/m^2.

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

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

5. ZÁVĚR

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

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

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

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

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

LITERATURA

[1.] KOŽENÝ, P. Expozice a fyziologická zátěž organismu hasiče v podmínkách požárního zásahu. *Sborník přednášek z XXIII. mezinárodní konference o separační chemii a analýze toxických látek.* L. Bohdaneč: MV-GŘHZSČR, Institut ochrany obyvatelstva, 2021, s. 68-78. ISBN 978-80-7616-136-8.

[2.] HOLOUBEK, I. *Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs) v prostředí*. Praha: Český ekologický ústav, 1996. ISBN 80-85087-44-8.

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

ZHODNOCENÍ VYUŽITELNOSTI SOUDOBÝCH PLYNOVÝCH DETEKTORŮ NEBEZPEČNÝCH CHEMICKÝCH LÁTEK V HZS ČR

EVALUATION OF THE USABILITY OF CONTEMPORARY GAS DETECTORS FOR HAZARDOUS CHEMICAL SUBSTANCES IN THE FIRE RESCUE SERVICE OF THE CZECH REPUBLIC

kpt. Bc. Jiří DANĚK. pplk. Ing. Petra LOČÁRKOVÁ, Ing. Tomáš ČAPOUN, CSc.

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

ABSTRAKT:
Studie se zaměřuje na hodnocení soudobých plynových detektorů nebezpečných chemických látek pro potřeby Hasičského záchranného sboru České republiky (HZS ČR). Cílem výzkumu bylo definovat kritéria hodnocení detektorů, vypracovat metodiku jejich testování a objektivně porovnat dostupné přístroje na trhu. Byly testovány univerzální detektory i selektivní analyzátory, přičemž hodnotící proces zahrnoval technické parametry, ergonomii, uživatelskou přívětivost, rychlost odezvy a přesnost měření. Výsledky testování poskytují přehled nejvhodnějších zařízení pro zásahové jednotky a ukazují vývojové trendy v oblasti detekce chemických látek, včetně směru k univerzálním a modulárním řešením.

ABSTRACT:
The study focuses on evaluating contemporary gas detectors for hazardous chemical substances to meet the needs of the Fire Rescue Service of the Czech Republic (HZS ČR). The research aimed to define evaluation criteria, develop a testing methodology, and objectively compare available market devices. Both universal detectors and selective analyzers were tested, with the assessment process including technical parameters, ergonomics, user-friendliness, response speed, and measurement accuracy. The testing results provide an overview of the most suitable devices for intervention units and indicate development trends in chemical detection, emphasizing the shift towards universal and modular solutions.

KLÍČOVÁ SLOVA:
Plynové detektory, Nebezpečné chemické látky, Hasičský záchranný sbor, Chemický průzkum, Přenosná detekční technika, Testování, Selektivní analýza

KEYWORDS:
Gas detectors, Hazardous chemical substances, Fire Rescue Service, Chemical reconnaissance, Portable detection equipment, Testing, Selective analysis, Chemical reconnaissance

1. ÚVOD

Pro výzkum prostředků a metod chemického průzkumu a terénních analýz je celkovým obecným cílem podstatné zvýšení úrovně, rychlosti a kvality plnění úkolů chemického průzkumu v HZS ČR a akceschopnosti chemických laboratoří a zasahujících jednotek PO při provádění detekce a analýz v terénu, zejména s využitím stávajících přenosných prostředků. Konkrétním cílem daného úkolu bylo vytipovat detekční techniku pro vybavení jednotek PO. S tím souvisejí dílčí cíle k naplnění uvedeného hlavního cíle, a to:

- navrhnout kritéria hodnocení plynových detektorů a analyzátorů z hlediska potřeb HZS ČR,
- vypracovat metodiku testování vhodných přístrojů,
- objektivně porovnat výrobky dostupné na tuzemském, popř. evropském trhu.

2. POSTUPY

Generální ředitelství HZS ČR uložilo Institutu ochrany obyvatelstva vytipovat současnou detekční techniku na nebezpečné chemické látky pro vybavení hasičských jednotek. Ke splnění tohoto úkolu byla navržena kritéria pro hodnocení univerzálních detektorů a selektivních analyzátorů z hlediska potřeb HZS ČR, vypracována metodika testování vhodných přístrojů a objektivně porovnány dostupné prostředky.
Pro všechny přístroje, které byly testovány, byl zvolen následující postup:

1. Zjistit základní údaje od výrobce (cena, náklady na 5-ti letý provoz, možnost vlastní kalibrace, seznam látek měřitelným detektorem, možnost vyhodnocování na PC, rozsah měření, odolnost jak vůči nepříznivým podmínkám, tak vůči mechanickému namáhání, selektivita měření, doba nabíjení baterie, druhy alarmů.
2. Posoudit ergonometrická kritéria a uživatelské vlastnosti.
3. Vyhodnotit odezvu detektorů, především dobu přípravy na měření, čas dosažení 90% měřené hodnoty, čas ustálení nuly v nekontaminovaném prostředí.
4. Vyhodnotit přesnost měření – ze souboru 10 naměřených hodnot koncentrací byla relativní směrodatná odchylka vypočítána pomocí statistického software.
5. Výsledky byly zpracován y ve formě „Protokolu o testování plynových detektorů“.

Testován byl reprezentativní soubor soudobých detektorů a analyzátorů:

A. Víceplynový detektor BW Ultra (Honeywell International Inc.)
B. Detektor Blackline Safety G7C (Blackline Safety Corp.)
C. Víceplynový detektor Dräger X-am 2800 (Drägerwerk AG & Co. KGaA)
D. Detektor plynů GasAlertMicroClip XL (Honeywell International Inc.)
E. Plynový detektor RIKEN KEIKI GX-3R (Riken Keiki)
F. Víceplynový detektor SENKO MGT P (Senko)
G. Přenosný vícekanálový detektor T4 (Crowcon)
H. Vícekanálový detektor WatchGas POLI (WatchGas Detection)
I. Jednoplynový detektor SENKO SGT P (Senko)
J. Osobní jednokanálový detektor GASMAN-FL-MPS (Crowcon).

3. ZÁVĚR

Výsledky testování umožňují určit a zobecnit rozhodující vývojové tendence těchto prostředků, což následně usnadní orientaci při vybavování jednotek PO. Výstup „Protokoly o testování plynových detektorů“ představuje aktuální přehled soudobých univerzálních detektorů a selektivních analyzátorů nebezpečných chemických látek dostupných na domácím trhu a je využitelný orgány a jednotkami HZS ČR a dalšími složkami integrovaného záchranného systému plánujícími nebo realizujícími protichemická opatření na různé úrovni. Důležité je zjištění, že všechny detektory, které v rámci této práce byly testovány, lze využít při plnění úkolů detekce nebezpečných chemických látek jednotkami PO v souladu s řádem chemické služby. V dalším období se doporučuje průběžně v testování pokračovat a protokoly doplňovat a rozšířit o další významné prostředky výrobců zastoupených na našem trhu.

Výsledky řešení úkolu ukázaly, že hlavní proud vývoje detektorů a analyzátorů jednoznačně směřuje ke kombinaci univerzální detekce a selektivní analýzy, v některých případech až ke stavebnicovému systému konstrukce dle přání zákazníka, k minimalizaci rozměrů a hmotnosti, k maximálně jednoduchému systému ovládání a všestrannému komfortu měření, podporovanému ukládáním naměřených dat do paměti a jejich následným vyvoláním na přístroji a PC, akustickým, optickým a vibračním alarmem, podsvíceným digitálním displejem a jinými prvky.

STANOVENÍ NERVOVĚ PARALYTICKÝCH LÁTEK V BIOLOGICKÝCH VZORCÍCH
DETERMINATION OF NERVE AGENTS IN BIOLOGICAL SAMPLES

ALŽBĚTA DLABKOVÁ[a]*, LUKÁŠ PRCHALA,[b], HELENA ŘEHULKOVÁ[a]

a Katedra toxikologie a vojenské farmacie, Vojenská lékařská fakulta, Univerzita obrany, Třebešská 1575, 500 01 Hradec Králové, alzbeta.dlabkova@unob.cz

b Centrum biomedicínského výzkumu, Fakultní nemocnice Hradec Králové, Sokolská 581, 500 02, Hradec Králové, lukas.prchal@fnhk.cz

ABSTRAKT:

Nervově paralytické látky jsou toxické látky, jejichž účinek je založený na ireverzibilní inhibici cholinesteras. Jedná se o jedny z nejtoxičtějších chemických bojových látek, které jsou uvedeny na seznamu I.A přílohy Úmluvy o zákazu chemických zbraní. Mezi přístupy k detekci a stanovení nervově paralytických látek v biologických vzorcích patří stanovení peptidových aduktů získaných rozštěpením inhibované plazmatické butyrylcholinesterasy, stanovení tyrosinových aduktů, stanovení fluoridem regenerovaných nervově paralytických látek a stanovení alkyl metylfosfonových kyselin vzniklých hydrolýzou těchto látek. K tomuto účelu se nejčastěji využívají vzorky plazmy, méně moči. Nejčastěji využívanou analyticko-chemickou technikou je kapalinová chromatografie ve spojení s hmotnostní spektrometrií, fluoridem regenerované látky a alkyl metylfosfonové kyseliny lze stanovit rovněž pomocí plynové chromatografie.

ABSTRACT:

Nerve agents are toxic substances whose effect is based on the irreversible inhibition of cholinesterase. They are among the most toxic chemical warfare agents listed in Schedule I.A of the Annex to the Convention on the Prohibition of Chemical Weapons. Approaches for the detection and determination of the agents in biological samples include the determination of peptide adducts formed by the cleavage of inhibited butyrylcholinesterase in plasma, the determination of tyrosine adducts, the determination of fluoride-regenerated nerve agents and the determination of alkylmethylphosphonic acids formed by the hydrolysis of these compounds. Plasma samples are most frequently used for this purpose, rather than urine. The most commonly used analytical-chemical technique is liquid chromatography - mass spectrometry. The fluoride-regenerated substances and alkylmethylphosphonic acids can also be determined using gas chromatography.

KLÍČOVÁ SLOVA: nervově paralytické látky, cholinesterasy, biomarkery, plazma, moč

KEXWORDS: nerve agents, cholinesterase, biomarkers, plasma, urine

1. ÚVOD

Nervově paralytické látky (NPL) jsou toxické látky, jejichž účinek je založený na ireverzibilní inhibici enzymu acetylcholinesterasy (AChE) prostřednictvím fosforylace katalytického místa enzymu, což vede k hromadění acetylcholinu na nervové synapsi a hyperexcitaci neuronu. Jedná se o jedny z nejtoxičtějších chemických bojových látek, které jsou uvedeny na seznamu I.A přílohy Úmluvy o zákazu chemických zbraní (Convention on the Prohibition of the Development, Production, Stockpiling and Use of Chemical Weapons and on their Destruction)[1].

Zlatým standardem v laboratorním stanovení NPL je plynová chromatografie ve spojení s hmotnostní spektrometrií (GC-MS). V posledních letech se dostává do popředí stanovení pomocí vysoce účinné kapalinové chromatografie ve spojení s hmotnostní spektrometrií (HPLC-MS). Diagnostika otravy NPL, v případě podezření na zasažení organizmu, se zakládá na posouzení symptomů, doplněném o vyšetření aktivity krevních cholinesteras, což však neumožnuje identifikaci konkrétní NPL ani odlišení otravy NPL od otravy organofosforovým pesticidem. K těmto účelům nejlépe poslouží právě zmíněné chromatografické techniky.

Stanovení nervově paralytických látek v biologickém materiálu, nejčastěji v plazmě a moči, má však svá specifika. Vzhledem k tomu, že se jedná o látky velmi toxické, tedy účinné již ve velmi malých dávkách, očekává se v biologickém materiálu výskyt velmi malých koncentrací – řádově jednotky ng/ml, což odpovídá pmol/ml. Vzhledem ke značné reaktivitě a nestabilitě těchto látek navíc nelze předpokládat detekci přímo originální toxické látky, proto je třeba zaměřit se na hledání jejích metabolitů, degradačních produktů nebo aduktů s biologickými molekulami. Další omezení vyplývá z podstaty biologických matric, což jsou komplexní směsi obsahující řadu organických i anorganických látek, jejichž koncentrace značně převyšuje koncentraci analytů. Navíc, zejména v případě plazmy a jiných krevních derivátů, bývá k dispozici pro analýzu pouze omezené množství vzorku.

Mezi nejčastější přístupy k detekci a stanovení NPL v biologickém materiálu pomocí chromatografických metod patří stanovení peptidových aduktů získaných rozštěpením inhibované plazmatické butyrylcholinesterasy (BChE), stanovení tyrosinových aduktů, stanovení fluoridem regenerovaných NPL a stanovení kyselin vzniklých hydrolýzou NPL[2].

2. STANOVENÍ BUTYRYLCHOLINESTERASOVÝCH ADUKTŮ

V krevní plazmě se NPL vážou do aktivního místa přítomného enzymu BChE (nazývaného též pseudocholinesterasa) a podobně jako AChE jej ireverzibilně inhibují. Toho lze využít k průkazu otravy NPL. Kromě toho, že lze vyšetřit aktivitu plazmatické BChE např. pomocí Ellmanovy reakce, a tím podpořit diagnostiku otravy, ovšem bez možnosti identifikace konkrétní otravné látky, je možné specifické stanovení fosforylovaných peptidů získaných štěpením inhibované BChE. Postup úpravy vzorku spočívá v izolaci BChE od ostatních plazmatických proteinů, např. imunomagnetickou separací nebo na prokainamidovém gelu, její enzymatické digesci (např. s využitím pepsinu) a ultracentrifugaci. Po té je možná HPLC-MS analýza cílená na stanovení nonapeptidů Phe-Gly-Glu-Ser198-Ala-Gly-Ala-Ala-Ser s navázanou NPL, vyštípnutých z inhibovaného aktivního místa enzymu[3–6]. Komplex inhibovaného enzymu a NPL podléhá procesu tzv. stárnutí, při němž dochází k dealkylaci esterové skupiny NPL. Nejrychleji ke stárnutí dochází u cholinesteras inhibovaných somanem, pomaleji pak u cyklosarinu, sarinu a tabunu[7]. To vede k nutnosti stanovovat nonapeptidové adukty NPL v jejich zestárlé (dealkylované) i původní nezestárlé formě. BChE peptidové adukty NPL lze dekovat a identifikovat až 16 dní po expozici[3].

3. STANOVENÍ TYROSINOVÝCH ADUKTŮ

NPL nefosforylují pouze aktivní místa AChE a BChE ale i další přístupné hydroxylové skupiny plazmatických bílkovin. Největší zastoupení z nich má albumin, který tvoří přibližně 60 % proteinů přítomných v krevní plazmě. Na albumin se NPL váží na tyrosin v pozici 411, a tento komplex, na rozdíl od výše zmíněného komplexu NPL a BChE, nepodléhá stárnutí. Toho lze využít ke stanovení specifických tyrosinových aduktů NPL v nezestárlé formě. Je ovšem třeba brát v úvahu, že albumin reaguje s NPL až pětinásobně pomaleji ve srovnání s cholinesterasami[8]. Úprava vzorku je založená na precipitaci proteinů vhodným deproteinačním činidlem, např. acetonem a následné enzymatické digesci proteinů vhodným enzymem, nejčastěji pronasou nebo proteinasou K. Vzhledem k vysoké koncentraci albuminu jej není nutné předem izolovat. Po digesci následuje přečištění vzorku pomocí extrakce na pevných fázích (SPE, z angl. solid phase extraction). Koncentrace analytu nebývají vysoké, proto je vhodné eluát získaný SPE odpařit a rozpustit v menším objemu rozpouštědla, čímž dojde ke zkoncentrování vzorku. V takto upravených vzorcích lze tyrosinové adukty NPL stanovit pomocí HPLC-MS.

HPLC analýza je možná v uspořádání na reverzních fázích, na C18 stacionární fázi, MS nebo MS/MS detekce v pozitivním modu[8–11].

4. STANOVENÍ FLUORIDEM REGENEROVANÝCH NPL

Zatímco dva výše zmíněné markery expozice NPL je lepší stanovit z plazmy, fluoridovou regeneraci lze použít pro průkaz NPL v plazmě i v plné krvi. Tento postup je založen na faktu, že NPL je možné „obnovit“ z vazby na cholinesterasy v prostředí s dostatečnou koncentrací fluoridových iontů. Vzorek plazmy nebo krve se nejprve inkubuje s 2M fluoridem draselným v kyselém prostředí (octanový pufr pH 3,5), po té se regenerovaná látka extrahuje. Je možná kapalinová extrakce (LLE, z angl. liqiud-liquid extraction) do nepolárního rozpouštědla, která je vhodná především pro následnou GC-MS analýzu, nebo SPE na reverzních fázích[12,13]. Stanovení pomocí HPLC je možné především s použitím derivatizace NPL pomocí 2-[(dimethylamino)methyl]fenolu, který ochotně tvoří s NPL stabilní sloučeniny, které na MS detektoru dobře ionizují[14,15]. Tím se předejde hydrolýze regenerovaných látek a zároveň se zvýší citlivost analýzy.

5. STANOVENÍ ALKYL METYLFOSFONOVÝCH KYSELIN

Alkyl metylfosfonové kyseliny (AMPK) jsou produkty hydrolýzy NPL. V krvi mohou být detekovány volné, rozpuštěné v plazmě (séru). V takovém případě jsou z hlediska průkazu otravy NPL považovány za tzv. sekundární biomarkery, které mohou sloužit k potvrzení nálezu NPL některou z výše popsaných metod (viz body 2 – 4), ale samy o sobě otravu NPL jednoznačně neprokazují. AMPK však mohou být stanoveny rovněž po uvolnění z plazmatických proteinů, ke kterému dojde po reakci s vhodným oximovým reaktivátorem. Oximové reaktivátory byly vyvinuty jako specifická kauzální antidota při otravách NPL a jinými ireverzibilními inhibitory cholinesteras. Tyto látky jako silné nukleofily atakují inhibované aktivní místo enzymu, odštěpí NPL a obnoví tak jeho aktivitu[16]. Následně se komplex reaktivátor – NPL rozpadá za uvolnění AMPK. Pokud je příprava vzorku plazmy specifická pro stanovení takto uvolněných AMPK, mohou být považovány za tzv. primární biomarkery, mohou tedy sloužit k průkazu expozice NPL. V neposlední řadě je možné nalézt a stanovit AMPK, jako jedinou ze známek přítomnosti NPL v organizmu, v moči. Na rozdíl od ostatních se totiž jedná o malé molekuly dobře rozpustné ve vodě.

Úprava vzorku plazmy spočívá nejprve v inkubaci s oximovým reaktivátorem, při níž dojde k uvolnění AMPK vázaných na přítomnou BChE[2], po té v precipitaci proteinů. Vzorek lze přečistit po použití SPE nebo LLE, extrakci však komplikuje polární charakter molekuly. Je možné využít SPE na tzv. normálních fázích, tedy na polárním sorbentu[17], nebo LLE po okyselení vzorku. Účinnost LLE zvýší přidání bezvodého síranu sodného v nadbytku[18]. Vzorek moči je možné upravit pouze naředěním, anebo lze opět využít SPE či LLE. Takto připravené vzorky se analyzují přímo HPLC-MS[17] nebo po vhodné derivatizaci (nejčastěji s užitím pentafluorobenzylbromidu[19] nebo sililačních činidel[20]).
Jako polární molekuly vykazují AMPK nedostatečnou retenci při HPLC na reverzních fázích, pro jejich analýzu je tedy vhodné použít hydrofilní interakční chromatografii (HILIC, z angl. hydrophylic interaction chromatography)[17,18]. Kolony určené pro HILIC obsahují hydrofilní sorbent, na němž se imobilizuje vodná složka mobilní fáze, což umožňuje lepší zadržování polárních analytů. Vzhledem k tomu, že se jedná o kyseliny, pro MS detekci je výhodnější negativní mód.

6. ZÁVĚR

Pro průkaz expozice živého organizmu NPL je zavedeno stanovení několika biologických markerů, které je možné detekovat v biologických materiálech. K tomuto účelu se nejčastěji využívají vzorky plazmy, méně moči. Na rozdíl od průkazu NPL v environmentálních vzorcích je nejčastěji využívanou analyticko-chemickou technikou HPLC-MS, protože některé biomarkery, zejména peptidové a aminokyselinové adukty, nejsou svým charakterem vhodné pro GC stanovení a zbývající, fluoridem regenerované NPL a kyseliny vzniklé hydrolýzou NPL, lze stanovit oběma technikami. V současnosti se do popředí zájmu dostávají NPL nové generace, které byly na seznam I.A přílohy Úmluvy o zákazu chemických zbraní přidány v roce 2020. Tyto látky se od déle známých a lépe prozkoumaných liší řadou svých chemických vlastností. S tím přichází potřeba ověřit vhodnost dosud zavedených metod stanovení NPL v biologických vzorcích i pro tyto nově přidané látky, případně dosud používané metody revidovat.

LITERATURA

[1.] OPCW: Schedule 1. https://www.opcw.org/chemical-weapons-convention/annexes/annex-chemicals/schedule-1, staženo 30. 10. 2024
[2.] Herman D., Dlabková A., Váňová N., Prchal L., Vajrychová M., Doležal R., et al.: Mil. Med. Sci. Lett. 89, 126 (2020).
[3.] Pantazides B. G., Watson C. M., Carter M. D., Crow B. S., Perez J. W., Blake T. A., et al.: Anal. Bioanal. Chem. 406, 5187 (2014).
[4.] Liu C. C., Liang L. H., Yan L., Chen B., Liu X. J., Yang Y., et al.: J. Chromatogr. A. 1697, 463990 (2023).
[5.] Wang J., Lu X., Gao R., Pei C., Wang H.: Toxics. 10, 439 (2022).
[6.] van der Schans M. J., Fidder A., van Oeveren D., Hulst A. G., Noort D.: J. Anal. Toxicol. 32, 125 (2008).
[7.] Sirin G. S., Zhou Y., Lior-Hoffmann L., Wang S., Zhang Y.: J. Phys. Chem. B. 116, 12199 (2012).
[8.] Williams N. H., Harrison J. M., Read R. W., Black R. M.: Arch. Toxicol. 81, 627 (2007).
[9.] Crow B. S., Pantazides B. G., Quiñones-González J., Garton J. W., Carter M. D., Perez J. W., et al.: Anal. Chem. 86, 10397 (2014).
[10.] Bao Y., Liu Q., Chen J., Lin Y., Wu B., Xie J.: J. Chromatogr. A. 1229, 164 (2012).

[11.] de Bruin-Hoegée M., Lamriti L., Langenberg P. J., Olivier M. R. C., Fun Chau L., van der Schans M. J., et al.: Anal. Methods. 15, 142 (2023).
[12.] van der Schans M. J., Polhuijs M., van Dijk C., Degenhardt C. E. A. M., Pleijsier K., Langenberg J. P., et al.: Arch. Toxicol. 78, 508 (2004).
[13.] Holland K. E., Solano M. I., Johnson R. C., Maggio V. L., Barr J. R.: J. Anal. Toxicol. 32, 116 (2008).
[14.] Blanca M., Shifrovitch A., Madmon M., Elgarisi M., Dachir S., Lazar S., et al.: Arch. Toxicol. 94, 103 (2020).
[15.] Weissberg A., Madmon M., Elgarisi M., Dagan S.: J. Chromatogr. A. 1512, 71 (2017).
[16.] de Castro A. A., Polisel D. A., Pereira B. T. L., da Cunha E. F. F., Kuca K., Nepovimova E., et al.: Int. J. Mol. Sci. 21, 6510 (2020).
[17.] Hamelin E. I., Schulze N. D., Shaner R. L., Coleman R. M., Lawrence R. J., Crow B. S., et al.: Anal. Bioanal. Chem. 406, 5195 (2014).
[18.] Røen B. T., Sellevåg S. R., Lundanes E.: Anal. Chem. 86, 11833 (2014).
[19.] Riches J., Morton I., Read R. W., Black R. M.: J. Chromatogr. B. 816, 251 (2005).
[20.] Valdez C. A., Leif R. N.: Molecules. 26, 4631 (2021).

VELKOBJEMOVÉ VÝCVIKOVÉ A ZKUŠEBNÍ PRACOVIŠTĚ SÚJCHBO – PORTFOLIO REALIZOVANÝCH EXPERIMENTŮ A VÝCVIKŮ
LARGE VOLUME TESTING AND TRAINING FACILITY OF NATIONAL INSTITUTE FOR NBC PROTECTION – PORTFOLIO OF TESTING AND TRAINING CARRIED OUT IN RECENT YEARS

MICHAL DYMÁK[a]*, MARKÉTA WEISHEITELOVÁ[a], MARTIN URBAN[a]

a Státní ústav Jaderné, Chemické a Biologické Ochrany v.v.i., Kamenná 71, Milín, 26231, Česká republika
**Korespondující autor. e-mail: dymak@sujchbo.cz, tel.: +420 603 719 585*

ABSTRAKT:
Příspěvek představuje výběr ukázek proběhlých experimentů a výcviků, které se konaly na velkoobjemovém zkušebním a výcvikovém pracovišti SÚJCHBO za posledních cca 5 let. Tento průřez experimentální a výcvikovou činností představuje pracoviště samotné a jeho možnosti a na základě odvedených experimentálních i výcvikových kampaní sumarizuje i možnou nabídku, kterou je možno pokrýt celkovou problematiku výzkumu a výcviku s využitím CBRN látek.

ABSTRACT:
The paper presents a selection of examples of experiments and trainings that took place at the Large-scale testing and training facility of SÚJCHBO over the last 5 years. This cross-section of experimental and training activities represents the workplace itself and its possibilities, and on the basis of conducted experimental and training campaigns it also summarizes a possible offer that can cover the overall issue of research and training with the use of CBRN substances.

KLÍČOVÁ SLOVA:
testování, výcvik, CBRN

KEY WORDS:
testing, training, CBRN

ÚVOD

Úlohou a podstatnou částí činnosti SÚJCHBO je výzkum, vývoj a výcvik v oblasti CBRN problematiky. Toto zahrnuje rutinní testování různých součástí OOPP, detekčních a dalších technických prostředků a další úkoly zahrnující výzkum, vývoj a funkční ověření různých prostředků s cílem posílit bezpečnost v ochraně obyvatelstva v rámci prevenci a v rámci zdolávání mimořádných událostí. Dalším aspektem činnosti SÚJCHBO je pak propojení všech těchto prostředků s člověkem a jejich zavedení do praxe, výcvik uživatelů a reflektování zpětné vazby do neustálého zlepšování v odpovědi složek IZS i prostých laiků ve zdolávání všech událost s potenciálním negativním vlivem na člověka.

Velkoobjemové testovací a výcvikové pracoviště je v rámci všech činností realizovaných na SÚJCHBO dalším evolučním krokem v posunu v možnostech experimentů i výcviků. Oproti běžné laboratoři nabízí mnohem větší prostory, a tedy i využití/testování technologií, které jinak odzkoušet nelze. Rovněž je ideálním místem pro konání výcviků a to především těch, které s ohledem na využité látky (CWA – bojové chemické látky, B-agens) jinde ani v podobném nasazení použít nelze. Celé pracoviště je koncipováno tak, aby vše bylo dostupné na jednom místě a ve spolupráci s kolegy z C, B a R oddělení, případně s dalším specialisty v CBRN oboru je pak možné zvládnout veškeré činností související s výzkumem i s výcviky maximálně efektivně a s maximální bezpečností.

V následujícím textu je stručně představen výběr z různých experimentálních i výcvikových kampaní, které proběhly v SÚJCHBO během posledních cca. pěti let.

1. TESTOVÁNÍ

Fundamentální činností SÚJCHBO jsou experimenty, v jejichž rámci se ověřuje efektivita, účinnost a povšechná použitelnost všech hmotných i myšlenkových prostředků, často výstupů v rámci výzkumných projektů, které mají přispívat k ochraně obyvatel nejen ČR proti negativním vlivům CBRN látek. Specificky jde o ověřování součástí i funkčních celků jakými jsou například filtry, vrstvy OOPP (ochranné oděvy a prostředky), dále například různé jednoduché i sofistikované detekční prostředky anebo různé dekontaminační prostředky ať už z hlediska přístroje nebo funkční náplně. Toto vše je pak řešeno s ohledem na jejich nasazení v praxi i dle nároků určitých norem, pokud jsou aplikovatelné.

V následujícím textu jsou představeny dvě experimentální kampaně:

- odzkoušení technologie cílící na snižování nebezpečnosti kontaminované vzdušniny
- ověření efektivity dekontaminace povrchu kůže zasažené zpuchýřující látkou pomocí reaktivního sorbentu aplikovaného tlakovým zásobníkem

1.1 TECHNOLOGIE NA VELKOOBJEMOVÉ ČIŠTĚNÍ KONTAMINOVANÉ VZDUŠNINY PLASMICAT

Předmětem testování tohoto projektu, který byl realizován ve spolupráci s firmou DEKONTA a s VŠCHT bylo odzkoušení technologie použitelné k dekontaminaci závadné vzdušniny z uzavřených prostor jako například skladovací haly. Byl vyroben prototyp jednotky využívající princip katalytického spalování a ten byl následně umístěn do experimentální haly a byl

odzkoušen v rámci několika scénářů na různých škodlivinách připravených v různých koncentracích. Paralelně s tímto byla dynamika rozšiřování nox v hale i modelová in-silico a tyto poznatky pak komparovány i odebíranými vzorky odebíranými během experimentů v různých částech haly.

Obrázek 1: testovací rozložení v hale s rastrem odběrných míst propojených trubičkami. V pozadí Skenovací a zobrazovací systém SIGIS 2 pro dálkovou detekci analytů

1.2 DEKONTAMINACE POVRCHU KŮŽE ZASAŽENÉ ZPUCHÝŘUJÍCÍ LÁTKOU POMOCÍ REAKTIVNÍHO SORBENTU FAST-ACT

Předmětem experimentální kampaně pro zahraničního zákazníka bylo vyzkoušet kompletní proceduru dekontaminace povrchu kůže s využitím reaktivního sorbentu Fast-Act. Kontaminace povrchu těla byl pro možnost statistického zhodnocení efektivity aplikace rozdělena do 25 oblastí rozmístěných rovnoměrně na povrchu manekýna. Každá z těchto oblastí pak byla kontaminována do kelímku na jehož dně byla umístěna syntetická kůže.

Pře každým testem bylo 25 předem připravených kelímků do nichž bylo aplikováno několik kapek yperitu umístěn na dané body na manekýnovi pomocí magnetů. Následně pak byl celý manekýn zdekontaminován pomocí reaktivního sorbentu, který na něj byl nanesen pomocí tlakového zásobníku, který funguje podobně jako příruční hasicí přístroj. Takto byl celý povrch těl zasažen práškem, který na jeho povrchu ulpěl a především, dostal se do kontaktu se zasaženými oblastmi. Následně pak byly kelímky odňaty a dále zpracovány extrakcí do rozpouštědla a analyzovány.

Obrázek 2: Připevňování kelímků s kontaminovanou umělou kůží na manekýna před dekontaminací

Obrázek 3: Nanášení reaktivního sorbentu Fast-Act na zkontaminovaného manekýna

2. VÝCVIKY

Dalším typem činnosti, kterou lze realizovat ve Velkoobjemovém testovacím a výcvikovém pracovišti je široká paleta výcviků pro různorodé skupiny zájemců. Výcviky lze vybírat z předpřipravených balíčků podle zaměření a podle úrovně znalostí cvičenců, kdy je vše pod zajištěno pracovníky SÚJCHBO, tak i přímo na míru zadavateli, kdy např. může být výcvik pod patronací zadavatele ohledně teoretické náplně kurzu a SÚJCHBO pak zajišťuje prostory, materiál a další doplňkové služby.

Každoročně se v SÚJCHBO koná cca 8-10 kurzů s různým zaměřením a s různým trváním. Nejkratší jsou zpravidla 1-2denní kurzy většinou zaměřené na specifickou oblast CBRN reálií. Typicky je kurz přibližně týdenní – tedy 5-6 dní a pokrývá jednu CBRN oblast a pokrývá teorii i praxi od základů až po řešení komplexnějších situací. V případě takovýchto výcviků se zájmem o CWA problematiku pak takovýto kurz zakončuje LAT (live agent training – výcvik s prezencí „skutečné" látky – zde CWA) den. Nejkomplexnější výcviky pak mohou trvat i 2 až 3 týdny a během nich dále roste variabilita scénářů, rozšiřuje se nabídka využívaných OOPP, detekčních a další instrumentace a cvičenci mají delší čas na zažití návyků během násobnějšího opakování rutinních činností.

Velká pozornost je pak věnována, nejen obvyklým záležitostem jako je bezpečnost, aktuálnost poznatků a předávaných informací, ale především reálnosti a uvěřitelnosti scénářů, kterých jsou cvičenci účastníky. Právě komplexita a jistá imerze do události, kterou cvičenci během výcviků podstupují jim dává maximální možnost si v zabezpečených podmínkách vyzkoušet všechny aspekty situace, která může nastat.

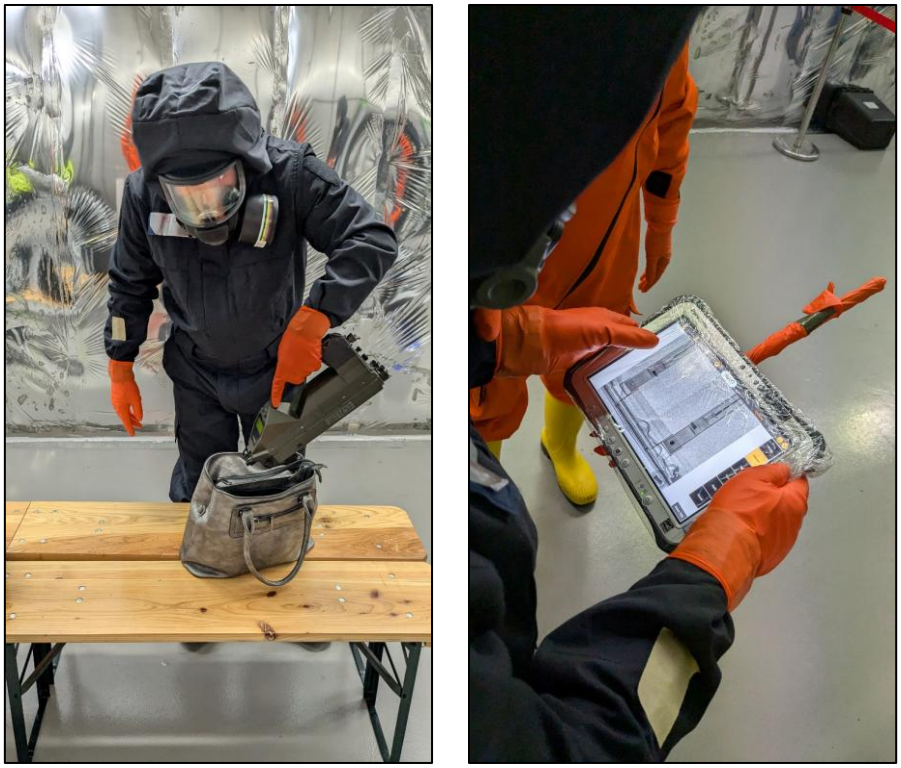
Centrálním místem pro konání kurzů je Velkoobjemové testovací a výcvikové pracoviště, kde probíhají všechny fáze, kdy jsou využity „reálné" látky. Je ale možno využít i řadu dalších prostor v rámci areálu SÚJCHBO jakými jsou: tramvaj, autobus, interiéry několika nepoužívaných staveb (upravené jako např. ilegální laboratoř, varna drog, sklad chemikálií, aj.), trhací jáma, polygon/heliport a další. Tímto je zajištěna dostatečná variabilita prostředí, v nichž výcvik probíhá a pokud se cvičenci účastní několika po sobě navazujících výcvikách, nedochází k „recyklaci" prostředí a tím i snížení autentičnosti zkušenosti nabyté v rámci výcviků.

V textu níže jsou pak stručně popsány dva kurzy a jedna „proof of concept" kampaň v jejímž rámci byla ověřována využitelnost prototypu detekčního zařízení skupinami relevantních koncových uživatelů.

2.1 CVIČENÍ CERBEROS

Ve spolupráci se středoevropským CBRNe výcvikovým centrem byl v rámci dvou kampaní realizován výcvik pro zástupce pyrotechnických služeb z cca 8 středo- a východoevropských zemí. Náplní byl průzkum, sběr vzorků, detekce a dekontaminace v rámci scénářů s využitím chemických látek (včetně CWA a TIC (toxic industrial chemical – průmyslová škodlivina)) a biologických agens.

Obrázek 4: Průzkum nástupiště veřejné dopravy s podezřením na přítomnost NVS (nástražný výbušný systém)/látek CWA pomocí přenosného RTG v rámci cvičení Cerberos



Obrázek 5: Průzkum nástupiště veřejné dopravy na přítomnost látek CWA (vlevo) a hodnocení skenu z mobilního RTG (vpravo) v rámci cvičení Cerberos

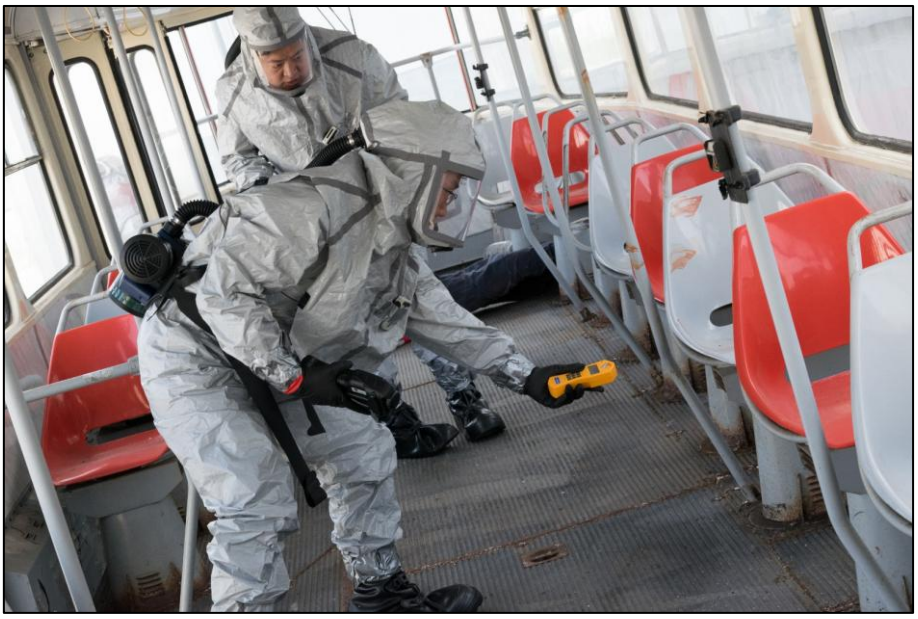
V rámci výcviku se účastníci naučili veškeré základy jako je oblékání a vysvlékání z různých druhů OOPP, dekontaminace i používání a ovládání všech dalších prostředků při pohybu v zóně. Na konci výcviku pak v rámci LAT fáze postoupili průzkum v lokaci nástupiště hromadné dopravy na němž bylo jak ohnisko kontaminace CWA, tak i přítomnost nástražného

výbušného zařízení v zavazadle, která byla na nástupišti přítomna. Cvičenci pak v rámci řešení situace zkombinovali svou rutinní práci s využitím přenosného RTG, tak i nově nabyté znalosti zahrnující detekci CWA látek se všemi následnými kroky.

2.2 CVIČENÍ AMMS

Další příkladem komplexního výcviku byl tento konaný pro asijského zákazníka. V rámci týden trvajícího výcviku byly účastníkům předány teoretické i praktické znalosti základní úrovně pokrývající celý CBRN sektor. Obsahem přednášek byly obecné informace o podstatě všech tří hlavních oblastí CBRN nebezpečných materiálů, jejich specifika, vliv na osoby. V praktické části pak byla nacvičována základní rutina pohybu do a ze zóny zahrnující spolupráci a rozvržení rolí v týmu, dekontaminaci, nácvik havarijních situací, detekce plynné/kapalné fáze, sběr vzorků a konečná dekontaminace osob i materiálů.

Podobně jako v předchozím výcviku byl kladen důraz na variabilitu a uvěřitelnost scénářů, kterými cvičenci procházeli. Jednalo se o základní kurz a tudíž obsahem tohoto kurzu nebyla LAT fáze s využitím reálných látek/agens. Veškerý výcvik byl realizován za použití simulantů všech relevantních látek.



Obrázek 6: Radiační průzkum v tramvaji v rámci výcviku AMMS

Obrázek 7: Chemický průzkum v ilegální laboratoři (vlevo) a dekontaminační linka pro mokrou dekontaminaci (vpravo)

2.3 PROOF OF CONCEPT OVĚŘOVACÍ CVIČENÍ V RÁMCI PROJEKTU SERSING

Posledním příkladem je praktické ověření prototypu zařízení vyvinutého v rámci výzkumného projektu s cílem rozšíření schopností RAMANova spektrometru i k měření analytů v plynné fázi a celkové snížení limitů detekce pro kapaliny i pevné látky pomocí SERS substrátů. Mimo výzkum a vývoj přístroje samotného, což zahrnovalo návrh nových součástí, rozsáhlé laboratorní zkoušky bylo ve finální fázi projektu přistoupeno i k tzv. „proof of concept“ kdy se s využitím zpětné vazby od potenciálních koncových uživatelů ladí celková využitelnost a nasaditelnost přístroje v akci jakou je například průzkum potenciálně kontaminovaného prostoru jako následek např. průmyslové havárie. V rámci tohoto se hodnotí nejenom samotná použitelnost přístroje samotného jako je například rychlost a spolehlivost detekce, doba provozu na baterie ale také další faktory jako je snadnost obsluhy přístroje, interpretace výsledků a také například kompatibilita přístroje s ostatním vybavením

Obrázek 8: Průzkum, odběr vzorků a jejich on-site analýzy v rámci proof of concept kampaně v rámci vývoje nového detekčního přístroje na principu SERS.

Obrázek 9: Pracoviště v rámci proof of concept kampaně v rámci vývoje nového detekčního přístroje na principu SERS.

ZÁVĚR

Vybrané příklady uvedené v tomto příspěvku představují různorodost a komplexitu experimentálních i výcvikových kampaní realizovaných ve Velkoobjemovém testovacím a výcvikovém pracovišti v průběhu několika posledních let. Výjimečnost pracoviště tkví v celostním pokrytí CBRN problematiky s využitím reálných látek/agens v měřítku přesahujícím běžné možnosti laboratoře. Tyto možnosti cílící pro co největší věrnost realistickým podmínkám společně s vysokou erudovaností personálu umožňují nejen co nejvyšší možnou kvalitu odvedené práce ale i co největší praktickou využitelnost ať už jde o experimenty nebo o výcviky.

PODĚKOVÁNÍ

Práce prezentovaná v tomto příspěvku byla finančně podpořena z následujících projektů:

Pokročilý systém prevence a snížení následků šíření nebezpečného vzduchu v rámci IZS (VB01000054) a SERSing - Advanced Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) based technologies for gas and liquids sensING in the area of chemicals protection

ANALÝZA NA MÍSTĚ JE ZVLÁŠTNÍ PŘÍPAD VZORKOVÁNÍ

ON-SITE ANALYSIS IS A SPECIAL CASE OF SAMPLING

VÁCLAV HELÁN

2 THETA ASE, s.r.o., Jasná 298, 735 62 Český Těšín, 2theta@2theta.cz

ABSTRAKT:
Analýza přenosným analyzátorem na místě má velkou výhodu v rychlosti získání výsledku. Také umožňuje kontrolu výrobků bez poškození odběrem vzorku. Výsledek měření přenosným analyzátorem se považuje za vzorek.

ABSTRACT:
Analysis with a portable analyzer on site has a great advantage in the speed of obtaining a result. It also enables the inspection of products without damage by sampling. The result of portable analyzer measurement is considered a sample.

KLÍČOVÁ SLOVA:
Analýza na místě, přenosné analyzátory, kontrola výrobků, řízení výroby, průtoková coulometrie.

KEY WORDS:
On-site analysis, portable analyzers, inspection of products, production management, flow coulometry.

ANALÝZA NA MÍSTĚ PRO KONTROLU VÝROBKŮ A SUROVIN

Použitím přenosného analyzátoru se vyhneme poškození výrobku odběrem vzorku.

Pro analýzu kovových i nekovových výrobků se používají přenosné rentgenové spektrometry. Pro kovy je taky rozšířené použití optické emisní spektrometrie s jiskrovým buzením, i když tato metoda není úplně nedestruktivní. Na analyzovaném materiálu zůstane stopa po jiskření. To ovšem nevadí třeba při kontrole a třídění šrotu.

Metanolová aféra si vynutila používání přenosných analyzátorů na principu Ramanovy spektrometrie nebo infračervené spektrometrie. Analýza se provádí přes sklo v uzavřené láhvi.

ANALÝZA NA MÍSTĚ PRO ŘÍZENÍ VÝROBY

Analýza přenosným analyzátorem na místě má velkou výhodu v rychlosti. Výsledek máme téměř okamžitě a můžeme ho předat tam, kde na něj čekají a kde se podle něj budou rozhodovat.

Přenosné coulometrické analyzátory slouží k rychlému zjištění chemického složení na výrobní lince. Zde je vzorek fyzicky odebrán z linky a hned změřen analyzátorem.

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. Z výroby se mohou odebírat nejrůznější meziprodukty, galvanické lázně, vody, nápoje atd.

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 S2-, NO3-, PO43-, SO42-, SO32-, BrO3-, ClO2-, H3BO3, kyseliny, zásady, rozpuštěný kyslík, celkový SO2 v nápojích atd.

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 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 (anionty, některé organické látky) zase AAS přesahuje.

Při volbě analytické metody musíme přihlížet také k ekonomice. Srovnejme průtokovou coulometrii s AAS a OES ICP. Při nízkém počtu stanovení analýza na ICP vychází velmi draho 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.

PRINCIP METODY

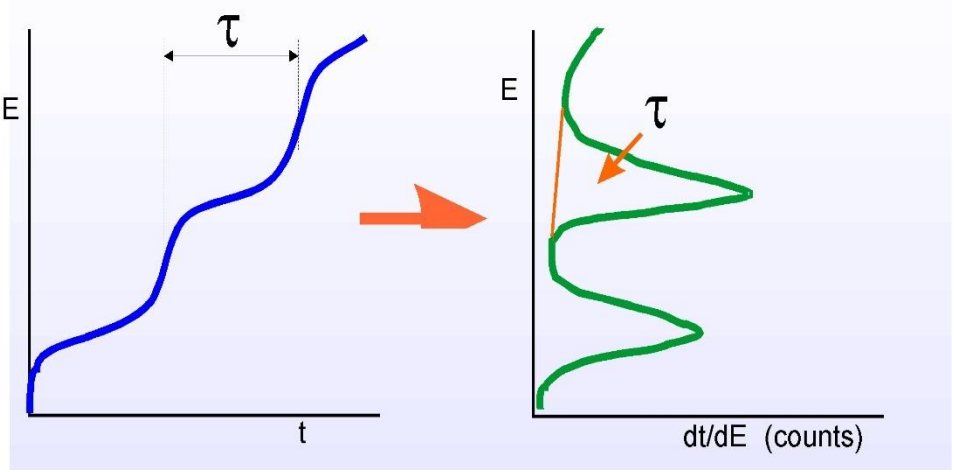
Koncentrace analytu ve vzorku je úměrná prošlému náboji.

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 vnitroelektrodovou coulometrickou titrací.

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



Obr. 1: Chronopotenciometrický signál

Obr. 2: Přenosný analyzátor PCA 2

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.

Průměrná doba celkové analýzy je do 5 minut. Při měření není nutno ze vzorku odstraňovat kyslík.

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

Přístroj se ovládá pomocí 4,3“ dotykového displeje. Přístroj uchová v paměti až 1 000 výsledků analýz. Komunikace s PC umožňuje přenos výsledků a změnu analytického programu.

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 přídavný kufřík.

LITERATURA

[1] Jiří G. K. Ševčík, Martina Laubertová, Pavel Leber, Pavel Král, Jiří Militký a kol.: *Vzorkování IV-2,* Ing. Václav Helán – 2 THETA Český Těšín 2024, ISBN 978-80-88279-22-8

ZKOUŠKY LITHIOVÝCH BATERIÍ 2023–2024 V INSTITUTU OCHRANY OBYVATELSTVA
TESTING OF LITHIUM BATTERIES 2023–2024 AT THE POPULATION PROTECTION INSTITUTE

ING. FRANTIŠEK KOVÁŘÍK. ING. ZDENĚK DYMÁK
Ministerstvo vnitra – generální ředitelství HZS ČR, Institut ochrany obyvatelstva, Na Lužci 204, 533 04 Lázně Bohdaneč, Česká republika, frantisek.kovarik@email.cz

ABSTRAKT:
Předmětem tohoto článku je shrnutí výsledků zkoušek lithiových baterií na jejich fyzikálně chemické vlastnosti, dále výsledků nárazových zkoušek a tepelných zkoušek realizovaných v Institutu ochrany obyvatelstva v Lázních Bohdaneč v chemických laboratořích a v laboratořích pro vyšetřování příčin požáru.

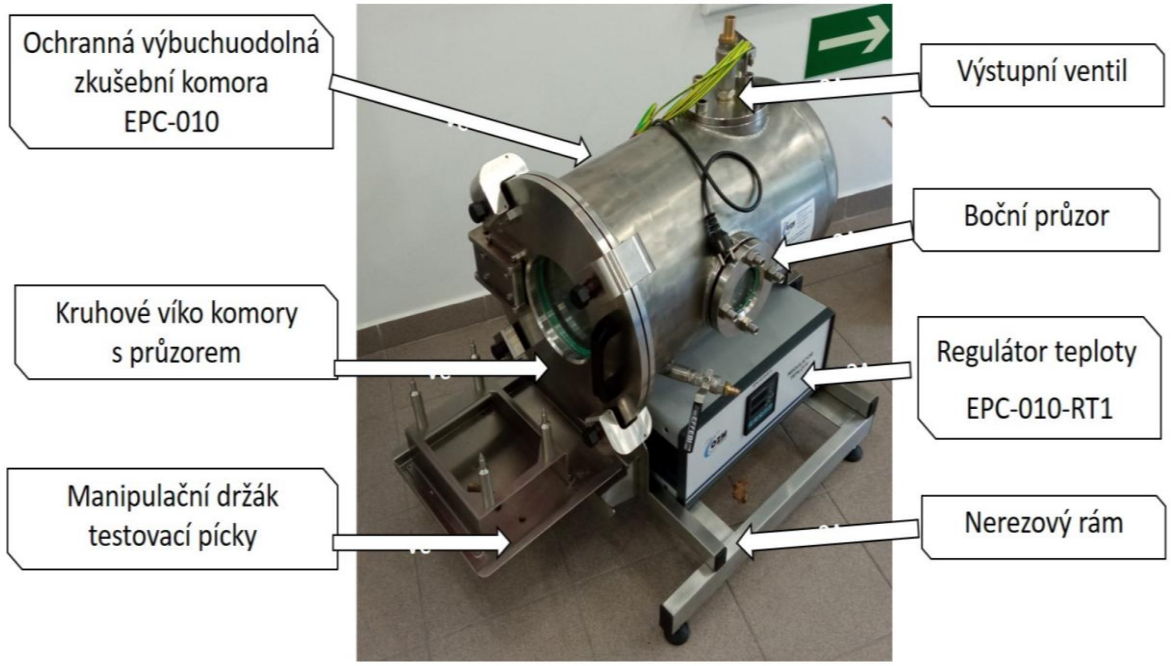
ABSTRACT:
The subject of this article is a summary of the results of tests of lithium batteries on their physical and chemical properties, as well as the results of impact tests and thermal tests carried out at the Institute of Population Protection in Lázně Bohdaneč in chemical laboratories and in laboratories for investigating the causes of fire.

KLÍČOVÁ SLOVA:
Analýza zplodin a plynů, lithiové baterie, tepelné zkoušky, pádové zkoušky

KEYWORDS:
Exhaust and gas analysis, lithium batteries, thermal tests, drop tests

ÚVOD

V roce 2023 bylo hlavním cílem výzkumu získat informace o nebezpečných toxických chemických látkách, které vznikají při zahoření lithiových baterií a to v plynech, respektive párách vznikajících při hoření lithiových baterií různých typů a následně ve zplodinách, které byly podrobeny vyluhování ve vodném roztoku. Výluh měl dokladovat nebezpečné chemické látky v hasební vodě. Odběr plynů byl odebírán do speciálních vaků k dalším laboratorním rozborům. Část zkoušek probíhala bezprostředně po zahoření na Multikomponentní plynový FTIR analyzátoru Gasmet DX – 4000 pracovníky chemických laboratoří.
Vedlejších cílů bylo několik a během zkušební činnosti byly i rozšířeny o další. Předně šlo o zkoušku zahřívání lithiového článku až do teploty jeho zahoření či exploze. Měřily se elektrické kapacitní hodnoty v čase, sledovala se teplota ve zkušební komoře a na těle článku. Růst teploty byl nastaven na 2 oC/minutu. Dále se sledovala etapa, kdy dojde k rozkladu separátoru. Čidla zkušebního zařízení (Výbuchu-odolné zkušební komoře EPC-010 viz obr. č.1) na snímání záblesku, teplot v komoře a na baterií, elektrické hodnoty, tlak v komoře apod. byly propojeny na vyhodnocovací počítač BET-22 a dále na další počítač s expertním softwarem, který výstupní data ukládal do jednotlivých zkušebních protokolů.



Obr. č. 1 Výbuchu-odolná zkušební komora EPC-010

Testovány byly baterie 18650 různých typů ze skupin FLP (Lipol) Lithium železo fosfát; NMC nikl, mangan, kobalt; NCA nikl kobalt a LCO lithium kobalt. Většina baterií byla čínské výroby, nicméně šlo i o baterie Jihokorejské a Japonské. (Tab. č.1) Všechny baterie byly před zkouškou vždy plně nabité. Startovací teplota byla dána teplotou skladovacích místností od 15 do 23 oC. Od této teploty se počalo zahřívání 2 oC až do exploze nebo po dosažení maximální teploty pícky 250. Pro další zkoušku se nechávala komora vychladnout na 40 oC. Byla to dostačující hodnota na sladění vnitřních teplot baterií a komory, které nastaly kolem 60 oC. Toto potvrzovaly integrované grafy na monitoru počítače zařízení.

Č.v.	Typ baterie Li-ion (NMC)/ šablonace na těle	Výrobce	Kapacita (Ah)	Vybití (A)	Nabití (A)
1	LG INR 18650-MH1 *INR 18650 MH1+ES 153F026A1-*	Čína	3.2	0.5/10	3
5	BAK N18650CP *N18650CP BAK A02/B67 3923549*	Čína	3,35	6,5	1,5
6	Molicel INR 18650-M35A *INR-18650-M35A MOLICEL 096 2L524 04*	Čína	3,5	10	1,3
13	EVE 186526V EVE INR 18650 – 26 *V ICR 18650/26V 2.55Ah;EVE 1KB125S902837*	Čína	2,6	8	0,5
14	LG 1865-M29 INR18650 – M29 INR 18650 M29; +GA253I 104N1-	Čína	2,9	10	1,5
17	Sony US18650- *VTC4 US18650VTC4 C4; G 2513276BJ20N, MURATA*	Japonsko	2,1	30	2

	INR19/66 *+ LI-ION - /DANGER; DO NOT USE OUTSIDE; OF BATTERY PACK*				
18	LG INR 18650-MJ1 *INR 18650MJ1; +GT249I053N1-*	Čína	3,5	0,5/10	3,4
19	Panasonic NCR 18650-PF *+ NCR 18650 PF; Li-ion MH12210 –*	Japonsko	2,9	10	1,3
20	Samsung INR 18650-29E *FIRE HAZARD! NOT FOR VAPE! NEVER INSTAL, CARRY OR HANDLE!* *INR18650-29E;SAMSUNG SDI; 6 LH5T*	Jižní Korea	2,9	2,7/8,2	1,3/2,7
21	EV1865-25P EVE INR 18650 – 25P *INR 18650 / 25P; EVE8KFM13R 193680*	Čína	2,5	20	3
22	LG1865-MF 1 LG ICR18650 – MF1 *LGDAMF1 1865; PO63CO32AG*	Čína	2,2	10	1
23	TNP1865-28HE TeenPower ICR18650-28HE *+ INR 18650-28HE 3.6V -;TP 02 VF012*	Čína	2,8	10	0,5C
Č.v.	Typ baterie Li-ion (LCO)/ šablonace na těle	Typ	Kapacita (Ah)	Vybití (A)	Nabití (A)
2	Samsung ICR 26J *INR 18650 MH1+GA274J0 17N1-*	Čína	2,6	MAX 5	1,3
7	Samsung INR 18650-20R *INR 18650-20R M SAMSUNG SDIEM 125*	Jižní Korea	2	20	1,25
Č.v.	Typ baterie Li-ion (NCA)	Typ	Kapacita (Ah)	Vybití (A)	Nabití (A)
4	Sony US 18650-VTC 5A *SE US18650VTC5A 5A G 0137234ZL26Y*	Čína	2,6	35	2,5
9	Panasonic NCR 18650-GA *NCR 18650GA; Li-ion MH12210*	Japonsko	3,5	10	1,5
10	Samsung INR 18650-35E *INR 18650-35E SAMSUNG SDI; 3 I05T*	Jižní Korea	3,4	8 or 13	2
12	Samsung INR 18650-13Q *INR18650-13q; SAMSUNG SDI; 088*	Jižní Korea	1.3	15	4
15	Sony US18650-VTC6 *+ Li-ION - /DANGER; DO NOT USE OUTSIDE; OF BATTERY PACK*	Japonsko	3,1	30	3
16	LSN1865-30E Lishen INR 18650-30E *+ LS LR1865SS KV0488 601721 76 -*	Čína	2,9	6	0,5C
24	LG INR 18650-MH1 *INR 18650 MH1+ES 153F026A1-*	Čína	3,2	0,5/10	3
Č.v.	Typ baterie LiFePO4 (FLP)	Typ	Kapacita (Ah)	Vybití (A)	Nabití (A)
3	APR 18650M1A *A123 ...; FS300030-001 APR 18650M 1A*	Čína	1,1	60 MAX	5
8	HTR 18650-11LFP Hetler flo 18650-11 *+ HTPFR18650-1100-3.2V – HG12*	Čína	1,1	30CMAX	5
11	DRPW18650-15LFP Drypower, FR18650EC *BYM030002578; + IFR 18650 0EC 3.2V 1500mAh*	Čína	1,5	3CMAX	2

Tab. č. 1 Typy baterií

V tab. č. 2 je ukázka průměrných tepelných hodnot pro jednotlivé typy článků. Baterie FLP neexplodovaly ani při zahřátí nad 250 oC, pouze jevily známky rozpadu separátoru. Výbuchové teploty se pohybovaly od 170 – 190 oC

Číslo baterie	1	5	6	13	14	2	7	4	9	10	12	3*	11*	8**
Typ baterie	NMC					LCO		NCA				LFP		
Průměrná teplota pícky při výbuchu	172,8° C					187,25°C		180,13°C				nezměřeno automatické vypnutí při 250°C		nedo dáno
Průměrný nárůst teploty po výbuchu	180,2°C					206,75°C		190,16°C				nezměřeno automatické vypnutí při 250°C		nedo dáno

Tab. č. 2 Průměrné tepelné hodnoty jednotlivých typů článků.

Z analýzy vodného výluhu popelu baterie u všech 23 vzorků lze odvodit zprůměrované hodnoty nebezpečných látek viz. tab. č. 3.

Typ baterie Naměřené NL		NMC	LCO	LFP	NCA
Li	mg/kg	12441,67	6400	10000	12900
B	mg/kg	156,6667	70	93	72,66667
Al	mg/kg	553,5833	515	460	813,8333
P	mg/kg	630	855	4900	933,3333
Mn	mg/kg	< 3			
Co	mg/kg	< 1			
Ni	mg/kg	< 1	2,9	< 1	
Cu	mg/kg	< 5		9	< 5
Sb	mg/kg	< 1		5,2	< 1

Tab. č. 3 Prvky identifikované ve vodném výluhu

Z analýzy zplodin baterií u všech 23 je uvedena v tabulce tab. č. 4.

Analýza zplodin hoření baterií

číslo baterie		1		2		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13		14	
Typ baterie		LG INR 18650-MH1		Samsung ICR26J		APR18650M1A[*)]		Sony US 18650-VTC 5A		BAK N18650CP		Molicel INR 18650-M35A		Samsung INR18650-20R		HTR18650-11LFP Hetler flp18650 - 11*)		Panasonic NCR 18650-GA		Samsung INR 18650-35E		DRPW1865-15LFP Drypower, FR1865EC*)		Samsung INR 18650-13Q		EVE 186526V EVE INR18650 - 26 V		LG 1865-M29 INR18650 - M29	
Měření		1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
H_2O	% obj.	1,2	0,47	0,71	0,56	0,44	< 0,1	< 0,1	0,56	0,76	< 0,1	1,9	2,8	2,0	1,8	< 0,1	< 0,1	3,2	3,0	2,2	0,28	0,70	< 0,1	< 0,1	< 0,1	3,0	4,0	< 0,1	3,8
CO_2	% obj.	5,2	6,00	3,4	2,7	< 0,05	< 0,05	11	10	6,1	5,2	6,7	6,7	5,8	6,2	< 0,05	< 0,05	3,8	8,0	6,7	7,9	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	6,6	9,1	5,5	9,4
CO	% obj.	1,4	1,2	0,44	0,36	0,084	0,11	1,6	0,66	0,40	0,38	0,51	0,76	0,91	0,81	0,036	0,022	3,1	2,1	0,70	0,66	0,089	0,091	1,0	1,1	0,61	0,85	1,9	0,96
NO_x	ppm	42	48	150	120	530	660	170	160	76	76	64	110	490	260	28	36	210	170	170	104	930	820	1300	1300	320	420	390	240
SO_2	ppm	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	69	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	21	< 10	280	15	600	650	< 10	170	< 10	< 10
HCl	ppm	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	20	78	< 10	540	540	< 10	< 10	< 10	64
HF	ppm	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
HCN	ppm	22	20	< 10	< 10	< 10	< 10	24	< 10	22	12	44	19	< 10	< 10	< 10	< 10	29	19	21	14	< 10	< 10	< 10	< 10	32	< 10	22	< 10
NH3	ppm	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	60	41	190	170	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	340	210	210	< 10	140	< 10	< 10
Akrolein	ppm	< 10	< 10	43	34	240	68	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	80	40	60	52	< 10	< 10	< 10	< 10	110	< 10	120	110	48	< 10	130	< 10
Li	mg/m^3	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1																				
B	mg/m^3	3,9	1,2	2,2	2,7	< 1	1,7	< 1	< 1																				
P	mg/m^3	< 1,5	< 1,5	4,0	< 1,5	1,9	< 1,5	< 1,5	< 1,5																				
As	mg/m^3	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,066	< 0,05	< 0,05	< 0,05																				
Fe	mg/m^3	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	3,0	< 2,5	< 2,5	< 2,5																				
Ni	mg/m^3	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,12	0,12																				
Další látky identifikované ve významném množství		dimethylkarbonát		dimethylkarbonát		dimethylkarbonát, ethylmethylkarbonát		dimethylkarbonát, ethylmethylkarbonát, benzen		dimethylkarbonát, ethylmethylkarbonát		dimethylkarbonát, ethylmethylkarbonát, benzen		dimethylkarbonát, ethylmethylkarbonát, styren		methylpropionát, benzothiazol, 2-ethylhexyl-merkaptoacetát		dimethylkarbonát, benzen, toluen, xylen, styren, benzaldehyd, benzothiazol		dimethylkarbonát, ethylmethylkarbonát, benzen, toluen, xylen, styren, benzaldehyd, benzothiazol		dimethylkarbonát, ethylmethylkarbonát, benzen, styren, benzothiazol		dimethylkarbonát, ethylmethylkarbonát, styren, benzothiazol		dimethylkarbonát, ethylmethylkarbonát, xylen, benzylfluorid, benzothiazol		dimethylkarbonát, benzen, styren, benzothiazol	
Další látky identifikované ve stopovém množství		benzen, toluen, styren, benzothiazol, fenol, naftalen, methylnaftaleny		kyselina benzoová, nitrostyren		2-ethylhexanol, kyselina octová, 2-ethylhexylacetát, diethylkarbonát, benzothiazol		toluen, xylen, styren, 2-ethylhexylacetát, benzaldehyd, propylenkarbonát, benzothiazol		benzen, toluen, xylen, styren, dimethylheptan, 2-ethylhexylacetát, 2-ethylhexanol, propylenkarbonát, benzothiazol		toluen, xylen, ethylbenzen, styren, dimethylheptan, 2-ethylhexylacetát, dioxolanon, propylenkarbonát, benzothiazol		benzen, toluen, xylen, methylstyren, 2-ethylhexylacetát, benzaldehyd		styren, 2-ethylhexylacetát, 2-ethylhexanol, cyklo-hexylformamid, dimethylchinolin, bis(2-ethylhexyl)sulfát		methylpropionát, ethylmethylkarbonát, 2-ethylhexylacetát, 2-ethylhexanol, cyklohexylformamid		methylstyren, ethylbenzen, 2-ethyl-hexylacetát, 2-ethyl-hexanol, benzonitril, acetofenon, isobutyl-2-ethylhexylkarbonát, nitrostyren		toluen, xylen, ethylbenzen, benzaldehyd, ethylxylen, 2-ethyl-hexanol, 2-ethylhexyl-acetát, isobutyl-2-ethylhexylkarbonát		toluen, xylen, 1-alkeny C9 až C12, dieny C10 až C12, isobutyl-2-ethylhexylkarbonát		benzen, toluen, 1-alkeny C9 až C14, 2-ethylhexanol, benzaldehyd, dodekadien		toluen, xylen, benzaldehyd, methylstyren, acetofenon, 1-alkeny C10 a C11, isobutyl-2-ethylhexylkarbonát	

Poznámky:
*) neshořela

LFP	lithium železo fosfát
NMC	nikl mangan kobalt
NCA	nikl kobalt
LCO	lithium kobalt

Tab. č. 4. Analýza zplodin

NÁRAZOVÉ ZKOUŠKY

CÍL PROJEKTU

Aplikovaný výzkum a testování baterií typu 18650 s využitím zařízení pro stanovení odolnosti lithiových baterií v souladu s metodikou OSN č. 38.3.4.6 zkoušky T.6 Náraz, metodou č.38.3.4.6.2 (Manual of Tests and Criteria, 7th Revised Editio, United Nations, New York and Geneva, 2019)

ZÁKLADNÍ CÍLE PROJEKTU LZE KLASIFIKOVAT NÁSLEDNĚ:

Zkouškami prověřit jednotlivé baterie 18650 na jejich odolnost vůči nárazu závažím definované hmotnosti a z definované výšky přes kruhovou tyč položenou na střed válce těla lithiové baterie a to tak, že zkoušená baterie nesmí po zkoušce zahořet či explodovat nebo jevit jiné známky fyzikálního poškození v rozporu s metodikou OSN č. 38.3.4.6

VEDLEJŠÍ CÍLE PROJEKTU LZE KLASIFIKOVAT NÁSLEDNĚ:

- Navrhnout doplňkové zkoušky odolnosti lithiových baterií rozšířenými postupy pro informační doplnění citlivosti baterii proti vnějším deformacím pádem tělesa na střed baterie z nestandardní vyšší výšky nebo na dno baterie (katodu).
- Navrhnout doplňkové zkoušky odolnosti lithiových baterií rozšířenými postupy pro informační doplnění citlivosti baterii při perforaci baterie na střed tupou jehlou pádem tělesa z minimální účinné výšky.
- Provádět informační měření teploty baterií po všech nárazových zkouškách.
- Zabezpečit zkušební vzorky v reprezentativní škále (od různých výrobců a různých typů).

Předmětem této studie je zaměřit se na Lithiové baterie 18650 používané především do dopravních prostředků i když je známo, že řada elektromobilů již tyto zdroje začíná nahrazovat novými typy. Nicméně baterie typu 18650 stále převažují ve většině dopravních prostředků i mnoha dalších technických zařízení doplněných dobíjecími zdroji sestavenými právě z těchto typů baterií.

REALIZOVANÉ ZKUŠEBNÍ ZAŘÍZENÍ

Bylo navrženo a realizováno zkušební zařízení expertní konstrukce. Využití tohoto zařízení bylo navrženo multifunkčně pro lithiové baterie válcového typu na nárazové zkoušky, tedy na zkoušku mechanické deformace a zkoušku vnitřním zkratem.

POPIS ZAŘÍZENÍ PRO STANOVENÍ RIZIKOVÝCH VLASTNOSTÍ

Pohled na zkušební zařízení je na Obr. č. 4. Zařízení se skládá z těchto základních částí: 1) Dvouvrstvá ocelová komora s odvětráváním ; 2) Řídicí jednotka; 3) Pádové zařízení

Obr. č. 2 - Zkušební zařízení

Technické parametry zařízení

- Maximální velikost zkoušeného článku: průměr 18 mm, délka 650 mm
- Hmotnost závaží: 9,1 kg
- Maximální pádová výška: 1000 mm
- Pádová energie: minimálně 60 J
- Dálkově ovládaná obsluha spouštění závaží na panelu tlačítko IMPACT
- Odsávací průchod
- Přízemní kontrolní okno z nerozbitného skla: 382 x 332 mm

V tabulce č. 5 je uveden souhrn splnění norem při pokusech označených č. 1 a 2 provedených podle požadavků metodiky OSN, experimentálně nastavených parametrech při pokusech 3 a 4 a při perforaci článků při pokusech 5 a 6 (v některých případech 5-8).

Typ baterie	Označení baterie	číslo pokusu					
		1	2	3	4	5	6
NCA	Sony US 18650-VTC 5A	**ano**	**ano**	*	*		
NCA	LSN1865-30E Lishen INR 18650-30E	**ano**	**ne**	ne	ne	*	*
NCA	APR 18650M1A	**ano**	**ano**	*	ne	*	*
NCA	LG INR 18650-MH1	**ne**	**ano**	*	ne	ne	*
NCA	Samsung INR 18650-35E	**ano**	**ano**	*	*	ne	ne
NCA	Panasonic NCR 18650-GA	**ano**	**ano**	ne	*	ne	ne
NCA	Samsung INR 18650-13Q	**ano**	**ano**	*	*	*	*
NMC	EVE 1865 26V EVE INR 18650 - 26V	**ano**	**ano**	*	*	ne	ne
NMC	LG 1865-M29 INR 18650-M29	**ano**	**ano**	*	*	ne	ne
NMC	Samsung INR 18650-29E	**ano**	**ano**	*	*	*	ne
NMC	EV1865-25P EVE INR 18650-25P	**ano**	**ano**	*	*	ne	ne
NMC	LG1865-MF 1 LG ICR 18650-MF1	**ano**	**ano**	*	*	ne	ne
NMC	TNP1865-28HE TeenPower ICR18650-28HE	**ano**	**ano**	*	*	ne	ne
NMC	BAK N18650CP	**ano**	**ano**	ne	*	ne	ne
NMC	Molicel INR 18650-M35A	**ano**	**ano**	*	ne	ne	ne
NMC	LG INR 18650-MH1	**ano**	**ne**	ano	ne	*	*
NMC	Sony US18650-VTC4	**ano**	**ano**	*	*	ne	ne
NMC	Panasonic NCR18650-PF	**ano**	**ano**	ne	ano	ne	ne
NMC	LG INR 18650-MJ1	**ano**	**ano**	*	*	ne	ne
LCO	Samsung ICR 26J	**ano**	**ano**	*	*	*	*
LCO	Samsung INR 18650 -20R	**ano**	**ano**	*	*	ne	*
FLP	APR 18650M1A	**ano**	**ano**	*	*	*	*
FLP	HTR 18650-11FLP Hetler flp 18650-11	**ano**	**ano**	*	*	*	*
FLP	DRPW 1865-15FLP Drypower, FR 1865EC	**ano**	**ano**	*	*	*	*

Tab. č. 7 - splnění normy dle metodiky OSN č. 38.3.4.6.

Poznámka: baterie LG INR 18650-MH1 (č. 1 a 24) mají stejné označení, ale liší se složením, kdy baterie č. 1 je nikl - kobalt a č. 24 nikl - mangan - kobalt.

SHRNUTÍ VÝSLEDKŮ NÁRAZOVÝCH ZKOUŠEK

- Při bezprostředním zahoření článku nemohly být teploty baterií změřeny okamžitě, protože zkušební zařízení nebylo vybaveno externím ventilačním systémem. Toxické zplodiny zůstávaly po explozi ve zkušební komoře a po jejím otevření částečně i ve zkušební místnosti. Ta musela být odvětrána plným otevřením venkovních dveří. Přesto max.

naměřené teploty po odvětrání komory dosahovaly až 456 °C. Při zahoření pak byly pravděpodobné teploty hořících článků vyšší přibližně o 200 oC.

- Nejbezpečnějším typem jsou baterie lithium železo fosfát (LFP) baterie.
- Nejnebezpečnějším typem jsou nikl mangan kobalt (NMC) baterie.
- U některých článků teplota několik minut po pokusu stoupala o několik desítek °C, ale poté rychle klesla na teplotu okolí.
- Po dobu šesti hodin od ukončení pokusu nedošlo u žádného článku k jeho rozložení nebo vznícení.
- Deformace článků byla měřena pouze u pokusů č.1 a 2 (pokud se článek nevznítil). Naměřené hodnoty se pohybovaly v rozmezí 3-7 mm. I při největší deformaci článek nepraskl a držel kapacitu. Měření deformace jednotlivých článků není součástí norem dané metodiky.

ROZŠÍŘENÉ ZÁVĚRY

K získání dalších údajů k odolnosti lithiových baterií byly zkoušky, viz. výše, rozšířené o další expertní typy pádových zkoušek, aby se lépe porozumělo znalostem o chování lithiových baterií po doplňkových pádových zkouškách na použitých článcích. Tyto doplňkové zkoušky byly vykonávány ze tří pohledů. Společně se zkouškou podle Příručky byla vykonána nárazová zkouška z maximální výšky, kterou přístroj umožňoval a ze standardní výšky na dno baterie. Cílem bylo ověřit, může-li být odolnost vyšší než stanovené parametry bezpečnosti nárazem dle OSN normy. Třetí doplňková zkouška byla prováděna z bezpečnostních důvodů s 30 až 45 denním odstupem, kdy tělo bylo perforováno jehlou na střed baterie viz popis dále. Cílem bylo ověřit, zůstala-li v článcích energie nakumulovaná jejich plným dobitím a nedošlo k jejímu postupnému vybytí po delším čase skladování, případně k jejímu zahoření po více jak šesti hodinách.

Ze závěrečných pokusů, kdy byla zkušební komora umístěna do volného prostoru mimo budovu, byl pořízen filmový dokument.

Ze zkušeností pracoviště pro vyšetřování příčin požárů vyplývá poznatek a sice, že páry či plyny baterií typu Li-pol (FLP), které vznikají při jejich zahřátím nejčastěji zkratováním, mohou být výbušné.

LITERATURA:

[1.] https://www.denios.cz/servis/denios-know-how/pruvodce-bezpecnym-skladovanim-li-ion-baterii

[2.] https://fireisolator.com/the-risk-of-lithium-ion-batteries-thermal-runaway-in- evs/

[3.] Průzkum norem pro baterie a systémovou integraci ttps://batterystandards.info/standard

[4.] Metodika OSN č. 38.3.4.6 Zkouška T.6 Náraz –38.3.4.6.2 – Náraz (Manual of Tests and Criteria,7th Revised Edition, United Nations, New York and Geneva, 2019)

[5.] Experimentální výzkum mechanismu selhání 18650 lithium-iontových baterií v důsledku nárazu a pádu https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352152X21009105

[6.] Průvodce testem UN 38.3 https://www.amade-tech.com/cs/guide-on-the-un38-3-test/#6_Cell_Impact_Tester

DEKONTAMINACE TECHNIKY KONTAMINOVANÉ PFAS V RÁMCI HZS ČR

DECONTAMINATION OF FIREFIGHTING EQUIPMENT CONTAMINATED BY PFAS WITHIN FIRE RESCUE SERVICE OF THE CZECH REPUBLIC

KPT. ING. MICHAL KRYKORKA[a]*, ING. TOMÁŠ ČAPOUN CSC.[a]

[a] *Ministerstvo vnitra – generální ředitelství HZS ČR, Institut ochrany obyvatelstva, Na Lužci 204, 533 04 Lázně Bohdaneč, Česká republika*
**Korespondující autor. e-mail: michal.krykorka@hzscr.cz, tel.: +420 770 117 797*

ABSTRAKT:
Perfluorované a polyfluorované látky (PFAS) jsou běžnou přísadou pěnotvorných hasiv. PFAS jsou také nazývané věčnými chemikáliemi, protože v průběhu let nedochází k jejich rozkladu a tím se kumulují v životním prostředí. Pěnidla využívaná u HZS ČR často obsahují PFAS v koncentracích, které budou kvůli zpřísňující se legislativě nadlimitní. Hasební technika, ve které byla fluorovaná pěnidla uložena, zůstává touto skupinou látek kontaminována. Příspěvek uvádí a porovnává dekontaminační účinnost různých dekontaminačních technik PFAS, kdy výsledné koncentrace látek byly měřeny kapalinovou chromatografií s trojitým kvadrupólem (LC/QQQ).

ABSTRACT:
Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) are common additives in firefighting foams. PFAS are also called “forever chemicals” because they do not degrade over the years and thus accumulate in the environment. Firefighting foams used by the Fire Rescue Service of the Czech Republic often contain PFAS in concentrations that will exceed the limit due to tightening legislation. Firefighting equipment in which fluorinated foaming agents have been stored remains contaminated by PFAS. The paper presents and compares the decontamination efficiency of different PFAS decontamination techniques, when the resulting substance concentrations of selected PFAS were measured by triple quadrupole liquid chromatography (LC/QQQ).

KLÍČOVÁ SLOVA:
PFAS, pěnotvorná hasiva, hasební technika, dekontaminace, LC/QQQ

KEY WORDS:
PFAS, firefighting foams, firefighting equipment, decontamination, LC/QQQ

ÚVOD

Pěnotvorná hasiva obsahující PFAS (typ aqueous film forming foams - AFFF) mají zatím neporazitelné vlastnosti při požárech hořlavých kapalin. Jejich izolační účinek je založený na vytvoření kompaktního filmu na povrchu hořlavé kapaliny, čímž dojde k zabránění tvorby hořlavých plynů a par, a požár se zneškodní. Navíc je dostačující pouze nízko procentní příměs pěnidla do vody. [1]

Právě díky perfluorovaným látkám dojde k vytvoření výše zmíněného kompaktního filmu. Ideální vlastnosti z hlediska hašení však PFAS látkám kazí vlastnosti nebezpečné vůči lidem a životnímu prostředí. Jejich nebezpečnými vlastnostmi jsou toxicita pro reprodukci, karcinogenita, toxicita při požití, škodlivost pro vodní organismy a dráždivost pokožky. Navíc se jedná o látky velice chemicky stálé, tudíž se kumulují v životním prostředí, tato vlastnost jim přinesla přízvisko „věčné chemikálie“. Kumulace PFAS je v dnešní době tak velká, že můžeme najít tyto látky už i v člověku a to v krvi, mateřském mléku a v orgánech bohatých na bílkoviny. [2-7]

Známé metody, které se používají k odstranění PFAS z kontaminovaných vod využívají především materiály pro absorpci a iontovou výměnu. Tyto metody však nezaručují uspokojivý výsledek a navíc je jejich uskutečnění poměrně nákladné. Pokud však před těmito metodami zařadíme srážení PFAS speciálními činidly, dojde k značně zlepšeným výsledkům. [8]

HZS ČR se snaží co nejvíce zredukovat dopad PFAS na životní prostředí, s čímž souvisí především přechod na pěny, které fluor neobsahují. Bohužel však doposud používaná hasební technika, která přišla v minulosti do styku s fluorovanými pěnidly, je PFAS látkami kontaminována. Perfluorované látky jsou absorbovány na povrch nádrží, ve kterých byla pěnidla skladována a postupně v průběhu let může docházet k uvolňovaní těchto látek do dalších pěnidel, které jsou uloženy ve stejné nádobě. Dekontaminací tak budou muset projít především cisterny a stabilní hasící zařízení jak u HZS ČR tak i u soukromých objektů.

V aktuální době zatím neexistuje návod nebo směrnice, podle které by měla být čištěna hasební technika. Je však jisté, že pouhá výměna fluorovaného pěnidla za nefluorované není dostačující, protože je zde značný paměťový efekt, který vede k postupnému přestupu látek PFAS do bezfluorového pěnidla [9]. Nabízí se proto provést dekontaminaci techniky oplachem a v oplachové vodě snížit obsah PFAS pod limitní hodnoty vhodným dostupným postupem.

Soukromé firmy již nabízejí dekontaminaci PFAS pro cisternové automobily i stabilní hasící zařízení, ale náklady na dekontaminaci jsou tak vysoké, že je nutné vytvoření dekontaminačního postupu u HZS ČR vlastními silami. Soukromé firmy využívají k dekontaminaci PFAS produkt, který spadá pod patentovou ochranu. Tato práce uvádí prvotní výsledky dekontaminace PFAS v laboratorním prostředí.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

OBECNÉ INFORMACE

Pro stanovení koncentrací perfluorovaných sloučenin byl využit přístroj LC/MSD Agilent 1260 Infinity II Prime / ULTIVO ESI QQQ (Agilent Technologies, Inc., Santa Clara, CA, USA, výr. č. SG1935Q201).

V tomto případě zatím chybí normy, jak dekontaminované vodné roztoky porovnávat. Byla tedy vybrána metoda stanovení koncentrace volných perfluorovaných kyselin. Další možností, jak porovnávat jednotlivé dekontaminované roztoky, je stanovení koncentrací látek příbuzných PFAS, kdy je již zažitá mezinárodní zkratka TOPA (total oxidizable precursor assay), kde se většinou výsledky pohybují o řád výše.

- **DEKONTAMINAČNÍ TECHNIKY – ČÁST 1.**

Pro ověření dekontaminační účinnosti byl využit 1% roztok pěnotvorného hasiva (Moussol APS 3/3 F-15 č. šarže 3304), které obsahovalo koncentrace látek uvedené v Tabulce 1. V Tabulce 1 jsou uvedeny také všechny kvantifikované PFAS analyty. V další části práce je popsaný roztok označovaný jako vzorek č. 8

Látka	Zkratka	C(PFAS), µg/kg
Kyselina perfluorbutanová	**PFBuA**	440
Kyselina perfluorpentanová	**PFPeA**	77
Kyselina perfluorhexanová	**PFHxA**	860
Kyselina perfluorheptanová	**PFHpA**	<20
Kyselina perfluoroktanová	**PFOA**	<20
Kyselina perfluornonanová	**PFNoA**	<20
Kyselina perfluordekanová	**PFDeA**	<20
Kyselina perfluorundekanová	**PFUnA**	<20
Kyselina perfluordodekanová	**PFDoA**	<20
Kyselina perfluortridekanová	**PFTrA**	<50
Kyselina perfluortetradekanová	**PFTeA**	<100
Kyselina perfluorbutansulfonová	**PFBuS**	<20
Kyselina perfluorpentansulfonová	**PFPeS**	<20
Kyselina perfluorhexansulfonová	**PFHxS**	<20
Kyselina perfluorheptansulfonová	**PFHpS**	<20
Kyselina perfluoroktansulfonová	**PFOS**	<20
Kyselina perfluornonansulfonová	**PFNoS**	<20
Kyselina perfluordekansulfonová	**PFDeS**	<20
Kyselina perfluorundekansulfonová	**PFUnS**	<20
Kyselina perfluordodekansulfonová	**PFDoS**	<20
Kyselina perfluortridekansulfonová	**PFTrS**	<100
Perfluoroktansulfonamid	**PFOSA**	<20
N-methylperfluoroktansulfonamid	**MePFOSA**	<20
N-ethylperfluoroktansulfonamid	**EtPFOSA**	<20
N-methylperfluoroktansulfonamidoethanol	**MePFOSE**	<100
N-ethylperfluoroktansulfonamidoethanol	**EtPFOSE**	<100

Tabulka 1: Koncentrace PFAS v pěnotvorném hasivu.

Následně bylo připraveno sedm vzorků, na které byly aplikovány různé „dekontaminační postupy“.

Vzorek č. 1 byl připraven filtrací 25 ml testovaného roztoku (vzorek č. 8) přes vrstvu aktivního uhlí vysušeného při 250 °C po dobu 4 hodin. Množství aktivního uhlí bylo 1 g.

Vzorek č. 2 byl připraven filtrací 25 ml testovaného roztoku (vzorek č. 8) přes vrstvu Ekosorbu (SiO_2, žíhaný, pro kolonovou chromatografii, Sklárny Kavalier Votice). Ekosorbu bylo použito 1 g.

Vzorek č. 3 byl připraven filtrací 25 ml testovaného roztoku (vzorek č. 8) přes vrstvu Al_2O_3 (pro chromatografii 1077, Lachema). Množství Al_2O_3 bylo opět 1 g.

Vzorek č. 4 byl připraven smícháním 50 ml testovaného roztoku (vzorek č. 8) s 0,25 g řepkového oleje (tj. 5 g/l). Směs byla míchána 5 hodin, poté se směs nechala sedimentovat 18 hodin. Následovala filtrace přes aktivní uhlí jako u vzorku č. 1. Obdobný postup byl využit i u vzorku 5-7, ale s tím rozdílem, že testovaný roztok (vzorek č. 8) byl smíchán:

se silikonovým olejem DC 200 (Fluka) – vzorek č. 5,

s 0,25 g směsi silikonového oleje a silikagelu (1:1) – vzorek č. 6,

s komerčním odpěňovačem na silikonové bázi (CHemServis EU) – vzorek č. 7.

- **POROVNÁNÍ VÝSLEDKŮ – ČÁST 1.**

Výsledné koncentrace PFAS v jednotlivých vzorcích v jednotkách µg/l jsou vypsány v Tabulce 2.

	Vzorek č. 2	**Vzorek č. 3**	**Vzorek č. 4**	**1% roztok vzorku č. 8 (Pěnidlo)**
PFBuA	0,52 (89 %)	0,48 (90 %)	<0,02	4,6
PFHxA	1,2 (87 %)	1,1 (88 %)	0,047 (99 %)	9,0
PFPeA	0,097 (88 %)	0,091 (89 %)	<0,02	0,80

Tabulka 2: Výsledné koncentrace PFAS vzorků uvedených v Kapitole 2. 2. v µg/l. V závorce jsou uvedeny hodnoty dekontaminační účinnosti postupu v jednotkách %.

Koncentrace ostatních stanovovaných PFAS byly pod mezí stanovitelnosti metody. U vzorků č. 1, 5, 6 a 7 byly koncentrace všech stanovovaných PFAS pod mezí rozsahu metodiky.

Podle uvedených výsledků je patrné, že nejúčinnější dekontaminační techniky PFAS spočívají ve filtraci přes aktivní uhlí (vzorky č. 1, 4–7). Z výsledků vyplývá, že i nejméně účinné „dekontaminační techniky“ dokážou snížit koncentrace PFAS o jeden řád.

Pro následné zkoumaní byly vybrány techniky spojené s filtrací přes aktivní uhlí ve spojení s „dekontaminačními roztoky“ ve formě řepkového oleje, silikonového oleje, směsi silikonového oleje a silikagelu a komerčního odpěňovače.

- **DEKONTAMINAČNÍ TECHNIKY – ČÁST 2.**

Pro testování dekontaminační účinnosti byl připraven 5% vodný roztok pěnotvorného hasiva Fomtec ARC 1x3 NV (typ AFFF/AR, č. šarže 161005). Tento roztok je označován jako vzorek

č. 9. Pěnotvorné hasivo vybrané pro testování v této části již obsahovalo více perfluorovaných látek než pěnotvorné hasivo použité ve vzorku č. 8.

Vzorek č. 10 byl připraven filtrací 25 ml testovaného roztoku (vzorek č. 9) přes vrstvu aktivního uhlí vysušeného při 250 °C po dobu 4 hodin, bylo použito 0,5 g aktivního uhlí.

Vzorek č. 11 byl připraven smícháním 50 ml testovaného roztoku (vzorek č. 9) s 0,25 g řepkového oleje (tj. 5 g/l). Dále byla směs míchána po dobu 5 hodin a následovala sedimentace, která probíhala 18 hodin. Následovala filtrace přes aktivní uhlí jako u vzorku č. 10.

Stejný postup jako u vzorku č. 11 byl využit pro vzorky 12–14 s těmi rozdíly, že jako „dekontaminační roztoky" byly využity: silikonový olej (vzorek č. 12), 0,25 g směsi silikonového oleje a silikagelu smíchaného v poměru 1:1 (vzorek č. 13) a komerční odpěňovač na silikonové bázi (vzorek č. 14).

- **POROVNÁNÍ VÝSLEDKŮ – ČÁST 2.**

Výsledky vzorků 9–14 jsou uvedeny v Tabulce 3.

	Vzorek 9	**Vzorek 10**	**Vzorek 11**	**Vzorek 12**	**Vzorek 13**	**Vzorek 14**
PFBuA	40	23 (42 %)	34 (15 %)	37 (7 %)	36 (10 %)	35 (12 %)
PFPeA	15	6,8 (55 %)	9,9 (34 %)	13 (13 %)	12 (20 %)	11 (27 %)
PFHxA	640	110 (83 %)	30 (95 %)	340 (47 %)	370 (42 %)	220 (66 %)
PFHpA	1,2	<0,2	<0,2	0,39 (67 %)	0,47 (61 %)	<0,2
PFOA	51	<0,2	<0,2	2,1 (96 %)	2,6 (95 %)	<0,2
PFNoA	0,66	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
PFDeA	1,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Suma PFAS	750	140 (81 %)	74 (90 %)	390 (48 %)	420 (44 %)	270 (64 %)

Tabulka 3: Výsledné hodnoty koncentrace PFAS ve vzorcích v jednotkách µg/l. V závorce jsou uvedeny hodnoty dekontaminační účinnosti postupu v jednotkách %.

Další proměřované analyty, které nejsou uvedeny v Tabulce 3, byly pod mezí stanovitelnosti metodiky. Dekontaminační účinnost postupů byla vypočítána na základě porovnání s koncentrací PFAS ve vzorku 9.

Z výsledků je patrné, že míchání roztoku s použitými odpěňovači před filtrací snižuje účinnost samotné filtrace. Jedinou výjimkou bylo odstranění PFHxA pomocí rostlinného oleje. V ostatních případech zřejmě použité odpěňovače na bázi rostlinného a silikonového oleje snižují schopnost aktivního uhlí sorbovat PFAS. Míchání s odpěňovačem kromě toho zvyšuje dobu dekontaminace a její ekonomickou náročnost.

Všechny aplikované postupy se vyznačovaly velmi nízkou účinností na PFBuA a PFPeA. Naopak PFAS s delším uhlíkovým řetězcem (od C7) byly dekontaminovány s vysokou účinností všemi ověřovanými postupy.

ZÁVĚR

Zatěžování životního prostředí látkami PFAS je vědecky podložená skutečnost. Dnešní bezfluorová pěnidla jsou nadějné alternativy fluorovaných pěnidel [10,11]. Bez řádného vyčištění a dekontaminování hasební techniky dojde k dalšímu uvolňování látek PFAS do bezfluorovaných hasebních prostředků a tím bude kumulace látek PFAS v životním prostředí pokračovat. Aktuální komerční procesy umožňující výsledkově nejdokonalejší odstranění z hasební techniky jsou finančně náročné a pro HZS ČR neúnosné. V této práci zmíněné laboratorní hodnocení dekontaminačních technik dává naději na možnost provést dekontaminaci s nejlepší dekontaminační úspěšností 90 % (vzorek 11), kde byl využit jako „dekontaminační roztok" řepkový olej s následnou filtrací přes aktivní uhlí, kde především filtrace přes aktivní uhlí se jeví jako klíčová část postupu. Jsme si však vědomi toho, že podobný postup provádět v potřebném množství ještě v kombinaci s praktickým provedením bude velice náročné a bude zapotřebí mnoho dalších zkoušek.

POUŽITÁ LITERATURA

[1]MATĚJKA, J. a KORBELÁŘOVÁ, J. Fluorované látky v pěnidlech u HZS ČR. Časopis 112. 2020, roč. XIX, č. 8, s. 10-13.

[2] MATĚJKA, J. a SOCHOROVÁ, J. Bezfluorová pěnidla - nová výzva. Časopis 112. 2023, roč. XXII, č. 1, s. 14-17.

[3] PEREZ, F.; NADAL, M.; NAVARRO-ORTEGA, A.; FABREGA, F.; DOMINGO, J.L. et al. Accumulation of perfluoroalkyl substances in human tissues. Environ. Int. 2021, č. 59, s. 354-362.

[4] BRAMBILLA, G.; D´HOLLANDER, W.; OLIAEI, F.; STAHL, Th. a WEBER, R. Pathways and factors for food safety and food security at PFOS contaminated sites within a problem based learning approach. Chemosphere. 2015, č. 129, s. 192-202.

[5] CARDENAS, A.; GOLD, D. R.; HAUSER, R.; KLEINMAND, K. P.; HIVERT, M.-F. et al. Association of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances with adiposity. JAMA Netw Open 1. 2018, č. 4.

[6] LERNER, S. High Levels of Toxic PFAS Chemicals Pollute Breast Milk Around the World. The Intercept. April 30 2019.

[7] DUFFEK, A.; CONRAD, A.; KOLOSA-GEHRING, M.; LANGE, R.; RUCIC, E. et al. Per- and polyfluoroalkyl substances in blood plasma - results of the German Enviromental Survey for children and adolescents 2014-2017. Int. J. Hyg Environ. Health. 2020, č. 228.

[8] CORNELSEN, M.; WEBER, R. a PANGLISCH, S. Minimizing the enviromental impact of PFAS by using specialized coagulants for the treatment of PFAS polluted waters and for the decontamination of firefighting equipment. Emerging Contaminants. 2021, č. 7, s. 63-76

[9] QU, Y.; HUANG, J.; WILLAND, W. a WEBER, R. Occurrence, removal and emission of per- and polyfluorinated alkyl substances (PFASs) from chrome plating industry: a case study in Southeast China. Emerging Contaminants. 2020, č. 6, s. 376-684.

[10] KLEIN, R. A.; BLUTEAU, T.; CORNELSEN, M.; DAY, G.; HOLMES, N. J. C. et al. A Doubtful futue for Short-Chain PFAS? Whitepaper of the IPEN F3 Panel for COP9. 2019 Geneva.

[11] European Commission DG Environment: The Use of PFAS and Fluorine-free Alternatives in Fire-Fighting Foams. Final Report. 2020.

VÝBĚR VHODNÉHO ODBĚROVÉHO NÁSTROJE PRO VZORKOVÁNÍ KONTAMINOVANÝCH ZEMIN

SELECTION OF A SUITABLE TOOL FOR SAMPLING OF CONTAMINATED SOIL

Michal SETNIČKA, Alena ČTVRTEČKOVÁ, René MAREK

Ministerstvo vnitra – generální ředitelství HZS ČR, Institut ochrany obyvatelstva, Na Lužci 204, 533 04 Lázně Bohdaneč, Česká republika michal.setnicka@hzscr.cz, alena.ctvrteckova@hzscr.cz, rene.marek@hzscr.cz

ABSTRACT:
This paper deals with the proper sampling of contaminated soils for the needs of members of the chemical laboratories of the fire brigade (Fire Rescue Service of the Czech Republic). Five different sampling tools were tested in different type of soil under this study. More than 100 samples were investigated statistically for purpose to identify the error in reproducibility of individual sampling. Root auger and square soil sampler seem to be the best for reliably soil sampling. The relative error is only 7,5% in the case of proper work with improved root auger.

KEYWORDS:

Radiation monitoring, environmental (soil) sampling, sampling equipmnet, radiation protection, radiation monitoring network, radiation situation, Fire Rescue Service, chemical laboratories

ABSTRAKT:
Tento článek se zabývá správným odběrem vzorků kontaminovaných půd pro potřeby členů chemických laboratoří hasičského záchranného sboru (Hasičský záchranný sbor České republiky). V rámci této studie bylo testováno pět různých odběrových nástrojů v různých typech půdy. Statisticky bylo analyzováno více než 100 vzorků s cílem identifikovat chybu v reprodukovatelnosti jednotlivých odběrů. Nejvhodnějšími nástroji pro spolehlivý odběr půdních vzorků se ukázaly být kořenový vrták a čtvercový odběrový vzorkovač. Relativní chyba činí pouze 7,5 % při správném použití vylepšeného kořenového vrtáku.

KLÍČOVÁ SLOVA:

Radiační monitoring, odběr environmentálních (půdních) vzorků, odběrové vybavení, radiační ochrana, síť radiačního monitorování, radiační situace, Hasičský záchranný sbor, chemické laboratoře

ÚVOD

V souvislosti s převedením civilní ochrany z působnosti Ministerstva obrany ČR do působnosti Ministerstva vnitra ČR začal Hasičský záchranný sbor (dále jen „HZS“) od roku 2001 plnit úkoly ochrany obyvatelstva. Zároveň HZS příslušných krajů získaly pět chemických laboratoří (dále jen „CHL HZS ČR“). Tyto laboratoře plní nejen úkoly laboratorní kontroly ve stacionárních laboratořích, ale i úkoly výjezdových skupin s rozšířenou detekcí přímo na místě zásahu.

ÚKOLY CHEMICKÝCH LABORATOŘÍ

Působnost a úkoly CHL HZS ČR jsou podrobně popsány v pokynu generálního ředitele HZS ČR č. 49/2016 [1] ze dne 29. listopadu 2016. Hlavními úkoly chemických laboratoří v oblasti radiační ochrany jsou:

a) radiační průzkum za účelem lokalizace úniku a šíření nebezpečných látek,
b) odběry neznámých látek a vzorků životního prostředí za účelem jejich následné analýzy,
c) radiační monitorování za účelem zajištění radiační ochrany osob v místě zásahu,
d) kvalitativní a kvantitativní analýzy odebraných vzorků životního prostředí emitujících záření gama, beta a alfa a identifikaci radionuklidů,
e) monitorování radiační situace na území České republiky v rámci celostátní radiační monitorovací sítě (dále jen „RMS“), kde CHL HZS ČR plní funkci mobilní skupiny (dále jen „MS“), které provádějí monitorování dávek, dávkových příkonů a aktivity radionuklidů v terénu a odběry vzorků složek životního prostředí [2, 3],
f) interpretace naměřených údajů do opatření vedoucích k zabezpečení radiační ochrany pro rozhodovací proces velitele zásahu nebo příslušných orgánů krizového řízení,
i) zpracování návrhu pro vytýčení nebezpečných oblastí se zvláštním režimem,
j) stanovení optimálního postupu dekontaminace zasahujících složek IZS a obyvatelstva a hodnocení účinnosti dekontaminace stanovením zbytkové kontaminace,
k) manipulace se zdroji ionizujícího záření a jadernými materiály a jejich transport předkládání návrhů na pořízení přístrojů, techniky a pomůcek k zabezpečení plnění úkolů na poli radiační ochrany.

Z výše vyjmenovaných úkolů vyplývá, že jedním z úkolů CHL HZS ČR a MS je i odběr vzorků složek životního prostředí, což jsou mimo jiné i vzorky kontaminovaných půd. Skutečné zásahy s potřebou provést odběr kontaminovaných vzorků půdy by mohli vypadat následovně [4–6]:

1) Dopravní a jiné nehody při převozech otevřených radionuklidových zdrojů (především ve spojení s požárem, který může prostřednictvím kouře a použité hasební vody kontaminovat i půdu v blízkém (hasební voda) a vzdálenějším (kouř) okolí.
2) Požár pracoviště pro práci s otevřenými radionuklidovými zdroji spojený s depozicí zplodin hoření do okolního životního prostředí a jejich radioaktivní kontaminaci.
3) Zjištění a stanovení kontaminace ze starých zátěží.
4) Použití radiologické zbraně, tzv. „špinavé bomby“, kdy se předpokládá rozptýlení radioaktivní látky do okolí za pomocí konvenční nebo podomácku vyrobené výbušniny.

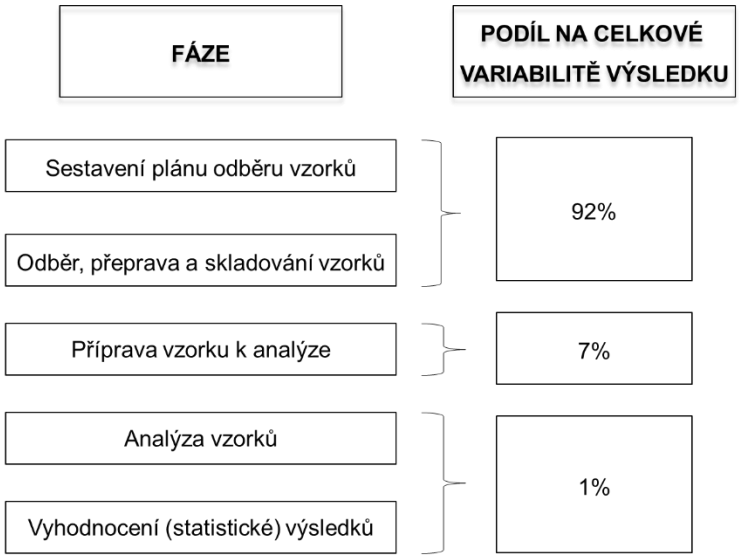
Pro tento případ je zpracován katalogový soubor typové činnosti – STČ 01/IZS „Špinavá bomba“.

5) Radiační havárie jaderné elektrárny (dále jen „JE“) na území ČR nebo v okolních státech (předpoklad zasažení rozsáhlé plochy území s potřebou nasazení velkého množství sil a prostředků – určení kontaminace území, zpřesňování modelových předpovědí vývoje radiologické situace po radiační nehodě [7], zpětný odhad dávek obdržených obyvatelstvem a zasahujícími záchrannými složkami apod.
6) Použití jaderných či radiologických zbraní za válečného konfliktu případně jaderný terorismus za použití zcizených jaderných hlavic či primitivní jaderné bomby menší mohutnosti ze zcizeného jaderného materiálu.
7) Některé méně pravděpodobné a spíše lokální události typu pád satelitu s jaderným reaktorem [8] nebo pád letadla s jadernými zbraněmi [9, 10].

ODBĚR VZORKŮ PŮD

Půda je tou složkou životního prostředí, kde často dochází ke konečné depozici radionuklidů (dále jen „RN“) po případné radiační havárii nebo radiační nehodě spojené s únikem radioaktivních látek do životního prostředí. Půda je (na rozdíl od vody a vzduchu) jednou z nejsložitějších složek životního prostředí. A to nejen kvůli různým typům půd vyžadujících různý způsob odběru a zpracování, ale také kvůli měřitelné přítomnosti přirozeně se vyskytujících přírodních (40K, 14C, produkty rozpadové řady U, Th, Ac a Np) a umělých (137Cs a 90Sr jako relikt po testování atomových zbraní a v Evropě také po havárii v JE Černobyl) radionuklidů [7, 11, 12].

V rámci kurzu pro pracovníky chemických laboratoří HZS krajů – radiační část konaného v Mimoni v roce 2015 bylo zjištěno, že vzorky půd odebrané podle metodiky [3] vydané Státním úřadem pro jadernou bezpečnost (dále jen „SÚJB“) pro MS vykazují neúnosný rozptyl získaných hodnot. Proto bylo rozhodnuto, že pro potřeby HZS ČR bude nutné vypracovat přesnější metodiku odběru vzorků zemin, která by co nejjednoznačněji popsala celý postup od odběru vzorku v terénu po přípravu měřicí nádoby v laboratoři. V této práci bude největší pozornost věnována hlavně samotnému odběru vzorku v terénu, který má na variabilitě celkového výsledku největší podíl [13, 14].



Obrázek 1 – Podíl jednotlivých fází odběru a přípravy vzorky ne celkové variabilitě výsledku [13].

ÚČEL ODBĚRU VZORKŮ

Vzorky se většinou odebírají z těchto důvodů:

1) Vzorky půdy se obvykle shromažďují ke studiu celkové úrovně depozice radionuklidů a odhadu následnému transportu radionuklidů do hospodářských komodit (plodiny, mléko a maso pasoucího se dobytka). Cílem je posouzení úrovně kontaminace potravin, následný odhad ozáření a posouzení zdravotních rizik pro obyvatelstvo a navržení opatření pro snížení ozáření obyvatelstva [13, 15]
2) Určit konkrétní radionuklid včetně jeho koncentrace a posoudit danou lokalitu z pohledu možné kontaminace zasahujících jednotek a obyvatelstva a doporučit určitá režimová opatření.
3) Díky odběru vzorků po vrstvách určit hloubkový profil kontaminace a hloubkovou distribuci radionuklidů.
4) Kontrola účinnosti provedené sanace příp. dekontaminace terénu, která byla po události provedena. Např. odstranění svrchní vrstvy kontaminované půdy v případě hrozícího průsaku (písčité podloží) kontaminantu do spodních vod [4].
5) Stanovit kalibrační faktory pro přenosné (polní) radiometry [6] mezi hodnotou příkonu fotonového dávkového ekvivalentu měřeného jeden metr nad terénem a plošnou aktivitou terénu pro daný druh kontaminantu.

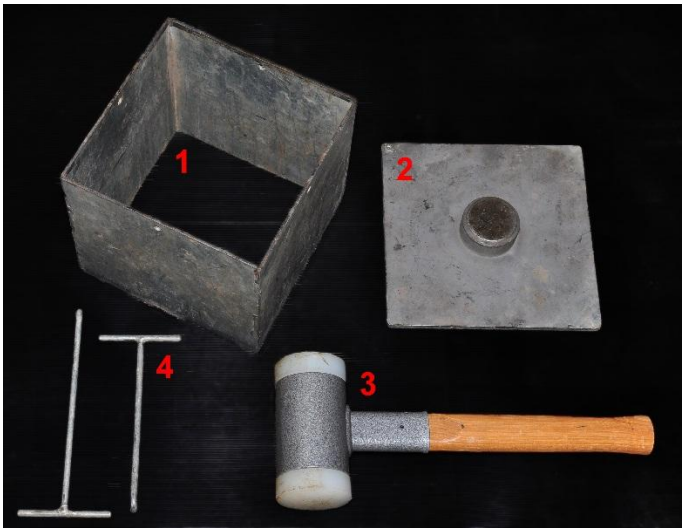
ODBĚROVÉ NÁSTROJE POUŽÍVANÉ CHEMICKÝMI LABORATOŘEMI HZS KRAJŮ

Pro účely výjezdu disponují CHL HZS krajů, mimo jiné, technickým automobilem chemického a radiačního průzkumu (dále jen „TACHP“). Toto vozidlo je vybaveno i různými

nástroji pro odběr vzorků životního prostředí. Konkrétně pro odběry půd je TACHP vybaveno sadou půdních vrtáků a čtvercovým půdním vzorkovačem. Jednotlivá odběrová zařízení budou podrobněji popsána v následujících odstavcích.

ČTVERCOVÝ PŮDNÍ VZORKOVAČ

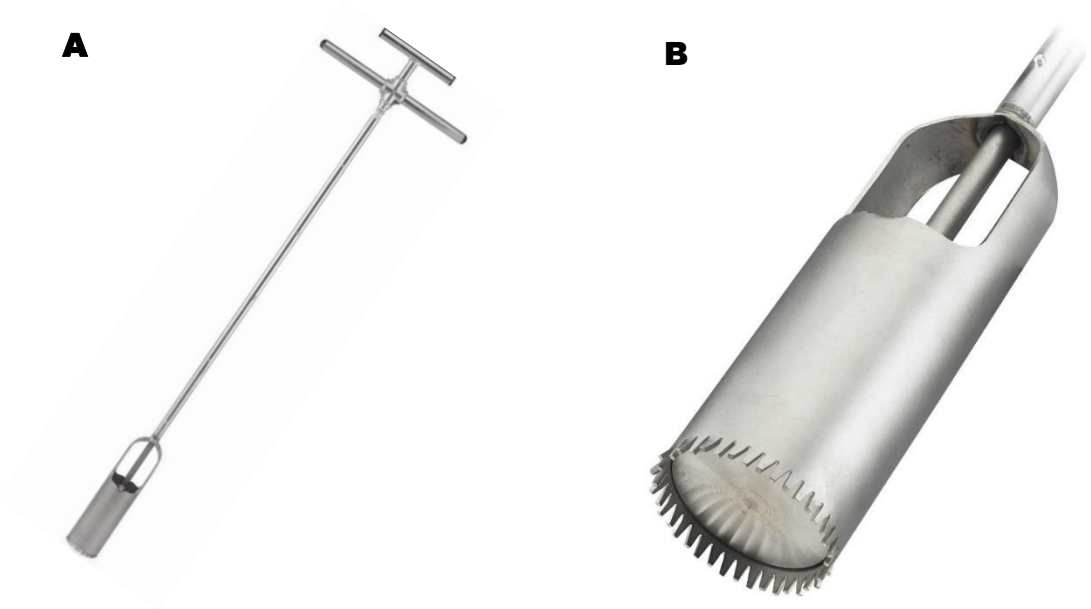
Jedná se o masivní ocelovou krychli (délka hrany 20 cm) bez dna a s odnímatelným ocelovým víkem. Spodní hrany krychle jsou zbroušeny do špičky, aby vzorkovač lépe pronikal do půdy. Nedílnou součástí čtvercového vzorkovače je silikonová palička a háky na vytažení vzorkovače s odebraným vzorkem. Výhodu tohoto vzorkovače je, že lze odebrat přesně definovaný objem i plochu vzorku v dostatečném množství pro následné zpracování a měření. Vzorek je navíc díky relativně velkému objemu většinou kompaktní a umožňuje relativně přesné a jednoduché rozdělení na jednotlivé vrstvy. Nevýhodou tohoto vzorkovače je, že nelze použít v kamenité a v tvrdé suché jílovité půdě. V případě vlhké půdy s obsahem jílu je zase velmi obtížné vzorek ze vzorkovače dostat.



Obrázek 2 – Čtvercový půdní vzorkovač složený z masivní ocelové krychle (1), masivního ocelového víka (2), silikonové palice (3) a háků na vytažení (4). Druhý obrázek ukazuje použití tohoto vzorkovače.

KOŘENOVÝ VRTÁK

Tento vrták se hodí spíše pro měkčí, lehčí až středně těžké půdy bez větších kamenů. Je tvořen válcovým ocelovým tělem zakončeným na spodní straně špičatými zuby, které sloužící k přetrhání kořínků vegetace. Navíc je vrták v horní části vybaven výtlačným pístem, který umožňuje odběr kompaktního válcovitého vzorku, takže umožňuje stejně jako čtvercový půdní vzorkovač analýzu půdního profilu podle horizontu. Maximální délka válce (hloubka odběru) je v tomto případě 15 cm, při potřebě odběru z větších hloubek je nutné odběr opakovat.



Obrázek 3 – Kořenový vrták (A) a detail vrtací části s výtlačným pístem (B) (foto: [16])

VRTÁK EDELMAN

Tento typ vrtáku patří obecně k nejpoužívanějšímu. Typická konstrukce Edelmanova šneku umožňuje minimální tření při pronikání do půdy a při vyndávání vrtáku z půdy, což znamená menší fyzickou námahu. Aby bylo dosaženo optimálních výsledků měl by být, podle typu půdy, zvolen jeden ze čtyř typů Edelmanova vrtáku [16]:

- clay (jíl) - jílovité půdy jsou velmi soudržné a proto mohou v tomto případě být lopatky vrtáku úzké a tím pádem kladou menší odpor při vrtání a zároveň se z něj i snadněji odstraňuje odebraný vzorek.
- sand (písek) – písčité půdy jsou nesoudržné a proto jsou lopatky vrtáku v tomto případě široké, aby celý vzorek zůstal pokud možno uvnitř vrtáku.
- coarse sand (hrubý písek, štěrk) – hrubé a extrémně suché písčité půdy nemají téměř žádnou soudržnost a proto jsou lopatky vrtáku rozšířeny pomocí tzv. „křídel“, čímž dojde k téměř úplnému uzavření
- combination (kombinovaný) – nejpoužívanější kompromis, který zajistí, že písčitý vzorek ještě poměrně dobře drží v těle vrtáku, ale na druhou stranu jde jílovitý vzorek ještě poměrně snadno z těla vrtáku vyjmout.

Obrázek 4 – Edelmanovy vrtáky: jíl, kombinovaný, písek a hrubý písek (foto: [16])

VRTÁK RIVER (RIVERSIDE)

Konstrukce tohoto vrtáku je velmi vhodná pro odběr vzorků v tvrdé či tuhé půdě, která může být smíchaná i s jemným štěrkem a to jak nad tak i pod hladinou podzemní vody. Velmi tvrdé, ostré a špičaté dolní konce vrtáku umožňují vrtáku snadno proniknout i do velmi tvrdých půd [16].

VRTÁK STONY-SOIL

Tento typ vrtáku lze použít pro půdy s velkým obsahem štěrku, až čistých štěrků. Vrták je tvořen ocelovým pásem, který je uzavřen po celém svém obvodu. Špičaté konce na spodní straně vrtáku jsou ohnuty směrem ven, čímž vznikne díra o větším průměru než by odpovídalo střednímu průměru těla vrtáku. Tím se do vrtáku dostanou i větší částice štěrku, které by vrták River neodebral a zůstaly by tak na jeho vnější straně [16].

Obrázek 5 – Vrták River (A) a Stony-soil (B) (foto: [16])

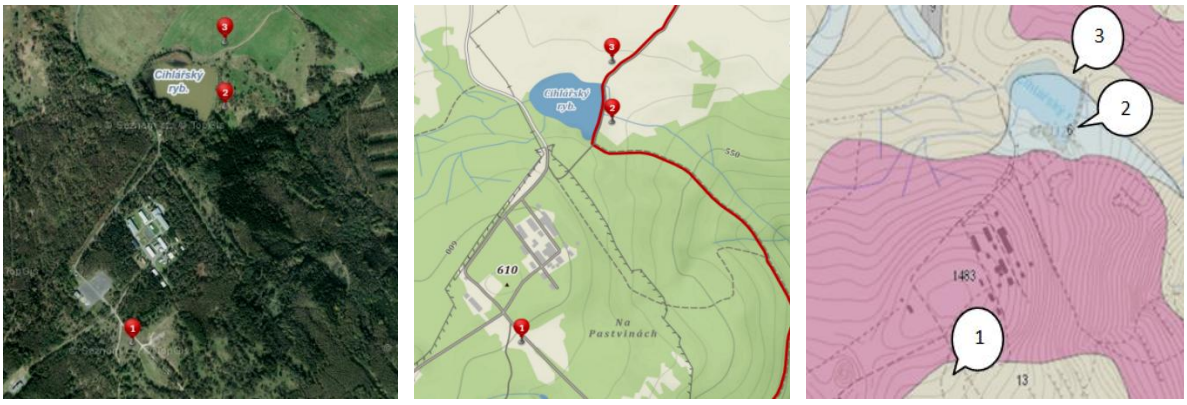
Pro určení celkové plochy odebraného vzorku, je nutné znát plochy odebrané jednotlivými odběrovými soupravami. Experimentálně zjištěné plochy jednotlivých odběrových zařízení použitých pro odběry vzorků v této práci uvádí tabulka 4.

Nástroj	Průměr odběrového nástroje, cm	Plocha nástroje, cm^2	Počet odběrů pro jeden vzorek (dle prozatímní metodiky)	Celková plocha odebraného vzorku, cm^2
vrták Edelman	8,5	56,7	5	283,7
vrták River	5,5	23,8	5	118,8
vrták Stony-soil	5,5	23,8	5	118,8
kořenový vrták	8	50,3	5	251,3
čtvercový půdní vzorkovač	20	400,0	1	400,0
polní lopatka		plocha se mění v závislosti na způsobu odběru		

Tabulka 4 - Plocha terénu odebraná pomocí jednotlivých odběrových nástrojů

PROVEDENÍ EXPERIMENTŮ

Vlastní odběry vzorků byly provedeny ve vojenském výcvikovém prostoru Tisá a v jeho bezprostředním okolí (Obrázek 6). Pro zjištění případné závislosti typu odebírané zeminy na reprodukovatelnost odběru pomocí jednotlivých nástrojů byly zvoleny tři lokality lišící se typem půd. Při výběru se vycházelo z geologické mapy (1 : 50 000) České geologické služby dostupné na http://www.geologicke-mapy.cz/mapy-internet/mapa/. Vždy bylo dbáno na to, aby konkrétní místo splňovalo požadavky na reprezentativní místo odběru (rovné, dostatečné vzdálené od staveb a stromů atd. [6, 11, 17, 18]).

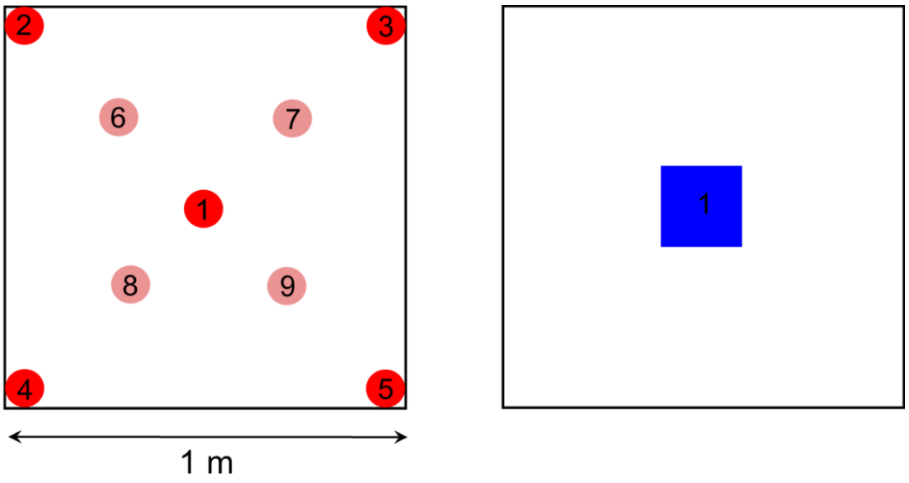


Obrázek 6 – Lokality odběru vzorků – VVP Tisá

Lokalita číslo 1 (GPS: SŠ 50°45´53,485´´, VD 14°0´44,818´´) reprezentuje středně zrnitou zeminu tvořenou převážně metamorfovanou ortorulou, lokalita číslo 2 (GPS: SŠ 50°47´23,4´´, VD 13°58´40,3´´) je nivní sediment s vyšším obsahem jílu a půdní vlhkosti a lokalita číslo 3 (GPS: SŠ 50°46´28,6´´, VD 14°00´57,1´´) je reprezentant kamenitého až hlinito-kamenitého nezpevněného sedimentu.

Na každé lokalitě byla vytyčena plocha 6 x 4 m, která byla rozdělena na šest čtverců o hraně 2 m, přičemž každému odběrovému týmu byl přiřazen právě jeden čtverec. Tento čtverec byl odběrovým týmem rozdělen na čtyři dílčí části o hraně 1 m, z kterých vždy za pomoci dvou různých odběrových zařízení (viz výše) byly odebrány čtyři různé vzorky (každým odběrovým zařízením dva vzorky).

Množství vzorku, které je potřeba odebrat pro analýzu obecně záleží na stupni kontaminace, na geometrii použité měřicí nádoby a také na obsahu jiných částic (kameny, větve, listy, sklo, plasty …), než čisté zeminy používané pro měření. Pro určení plošné kontaminace je také důležité přesně znát plochu odebraného vzorku, která by neměla být nižší než 50 cm2. V závislosti na použitém odběrovém nástroji byla navržena dvě vzorkovací schémata, která přehledně ukazuje obrázek 7. Pro potřeby tohoto experimentu byla odebrána zemina z horizontálního profilu mezi pěti a deseti centimetry měřeno od povrchu terénu.



Obrázek 7 – Vzorkovací schéma za použití ručních vrtáků (A) a čtvercového půdního vzorkovače (B)

Odběrů se zúčastnilo celkem šest týmů tvořených pracovníky CHL HZS ČR (5 týmů) a vojáky z 31. brigády radiační, chemické a biologické ochrany v Liberci (1 tým).

Způsob práce s jednotlivými odběrovými nástroji a přesná metodologie odběru vzorků jsou podrobně popsány ve výzkumné zprávě [18]. Všechny údaje o odběru byly zaznamenávány do průvodky vzorku, která je přílohou zprávy [18] a sloužila jako hlavní podklad pro statistické vyhodnocení experimentů.

Aby bylo možné porovnat jednotlivá odběrová zařízení mezi sebou, zavádí se veličina – „relativní množství odebraného vzorku“ [g.cm-2]. Tato veličina slouží k určení rozdílů mezi jednotlivými odběrovými zařízeními a k ověření reprodukovatelnosti odběru. Vypočte se jako podíl hmotnosti odebraného vzorku [g] a plochy odebraného vzorku [cm2].

Všechna získaná data byla pro potřeby jejich statistického vyhodnocení zpracována následujícím způsobem [18, 19]:

1) Pomocí Kolmogorov-Smirnovova testu normality bylo zjištěno, zda získaná data vykazují normální rozdělení, které je nutnou podmínkou dalšího statistického zpracování. Hladina významnosti byla pro tento test zvolena $\alpha = 0,05$.
2) Dále byla pomocí Grubbsova testu provedena analýza odlehlých bodů s hladinou významnosti $\alpha = 0,05$. Při pozitivním nálezu odlehlého bodu, byl tento bod ze souboru dat odstraněn a dále se pracovalo bez něj.
3) V některých případech, kdy normální rozdělení nebylo úplně dokonalé (phodnota < 0,5) byla provedena Box-Coxova transformace dat [20]. U dat po transformaci byly znovu

určeny základní charakteristiky souboru, které byly následně retrasformovány zpět na data s původní proměnou. Retransformovaná data získaná díky Box-Coxovi transformaci jsou v přehledových tabulkách uvedeny tučně a v závorce vedle původní (netransformované) hodnoty.

Veškeré výpočty statistických charakteristik byly prováděny pomocí programu Excel 2016 firmy Microsoft, případně pomocí OriginPro 2016 firmy OriginLab Corporation.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Jednotlivými odběrovými týmy bylo v Tisé odebráno celkem 72 vzorků (24 z každé lokality výše popsané lokality) a ke každému z nich byla vyplněna průvodka. Průvodka sloužila jako podklad pro statistické zpracování získaných dat, které bylo provedeno v Institutu ochrany obyvatelstva (dále jen „IOO“). Tento soubor dat je dostatečně velký pro statistické zpracování a získání spolehlivých výsledků.

Pro porovnání reprodukovatelnosti odběrů pomocí jednotlivých odběrových zařízení se jako nejvhodnější veličina jeví množství odebraného vzorku. Vzhledem k tomu, že se ale jednotlivá odběrová zařízení liší v odebrané ploše, měli by se tím pádem lišit i v celkovém odebraném množství. Aby bylo možné data mezi sebou porovnat je nutné je nějak nanormovat, např. na jednotku plochy. V tomto případě byla celková hmotnost odebraného vzorku podělena celkovou odebranou plochou, čímž bylo získáno relativní množství odebraného vzorku na jednotku plochy [g.cm-1], která by se v ideálním případě měla pro každou konkrétní lokalitu shodovat, bez ohledu na použité odběrové zařízení, neboť zadání bylo jednotné – odebrat vzorek z horizontálního profilu 5-10 cm.

Získaná hodnoty relativního množství zeminy a seznam použitých odběrových nástrojů prezentuje tabulka 5. Z tabulky je vidět, že nejpoužívanějším odběrovým nástrojem byl čtvercový půdní vzorkovač, který byl použit ve 30 případech (42%). Relativně vysoká oblíbenost toho nástroje je pravděpodobně dána tím, že vzorek odebereme najednou a že jeho rozměry odpovídají ploše odběru doporučené SÚJB [3, 21] a metodikou HZS ČR [22]. Dalším často používaným nástrojem byl kořenový vrták (15 použití – 21%) a to především pro jednoduchou a nenáročnou manipulaci, umožňující odběr vzorku, bez nutnosti kontaktu s odebíranou zeminou. Ostatní odběrová zařízení byla použita cca 10 x (vrták Edelman – 14%, polní lopatka – 13% a vrták River – 11%).

	Rel. množ.[2], g.cm^{-2}			Použité odběrové zařízení		
Lokalita / Tým[1]	1	2	3	1	2	3
H01	9,3	8,5	8,4	kořenový vrták	kořenový vrták	kořenový vrták
H01	11,4	6,1	11,1	čtvercový půdní vzorkovač	čtvercový půdní vzorkovač	čtvercový půdní vzorkovač
H03	8,3	6,2	7,8	čtvercový půdní vzorkovač	čtvercový půdní vzorkovač	čtvercový půdní vzorkovač
H03	22,7	24,5	19,0	Edelmanův vrták	Edelmanův vrták	Edelmanův vrták
H04	8,9	4,3	5,6	polní lopatka	polní lopatka	polní lopatka
H04	10,2	2,6	4,5	polní lopatka	polní lopatka	polní lopatka
H05	7,7	20,1	8,4	čtvercový půdní vzorkovač	vrták River	čtvercový půdní vzorkovač
H05	18,8	8,9	19,1	vrták River	čtvercový půdní vzorkovač	kořenový vrták
H06	9,2	11,5	8,3	čtvercový půdní vzorkovač	čtvercový půdní vzorkovač	čtvercový půdní vzorkovač
H06	15,6	28,2	28,3	vrták River	Edelmanův vrták	vrták River
H01	7,3	9,1	9,0	kořenový vrták	kořenový vrták	kořenový vrták
H01	10,4	6,4	12,7	čtvercový půdní vzorkovač	čtvercový půdní vzorkovač	čtvercový půdní vzorkovač
H02	6,0	5,7	5,0	čtvercový půdní vzorkovač	čtvercový půdní vzorkovač	čtvercový půdní vzorkovač
H02	5,1	8,0	4,8	kořenový vrták	Edelmanův vrták	kořenový vrták
H02	4,7	5,7	4,8	čtvercový půdní vzorkovač	čtvercový půdní vzorkovač	čtvercový půdní vzorkovač
H02	4,7	7,2	6,2	kořenový vrták	Edelmanův vrták	kořenový vrták
H03	9,4	5,4	5,9	čtvercový půdní vzorkovač	čtvercový půdní vzorkovač	čtvercový půdní vzorkovač
H03	19,6	27,4	13,7	Edelmanův vrták	Edelmanův vrták	Edelmanův vrták
H04	9,3	12,0	6,0	kořenový vrták	kořenový vrták	kořenový vrták
H04	12,7	2,1	2[3]	polní lopatka	polní lopatka	polní lopatka
H05	7,6	19,7	7,8	čtvercový půdní vzorkovač	vrták River	čtvercový půdní vzorkovač
H05	17,4	8,3	19,9	vrták River	čtvercový půdní vzorkovač	kořenový vrták
H06	20,5	28,2	23,8	vrták River	Edelmanův vrták	vrták River
H06	17,2	10,4	11,5	čtvercový půdní vzorkovač	čtvercový půdní vzorkovač	čtvercový půdní vzorkovač

[1] Označení odběrového týmu dle místa dislokace příslušné CHL HZS ČR (Lázně Bohdaneč, Kamenice, Třemošná, Tišnov, Frenštát pod Radhoštěm a AČR Liberec)

[2] Relativní množství odebraného vzorku

[3] Tato hodnota (odlehlý bod) byla na základě Grubbsova testu vyřazena

Tabulka 5 – Vstupní data pro statistické zpracování – relativní množství odebraného vzorku

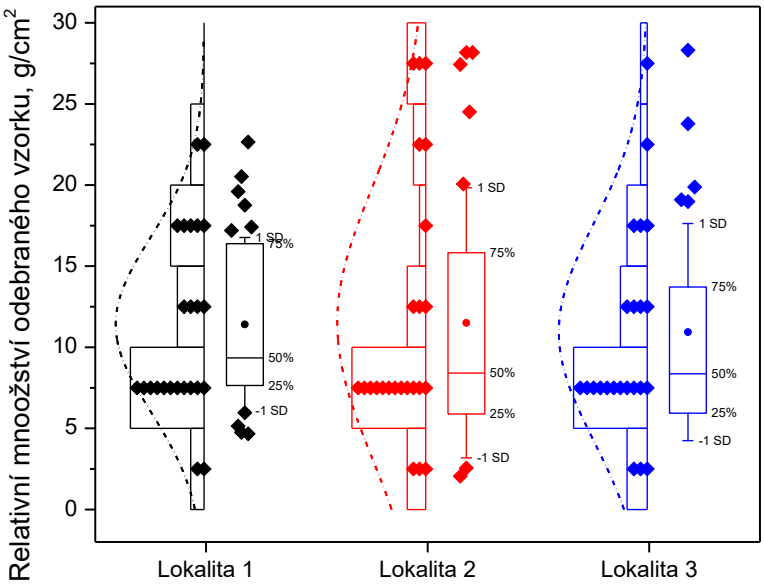
Přestože ze statistického hlediska nemůžeme normální rozdělení experimentálně získaných dat vyloučit, díky relativně nízkému rozhodovacímu parametru (phodnota získaná v příslušném software) ji bohužel nemůžeme s jistotou ani potvrdit. Z tohoto důvodu bylo přistoupeno k Box-Coxově transformaci dat. Původní i transformovaná data získaná z popisné statistiky ukazuje tabulka 6. Z tabulky je vidět, že transformace měla smysl, neboť se průměr přiblížil mediánu a výrazně se také snížila hodnota směrodatné odchylky σ [23]. Zatímco pro

původní data byla relativní chyba odběru až 72% (jílovité a hodně vlhké vzorky z lokality 2) u retransformovaných dat bylo dosaženo relativní chyby okolo 21%, což je výrazné zlepšení. Pro další diskusi proto budou použita pouze data získaná z transformovaných dat, která jsou v tabulce 6 uvedena tučně a v závorce.

	Surová (a transformovaná) data		
Parametr \ **Lokalita**	**1**	**2**	**3**
Počet prvků výběru	24	24	23
Průměr, g/cm²	11,4 **(10,2)**	11,5 **(8,9)**	10,9 **(8,6)**
Směrodatná odchylka - σ , g/cm²	5,4 **(1,5)**	8,3 **(1,9)**	6,5 **(1,1)**
Relativní směrodatná odchylka - *k*, %	46,9 **(14,3)**	72,3 **(21,2)**	59,8 **(13,3)**
Medián, g/cm²	9,3	8,4	8,4
Minimum, g/cm²	4,7	2,1	4,5
Maximum, g/cm²	22,7	28,2	28,3

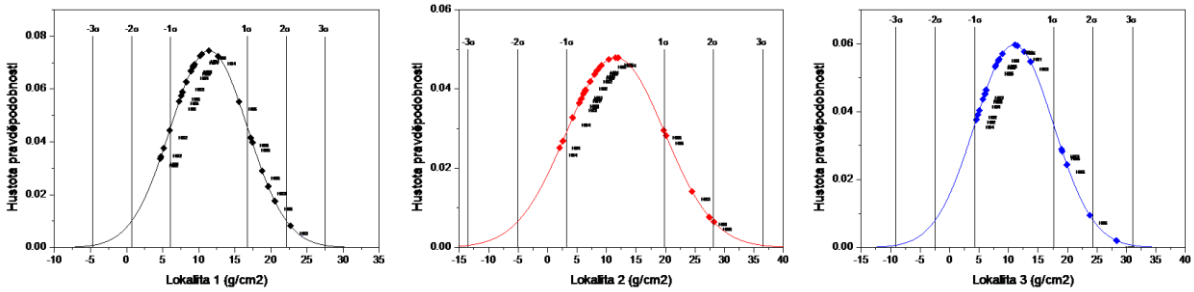
Tabulka 6 – Výsledky popisné statistiky – relativní množství odebraného vzorku

Z tabulky 6 je vidět, že průměrná hodnota relativního množství odebraného vzorku je pro všechny lokality přibližně stejné, což by mohlo svědčit o relativně dobré reprodukovatelnosti jednotlivých odběrů bez ohledu na použitý odběrový nástroj a typ půdy. Největší slabinou ale zůstává relativně velká chyba odběru, která se pohybuje přibližně v rozmezí 13-21 rel.%. Tato chyba by však mohla být způsobena i tím, že bylo používáno více odběrových nástrojů a bylo by proto dobré zjistit jak velké relativní chyby se dopustíme při použití jednotlivých odběrových zařízení. Jinými slovy najít odběrový nástroj, s nímž lze dosáhnout nejvyšší reprodukovatelnosti odběru (nejnižší relativní chyby).



Obrázek 8 – Krabicový graf pro relativní množství v terénu odebraného vzorku

V některých případech je vhodné získaná statistická data prezentovat grafickou formou, která usnadní identifikaci příčin různých anomálií a problémů. Krabicový graf na obrázku 8 dobře ukazuje, že data jsou mírně levostranně zešikmená (převládají nižší hodnoty než průměrné). Zároveň je z obrázku patrné, že odběry provedené s chybou větší než náleží jedné směrodatné odchylce (chyba >1σ) se také nachází spíše vpravo od průměru (odebrané množství bylo vyšší než většina ostatních odběrů). Z grafů normálního rozložení (Obrázek 9) lze vyčíst, že odběry provedené s chybou vyšší než 1σ byly provedeny převážně za pomoci vrtáku River (6) a Edelman (6) a dále kořenovým vrtákem (4). Zajímavější je však relativní srovnání, které je dáno poměrem chybných odběrů ku všem odběrům provedeným pomocí daného odběrového zařízení. V tomto vyjádření vychází chybovost následovně: vrták River (75%), vrták Edelman (60%), kořenový vrták (26%), polní lopatka (23%) a nejlépe vyšel čtvercový půdní vzorkovač (10%). Nejblíže průměru resp. mediánu byly odběry provedené čtvercovým půdním vzorkovačem a kořenovým vrtákem, což je ale dáno i tím, že tyto dva nástroje patřily k nejčastěji používaným odběrovým nástrojům. Podrobnější vyšetření reprodukovatelnosti při odběru vzorku jednotlivými odběrovými nástroji bude proto provedeno na základě statistického porovnání rozptylů jednotlivých odběrových nástrojů.



Obrázek 9 – Grafy hustoty pravděpodobnosti normálního (Gaussova) rozdělení s pásy 3 σ pro relativní množství odebraného vzorku z jednotlivých lokalit.

Pro nalezení nejvhodnějšího nástroje z hlediska reprodukovatelnosti odběru (vykazujícího nejnižší relativní chybu) bylo využito statistické testování hypotéz. První testovaná hypotéza byla tato: „Relativní množství odebraného vzorku závisí na lokalitě odběru.“, která představuje formulaci nulové hypotézy (H0). Hladina významnosti α odpovídá chybě, kterou jsme ochotni akceptovat a ve všech případech bylo zvoleno α = 0,05. Hlavním výstupem parametrického testu je určení phodnoty (pro výpočet byl použit test ANOVA v programu Microsoft Excel 2016). Je-li tato phodnota vyšší než zvolená hladina významnosti α nemůže být H0 zamítnuta. Je-li naopak phodnota < α lze H0 zamítnout a přijmout tzv. alternativní hypotézu (HA), která je opakem H0. Další podrobnosti o testování hypotéz lze najít v odborné literatuře [19, 24]. Pro námi testovanou první hypotézu vyšla phodnota (0,9549), což je výrazně více než α(0,05). H0 se tedy nezamítá a lze konstatovat, že relativní množství (g.cm-2) odebraného vzorku nezávisí na místě odběru a lze tudíž použít data ze všech lokalit současně k testování dalších hypotéz.

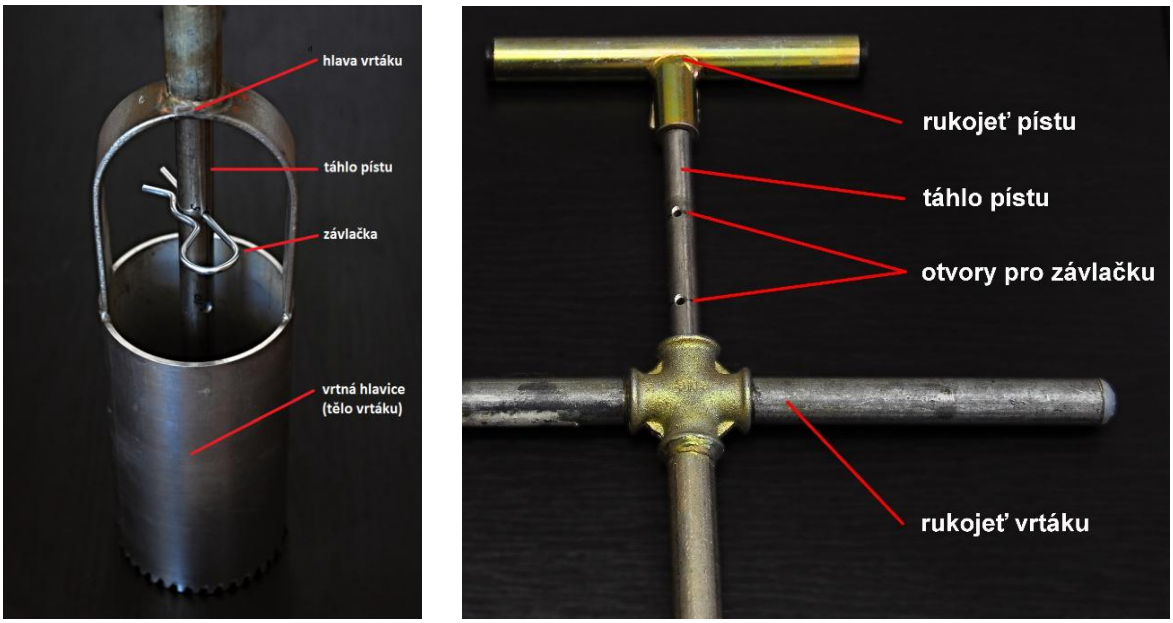
Druhá testovaná hypotéza zní: „Relativní množství odebraného vzorku závisí na odběrovém zařízení.“ Tato hypotéza je zásadní pro tvorbu připravované metodiky k odběru a zpracování radioaktivně kontaminovaných vzorků půd, neboť nám pomůže vybrat nejvhodnější odběrový nástroj, který by se měl doporučit jako nástroj první volby a bude u něj pečlivě stanovena chyba odběru pro případ, že se bude pracovat přesně podle navržené metodiky. Protože phodnota (2,06*10-12) je výrazně nižší než zvolená hodnota maximální akceptovatelné chyby α (0,05) nelze přijmout nulovou hypotézu o nezávislosti. Relativní množství (g/cm2) odebraného vzorku tedy závisí na použitém odběrovém zařízení. Vzhledem k tomu, že phodnota se velmi blíží nule, jedná se pravděpodobně o silnou závislost relativního množství odebraného vzorku na použitém odběrovém zařízení.

Nástroj	Počet	Průměr	Rozptyl	Směr. Odchylka
Edelman	10	19,84	62,87	7,93
čtvercový půdní vzorkovač	30	8,32	7,98	2,82
kořenový vrták	15	9,24	21,41	4,63
polní lopatka	8	6,35	14,65	3,83
River	8	20,51	15,64	3,95

Tabulka 7 – Výsledky testu ANOVA pro testovanou hypotézu o závislosti na odběrovém zařízení

Pohledem na průměrné hodnoty a jejich směrodatné odchylky to vypadá, že mezi nejvhodnější odběrové zařízení by mohl patřit čtvercový půdní vzorkovač, kořenový vrták a polní lopatka. Když byl proveden statistický test pouze pro tato tři odběrová zařízení, byla získána phodnota (0,1893) > α (0,05), takže nulovou hypotézu již nelze zamítnout. Relativní množství (g/cm2) odebraného vzorku tedy při použití těchto tří odběrových nástrojů nezávisí na použitém odběrovém zařízení. Nicméně phodnota je relativně nízká což se dá jinými slovy vyjádřit takto: „Relativní množství (g/cm2) odebraného vzorku nezávisí na použitém odběrovém zařízení s pravděpodobností pouhých 19%.“ Když byl proveden test pouze pro čtvercový půdní vzorkovač a kořenový vrták (dle teoretického předpokladu by měli být nejlepší) byla získána phodnota = 0,4102, což potvrzuje teoretický předpoklad o vhodnosti jednotlivých nástrojů. Díky jednoduší manipulaci a nižší časové náročnosti práce s kořenovým vrtákem, který se dal bez problémů použít u všech typů půd odebíraných v rámci kurzu v Tisé, lze tento odběrový nástroj v připravované metodice doporučit jako „nástroj první volby“. Jedinou nevýhodou tohoto nástroje ovlivňující přesnost odběru je fakt, že díky relativně velkému tlaku, který je na vrták vyvíjen při jeho zavrtávání do půdy dochází často k podvrtání požadované hloubky odběru (typicky o 1-2 cm, což je při nejčastěji požadované hloubce 2-5 cm relativně vysoká chyba). Pro redukci této chyby byla proto navržena úprava tohoto odběrového zařízení, která spočívala ve vytvoření několika děr do táhla pístu vrtáku. Otvory byly vytvořeny ve vzdálenosti přesně 5 a 10 cm. Do těchto otvorů se následně umístila závlačka, která zabrání proniknutí vrtáku do větší než požadované hloubky. Díky této úpravě je možné odebírat jádra o výšce 5 cm (závlačka v horním otvoru), 10 cm (závlačka v dolním otvoru) a 15 cm (celý vrták = bez závlačky). Detail upravené části kořenového vrtáku a jeho použití ukazuje obrázek 10.

Druhým problém, který se občas může vyskytnout u tohoto odběrového zařízení je konkávní odtrh vedoucí k nižšímu množství odebraného vzorku, kdy část vzorkované zeminy zůstane v odběrové jámě a vrtákem tak odebereme o něco méně zeminy, než byl původní záměr. Principiálně je možný i konvexní odtrh vedoucí k odběru hlubší vrstvy, než bylo požadováno. Pro odstranění tohoto problému byla opět provedena úprava spočívající ve vytvoření několika děr do táhla pístu vrtáku. Tentokrát byly otvory vytvořeny ve vzdálenosti přesně 5 a 10 cm od rukojeti vrtáku. Detail upravené části kořenového vrtáku a jeho použití ukazuje obrázek 10. Po těchto úpravách lze s tímto odběrovým nástrojem provádět velmi přesné odběry a přesný postup bude popsán v připravované metodice.



Obrázek 10 – Upravený kořenový vrták a jeho použití v terénu s vymezovací závlačkou.

Pro ověření účelnosti výše popsaných úprav kořenového vrtáku byly provedeny pracovníky IOO doplňující odběry v katastru obce Rohovládova Bělá (GPS souřadnicemi SŠ 50°5´32,238´´, VD 15°35´51,240´´) lokalitě. Tyto odběry byly také použity ke zpřesnění odhadu chyby, které se dopustíme při práci s kořenovým vrtákem a čtvercovým půdním vzorkovačem, které se ukázali jako nejvhodnější z hlediska reprodukovatelnosti jednotlivých odběrů.

Celkem bylo pěti pracovníky IOO odebráno 20 vzorků za pomoci kořenového vrtáku a 16 vzorků pomocí čtvercového půdního vzorkovače. Získané výsledky ukazuje Tabulka č. 5.**Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**

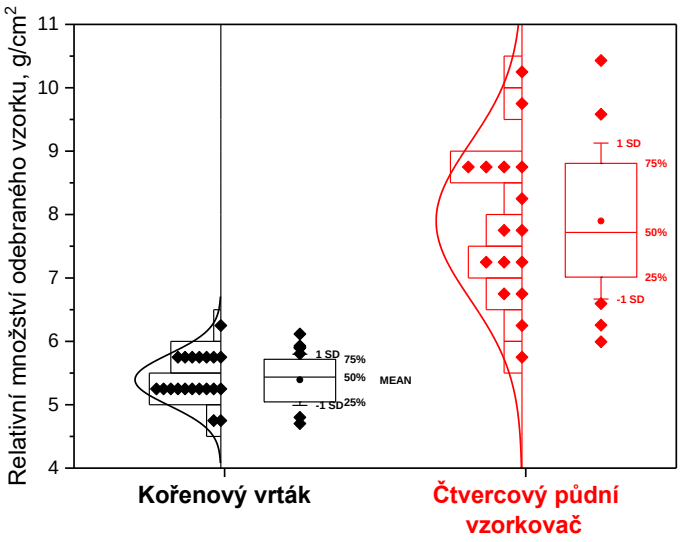
	Relativní množství odebraného vzorku, g.cm^{-1}	
Odběrový nástroj / **Parametr**	**Kořenový vrták**	**Čtvercový půdní vzorkovač**
Průměr, g/cm^2	5,4	7,9
Směrodatná odchylka - σ , g/cm^2	0,4	1,2

Relativní směrodatná odchylka - *k*, %	7,5	15,6
Medián, g/cm²	5,4	7,7
Minimum, g/cm²	4,7	6
Maximum, g/cm²	6,1	10,4

Tabulka 8 – Výsledky popisné statistiky – upřesňující odběry

V obou případech vychází průměr a medián téměř shodně, což svědčí o normálním rozdělení dat a proto lze pro statistické vyhodnocení bez obav použít průměr a směrodatnou odchylku. Porovná-li se množství vzorku odebraného upraveným kořenovým vrtákem a čtvercovým půdním vzorkovačem, dojde se k závěru, že při použití čtvercového půdního vzorkovače se odebere vždy o něco větší relativní množství vzorku. To je pravděpodobně způsobeno hlavně způsobem zpracování vzorku odebraného čtvercovým půdním vzorkovačem. Vzhledem k tomu, že odtrh nebyl nikdy zcela rovný, stejně jako nešlo vždy zaručit rovnoměrné vytlačení profilu z těla vzorkovače, byla zde relativně velká nepřesnost v určení a odebrání příslušné vrstvy pro vzorek. Vyšší hmotnost odebraných vzorků může být také dále tím, že při vytlačování profilu z těla vzorkovače docházelo k částečné kompresi zeminy.

Hlavním parametrem při odběru vzorků je v této studii především reprodukovatelnost odběrů, resp. velikost chyby, které se dopustíme při práci s jednotlivými odběrovými zařízeními. V tomto případě z dat jednoznačně vyplývá, že nižší chyby (7,5%) lze dosáhnout při práci s kořenovým vrtákem, zatímco chyba při práci se čtvercovým půdním vzorkovačem je cca dvojnásobná (15,6%). Rozdíl mezi oběma odběrovými nástroji také dobře ukazuje obrázek 11, kde je jasně vidět rozdíl v rozptylu dat.



Obrázek 11 – Krabicový graf pro relativní hmotnost odebraného vzorku za pomoci kořenového vrtáku a čtvercového půdního vzorkovače.

U dodatečných odběrů byla testována pouze jedna hypotéza, která měla zjistit, zda ze statistického hlediska závisí relativní množství odebraného vzorku na použitém odběrovém zařízení. H0 byla formulována následovně – „Odebrané množství nesouvisí s použitým

nástrojem“. Protože phodnota (5,13 · 10-10) < α (0,05) nelze přijmout nulovou hypotézu o nezávislosti. Jinými slovy, relativní množství (g/cm2) odebraného vzorku závisí na použitém odběrovém zařízení. Vzhledem k tomu, že phodnota se blíží nule, jedná se pravděpodobně o silnou závislost relativního množství odebraného vzorku na použitém odběrovém zařízení. Kvůli silné závislosti na použitém odběrovém nástroji je pro připravovanou metodiku nutné určit, který ze dvou nástrojů je vhodnější. Porovná-li velikost relativních chyby a rozptyl (**Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**Tabulka 5**Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** a Obrázek 11), jednoznačně vychází, že za vhodnější nástroj lze označit kořenový vrták, který by měl být doporučen jako nástroj první volby.

ZÁVĚR

V rámci této práce bylo provedeno celkem 108 terénních odběrů zemin z hloubky 5-10 cm. Vzorky čtyř různých typů zemin byly odebírány různými lidmi za pomoci pěti různých odběrových nástrojů standardně zařazených do výbavy CHL HZS ČR. Tento soubor dat dovolil provést jejich statistické vyhodnocení s dostatečnou vypovídací hodnotou. Provedené experimentální práce a statistické vyhodnocení získaných dat vedlo mimo jiné k těmto hlavním výsledkům a poznatkům:

- Jako vhodný parametr pro porovnání různých odběrových nástrojů může být použito relativní množství odebraného vzorku. Celková hmotnost odebraného vzorku se podělí celkovou odebranou plochou, čímž se získá relativní množství odebraného vzorku na jednotku plochy [g.cm-1]. Tento parametr by měl být v ideálním případě pro každou lokalitu konstantní.
- Relativní množství odebraného vzorku velmi silně závisí na použitém odběrovém nástroji. Největší shodu a tím i reprodukovatelnost vykazuje kořenový vrták a čtvercový půdní vzorkovač.
- Na základě uživatelských zkušeností a připomínek došlo k úpravě kořenového vrtáku, vedoucí k dalšímu zpřesnění jednotlivých odběrů.
- Relativní chyba při odběru vzorku za použití kořenového vrtáku je 7,5%, zatímco pro čtvercového půdního vzorkovače je to 15,6%. U ostatních používaných nástrojů je tato chyba ještě vyšší. Nejhorší je situace při použití polní lopatky, kde relativní chyba dosahuje 60%.
- Na základě všech výše prezentovaných výsledků je kořenový vrták možné doporučit jako nejvhodnější odběrové zařízení pro reprodukovatelné odběry vzorků zemin. Mezi hlavní výhody kořenového vrtáku patří: (i) přesně definovaná plocha a hloubka odběru, (ii) jednoduchá manipulovatelnost a časová náročnost, (iii) díky nutnosti smíchat více dílčích vzorků získáme reprezentativnější vzorek, (iv) lze provádět odběry podle horizontu, (v) jednoduché vyjmutí (vytlačení) vzorku z odběrového nástroje bez nutnosti kontaktu s potenciálně kontaminovaným vzorkem.
- Získané poznatky a data lze použít jako podklad pro přípravu nové metodiky, která by se po certifikaci měla stát závazným materiálem pro pracovníky CHL HZS ČR, díky němuž bude možné získat relevantní a reprodukovatelné půdní vzorky pro potřeby stanovení radionuklidů.

PODĚKOVÁNÍ

Článek vznikl v rámci aplikovaného bezpečnostního výzkumu Ministerstva vnitra ČR v programu - Bezpečnostní výzkum České republiky 2015-2020. Identifikační kód projektu - VI20152020009.

RÉSUMÉ

The focus of this study was to find the proper procedure sampling of contaminated soils after radiological incident (like accident at the nuclear power plant, accident during transport of radioactive material etc.). The precisely and reproducible sampling procedure is a key factor which strongly influences final results.

Five different sampling tools (root auger, square soil sampler, Edelman auger, River auger and small army field shovel) were tested in different type of soil under this study. More than 100 samples were investigated statistically for purpose to identify the error in reproducibility of individual sampling.

The most important results obtained from this study:

- Relative amount of sample (the total weight of the collected sample / total area of sample) [g · cm-1] is a suitable parameter for comparison of different samples.
- Root auger and square soil sampler seem to be the best for reliably soil sampling.
- Root auger was modified based on user experience from field.
- The relative error is only 7,5% in the case of proper work with improved / modified root auger. The relative error at square soil sampler was about 15%. With others sampling equipments were the error significantly higher (up to 60% in the case of field shovel)

The obtained results will be used for preparation of new soil sampling methodology. In practice, this methodology is supposed to improve the reproducibility of removed soil samples after radiological incident. The methodology will be used by members of mobile units of chemical laboratories of district Fire Rescue Service of the Czech Republic and also the supporting fire brigade units.

LITERATURA

[1] GŘ HZS ČR. Pokyn generálního ředitele Hasičského záchranného sboru ČR č. 49/2016, kterým se stanoví působnost a úkoly chemických laboratoří Hasičského záchranného sboru ČR. Praha: Sbírka interních aktů řízení

[2] SÚJB. Vyhláška č. 319/2002 Sb., o funkci a organizaci celostátní radiační monitorovací sítě ve znění vyhlášky č. 27/2006 Sb. 2006

[3] SÚJB. VDMI 061/2003 (rev. 1/2004) - Radiační monitorovací síť - Mobilní skupiny. 2004.

[4] EPA. Radiological Laboratory Sample Analysis Guide for Incident Response – Radionuclides in Soil (EPA 402-R-12-006). Montgomery: U.S. Environmental Protection Agency, 2012.

[5] URBAN, Iason. Soudobá rizika v radiační oblasti. The Science for Population Protection. 2012, s. 1–6.

[6] NATO. NATO HANDBOOK FOR SAMPLING AND IDENTIFICATION OF BIOLOGICAL, CHEMICAL AND RADIOLOGICAL AGENTS (SIBCRA). 2009, č. December, s. 308.

[7] PECHA, P., P. KUČA, I. ČEŠPÍROVÁ a R. HOFMAN. Monitorování radiace v časné fázi nehody na jaderném zařízení – analýza všech typů měření použitelných pro korekci modelových předpovědí. The Science for Population Protection. 2011, roč. 3,

č. 2, s. 1–29.

[8] DUŠEK, Jiří. Nebezpečné pády. Instantní astronomické noviny. 2000.

[9] PLACE, W. M., F. C. COBB a C. G. DEFFERDING. Palomares summary report. 1975.

[10] WIKIPEDIA.ORG. 1966 Palomares B-52 crash [online]. 2016 [vid. 2016-10-20]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/1966_Palomares_B-52_crash#cite_note-40

[11] MABIT, L, F ZAPATA, M BENMANSOUR, C BERNARD, G DERCON a D E WALLING. Guidelines for Using Fallout Radionuclides to Assess Erosion and Effectiveness of Soil Conservation Strategies. Vídeň: IAEA, 2014. ISBN 978–92–0–105414–2.

[12] SUCHARA, Ivan, Julie SUCHAROVÁ, Marie HOLÁ, Helena PILÁTOVÁ a Petr RULÍK. Long-term retention of 137Cs in three forest soil types with different soil properties. Journal of Environmental Radioactivity [online]. 2016, roč. 158–159, s. 102–113. ISSN 18791700. Dostupné z: doi:10.1016/j.jenvrad.2016.04.010

[13] KOTLÍK, Bohumil, Jan LANGHANS, Pavel BERNÁTH, Vladimír KRAJÁK a A KOLEKTIV. Vzorkování II - životní prostředí. Český Těšín: Ing. Václav Helán - 2 THETA, 2016. ISBN 978-80-86380-81-0.

[14] EPA. Laboratory sample preparation. MARLAP. B.m.: U.S. Environmental Protection Agency, 2004.

[15] IAEA. Measurements of radionuclides in food and the environment - A Guidebook. Vídeň: IAEA, 1989. ISBN 92-0-125189-0.

[16] EIJKELKAMP. Eijkelkamp Soil & Water [online]. 2016. Dostupné z: www.eijkelkamp.com

[17] ONDA, Yuichi, Hiroaki KATO, Masaharu HOSHI, Yoshio TAKAHASHI a Minh Long NGUYEN. Soil sampling and analytical strategies for mapping fallout in nuclear emergencies based on the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident. Journal of Environmental Radioactivity [online]. 2015, roč. 139, s. 300–307. ISSN 18791700. Dostupné z: doi:10.1016/j.jenvrad.2014.06.002

[18] MAREK, René, Michal SETNIČKA a Alena ČTVRTEČKOVÁ. Odběr vzorků zemin a jejich úprava pro radiometrickou analýzu chemickými laboratořemi HZS ČR. [Výzkumná zpráva]. Lázně Bohdaneč, 2016. MV - GŘ HZS ČR Institut ochrany obyvatelstva.

[19] DRÁPELA, Karel. Statistické metody II. elektronic. Brno: Mendelova zemědělská a lesnická univerzita, 2000. ISBN 80-7157-474-0.

[20] WESSA, Patrick. Free Statistics Software, Office for Research Development and Education, version 1.1.23-r7 [online]. 2016 [vid. 2016-09-23]. Dostupné z: http://www.wessa.net/rwasp_boxcoxnorm.wasp

[21] SÚJB. Odběry vzorků životního prostředí mobilními skupinami. In: . Praha: RMS - Mobilní skupiny, nedatováno, s. 5.

[22] HÝBNEROVÁ, Alena a René MAREK. Odběry radioaktivně kontaminovaných vzorků životního prostředí pomocí odběrové soupravy vozidla TACHP. [Metodika] Lázně Bohdaneč, 2011. Institut ochrany obyvatelstva - MV GŘ HZS ČR.

[23] POPELKA, Jan. Přednášky k předmětu Statistika [online]. Ústí nad Labem, 2012. Univerzita J. A. Purkyně. Dostupné z: http://fzp.ujep.cz/KIG/obecne/lidi/popelka/popelka.htm

[24] MELOUN, Milan a Jiří MILITKÝ. Statistické zpracování experimentálních dat. Praha: PLUS s.r.o, 1994. ISBN 80-85297-56-6.

SPECIFIKA MODELOVÁNÍ ÚNIKU NEBEZPEČNÝCH CHEMICKÝCH LÁTEK A SMĚSÍ

SPECIFICS OF MODELING THE LEAKAGE OF HAZARDOUS CHEMICAL SUBSTANCES AND MIXTURES

MARTIN STANĚK*, ZDENĚK HON

České vysoké učení technické v Praze, Fakulta biomedicínského inženýrství, katedra zdravotnických oborů a ochrany obyvatelstva, Sportovců 2311, 272 01 Kladno, martin.stanek.1@fbmi.cvut.cz

ABSTRAKT:
Chemické havárie představují potencionálně značně nebezpečné mimořádné události, kterým je nezbytné se věnovat nejen v rámci prevence závažných havárií. Jednou z využívaných možností je v dnešní době modelování úniku nebezpečných chemických látek a směsí prostřednictvím modelačních softwarových nástrojů. Tyto nástroje slouží k predikci potencionálních dopadů chemických havárií dle různých modelů úniku nebezpečných látek. K tomuto účelu je využívána řada matematických modelů různé komplexnosti. Obecně se ale jedná o značně složitý jev, který zahrnuje řadu zejména fyzikálních, ale i chemických procesů a faktorů, které zásadně ovlivňují šíření látek v prostředí. Jejich komplexnost vykazuje z pohledu modelování specifické omezení a nedostatky, které se v určité míře prolínají různými modely a mají značný vliv na přesnost výsledků. V tomto ohledu je nezbytné tyto faktory zohledňovat při interpretaci výsledků modelování.

ABSTRACT:

Chemical accidents represent potentially highly dangerous emergency events that need to be addressed not only within the framework of prevention of major accidents. One of the options used today is the modeling of the release of hazardous chemical substances and mixtures by means of modeling software tools. These tools are used to predict the potential impacts of chemical accidents according to various models of hazardous substances release. For this purpose, a number of mathematical models of varying complexity are used. In general, however, it is a highly complex phenomenon that includes a number of primarily physical, but also chemical processes and factors that fundamentally influence the spread of substances in the environment. From the point of view of modeling, their complexity exhibits specific limitations and shortcomings, which to some extent intertwine in between different models and have a significant impact on the accuracy of the results. In this regard, it is necessary to take these factors into account when interpreting the results of modeling.

KLÍČOVÁ SLOVA:
Nebezpečné chemické látky a směsi; modelování; těžký plyn; havarijní projevy.

KEYWORDS:
Hazardous chemical substances and mixtures, Modeling, Heavy gas; Emergency manifestations.

ÚVOD

V novodobé historii chemického průmyslu je celosvětově vyráběno i k nejrůznějším účelům používáno velké množství chemických látek a směsí. Od každodenní lidské potřeby, například ve formě hygienických přípravků, přes deratizační prostředky, výrobu plastů, až po využití na hokejových stadionech nebo k úpravě pitné vody. K pokrytí poptávky po chemických látkách, směsích a jejich produktech je především ve vyspělých zemích značně rozvinutý chemický průmysl. Riziko chemických havárií je v rámci tohoto průmyslu zcela reálné a dopady mohou být vzhledem k charakteristice uniklých látek a jejich nebezpečným vlastnostem velmi závažné. Havárie samotné mohou mít řadu příčin a nelze v této oblasti opomenout ani lidský faktor. Obzvláště nebezpečné jsou chemické havárie, které mohou vzniknout v rozsáhlých aglomeracích nebo v jejich blízkosti z důvodu přítomnosti velkého počtu osob a vzhledem k charakteristice a nebezpečným vlastnostem uniklých látek, a to jak ze stacionárních, tak i mobilních zdrojů ohrožení. Potencionální závažnost dopadů chemických havárií lze sledovat na řadě historických událostí, např. únik dioxinu v Sevesu (Itálie, 1976), nehoda automobilové cisterny s únikem bezvodého amoniaku v Houstonu (USA, 1976), únik methylisokianátu v Bhópálu (Indie, 1984), únik chloru v rámci železniční přepravy ve městech Festus (USA, 2002) a Graniteville (USA, 2005), únik chloru při manipulaci se zásobníkem v přístavu Aquaba (Jordánsko 2022) a řadu dalších.

S rozvojem výpočetních technologií a zvyšujícími se nároky na bezpečnost chemického průmyslu v rámci prevence závažných havárií se v dnešní době hojně využívají modelační softwarové nástroje k predikci možných dopadů potencionálních úniků nebezpečných chemických látek a směsí a jejich dalších havarijních projevů. Modelování úniku nebezpečných chemických látek a směsí představuje proces predikce jejich šíření v prostředí na základě matematických modelů. Tento proces má široké využití, nejen v rámci analýzy rizik a tvorby bezpečnostní dokumentace, ale výsledky modelování lze využít i při stanovení a optimalizaci zón havarijního plánování či tvorbě retrospektivních analýzy a vyšetřování proběhlých havárií. Tyto nástroje se v souladu s tímto trendem soustavně vyvíjejí, především v oblasti zlepšení přesnosti samotných výsledků v různých podmínkách a zkvalitnění matematických modelů, dle kterých je vypočítán dosah působení určené látky při jejím úniku. Při jejich využití a interpretaci výsledků modelování je ale nezbytné brát v úvahu řadu specifických omezení a nedostatků, které se ve větší či menší míře prolínají napříč různými matematickými modely a softwarovými nástroji a souhrnně mají zásadní vliv na přesnost a kvalitu výsledků.

1. HAVARIJNÍ PROJEVY A ŠÍŘENÍ NEBEZPEČNÝCH CHEMICKÝCH LÁTEK A SMĚSÍ V PROSTŘEDÍ

Obecně jsou projevy šíření nebezpečných chemických látek a směsí dány jejich fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Jejich projevy při úniku jsou také dány těkavostí, kdy při úniku může dojít k šíření toxické látky v prostředí, zahoření či explozi [1]. Tyto projevy jsou dále ovlivněny vnějšími faktory, zejména meteorologickými podmínkami a charakteristikou okolní krajiny. Chemické vlastnosti látky také blíže definují její účinky na živé organismy, přičemž úroveň účinku je dána koncentrací látky působící na organismus a dobou kontaminace. Z havarijního pohledu se jedná zejména o únik, požár nebo výbuch nebezpečných látek vedoucí k ohrožení

života a zdraví osob, zvířat, majetku a životního prostředí. Jednotlivé projevy jsou blíže charakterizovány havarijními modely, které jsou využívány pro modelování specifických fenoménů [2, 3]. V kontextu úniku a šíření nebezpečných chemických látek a směsí v prostředí hovoříme zejména o takzvaných těžkých plynech. Těžký plyn je označení pro plyn, který má vyšší molární hmotnost než vzduch (28,96 g/mol), případně se nachází ve stavu s vyšší hustotou než okolní vzduch (1,29 kg/m^3). Jedná se primárně o látky, které se v chemickém průmyslu běžně skladují v plynném stavu nebo jsou zkapalněny pomocí aplikace fyzikálních principů. V průmyslové praxi je první z uvedených skupin zastoupena například fluorem, chlorem, chlorovodíkem, ozonem, fosgenem nebo oxidem uhličitým. Druhá skupina pak může zahrnovat prakticky všechny plyny skladované pod vysokým tlakem nebo v kryogenním stavu – například fluorovodík, amoniak, kyslík, dusík atd [4, 5].

Při úniku nebezpečných chemických látek a směsí ve formě těžkého plynu lze charakterizovat jejich rozptyl ve třech fázích. V první fázi, během úniku, plyn klesá k zemi v důsledku působení gravitace. V této fázi má unikající plyn největší hustotu a koncentraci, které dle působení teplotního rozdílu látky a okolního prostředí způsobují formování oblaku těžkého plynu i u látek standardně lehčích vzduchu, například amoniaku. V této fázi se u dvoufázového úniku či úniku typu JET mohou uplatňovat i jevy, jakými jsou například tzv. Joule-Thomsonův jev nebo valivý efekt šíření oblaku těžkého plynu ve směru osy zdroje úniku. Oblak se tedy v první fázi může šířit aktivním mechanismem i proti působení externích, zejména meteorologických faktorů, ale i gravitačních podmínek a uplatňuje se také přenos a působení kinetické energie látky získané při jejím úniku v závislosti na podmínkách úniku samotného. Následně se těžký plyn v druhé fázi začíná šířit po povrchu země a postupně mísit a ředit okolním vzduchem. V této fázi se také začínají uplatňovat difusní a externí jevy na jeho šíření jako jsou depozice či sedimentace v důsledku působení gravitačních sil, aktivní promíchávání s okolním vzduchem v důsledku turbulentního proudění vzduchu a další. Ve třetí fázi nastává úplné naředění těžkého plynu vzduchem, čímž dochází k jeho kompletní disperzi. Ve všech fázích je plyn rovněž zahříván od zemského povrchu a postupně se snižuje jeho relativní hustota. Rozptyl a šíření těžkého plynu jsou v uvedených fázích významně ovlivněny meteorologickými podmínkami a rozdílem teplot látky a okolního prostředí. Doba trvání jednotlivých fází výrazně závisí také na vlastnostech látky, její koncentraci a způsobu tvorby těžkého plynu, jestli se jedná o únik vroucí kapaliny s okamžitým odparem nebo pozvolným odparem kapaliny z kaluže [4, 6, 7, 8].

2 MODELOVÁNÍ ÚNIKU NEBEZPEČNÝCH CHEMICKÝCH LÁTEK A SMĚSÍ

Modelování úniku nebezpečných chemických látek a směsí představuje proces predikce jejich šíření v prostředí na základě matematických modelů. Zaměřují se především na predikci šíření a rozptylu těžkých plynů v okolí havárie. Lze ale simulovat i únik kapalných chemických látek a směsí, včetně havarijních projevů spojených s jejich odpařováním, hořením a explozí. Využívány jsou zejména simulace úniku nebezpečných chemických látek a směsí ve vnějším prostředí, které jsou přímo využitelné nejen v rámci havarijního plánování [4]. Pro modelování úniku látky v uzavřeném prostoru lze využít tzv. Computer Fluid Dynamics modely (CFD), které simulují pohyb částic v prostředí. Tyto modely jsou známy například z digitálních aerodynamických tunelů a simulují pohyb částic v různých soustavách o rozdílné hustotě.

Obecně je jejich použití ale značně limitované a velmi náročné pro uživatele i výpočetní techniku [9].

Při modelování je vycházeno ze tří základních typů havarijních modelů, scénářů, úniku plynných nebo kapalných látek, které reprezentují jejich havarijní projevy. Havarijní model lze v souvislosti s únikem nebezpečných chemických látek a směsí definovat jako soubor možných havarijních projevů těchto látek při chemických haváriích. Tyto modely představují rozptyl toxické látky nebo požár či výbuch [3, 10]. Z pohledu modelování se jedná o následující havarijní modely:

- *Únik toxické látky* představuje jednorázový nebo kontinuální únik toxické látky do okolního prostředí, případně pomalý odpar kapaliny či vroucí kapaliny s rychlým odparem, únik typu JET. Tento model je charakteristický tvorbou toxického oblaku těžkého plynu, který na základě koncentrace dané látky může mít závažné následky pro zasažené osoby. Jednorázový únik a rychlý odpar vroucí kapaliny je reprezentován modelem PUFF, kontinuální únik a odpar kapaliny modelem PLUME. Tyto modely lze blíže chápat jako pravděpodobnostní znázornění, ve které oblasti se bude látka nacházet.
- *Výbuch plynů, par a prachů* je charakteristický dosahem tlakové vlny a exploze s možným poraněním samotnou vlnou a střepinami. V blízkosti epicentra výbuchu mohou vzniknout smrtelná poranění a poškození okolních budov, vozidel či dalších objektů a předmětů. Jako následek může rovněž vzniknout požár. Tyto jevy lze charakterizovat modelem FIRE BALL, kdy při vznícení a explozi látky dochází ke vzniku ohnivé koule, případně modelem Vapor Cloud Explosion. Při tomto havarijním projevu lze uvažovat i o možném varu kapaliny s postupným zvyšováním tlaku uvnitř zásobníku. Při překročení maximálního tlaku dojde k explozi zásobníku s okamžitou expanzí a uvolněním nebezpečné látky, která vede k vytvoření ohnivé koule. Tento jev je charakterizován modelem BLEVE (Boiling Liquid Expanding Vapor Explosion).
- *Požár plynů a par* představuje déle trvající masivní únik se zahořením, který je reprezentován modelem JET FIRE. V případě rychlého, okamžitého vzniku požáru nahromaděné látky v ovzduší se jedná o model FLASH FIRE, kdy dochází k mžikovému vznícení látky. Pro tyto projevy je charakteristické poranění tepelným zářením a možný vznik požárů v jeho okolí.
- *Požár hořlavých kapalin* nebo pevných látek představuje hoření kaluže kapaliny či vroucí kapaliny, případně pevné látky, které jsou reprezentovány modely POOL FIRE a FIRE in SOLID. Pro tyto havarijní projevy je charakteristické ohrožení tepelným zářením a zplodinami hoření [4, 6, 11, 12, 13].

Obecně je využívána řada matematických modelů pro výpočet a stanovení dosahu plynné látky v prostředí, včetně predikce jejího šíření v čase a prostoru. Předmětem těchto modelů je snaha o co nejpřesnější popis šíření látek v atmosféře, zejména těžkých plynů, včetně vlivu vnějších faktorů na jejich šíření a rozptyl. Obecně lze tyto modely dělit dle jejich komplexnosti a způsobu výpočtu šíření látky na jednoduché, empirické modely, dále středně komplexní, integrální modely a modely mělkých vrstev. Následně Lagrangeovské modely pohybu částic a

PUFF modely. Mezi nejpokročilejší modely jsou řazeny CFD modely. Základním modelem pro popis šíření těžkých plynů v prostředí je Gaussovský model, který ovšem nedokáže řádně reflektovat rozdílné chování jednotlivých plynných látek a vliv externích faktorů na šíření látky [8, 11].

Výše uvedené modely PLUME a PUFF patří mezi základní fyzikální modely pro popis rozptylu chemických látek. V základní podobě se jedná o difúzní modely rozptylu těžkého plynu při jednorázovém nebo déle trvajícím úniku. Tyto modely mají řadu možných variací a jsou implementovány například v Gaussovském modelu rozptylu plynné látky. Základní pojetí těchto modelů je pro jejich reálné využití zásadně limitováno, jelikož nepočítají s celou řadou fyzikálních jevů, které mají vliv na šíření látky a její disperzi v atmosféře. Při modelování, kdy výsledky budou lépe odpovídat reálným podmínkám, je nezbytné použít komplexní matematické modely, které na druhou stranu budou mnohem náročnější na objem a kvalitu vstupních údajů. Základní modely jsou tedy vhodné jako screeningová či orientační metoda pro jednoduché zhodnocení modelovaného úniku [11].

Při použití jednotlivých matematických modelů lze blíže rozlišit jejich zaměření na modely blízkého a vzdáleného pole (Near-Field models, Far-Field models). Modely blízkého pole bývají většinou modely zaměřené na šíření těžkých, negativně vzlínavých plynů v prostředí. Tyto modely kalkulují s velmi vysokými koncentracemi látky v blízkosti zdroje úniku a lépe charakterizují chování a šíření těžkého plynu v této oblasti. Modely vzdáleného pole počítají se značně zjednodušeným chováním látky, včetně vlivů externích faktorů, a většinou fundamentálně vycházejí z Gaussovských či Lagrangeovských modelů. Tyto modely dokážou odhadnout potencionální koncentraci látky ve větších vzdálenostech od zdroje úniku, avšak kvůli jejich zjednodušení je nezbytné výsledky brát pouze jako orientační nebo screeningové. V rámci jednotlivých modelů je zásadní nastavení dílčích korekčních faktorů a výpočet následného rozptylu látky v atmosféře [4, 11].

Jako příklad modelu šíření a disperze těžkého plynu se zaměřením na modelování blízkého pole lze uvést model Heavy Gas používaný softwarovým nástrojem ALOHA, který je založen na modelu DEGADIS. Model Heavy Gas používá pro výpočet koncentračního profilu uvnitř oblaku modifikovaný Gaussovský model. Případně lze zmínit i model šíření těžkého plynu SLAB, který pracuje s výpočtem založeným na řešení šesti bilančních rovnic, které zahrnují výpočet trojrozměrné hybnosti látky, bilanci hmoty, energie a skupenského stavu unikající látky v čase [4, 14]. Uvedené modely sice používají mírně odlišný přístup k modelování, ale úroveň a kvalita výsledků by měla být za určitých podmínek podobná. Model Heavy Gas je oproti původní verzi modelu DEGADIS mírně zjednodušen a modeluje pouze, pokud je zdroj úniku při zemi. Na druhou stranu je z pohledu doby trvání úniku komplexnější oproti původní verzi modelu, jelikož ALOHA nemodeluje pouze plynulý, rovnoměrný únik, ale především únik s variabilní dobou trvání, kterou modeluje v pěti krocích [15]. Řada modelů však nereflektuje přenos kinetické energie na unikající plyn a většinou uvažují směrování úniku ze zdroje po směru větru, což ale nemusí odpovídat reálným podmínkám [15, 16].

2.1 Faktory ovlivňující rozptyl a šíření těžkých plynů z pohledu modelování

Mezi hlavní faktory ovlivňující rozptyl a šíření těžkých plynů při úniku nebezpečných chemických látek a směsí z pohledu modelování a reálného způsobu jejich šíření v atmosféře patří množství a druh konkrétní látky, její chemické a fyzikální vlastnosti, způsob skladování, meteorologické podmínky a charakteristika okolní krajiny. Z pohledu možných havarijních projevů je také důležitým faktorem těkavost látky, na základě které lze predikovat, jestli bude unikající hořlavý plyn nebo odpařující se kapalina náchylná ke vznícení [3, 17].

Před zahájením samotného modelování je nezbytné určit, jaká konkrétní látka uniká do okolního prostředí a v jakém množství. Z chemických a fyzikálních vlastností látek jsou nejdůležitější bod tání a varu, relativní molekulová hmotnost, hustota, relativní hustota par, těkavost a reaktivnost s dalšími látkami. Tyto hodnoty také stanoví, v jakém skupenství se bude látka v běžném prostředí nacházet a jestli bude těžší nebo lehčí vzduchu, tudíž jestli se při úniku, případně odpařování, bude držet spíše při zemi či nikoliv. Tento jev blíže závisí i na teplotě samotné látky a okolního prostředí [1, 2]. Pokud dojde k úniku látky, která je lehčí než vzduch, může se za určitých podmínek rovněž přiblížit charakteristice chování těžkého plynu. Tyto látky mohou při úniku vytvořit oblak s vyšší relativní hustotou, než je hustota okolního vzduchu, což způsobuje jeho klesání k zemi [11]. Vzhledem k fyzikálním vlastnostem, a především bodu varu, je pro samotný únik podstatné, v jakém skupenství je látka skladována. Tento údaj je relevantní obzvláště u chemických látek, které mají bod varu výrazně pod úrovní běžných teplot prostředí. Tyto látky lze skladovat v plynném stavu, nicméně v současnosti, i vzhledem k ekonomické stránce, jsou takové látky skladovány převážně zkapalněné. Tohoto jevu je dosaženo buď zchlazením samotné látky pod úroveň bodu varu, nebo standardně jejím stlačením [17].

Pokud je látka zchlazená, bude při potencionálním úniku unikat jako kapalina, která bude vytvářet kalužze které se bude látka pozvolna odpařovat. Rychlost odpařování závisí primárně na vlastnostech látky, její teplotě, teplotě okolí a zemského povrchu. Pokud je látka zkapalněna stlačením, bude unikat jako směs plynu a aerosolu přímo ze zdroje úniku. V tomto případě se jedná o tzv. dvoufázový únik či únik typu JET, kdy uniká kapalná látka s okamžitým odparem [4]. Při tomto typu úniku se bude rovněž projevovat Joule-Thomsonův jev, který způsobuje výrazné ochlazení unikající látky v důsledku uvolnění tlaku. Takovýto únik bude zpravidla závažnější s většími a rychleji nastupujícími dopady než únik s pozvolným odpařováním, který ale bude déle trvající při úniku stejného množství látky v obou případech [3, 17].

Při modelování šíření těžkého plynu v rámci úniku nebezpečných chemických látek a směsí je z pohledu jejich skladování podstatné, v jakém skupenství je látka skladována a jaký je její celkový objem v zásobníku, cisterně či tlakové nádobě. Pokud je plynná látka skladována v kapalném stavu, kterého je docíleno jejím stlačením, je důležitým údajem také tlak látky ve skladovacím zařízení. Při skladování látek je podstatná i nadmořská výška, ve které je únik modelován. Tento údaj má vliv zejména na hodnotu okolního atmosférického tlaku, který má vliv na bod varu kapalných látek. Posledními důležitými údaji z pohledu tohoto faktoru je, jak velikým otvorem látka uniká, kde je tento otvor lokalizován a jaké je množství látky v zásobníku, respektive z kolika procent nebo do jaké míry je naplněn. Na základě stanovení těchto údajů lze orientačně dopočítat rychlost úniku, jak dlouho bude látka unikat a jaké bude její uniklé množství v závislosti na konkrétní látce a výše uvedených faktorech [15].

Dalšími významnými faktory při modelování rozptylu a šíření těžkých plynů v atmosféře jsou meteorologické podmínky, předpokládáme-li, že látka bude vypuštěna ve venkovním prostředí, nikoli uvnitř budov. V této oblasti je důležitá teplota vzduchu, která má vliv na rychlost odpařování a šíření látky, roční období, ve kterém únik nastal a denní doba. Na základě těchto údajů je možné odhadnout charakteristiku teplotního vrstvení atmosféry, kterou lze zjednodušeně popsat pomocí šesti tříd, které určuje Pasquillova-Giffordova-Turnerova typizace. Třída A představuje velmi nestabilní podmínky až třída F, která naopak představuje podmínky vysoce stabilní. Dále je podstatný směr a rychlost větru, který určuje směr šíření látky a vzdálenost, do jaké může ve stanovených koncentracích od místa úniku dosáhnout. U tohoto faktoru je rovněž podstatné, v jaké výšce jsou povětrnostní podmínky měřeny, zda se jedná o přízemní podmínky nebo podmínky měřené v určité výšce nad zemí, které mohou být rozdílné. Dalšími důležitými údaji jsou vlhkost vzduchu, míra pokrytí oblohy mraky a přítomnost inverze nad místem úniku. Například déšť a zvýšená vlhkost na sebe může částečně vázat unikající látku a tím až výrazně omezovat dosah samotného úniku [11, 15].

Posledním signifikantním faktorem je charakteristika okolní krajiny, především její členitost. Obecně lze okolní terén při modelování rozdělit na otevřenou krajinu, otevřenou vodní plochu a urbanistickou či lesnatou krajinu. Tyto typy krajiny představují přibližnou drsnost zemského povrchu a členitost terénu [15]. Charakter okolního trénu bude mít zásadní vliv na způsob, rychlost a směr šíření látek. Například při úniku látek v městských zástavbách je nezbytné počítat s rozdílem teplot v přízemních vrstvách a nad úrovní budov. Dále mohou být rozdílné povětrnostní podmínky v těchto vrstvách a v ulicích může například vznikat turbulentní proudění vzduchu [3, 18].

2.2 Limity a nedostatky modelování úniku nebezpečných chemických látek a směsí

Hlavní limity a nedostatky modelačních softwarových nástrojů pro modelování úniku nebezpečných chemických látek a směsí ve formě těžkého plynu všeobecně vycházejí zejména ze složitosti matematického popisu jednotlivých procesů, které se při úniku látek odehrávají a predikce vývoje meteorologických podmínek. Šíření těžkého plynu v prostředí lze efektivně definovat z pohledu soustav kapalin o rozdílné teplotě a hustotě, které se postupně mísí, ale v případě, kdy do celé soustavy začnou zasahovat externí vlivy, zejména meteorologické podmínky, se začne možnost výpočtu šíření značně komplikovat [4]. Hlavní vliv v této oblasti mají zejména turbulentní proudění vzduchu, nestálost prostředí, možné změny v teplotě, rychlosti a směru větru. Dále zde mají zásadní vliv i podmínky plynoucí z charakteristiky okolní krajiny a členitosti terénu, přítomnost překážek v podobě vegetace, staveb, jejich komplexů nebo náhlého terénního převýšení, které mohou vytvářet překážky v šíření těžkého plynu a variabilitu v meteorologických podmínkách. Při spojení meteorologických podmínek, zejména proudění vzduchu a členitosti terénu, může vznikat turbulentní proudění vzduchu či se mohou na závětrné straně budov vytvářet oblasti s nižším tlakem vzduchu, ve kterých se bude těžký plyn akumulovat ve vyšší koncentraci. Tento jev bude také zvyšovat perzistenci látky v prostředí. Matematické modely, které jsou určeny pro modelování chemických úniků ve vnějším prostředí, používají zjednodušený matematický popis šíření těžkého plynu v prostředí a vliv externích faktorů [18].

Z pohledu modelování je dále nezbytné uvažovat rozdíly mezi jednotlivými matematickými modely určenými pro výpočet šíření látky v prostředí, které jsou používány různými modelačními softwarovými nástroji. Mezi obecně používané modely šíření těžkých plynů řadíme například SLAB, HEDEGAS, DEGADIS, RANS, Gaussovský model a další. Rozdíly ve výsledcích mohou být značné, jelikož každý model může pracovat s rozdílnými vstupními parametry, korekčními faktory a výsledek stanovovat dle jiných matematických vzorců. Rovněž se zde mohou projevovat rozdílné přístupy k tvorbě modelací samotných a způsobu jejich vyhodnocení a interpretace [8]. V současné době nedokáže žádný matematický model zcela přesně popsat chování látky v atmosféře, protože nelze přesně predikovat meteorologické změny v prostředí v průběhu času a přesné působení reliéfu krajiny. Tyto nedostatky bychom teoreticky dokázali částečně překonat, pokud bychom měli detailní 3D model okolní krajiny a věděli bychom, jak se v prostoru a času budou meteorologické podmínky měnit, což reálně aplikovat nelze. V tomto případě bychom využili CFD model či jeho variaci, protože bychom znali veškeré proměnné v popisovaných fluidních soustavách [18]. V reálných podmínkách bude ovšem platit pravidlo, že čím členitější bude okolní prostředí a méně stabilní meteorologické podmínky, tím menší bude přesnost výsledků. Totéž platí zejména pro déle trvající úniky, v řádu hodin, nebo úniky, které dosahují do značných vzdáleností od místa úniku, řádově vyšší jednotky kilometrů. Tímto se modely dostávají do kompromisní roviny, která umožňuje tvorbu modelací s méně přesnými výsledky, ale za to s menšími nároky na objem a kvalitu vstupních dat. Výsledkem modelování tedy bude vykreslení oblasti, ve které se s určitou pravděpodobností může těžký plyn šířit ve stanovené koncentraci nebo ve které lze předpokládat působení dopadů chemické havárie. Čím větší bude oblast šíření látky, vzdálenost od zdroje úniku a čím bude únik déle trvající, tím menší bude validita a přesnost modelování, jelikož výsledek bude zatížen zvyšující se chybou způsobenou terénními a proměnlivými meteorologickými podmínkami. Jako příklad práce s těmito limitacemi lze uvést modelační softwarový nástroj ALOHA, který z těchto důvodů omezuje výsledky do vzdálenosti 10 km od zdroje úniku a po dobu trvání maximálně 60 minut [12, 18].

Samotný výsledek modelování bude dle současných možností modelačních softwarových nástrojů poměrně přesný v podmínkách, kdy se bude jednat o menší únik, okolní krajina bude rovná, bez přírodních či umělých překážek a za stálých meteorologických podmínek, tedy za ideálních podmínek, kterých ale takřka nelze dosáhnout. Nicméně, pokud se jedná o modelování v podmínkách, kdy se jedná o únik velkého rozsahu a okolí úniku tvoří členitý terén s výrazným výškovým převýšením, případně lesnatá krajina nebo velké množství různorodých budov, bude výsledek zatížen značnou chybou tohoto faktoru. Mezi nedostatky lze také obecně zařadit omezené možnosti modelování se zdrojem úniku směřovaným mimo směr proudění větru, případně vertikálně a možné šíření látky mimo osu úniku. Značná chybovost také bývá ve výpočtu rychlosti úniku látky a době trvání úniku. Při interpretaci výsledků modelování je nezbytné brát ohled na tyto faktory, které mohou způsobovat jejich nepřesnost. Výsledky jsou tedy v těchto podmínkách spíše orientační v závislosti na použitém matematickém modelu, kvalitě vstupních údajů a jednotlivých faktorech ovlivňujících šíření těžkých plynů v prostředí [4, 15]. Problém může rovněž představovat náročnost na vstupní data a jejich možný nedostatek, kdy například při úniku nebezpečných chemických látek a směsí nejsou v počátečních fázích známy veškeré údaje, které jsou nezbytné k modelování. Některé

modelační softwarové nástroje umožňují modelování i s nedostatkem vstupních dat, které jsou vybrány automaticky dle přednastavených průměrných hodnot, především v oblasti meteorologických podmínek. Výsledek bude v tomto případě značně nepřesný, ale pro provedení orientačního modelování může být dostatečný [4].

Další významnou limitací modelování je omezení možnosti kalkulace s doplňujícími fyzikálními jevy, které při úniku mohou nastat. Jedná se například o vliv Joule-Thomsonova jevu na samotný únik, který způsobuje tzv. „Auto–Refrigeration Effect“. Tento jev způsobuje při úniku typu JET snížení teploty látky, okolního prostředí i zásobníku a únikového otvoru, který způsobí zpomalení rychlosti úniku látky. Samotné zpomalení úniku se také odehraje z důvodu snížení tlaku uvnitř zásobníku. S tímto celkově souvisí i limitace z pohledu proměnlivosti dynamiky úniku látky v čase [3]. Další fyzikálně chemický jev, který nelze řádně do modelování zanést, je suchá a mokrá depozice látky do prostředí. S tímto jevem je spojený i možný vznik chemické reakce při kontaktu unikající látky s vlhkostí a vodou v prostředí, která může mít za následek vytvoření jiné chemické látky o objemu a rychlosti, které prakticky nelze predikovat [19]. Totéž platí pro zplodiny hoření chemické látky nebo tvorbu toxického oblaku např. při hoření plastů. Další limitací modelování prostřednictvím soudobých softwarových nástrojů je omezená možnost vytvoření komplexních modelací a havarijních scénářů, kdy může dojít k tzv. domino efektu nebo situaci, při které bude unikat více látek najednou nebo z více zdrojů. Proces modelování je primárně limitován na jeden individuální výsledek. S použitím doplňujících softwarových nástrojů a geografických informačních nástrojů lze vizualizovat více úniků najednou, ale bez jejich vzájemné interakce [15]. Samotnému domino efektu je nezbytné věnovat pozornost, jelikož se jedná o značně komplikovaný jev, který lze jen obtížně predikovat a potencionální následky mohou vyústit až v nejhorší možný scénář havárie [6, 16].

3. ZÁVĚR

Modelování úniku nebezpečných chemických látek a směsí, především ve formě těžkých plynů, je obecně značně komplikovaný jev a zahrnuje řadu zejména fyzikálních, ale i chemických faktorů, které mají vliv na šíření látek v prostředí. Simulovat lze i další havarijní projevy úniku nebezpečných chemických látek a směsí ve formě požáru či exploze látek. Soudobé matematické modely využívané modelačními softwarovými nástroji jsou zatíženy řadou nedostatků a omezení, které pramení z nutnosti zjednodušeného popisu šíření látek v prostředí a vnímání externích faktorů, aby bylo možné modelace vytvořit v běžných podmínkách. V tomto ohledu je nezbytné řadu faktorů zobecňovat či zjednodušovat, zejména popis a implementace meteorologických a terénních faktorů do jednotlivých modelů. Popisované nedostatky obecně snižují míru přesnosti a validity výstupů modelování, ale nejsou takového rozsahu, který by bránil jejich praktickému využití. Výsledky modelování nelze vnímat jako zcela přesné, ale je nezbytné je brát pouze orientačně jako možnou predikci šíření nebezpečných látek v prostředí. Modelování může v tomto ohledu v určité míře sloužit jako návod, na jakou oblast se blíže zaměřit a v jaké zóně plánovat či provádět například opatření ochrany obyvatelstva. Rovněž je vhodným doplňujícím a analytickým nástrojem pro různé využití v rámci chemické bezpečnosti i prevence závažných havárií.

LITERATURA

[1] KOLEKTIV AUTORŮ. *Ochrana obyvatelstva a krizové řízení: skripta*. Praha: Ministerstvo vnitra - generální ředitelství Hasičského záchranného sboru ČR, 2015. ISBN 978-80-86466-62-0.

[2] BŘÍZA, Jan et al. Ochrana obyvatelstva v případě krizových situací a mimořádných událostí nevojenského charakteru. 1. vydání. Brno: Tribun EU, 2014. ISBN 978-80-263-0722-8.

[3] ČAPOUN, Tomáš. *Chemické havárie*. Praha: MV - generální ředitelství Hasičského záchranného sboru ČR, 2009. ISBN 978-80-86640-64-8.

[4] SKŘEHOT, Petr et al. *Rozptyl těžkého plynu v atmosféře: teorie - modely - experimenty*. V Praze: T-SOFT, 2018. ISBN 978-80-905401-2-5.

[5] SKŘEHOT, Petr, Jakub MAREK, František HOUSER, Zdeněk HON, Martin STANĚK, Michaela MELICHAROVÁ, Zbyněk JAŇOUR a Petr KORBA. Predikce vzniku a šíření těžkého plynu při chemických haváriích. *Chemické listy*. 2019, 113(9), 553-558. ISSN 1213-7103.

[6] BOURDEAU, Philippe a Gareth GREEN (ED). SCIENTIFIC GROUP ON METHODOLOGIES FOR THE SAFETY EVALUATION OF CHEMICALS. *Methods for assessing and reducing injury from chemical accidents*. Amstelveen: SCOPE, 1989. ISBN 0471922781.

[7] DU, Yang, Yi ZHOU, Yinchang LI, Dewen ZHOU, Peili ZHANG a Peiwen WANG. Experimental Simulation on Oil Gas Spreading in the Complex Confined Spaces. *Procedia Engineering*. 2012, 45, 360-365. ISSN 18777058. Dostupné z: doi:10.1016/j.proeng.2012.08.171.

[8] MARKIEWICZ, Maria. A Review of Mathematical Models for the Atmospheric Dispersion of Heavy Gases. Part I. A Classification of Models. *Ecological Chemistry and Engineering S*. 2012, 19(3), 297-314. ISSN 1898-6196. Dostupné z: doi:10.2478/v10216-011-0022-y.

[9] DONG, Longxiang, Hongchao ZUO, Liang HU, Bin YANG, Licheng LI a Liyang WU. Simulation of heavy gas dispersion in a large indoor space using CFD model. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. 2017, 46, 1-12. ISSN 09504230. Dostupné z: doi:10.1016/j.jlp.2017.01.012.

[10] PURKAIT, Mihir, Piyal MONDAL, Murchana CHANGMAI, Vikranth VOLLI a Chi-Min SHU. *Hazards and Safety in Process Industries: Case Studies*. 1. Boca Raton: CRC Press, 2021. ISBN 978-0-367-51651-2.

[11] SKŘEHOT, Petr et al. *Prevence nehod a havárií*. Praha: Výzkumný ústav bezpečnosti práce, 2009. ISBN 978-80-86973-73-9.

[12] PRAVEEN, Patel. Hazard Evaluation Using Aloha Tool in Storage Area of an Oil Refinery. *International Journal of Research in Engineering and Technology*. 2015, 04(12), 203-209. ISSN 23217308. Dostupné z: doi:10.15623/ijret.2015.0412040.

[13] NABHANI, Nader a Amir ROSTAMZADEH. Consequence Modeling of Ammonia Storage Tank in a Chemical Plant - a Case Study. *International Journal of Mechanical and Production Engineering*. 2015, 3(4), 11-13. ISSN 2320-2092.

[14] THE NETHERLANDS ORGANIZATION OF APPLIED SCIENTIFIC RESEARCH. *Methods for the calculation of physical effects: resulting from releases of hazardous substances (liquids and gases)*. 3. ed. Voorburg: Directorate-General of Labour of the Ministry of Social Affairs and Employment, 2005. CPR (Series), no. 14E.

[15] JONES, Robert. *ALOHA® (Areal Locations of Hazardous Atmospheres) 5.4.4 Technical Documentation*. Seattle: National Oceanic and Atmospheric Administration, 2013.

[16] LEES, Frank P. *Lee's Loss Prevention in the Process Industries: Hazard Identification, Assessment and Control*. 3. ed. Burlington: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005. ISBN 07-506-1547-8.

[17] WITLOX, Hank. *Overview Of Consequence Modelling In The Hazard Assessment Package Phast*. DNV Software, 2010.

[18] KASHI, Eslam. Temperature Gradient and Wind Profile Effects on Heavy Gas Dispersion in Build up Area. *Australian Journal of Basic and Applied* Sciences. 2010, 12(4). ISSN 6010-6020.

[19] LEELőSSY, Ádám, Ferenc MOLNÁR, Ferenc IZSÁK, Ágnes HAVASI, István LAGZI a Róbert MÉSZÁROS. Dispersion modeling of air pollutants in the atmosphere: a review. *Open Geosciences*. 2014, 6(3). ISSN 2391-5447. Dostupné z: doi:10.2478/s13533-012-0188-6.

Sborník přednášek z XXIV. mezinárodní konference o separační chemii a analýze toxických látek

MV – GŘ HZS ČR, Institut ochrany obyvatelstva Lázně Bohdaneč

2025 PRAHA

ISBN: 978-80-7616-225-9

DOI:

Publikace neprošla jazykovou úpravou.