

METODIKY VZORKOVÁNÍ ZHÁŠEČŮ HOŘENÍ

**TOMÁŠ OCELKA^a, JIŘÍ OCEÁNSKÝ^a,
BOHUMIL KOTLÍK^b a PETR KAČER^c**

^a E&H Services, a.s., Žitná 1633/47, 110 00 Praha 1,

^b Státní zdravotní ústav, Šrobárova 48, 100 42 Praha 10,

^c Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6

Petr.Kacer@vscht.cz

Došlo 5.11.16, přijato 16.1.17.

Klíčová slova: zhášeče hoření, metodika vzorkování, kontaminace ovzduší, pasivní vzorkování, homogenizace vzorku

Obsah

1. Úvod
2. Vzorkování ovzduší
 - 2.1. Význam vnitřního ovzduší
 - 2.2. Legislativní rámec
 - 2.3. Používané principy odběru vzorku
 - 2.4. Vzorkování vnitřního ovzduší
 - 2.5. Specifika vnitřního ovzduší
 - 2.6. Aktivní odběr
 - 2.7. Odběr prachu
3. Odběr pevných materiálů
4. Pasivní odběr vzorků vody
5. Závěr

1. Úvod

Zhášeče hoření (retardéry hoření, zpomalovače hoření, používá se také zkratka FR – fire retardants) jsou látky přidávané do výrobků za účelem omezit či zpomalit jejich hoření z důvodu protipožární ochrany. Jednou z dominantních cest příjmu zhášečů hoření do lidského organismu je inhalace. Proto je zvláštní pozornost věnována odhadu množství a distribuce zhášečů v ovzduší. Referát se dále zaměřuje na zdroje zhášečů hoření, což jsou v případě České republiky zejména výrobky, do kterých se zhášeče v minulosti přidávaly nebo se v současnosti vyrábějí. Zhášeče se přidávají do výrobků ve stavebnictví, při výrobě plastů, textilií, podlahových krytin, v nábytkářském, elektrotechnickém, automobilovém a dalších odvětvích průmyslu. Dalšími pevnými materiály, kde se zhášeče akumulují a jsou zde měřeny, jsou potraviny, humánní

vzorky a v čistírnách odpadních vod u kalů a sedimentů. Pasivnímu vzorkování zhášečů ve vodě je věnována kapitola 4.

Co se týká ovzduší, jsou v referátu diskutovány výhody a nevýhody tří způsobů odběru: pasivní, aktivní a odběr prachu. Pozornost je věnována vnitřnímu ovzduší, kde jsou koncentrace zhášečů obecně vyšší a obyvatelstvo zde tráví většinu času. Při výběru místa odběru vnitřního ovzduší je vhodné se soustředit na místa, kde jsou zdroje zhášečů a kde se koncentruje velké množství lidí, což jsou například velké sály veřejných prostor, zejména ty, kde je podlahová plocha pokryta koberci, které jsou jedním ze zdrojů kontaminace. Další rizikové prostory jsou mateřské školy, kde se vyskytuje riziková skupina dětí. Dětský organismus je na kontaminanty vnímavější a děti jsou blíže zdroji – koberci, navíc svým častým pohybem víří prach, který okamžitě dýchají. Dalšími veřejnými místnostmi jsou kanceláře, kde se vzhledem k většinou relativně malým rozměrům místnosti zhášeče koncentrují, a kde se významným zdrojem zhášečů ve vzduchu stává také elektronika. Ve studii¹ se uvádí, že se koncentrace organofosfátových zhášečů ve vzduchu v místnosti zvýšila po zapnutí osobního počítače.

2. Vzorkování ovzduší

Pro vzorkování ovzduší existují tři možné způsoby odběru zhášečů:

1. aktivní odběr vzorkovačem s definovaným průtokem vzduchu se zachytem zhášečů na filtr,
2. pasivní vzorkovače využívající difuzi,
3. ve vnitřním ovzduší odběr prachu vysavačem.

Popsané vzorkování je určeno pro následnou analýzu emergentních kontaminantů v životním prostředí, jako je GC-HRMS a LC-HRMS, případně alternativními technikami s nižším, ale stále dostatečným rozlišením, např. GC-MS/MS, LC-MS/MS.

Koncentrace zhášečů hoření ve vnitřním ovzduší jsou obecně vyšší než ve venkovním, protože se zde vyskytují majoritní zdroje. Například pro zhášeče PBDE (polybromované difenylethery) to prokázaly studie po celém světě, rozdíl je až padesátinásobný². V tomto referátu je věnována zvýšená pozornost vnitřnímu ovzduší, nicméně mnohé principy odběru pro vnitřní ovzduší jsou v zásadě platné i pro ovzduší vnější.

2.1. Význam vnitřního ovzduší

Kvalita vnitřního ovzduší³ je významným faktorem z hlediska možného ovlivnění lidského zdraví. Podíl vnitřního ovzduší na celkové inhalační expozici je dán časem

stráveným v daném prostředí a koncentrací látek. Většina lidí pobývá ve venkovním prostředí okolo 2–3 hodin (5 až 12 %) a zbylou část dne stráví v bytě, v práci, v dopravních prostředcích a v různých jiných budovách. Význam vnitřního ovzduší pro inhalační expozici však není u všech látek stejný. Je ovlivněn poměrem koncentrací ve venkovním a vnitřním ovzduší, mění se v čase a vyvíjí se i díky změnám ve společnosti a změnám v životním stylu. Snahy o úspory energie v posledních desetiletích minulého století vedly k řadě kroků, zvyšujících koncentrace některých látek ve vnitřním prostředí. Začaly se používat nové konstrukční stavební prvky – např. dokonale těsnící plastová okna a materiály s vyššími tepelně izolačními vlastnostmi, obsahující řadu chemických látek, jsou stále častěji instalovány systémy úpravy vzduchu (klimatizační a ventilační jednotky s nuceným oběhem vzduchu) a zvyšuje se intenzita používání přípravků tzv. bytové chemie. Současně došlo v případě některých látek ke snížení venkovních koncentrací, což relativní význam kvality vnitřního ovzduší ještě zvýšilo.

Uvědomíme-li si tato expoziční data, je zřejmé, že z hlediska ochrany zdraví je důležité identifikovat a objektivizovat nepříznivě působící faktory vnitřního prostředí, odhadnout míru jejich zdravotního rizika a navrhnout opatření k jejich snížení. Zatímco kvalita venkovního či pracovního ovzduší je regulována již dlouhou dobu, legislativní norma zaměřená na vnitřní nepracovní ovzduší se vlastně datuje až 1. lednem roku 2005.

2.2. Legislativní rámec

Vnitřní prostředí³ lze dále dělit na pracovní prostředí, pobytové prostory, byty a ostatní (např. dopravní prostředky, jiné stavby...). Problematiku pracovního prostředí komplexně shrnuje Nařízení vlády MZ ČR č. 361/2007 Sb. (cit.⁴), kterým se stanoví podmínky ochrany zdraví zaměstnanců při práci ve znění následných právních úprav, prostředí pobytových místností je pokryto Vyhláškou MZ ČR č. 6/2003 Sb., kterou se stanoví hygienické limity chemických, fyzikálních a biologických ukazatelů pro vnitřní prostředí pobytových místností⁵. Tato vyhláška stanoví, na základě zmocnění § 13 zákona 258/2000 Sb. o ochraně veřejného zdraví⁶, hygienické limity chemických, fyzikálních a biologických ukazatelů pro vnitřní prostředí pobytových místností, staveb zařízení pro výchovu a vzdělávání, vysokých škol, škol v přírodě, staveb pro zotavovací akce, staveb zdravotnických zařízení léčebně preventivní péče, ústavů sociální péče, ubytovacích zařízení, staveb pro obchod a staveb pro shromažďování většího počtu osob. Definici pobytové místnosti pak lze nalézt ve Vyhlášce MMR č. 268/2009 Sb., o technických požadavcích na stavby ve znění následných právních úprav – 20/2012 Sb. (cit.⁷).

Strategie vzorkování ovzduší ve vnitřním, nepracovním prostředí je pro potřeby naplnění Vyhlášky MZ ČR č. 6/2003 Sb. (cit.⁵) zpracována formou metodického návodu⁸, který respektuje požadavky normy „ČSN EN ISO 16000-1 Vnitřní ovzduší – Část 1: Obecná hlediska odběru vzorků“ a specifických norem této řady. Je ale koncipován

i pro širší použití, tj. i pro sledování látek a pobytových místností, resp. typů vnitřního prostředí, které nejsou v uvedené vyhlášce nebo v citované normě uvedeny.

2.3. Používané principy odběru vzorku

Metody vzorkování³ obecně dělíme na odběry aktivní, pasivní využívající difuze a na přímý odběr vzorku. Certifikovaná metodika postupu pro pasivní vzorkování volného ovzduší je uvedena ve Věstníku ministerstva životního prostředí⁹. Některé zde uvedené principy a postup vzorkování lze převést i na měření prostředí vnitřního. Pasivní vzorkování poskytuje informace o dlouhodobé průměrné úrovni koncentrace daných látek, ale nesleduje rychlé a nárazové změny znečištění, dále při něm není možné exaktně stanovit prošlý objem vzduchu. Při aktivním vzorkování může být výsledek ovlivněn aktuálními podmínkami při měření, jak během odběru, jako je například počasí, tak před odběrem, jako je například vyvětrání nebo jiné neobvyklé ovlivnění kvality vzduchu v místnosti.

Pro zvolení strategie odběru je podstatné, že většina zkoumaných látek se v ovzduší nalézá na prachových částicích, a nikoliv jako volný plyn, viz další náš, paralelně psaný, referát o výskytu bromovaných a organofosfátových zhašečů v ČR.

2.4. Vzorkování vnitřního ovzduší

Zatím co otázky spojené s vzorkováním venkovního ovzduší³ jsou řešeny v přílohách č. 2, 3, 4, 6 Vyhlášky vlády č. 330/2012 Sb., z 8. 10. 2012 o způsobu posuzování a vyhodnocení úrovně znečištění, rozsahu informování veřejnosti o úrovni znečištění a při smogových situacích¹⁰, adekvátní podklady pro vnitřní ovzduší dosud nebyly k dispozici. Částečně použitelná je obecná norma ČN EN ISO 16000-1, Vnitřní ovzduší, část 1: Obecná hlediska odběru vzorků, vydaná v roce 2007.

Specifické normy řady 16000 pak až na výjimky (ČSN EN ISO 16000-7 řešící problematiku vzorkování azbestových respirabilních vláken) řeší pouze problematiku definovaného odběru vzorku nebo analytického stanovení.

Vnitřní ovzduší můžeme definovat jako ovzduší, které nemá přímé spojení s ovzduším venkovním a/nebo je natolik ovlivňováno vnitřními zdroji, že se významně liší od ovzduší venkovního. Může mít i zcela specifické mikroklima. Důvodem/příčinou měření kvality vnitřního ovzduší bývají nejčastěji měření vedoucí ke kontrole plnění stanovených limitů či doporučených hodnot, kontrole nápravných opatření, měření k určení expozice uživatelů, resp. k hledání kauzality mezi látkami vyskytujícími se ve vnitřním prostředí a nepříznivými účinky na zdraví pozorovanými uživateli nebo k odhadu zdravotních rizik. Velmi častým důvodem pro měření jsou stížnosti uživatelů a z toho plynoucí konflikty.

Volba strategie vychází ze zadání (účelu měření), musí respektovat požadavky zadavatele a možnosti řešitele včetně technických omezení (prostory, jejich vlastnosti

včetně mikroklimatických a meteorologických faktorů, režimy činnosti zdrojů, aktivity uživatelů, možnosti analytických postupů atd.). Přitom vzorkováním samotným nesmí být ovlivněn jak režim činnosti v proměřovaných prostorách, tak měřené hodnoty kvality ovzduší. Při přípravě měření a při měření samotném je zapotřebí, mimo tvaru prostoru a rozmístění potenciálních zdrojů, vždy vzít v úvahu ventilaci (výměnu vzduchu), povahu a režim zdrojů měřených škodlivin, uživatele a jejich činnosti, typ a využití měřeného prostoru a mikroklimatické faktory (teplota a relativní vlhkost). Ve vztahu k účelu měření a validitě získávaných hodnot musí být minimalizováno nebezpečí ovlivnění odběru nebo měřených hodnot uživatelem/uživateli proměřovaného prostoru.

Reprezentativnost vzorku musí splňovat požadavky vyhlášky č. 6/2003 Sb. (cit.⁵), kde je v § 4, bod 2. uvedeno že: „Požadavky na kvalitu vnitřního prostředí staveb se pokládají za splněné, nepřekročí-li střední hodnota hodinové koncentrace zjišťované látky v měřeném intervalu za standardních podmínek limitní koncentrace uvedené v příloze č. 2. Měřeným intervalem se postihuje potenciální expozice a variabilita koncentrací zjišťované látky“.

Pro získání reprezentativního vzorku vnitřního ovzduší jsou důležitá následující pravidla:

- vzorkováním samotným nesmí být ovlivněn jak režim činnosti v proměřovaných prostorách, tak měřené hodnoty kvality vnitřního ovzduší,
- měřeným intervalem musí být pokryta potenciální expozice a časová a prostorová variabilita koncentrací zjišťované látky,
- při měření by mělo být dodržováno pravidlo 10 %. Odebíraný objem vzorku za 1 hodinu by měl být menší než hodnota 10 % přirozené ventilace nebo by měl být menší než 10 % objemu měřené místnosti,
- v případě řízené výměny vzduchu (ventilace) nebo úpravy vzduchu (klimatizace) by mělo měření začít minimálně po třech hodinách od jejího spuštění (předpokládá se, že za tuto dobu se vzduch v místnosti minimálně třikrát vyměnil),
- při měření je zapotřebí mít vždy k dispozici informace o hodnotách základních mikroklimatických parametrů proměřovaného prostoru (teplota, relativní vlhkost a tlak vzduchu). V optimálním případě by měly být k dispozici i údaje o výměně vzduchu a jeho proudění,
- aby bylo možno naměřené hodnoty dobře interpretovat, je zapotřebí vést přísnou evidenci všech situací a jevů, které se staly v době měření a mohly by ovlivnit naměřené hodnoty, včetně detailního popisu prostoru (materiály, vybavení, potenciální zdroje).

Celková doba měření, interval a frekvence vzorkování závisí na účelu měření, vlastnostech stanovované látky, na jejích potenciálních zdravotních účincích, charakteristikách zdroje (režim, vydatnost, závislost na mikroklimatických faktorech) a na omezeních (citlivost) daných zvoleným analytickým postupem. Podle požadavků Vyhlášky č. 6/2003 Sb. je nutno postihnout časovou variabilitu koncentrací sledované látky danou režimem činnosti zdroje, antropogenními vlivy (denní cyklus, činnosti uživatelů

prostoru), mikroklimatickými faktory a v neposlední řadě i sezónností (topná/netopná sezóna). Vzorkovací interval a frekvence vzorkování by v optimálním případě měly postihnout hodnocenou škodlivinu a dynamiku jejího zdroje/zdrojů. (Ve skutečnosti je vždy nutno nalézt kompromis mezi režimem provozu zdroje a technickými možnostmi. Doporučovaný minimální interval vzorkování jsou 3 hodiny.)

Z hlediska získání reprezentativního vzorku je neméně důležité umístění odběrového systému. Konkrétní, optimální místo nelze předem určit, o výběru rozhoduje mnoho faktorů (tvar prostoru, proudění vzduchu, měřená látka/látky, rozmístění identifikovaných zdrojů atd.). Často je zapotřebí pro reprezentativní popis koncentrací rozmístit několik odběrových zařízení pokrývajících prostorovou a výškovou variabilitu. Rozmístění odběrového systému/odběrových systémů v konkrétních případech by mělo vycházet z těchto, obecně formulovaných, doporučení:

- malé prostory – do 30 m² – odběrové sondy by měly být umístěny ve středu místnosti, nejméně 1 m od zdi a ve výšce 1 až 1,5 m nad podlahou (dýchací zóna),
- velké prostory – nad 30 m² – je třeba rozdělit na části, nejlépe ve vztahu k úrovni ventilace a režimu či účelu využití, odběrové sondy se umísťují vždy nejméně 1 m od zdi a ve výšce 1 až 1,5 m nad podlahou – v dýchací zóně,
- v prostorech s vysokým stropem, tj. výškou stropu nad 10 m (např. sportovní nebo kulturní zařízení) je nutno proměřit celou výšku prostoru. I na vyvýšených místech daného prostoru by odběrové sondy měly být umístěny nejméně 1 m od zdi a ve výšce 1 až 1,5 m nad podlahou,
- pokud se jedná o prostory s řízenou úpravou vzduchu (klimatizace) nebo řízeným oběhem (ventilace), lze doporučit diferenční odběry vzorků dvěma systémy na vstupu a výstupu do/z hodnoceného prostoru,
- je zapotřebí se vyhýbat místům v blízkosti stálého či nárazového zdroje tepla, průvanu nebo naopak „tišinám“ tj. kamnům a dále chladným nebo naopak prosluněným místům v proměřovaném prostoru.

2.5. Specifika vnitřního ovzduší

Mezi vnitřním a vnějším ovzduším dochází k neustálému přenosu látek, a to jak infiltrací (netěsnosti), tak přímým větráním. Infiltraci ovlivňuje především konstrukce budovy a není přímo uživatelem ovlivnitelná, větrání jako individuální uživatelská aktivita, patří mezi procesy, kdy uživatel kvalitu vnitřního ovzduší může významným způsobem ovlivňovat, a to ať už se jedná o změnu mikroklimatických faktorů, narušení rovnovážného stavu, únik látek do venkovního ovzduší nebo naopak o transport látek z více znečištěného venkovního ovzduší. Při rozhodování, zda před měřením nebo při měření větrat, je nutno zvážit účel prováděného měření. Pokud se jedná o kontrolu plnění stanovených limitů, lze využít skutečnosti, že pokud nejsou limity překročeny nebo překračovány za nejhorších možných podmínek, nejsou, resp. nebudou, překračovány

ani za jiné situace. To znamená, že v případě měření látek, jejichž zdroje jsou pouze ve vnitřním prostředí (stavební materiály nebo vybavení místnosti), lze doporučit začít měření až po určité době (doporučují se 3 hodiny) po posledním vyvětrání a v průběhu měření větrání omezit na nutné minimum, případně nevětrat, aby nebyl narušen rovnovážný stav. V situaci, kdy je závažný zdroj škodlivin naopak ve venkovním prostředí a kdy je zapotřebí hodnotit jak infiltraci, tak expozici při větrání, je zapotřebí pokrýt měřením obě varianty. V případě, kdy cílem měření je zjistit reálnou koncentraci použitelnou pro nepřímé hodnocení expozice uživatelů vnitřního prostředí, je nutno před měřením a při měření zachovávat standardní (obvykle užívaný) režim větrání.

Hodnocené, resp. sledované škodliviny ve vnitřním ovzduší mají často zdroje i ve venkovním ovzduší, což může způsobovat problémy při interpretaci naměřených hodnot. Řešením je souběžné měření kvality venkovního ovzduší, kdy je kontrolní vzorek odebírán v blízkosti budovy a v optimálním případě ve výšce patra budovy, ve kterém je umístěn hodnocený prostor. Variantním řešením je měření kvality venkovního ovzduší na návětrné straně budovy – lze převzít i hodnoty z vhodně umístěné reprezentativní stacionární stanice nebo použít mobilní měřicí jednotky. Cenné pak jsou i souběžně získávané informace o meteorologických parametrech venkovního ovzduší (směr a rychlost větru, teplota, vlhkost, tlak).

2.6. Aktivní odběr

Principem aktivního odběru je přesátí vzduchu přes filtr, na který se zhášeče deponují, a který se potom analyzuje. Postup aktivního odběru vnitřního a venkovního ovzduší je jak z hlediska přístrojového vybavení, tak z hlediska postupu při manipulaci se vzorky v zásadě shodný.

Pro aktivní odběr vzorků vzduchu pro stanovení zhášečů se používá křemenných filtrů nebo filtrů ze skleněných vláken a PUF zátek. Využívá se vysokoobjemových (HVS), nebo středněobjemových (MVS) odběrových zařízení. Například na vysokoobjemový vzorkovač MD-05 od firmy Digital se můžou nasadit volitelné hlavice určující velikosti částic vstupujících na filtr, a to PM10, PM2,5 a PM1. (Definice PMX zní tak, že X určuje velikost částic, které projdou velikostně selektivním vstupním filtrem vykazujícím pro aerodynamický průměr X μm odlučovací účinnost 50 %.) Zachytá vrstva na misce hlavice zachycuje prachové částice, jejichž velikost je větší než 10 μm (resp. 2,5 μm , resp. 1 μm), podle typu hlavice. Nasávaný vzorek ovzduší je tedy po průchodu dělicí hlavou zbaven částic větších než PM10 (resp. PM2,5, resp. PM1). Vzduch poté prochází přes filtr a dále případně přes druhý filtr z polyurethanové pěny. Konstrukce přístroje zajišťuje odběr vzduchu v dýchací zóně člověka, tj. 1 až 1,5 m nad terénem. Vzorek se zachycuje na filtr ze skleněných mikrovláken. Používají se filtry o průměru 150 mm, s plošnou hmotností 65 g/m². Materiálem je borosilikátové sklo bez obsahu poživ. Příprava a vyčištění filtru před

vzorkováním může probíhat tak, že až 20 filtrů se najednou zahřívá v muflové peci při teplotě 450 °C po dobu 8 h. Poté se jednotlivé filtry zabalí do hliníkové fólie.

Filtr z polyurethanu (PUF) ve tvaru válce slouží k zachycení plynné složky a může se umístit do odběrové trasy za filtr skleněný. Používají se válce o průměru 6,5 cm a výšce 8 cm. Umístění druhého PUF filtru je volitelné a není ve všech případech nutné.

Vzorkovač musí být vybaven systémem, který automaticky reguluje provozní průtok tak, aby dělicí hlava po dobu odběru plnila svou funkci správného rozdělení do frakcí. K udržení definovaného průtoku je pro ověření a případnou úpravu přístroje nutná pravidelná kontrola referenčním průtokoměrem. Průtokoměr je nasazen místo odběrové hlavice.

Příklad čištění filtrů v laboratoři před odběrem

Nové filtry se umístí do Soxhletova extraktoru vhodné velikosti tak, aby nebyly příliš deformovány. Čistí se sekvencí následujících rozpouštědel: toluen (24 h), aceton (24 h) a toluen (8 h). Po extrakci se v digestoři z filtrů ručně vymačká rozpouštědlo přes filtrační papír s použitím rukavic odolných vůči rozpouštědlům. Vlhké filtry se ponechají uschnout volně na vzduchu v digestoři. Poté je každý filtr zabalen do hliníkové fólie a uložen do plastového sáčku. Vyčištěné PUF se uchovávají na chladném a suchém místě, a to nejdéle po dobu 6 měsíců po vyčištění. Účinnost čištění PUF se kontroluje zpracováním čistého neexponovaného PUF celým postupem se spikem isotopově značených standardů.

2.7. Odběr prachu

Pro analýzu kvality vnitřního ovzduší můžeme odebrat prach v dané místnosti vysavačem. Lze použít komerčně dostupné vysavače pro průmyslové nebo domácí použití, příkladem může být suchý průmyslový sáčekový vysavač Karcher WD 3 na 1200 W. V případě souběžného měření aktivním odběrem a vysavačem prachu je vhodné odebrat prach – vysát podlahovou plochu – až po ukončení měření a odnesení přístrojů z místnosti tak, aby předcházející činnost neovlivnila množství prachu na podlahové ploše.

Odběr prachu v místnosti provádíme vysavačem na definované podlahové ploše. Minimální množství vysátého prachu, který je potřeba k analýze, vychází z používaných analytických přístrojů a postupů. Množství odebraného (vysátého) prachu na jednom čtverečním metru podlahové plochy se případ od případu značně liší. Příčin může být mnoho, množství závisí například na materiálu pokrytí podlahy. Dále pak například u koberce na použitém materiálu a výšce chlupů, na době uplynulé od předchozího vysávání, na prašnosti v místnosti, na užívání místnosti a s tím spojeným vířením prachu atd. S ohledem na stávající analytické metody, jejich meze detekce a možnost opakovaného stanovení je vhodné odebrat minimálně 10 g vzorku. Aby byly výsledky porovnatelné, je účelné zvolit jednotnou plochu, která bude vysávána. S ohledem na velikosti běžných ploch sledovaných místností ji můžeme

zvolit např. 30 m². Zvolená plocha podlahy bude vysávána shodně u všech místností měřených v rámci jednoho projektu.

V rámci přípravy k odběru je třeba vyčistit všechny části vysavače a v případě sáčkového vysavače nasadit nový sáček. U podlahové plochy je třeba rozlišit všechny druhy pokrytí – koberec, lino, parkety. V případě potřeby u velkých prostor vysajeme zvlášť plochy s různým povrchem. Materiály povrchu podlahy značně ovlivňují koncentraci zhášečů hoření v daném vzorku. Důvodem je, že podlahová plocha samotná může být zdrojem zhášečů. Například koberce obsahují velký podíl různých typů zhášečů, v případě mechanického otěru koberce při luxování může dojít k uvolnění částic/vláken koberce samotného, které výrazně zvýší koncentrační úrovně.

Dále je ovlivňuje u koberců doba od posledního vysávání, stáří, četnost způsobu čištění a stav koberce. Další významné vlivy jsou kvalita vzduchu před odběrem, větrání, četnost pohybu a zvyky lidí (kouření cigaret) atd. Vzorky umístíme v polyethylenovém „zip-lock“ sáčku do transportního boxu. Stejně jako pro vzorky ovzduší by neměla teplota v chladicím boxu překročit 10 °C. Vzorky jsou před analýzou v laboratoři uloženy v mrazáku s běžným rozsahem teplot od –4 °C do –18 °C.

V laboratoři se pak výsledný vzorek připraví tak, že se z něj odstraní nehomogenní části, např. papírové či textilní části, inertní materiály (sklo), zbytky jídel apod. Obsah se homogenizuje namletím ve vysokootáčkovém homogenizéru typu Total Blender s nerezovou nádobou, s vysokou odolností použitých materiálů, mletím po dobu 1 min, s cílem dosažení totální homogenizace a prachové frakce. Obsah se oseje přes 1 mm síto, přičemž se předpokládá totální prosev frakce. Nadsítová frakce se odstraní a není pro zpracování použita.

Velikost analyzovaných frakcí není celosvětově sjednocena. Pro zhášeče PBDE a HBCDD (hexabromcyklododekan) se problematice výběru velikosti prachových částic věnuje japonská studie¹¹, kde se jako referenční používá síto s 250 µm otvory.

3. Odběr pevných materiálů

Jak již bylo uvedeno, zhášeče jsou obsaženy jak ve výrobcích, kam byly při výrobě záměrně přidány, tak v dalších pevných materiálech v životním prostředí, kam se dostaly po uvolnění z matric původních výrobků. Z hlediska metod odběru pevných materiálů závazná metodika pro odběr vzorků není stanovena.

Strategii výběru analyzovaných materiálů se ve většině případů volí jako náhodný výběr. Při výběru se přihlíží nejen k předpokládanému vysokému obsahu těchto látek v daném materiálu, ale také k možným expozičním cestám zhášečů do lidského těla. Zvažují se kritéria, jako je obvyklá vzdálenost předmětu od těla člověka nebo doba kontaktu s člověkem/lidmi, vše s ohledem na možné příjmové cesty: inhalace, ingesce nebo přechod přes kůži. U některých výrobků je druh a množství zhášečů deklarován bez-

pečnostním listem výrobce, např. u PUR pěny s požadavkem na požární třídu B1 (těžce hořlavá/samozhášlivá) je deklarován tris(2-chlor-1-methylethyl)-fosfát a to ve výši až 25 hm.% výrobku¹².

Z výše uvedených kritérií je vhodné sledovat například tyto předměty běžného užití:

- stavební materiály – ve veřejných budovách rostou požadavky na protipožární bezpečnost,
- elektronika – významnými zdroji zhášečů v místnostech jsou části počítačů, zejména tištěné spoje a zadní kryty od TV a LCD^{13,14},
- textilie – je známo, že do dětského oblečení se zhášeče ve zvýšené míře přidávaly ve Velké Británii,
- podlahové krytiny,
- další výrobky: hračky, termoplasty – termohrnky¹⁵, materiály v interiéru aut apod.

Další významné pevné matrice, kde se zhášeče vyskytují, a kde zjištění jejich koncentrací přispívá k pochopení a kvantifikaci způsobů kumulace zhášečů v lidském těle, jsou mimo jiné potraviny a kaly a sedimenty z čistíren odpadních vod. V potravinách je pro koncentraci v dané komoditě určující lipofilní charakter zhášečů, proto jsou analyzovány potraviny s vysokým obsahem tuků, jako jsou ryby, maso, tuky, mléko, mléčné výrobky, vejce, ovoce (jablka mají lipofilní slupku). Zátěž obyvatelstva z ingesce v daném místě závisí na spotřebním koši potravin a místních dietárních zvyklostech.

V neposlední řadě jsou analyzovány humánní vzorky: sérum, tuková tkáň a kostní dřev. Následuje příklad postupu odběru těchto tří položek:

sérum – odběr 45 ml (5 × 9 ml Vacuette Greinere jednorázových zkumavek bez antikoagulantů), následná centrifugace za účelem separace séra; zmrazené sérum je uchováno v čistých, jednorázových zkumavkách až do analýzy při teplotě –20 °C,

tuková tkáň – odběr vzorků z abdominální tukové tkáně do jednorázových plastových nádob, uchovává se při –20 °C, pro analýzu je třeba minimálně 10 g tuku,

kostní dřev – je nutné zajistit minimálně 40 g tukové fáze, která se uloží do 50 ml, jednorázové plastové zkumavky. Odběr vzorků je prováděn během aspirace kostní dřevě a vzorky jsou ihned zpracovány nebo zamrazeny při –20 °C. Pro usnadnění aglutinace erytrocytů a srážení jsou vzorky doplněny o stejný objem gelafundinu a inkubovány 1 hodinu při pokojové teplotě, centrifugace supernatantu při 1000 rpm, resuspendace peletu v 1 ml destilované vody a sušení pomocí Na₂SO₄, následuje extrakce.

Podle druhu materiálu lze pro zhášeče využít obecné metodiky odběru, např. pro textil^{16,17}, plasty^{18,19}, tekuté izolanty²⁰, asfaltové pásy, fólie¹⁹, dřevěné materiály²¹, apod.

Potřebné množství odebíraného vzorku je závislé na vlastnostech vzorků, zejména jeho hustotě a struktuře (pórovitosti, velikosti zrn). Je vhodné odebrat alespoň 150 g vzorku. Při odběru je třeba dbát na reprezentativnost odběru.

Homogenizování vzorku může probíhat namletím ve

vysokootáčkovém homogenizéru typu Total Blender s nerezovou nádobou, s vysokou odolností použitých materiálů, mletím po dobu 1 min, s cílem dosažení totální homogenizace.

4. Pasivní odběr vzorků vody

Tato kapitola se zaměřuje na pasivní vzorkovače jako na progresivní způsob měření zhášečů ve vodě. Bohužel, přes širší nasazení pasivních vzorkovačů, legislativa prozatím v ČR chybí. Pro měření nepolárních látek, jako jsou PBDE a HBCDD, je možné použít pasivní vzorkovače SPMD (Semi Permeable Membrane Device)²², které využívají polopropustnou membránu, naplněnou syntetickým trioleinem. Molekuly stanovované látky přecházejí difuzí přes stěnu SPMD do vzorkovacího média, trioleinu, kde dochází k jejich akumulaci. Celková koncentrace v SPMD je přímo úměrná době vzorkování. Metoda je určena pro vzorkování glaciálních, pitných, povrchových, odpadních vod a vod z vrtů. Membrána je zhotovena z LDPE definovaných parametrů (délka cca 91 cm, šířka 2,5 cm, plocha cca 400 cm², tloušťka stěny 75–100 μm, velikosti pórů ≈10–9 μm); v některých aplikacích mohou být velikosti menší. Jako vzorkovací složky se ve standardních SPMD používá triolein – neutrální triacylglycerid (1,2,3-tri(*cis*-9-oktadecenoyl)glycerol, a to obvykle v množství 1 ml. Pro zabránění úniku je membrána po jeho naplnění na obou svých koncích zatavena.

Pro měření polárních látek, jako jsou organofosforové zhášeče, se používají pasivní vzorkovače POCIS (polar organic chemical integrative samplers), např. cit.²³. POCIS systém je tvořen tělem vzorkovače z nerezové oceli ve formě přírub, membránou a sorpčním materiálem umístěným mezi membránami. Vhodný sorbent je volen podle vzorkovaných látek. Molekuly polárních látek z rozpustné fáze procházejí membránou specifického povrchu a plochy, difuzí procházejí do adsorpční vrstvy, kde dochází k jejich akumulaci. Systémy SPMD a/nebo POCIS se umísťují do ochranných průtočných košů, které mimo jiné usměrňují tok média přes membránu v případě turbulentních režimů. Konstrukce vzorkovacích zařízení může být rozdílná pro různé druhy vodního prostředí (podzemní, povrchové, řeciště atd.) a různé aplikace.

5. Závěr

Referát se věnuje problematice a metodickému postupu odběru vzorků ovzduší, pevných materiálů a vody při stanovení koncentrací chemických látek, které se dostanou do životního prostředí z výrobků obsahujících zhášeče hoření. Množství zdrojů a transportních cest je poměrně komplikované. Sjednocení postupu je nutný krok k správné interpretaci, pochopení a srovnání výsledků analýz, které vedou k zjištění expozičních cest a kvantifikaci celoživotní kumulace zhášečů v lidském těle a následnému odhadu zdravotní zátěže obyvatelstva jako podklad

pro účinná opatření k snížení této zátěže. Při měření ovzduší je podstatný výběr metody (pasivní, aktivní a odběr prachu), které lze i kombinovat. Pro pevné materiály je vzhledem k celkové náročnosti analýzy kritický výběr vzorku tak, aby výsledek co nejlépe naplnil účel analýz při co nejmenším počtu vzorků.

Poděkování projektu „Zhášeče hoření ve výrobcích a ve vnitřním prostředí v ČR“ - TB030MZIP003 podpořeného TA ČR v rámci programu BETA. Autoři by rádi poděkovali za finanční podporu Národnímu programu udržitelnosti I číslo LO-1215 (MŠMT - 34870/2013).

Seznam zkratk

FR	zhášeče hoření (fire retardants)
GC-HRMS	plynová chromatografie s hmotnostním detektorem o vysokém rozlišení
LC-HRMS	kapalinová chromatografie s hmotnostním detektorem o vysokém rozlišení
GC-MS/MS	plynová chromatografie s hmotnostní detekcí
LC-MS/MS	kapalinová chromatografie s hmotnostní detekcí
PBDE	polybromované difenylethery
PUF	polyurethan
HBCDD	hexabrom-cyklohexadecany
rpm	otáčky za minutu
SPMD	semipermeabilní membránové zařízení (semi permeable membrane device)
LDPE	polyetylen s nízkou hustotou
POCIS	integrační vzorkovače pro polární organické chemikálie (polar organic chemical integrative samplers)

LITERATURA

1. Bergman A., Ostman C., Nyborn R., Sjödin A., Carlsson H., Nilsson U., Wachtmeister C. A.: *Organohal.* Comp. 33, 414 (1997).
2. Wilford B. H., Shoeib M., Harner T., Zhu J., Jones K. C.: *Environ. Sci. Technol.* 39, 7027 (2005).
3. Kotlík B.: *Vzorkování II, Životní prostředí*. Ing. Václav Helán – 2THETA, Český Těšín 2016.
4. Nařízení vlády č. 9/2013 Sb., kterým se mění nařízení vlády č. 361/2007 Sb., kterým se stanoví podmínky ochrany zdraví při práci.
5. Vyhláška č. 6/2003 Sb., kterou se stanoví požadavky hygienické limity chemických, fyzikálních a biologických ukazatelů pro vnitřní prostředí v pobytových místnostech některých staveb.
6. Zákon č.258/2000 Sb., O ochraně veřejného zdraví a změně některých souvisejících zákonů – ve znění platném k 1. 1. 2010.
7. Vyhláška č. 20/2012 Sb., ze dne 9. ledna 2012, kterou se mění vyhláška č. 268/2009 Sb., o technických požadavcích na stavby.
8. Metodický návod MZ ČR a Hlavního hygienika ČR

- z 23. 3. 2007 pro měření a stanovení chemických, fyzikálních a biologických ukazatelů kvality vnitřního prostředí podle vyhlášky č. 6/2003 Sb. (Čj. OVZ-32.0-08.3.07/8559).
9. Klánová J: *Pasivní vzorkování volného ovzduší – certifikovaná metodika*. Věstník MŽP 2015.
 10. Vyhláška vlády č. 330/2012 Sb., z 8. 10. 2012 o způsobu posuzování a vyhodnocení úrovně znečištění, rozsahu informování veřejnosti o úrovni znečištění a při smogových situacích.
 11. Kajiwara N., Takigami H.: *Organohal. Comp.* 77, 553 (2015).
 12. <http://www.soudal.cz/produkt/soudafoam-b1>, staženo 4. 12. 2016.
 13. Takigami H., Suzuki G., Hirai Y., Sakai S.: *Organohal. Comp.* 69, 437 (2007).
 14. Takigami H., Suzuki G., Hirai Y., Ishikawa Y., Sunami M., Sakai S.: *Environ. Int.* 35, 688 (2009).
 15. http://ekonomika.idnes.cz/termohrnky-skodi-zdravi-ukazal-test-mf-dnes-je-v-nich-brom-p3a-/ekonomika.aspx?c=A120109_171323_ekonomika_abr, staženo 5. 12. 2016.
 16. *Strojově vyráběné textilní podlahové krytiny – Odběr a řezání zkušebních vzorků pro fyzikální zkoušky*. ČNI/UNMZ, Praha 1998.
 17. *Textilie – Odběr vzorků vláken, nití a plošných textilií ke zkouškám*. ČNI/UNMZ, Praha 2000.
 18. *Zkoušení plastů. Vzorkování*. ČNI/UNMZ, Praha 1991.
 19. *Hydroizolační pásy a fólie – Asfaltové, plastové a pryžové pásy a fólie pro hydroizolaci střech – Pravidla pro odběr vzorků*. ČNI/UNMZ, Praha 2002.
 20. *Skúšobné metódy elektroizolačných materiálov. Odber vzoriek kvapalných izolantov*. ČNI/UNMZ, Praha 1985.
 21. *Desky ze dřeva – Odběr vzorků, nařezávání a kontrola - Část 3: Přejímka izolované dávky desek*. ČNI/UNMZ, Praha 2004.
 22. Bergqvist P. A.: *SPMD (Semipermeable membrane devices) as a new, innovative method for quantitative measurement of lipophilic compounds in aquatic and terrestrial environment*. 2000, P. A. Bergqvist: Expos-Meter AB, Trehörning 34, SE-922 66, Taveleshj, Švédsko.
 23. Zhang Z., Hibberd A., Zhou J. L.: *Anal. Chim. Acta* 607, 37 (2008).

T. Ocelka^a, J. Oceánský^a, B. Kotlík^b and P. Kačer^c
 (^aE&H Services, a.s., Prague, ^bNational Health Agency, Prague, ^cDepartment of Organic Technology, University of Chemistry and Technology, Prague): **Sampling Methods for Fire Retardants**

Flame retardants, i.e., chemical compounds added to products to increase fire safety, occur in all components of the environment. To perform an efficient mapping of their sources and ways of exposure of human body to them, it is necessary to know their concentration in the air, in solid materials, and waters. For this purpose, primarily, it is desirable to unify the sampling methods, allowing the interpretation of results and their comparison. In case of air, a selection of the most appropriate method is necessary: either a passive sampling based on diffusion or an active sampling based of sucking of air through a filter or direct sampling of dust. For solid materials, it is important to take a representative sample.