

Saneringseffekter av C-agens vid inomhus- och utomhusförsök samt metodutveckling för snabb bedömning av B-saneringsresultat

PER OLA ANDERSSON, LINNEA AHLINDER,
KRISTINA ARNOLDSSON, OLA CLAESSON,
ANDREAS FREDMAN, ANNA-LENA JOHANSSON,
LARS LANDSTRÖM, ANDERS LARSSON,
ANDREAS LARSSON OCH PÄR WÄSTERBY



Per Ola Andersson, Linnea Ahlinder, Kristina
Arnoldsson, Ola Claesson, Andreas
Fredman, Anna-Lena Johansson, Lars
Landström, Anders Larsson, Andreas
Larsson och Pär Wästerby

KODEK 2016-2018

Saneringseffekter av C-agens vid inomhus- och
utomhusförsök samt metodutveckling för snabb bedömning av
B-saneringsresultat

Titel	KODEK 2016-2018 - Saneringseffekter av C-agens vid inomhus- och utomhusförsök samt metodutveckling för snabb bedömning av B-saneringsresultat
Title	
Rapportnr/Report no	FOI-R--4740--SE
Månad/Month	December
Utgivningsår/Year	2018
Sidor/Pages	19 p
Kund/Customer	Försvarsdepartementet
Forskningsområde	2. CBRN-frågor och icke-spridning
FoT-område	Ej FoT
Projektnr/Project no	A403218
Godkänd av/Approved by	Åsa Scott
Ansvarig avdelning	CBRN-skydd och säkerhet

Omslagsbild Per-Ola Andersson

Detta verk är skyddat enligt lagen (1960:729) om upphovsrätt till litterära och konstnärliga verk, vilket bl.a. innebär att citering är tillåten i enlighet med vad som anges i 22 § i nämnd lag. För att använda verket på ett sätt som inte medges direkt av svensk lag krävs särskild överenskommelse.

This work is protected by the Swedish Act on Copyright in Literary and Artistic Works (1960:729). Citation is permitted in accordance with article 22 in said act. Any form of use that goes beyond what is permitted by Swedish copyright law, requires the written permission of FOI.

Sammanfattning

I denna rapport sammanfattas den verksamhet som pågått inom projektet *Kontaminering och dekontaminering*, KODEK, under 2016-2018. Projektet har drivits inom tre olika experimentella delprojekt:

1. C-sanering i laborativ miljö
2. C-sanering i operativ miljö
3. B-sanering i laborativ miljö.

Utöver dessa delprojekt, där 1) och 2) är starkt kopplade till varandra, rapporteras även samarbetet med FFI i Norge, inom avtalet Nordic Clean, och det gemensamma arbetet med SkyddC inom Nato-gruppen Hazard Management Panel (HMP). Kort anges inriktningar för nästkommande treårsperiod.

Nyckelord: sanering, kontaminering, kemiska agens, militära färgsystem, snabb spektroskopisk analys, utomhusförsök, B-simili, NATO-standard AEP-65

Summary

In this report the activities of the project *Contamination and decontamination*, KODEK, for the period of 2016-2018 are summarized. The project has run in three different experimental based sub projects: 1) CWA decontamination in laboratory environment, 2) CWA decontamination in operational environment, and 3) BWA decontamination in laboratory environment. Additionally to these subprojects, where 1) and 2) are strongly linked, this report summarizes outcomes from collaboration with FFI in Norway, within the Nordic Clean agreement, and the joint work with The national CBRN Defence Centre within the NATO Hazard Management Panel (HMP) Group. Future aspects are given for the next three-year period.

Keywords: decontamination, contamination, chemical warfare agents, military paint system, rapid spectroscopic analysis, outdoor trials, BWA simulants, NATO standard AEP-65

Innehåll

1	Inledning	7
2	Aktiviteter och sammanfattning	8
2.1	C-sanering i laborativ miljö.....	8
2.1.1	Undersökning av hur stor andel av pålagd mängd C-agens som finns kvar i färgsystem efter sanering	8
2.1.2	Vindtunneexperiment med similiämnen (C).....	8
2.1.3	Utveckling av LIBS för djupprofilsundersökning av material och anpassning till utomhusförsök	9
2.1.4	Kontrollförsök på laboratorium för planering av fältförsök och för bättre tolkning av saneringsresultat.....	10
2.2	C-sanering i operativ miljö	11
2.2.1	Bakgrund och syfte	11
2.2.2	Försöksplanering	11
2.2.3	Sommarförsök 2016 och 2017.....	13
2.2.4	Vinterförsök 2018.....	14
2.3	B-sanering i laborativ miljö.....	15
2.3.1	Bakgrund B-sanering	15
2.3.2	2016-2017	15
2.3.3	2018	15
2.4	Samarbete med FFI, Nordic Clean II	16
2.5	Deltagande i NATO Hazard Management Panel (HMP)	17
2.6	Konferenser och besök	18
2.7	Sammanfattning och fortsättning	18
3	Leveranser	19
4	Referenser	19

1 Inledning

Den övergripande målsättningen för projektet *Kontaminering och Dekontaminering* (KODEK), är att utveckla och bygga ny kunskap kring kontaminering och sanering för att uppnå effektivare saneringsmetoder till stöd för Försvarmakten och civila myndigheter. I denna slutrapportering för perioden 2016-2018 beskrivs tre olika delprojekt som bedrivits:

- 1) C-sanering i laborativ miljö
- 2) C-sanering i operativ miljö
- 3) B-sanering i laborativ miljö.

Materialsanering har studerats inom KODEK under många år och olika typer av försök har genomförts. Olika processer påverkar mängden agens på och i material.

Problemställningen är komplex och ett stort antal parametrar påverkar resultatet:

- Materialegenskaper som homogenitet, porositet, ytarea m.m.
- Kemiska och fysikaliska egenskaper hos agens
- Omgivningsbetingelser som temperatur, fukt, vind och solstyrka.

Dessa parametrar påverkar i sin tur följande processer som är viktiga ur saneringsperspektiv och kvarvarande mängd efter sanering:

- Dropparnas utspridning på material
- Avdunstning
- Diffusion in i materialet av agens och saneringsmedel
- Desorption och återspridning
- Kemisk bindning till materialet
- Interaktion (inlösning, reaktion) med saneringsmedlet.

Många av dessa parametrar har undersökts under gångna treårsperiod för att öka den grundläggande förståelsen på molekylär nivå och förmågan att utveckla lämpliga analysmetoder för att utvärdera saneringsresultat och saneringsmetoder.



Figur 1. Saneringsförsök 2018 inklusive efterföljande eluering för analys av kvarvarande mängd.

2 Aktiviteter och sammanfattning

2.1 C-sanering i laborativ miljö

2.1.1 Undersökning av hur stor andel av pålagd mängd C-agens som finns kvar i färgsystem efter sanering

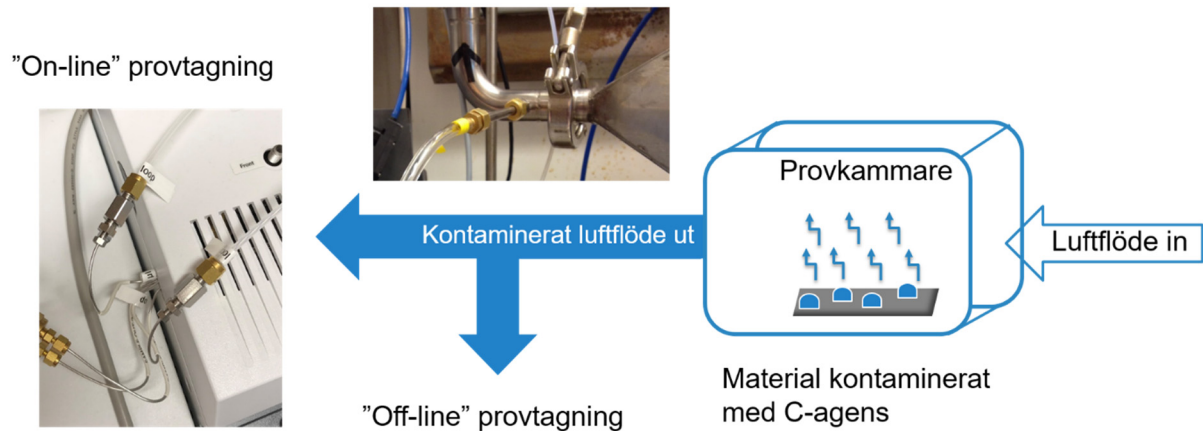
Bedömning av saneringseffektivitet kräver mätning av de restmängder agens som återstår efter sanering. Med grund i Nato-standard AEP 65 har mätningar utförts av restmängder på ytor och färgsystem både från studier under laborativa förhållanden och från fältförsök. Mätningarna görs med hjälp av extraktion av kvarvarande mängd från ytan och därpå kvantitativ analys av extraktet med Gaskromatografi-Masspektrometri (GC-MS). Metoden som finns beskriven i standarden har modifierats efter de behov som projektet har haft. Den har också varit en del i samarbetet med FFI inom Nordic Clean I och II, och mer detaljerad beskrivning av metodiken har redovisats tidigare (Andersson *et al.* 2014; Andersson *et al.* 2015; Björgero *et al.*, 2016).

2.1.2 Vindtunnellexperiment med similiämnen (C)

Under flera år har arbete pågått inom KODEK för att utveckla ett mikrovindtunnelsystem i syfte för att studera interaktion mellan material och agens, och samtidigt systematiskt kunna variera yttre parametrar som vind, temperatur och fuktighet på ett kontrollerbart sätt. Systemet får plats i ett dragskåp och är mobilt.

Under 2018 har vindtunneln färdigställt med ett värmeband, som monterats efter provcell för att kunna sanera vindtunneln efter försök genom att höja temperaturen på provluften upp till 180 °C. En ny provhållare har tillverkats med monterat SR 292 kol- och partikelfilter för att skydda sugpumpen, d.v.s. en dammsugare i detta fall. Sugpumpen skapar ett litet undertryck i kammaren för att kompensera för övertryck som kan bildas av tillförd luft, och därmed minimeras risken för läckage och bidrar till säkrare arbetsmiljö. Under året har en del modifikationer utförts för att vindtunneln ska vara lättare att använda samt verifiering av hela systemet från tidigare år [Andersson *et al.* 2017]. Vindtunneln är nu redo för on-line provtagning (provtagningsventil) med GC-MS analys, samt även med off-line sampling genom provtagning på tenaxadsorbent, se figur 2. Vindtunneln är portabel och är tänkt att användas även för skarpa ämnen.

Provtagning - avdunstad mängd



Figur 2. Material kontaminerat med C-simili (vätska), eller skarpt C-agens i framtiden, placeras i provkammare. Omgivande vind, temperatur och fukt kan varieras på ett kontrollerbart sätt. Exponerat material kan efter en viss exponeringstid tas ut ur kammaren för analys av kvarvarande mängd. Den analysen kan göras antingen direkt eller efter ett saneringssteg. För att bestämma avdunstad mängd görs två olika provtagningar, en on-line och en off-line, som analyseras med GC-MS.

Exempel på användningsområden för materialanalys:

- Förågningsprofiler under olika miljöförhållanden
- Förågningsprofiler med olika material
- Studier av ämnens interaktioner och reaktioner under olika miljöförhållanden
 - Nedbrytningsprodukter, bindning mellan material och agens
- Saneringseffektivitet och dess variation med miljöbetingelser och olika material
 - restmängder, riskbedömning (risk för återspridning).

2.1.3 Utveckling av LIBS för djupprofilsundersökning av material och anpassning till utomhusförsök

Laserinducerad plasmaspektroskopi (*laser induced breakdown spectroscopy* - LIBS) är en teknik som använts och förbättrats inom projektet för att studera kontaminationer inuti material på ett snabbt och enkelt sätt genom att detektera emitterande ljus från ett genererat plasma. Två försöksupställningar har satts upp. En för noggrannare laboratorieanalys [Landström et al., 2015] och en portabel variant för utomhusförsök [Andersson et al., 2016]. De senaste åren har fokus varit mot skarpa C-agens med kvarliggande karaktär HD, GA, GF och VX. Ett viktigt krav är att kunna särskilja signal från agens relativt materialet (bakgrund) så att fosforlinjerna från det kvarliggande ämnet kan urskiljas gentemot materialens (färgsystemens) ”skog” av bakgrundstoppar. Kalibrering gjordes år 2017 så att halt av ämne kan uppskattas [Andersson et al. 2017]. Dock säger det inget om vilken form ämnet är – intakt, nedbrutet, fritt eller kemiskt bundet. Det portabla systemet har använts vid fältförsök år 2016 och 2017, och exempel på resultat ses nedan under avsnitt 2.2. Effektiviteten hos flera saneringsmedel undersöktes under utomhusförsöken 2016 och framförallt under 2017. Slutsatser från LIBS-resultaten, erhållna direkt på plats, överensstämde med resultat från den mer tidskrävande efterföljande extraktionen och GC-analysen beskrivna under 2.2.3 (se tabell 1). Laboratorieupställningen har under året modifierats för att detektera svavel.

2.1.3.1 Möjligheter att detektera svavel med LIBS och tillgänglig hårdvara

För att möjliggöra detektion med LIBS av senapsgas (HD) i olika matriser, exempelvis för att utvärdera saneringseffektivitet undersöktes signalstyrka från svavel med anpassad

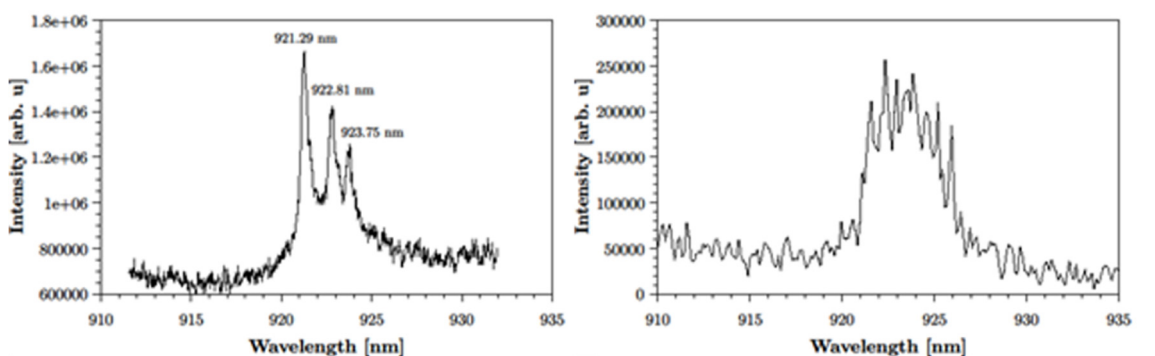
befintlig utrustning. Tillgängliga linjer (UV-NIR området) hittar man runt 546 och 922 nm, där de senare linjerna är betydligt starkare och signalstyrkan för dessa undersöktes.

Experiment

En pulsad UV-laser (244 nm) valdes för att generera plasmat från de olika proverna. UV-ljus valdes för att säkerställa god absorption i olika material, vilket även gör att tunnare skikt ableras (d.v.s. en bättre upplösning fås vid djupprofilering). Som mottagarprob användes två akromatiska linser med $f = 45$ mm och plasmat avbildades på en ”round-to-slit” fiber där slit-sidan monterats i ingångsplanet på olika spektrografer.

Resultat

Exempel på svavellinjerna från LIBS-mätningar på en svavelpellet (100 % S) kan ses i den vänstra grafen i figur 3. Detta spektrum visar 100 ackumulerade mätningar med en spektrograf optimerad för UV-ljus (gitter blaze @ 300 nm och intensifierad CCD-detektor med bäst känslighet i UV).



Figur 3. Till vänster: 100 ackumuleringar (pulser) på en svavelpellets med en högupplöst spektrograf med hårdvara (gitter och detektor) anpassad för UV. Höger: Resultat från en laserpuls på svavelpellets med en spektrograf med gitter och detektor bättre anpassad för NIR, med ökad förutsättning för detektion av svavel som konsekvens.

Med bättre anpassad hårdvara, i detta fall en spektrograf med ett gitter med blaze @ 750 nm och en intensifierad CCD-detektor optimerad för VIS-NIR erhålls tydlig signal redan vid en puls, se högra grafen i figur 3. Trots det är denna signal relativt svag jämfört tidigare signaler uppmätta från organofosfater via fosforemission, vilket visar att det är svårare att detektera svavel än fosfor med aktuell uppställning. Mätningar på färgsystem kontaminerade med DMSO, C-simili för HD innehållande svavel, gav tyvärr inga detekterbara svaveltoppar.

Analys av data och fortsättning

Andra vägar att förbättra S-signaler vid LIBS skulle kunna vara att flöda kvävgas eller en ädelgas över provytan, byta till hårdvara anpassad för 180 nm och/eller mäta på en större volym (= fler atomer). För HD kan även klor följas som markör, men p.g.a. den höga joniseringsenergin hittar man liknande utmaningar som för svavel.

2.1.4 Kontrollförsök på laboratorium för planering av fältförsök och för bättre tolkning av saneringsresultat

För att genomföra fältförsöken krävdes vissa förberedande tester; inför det första fältförsöket analyserades att belägningsgraden av agens på färgytorna gick att hantera och inför det andra fältförsöket utvärderades ett antal saneringsmedel för att prioritera rätt försök i fält. Efter fältförsöken återupprepades vissa försök på ett färgsystem under kontrollerade förhållanden i laboratoriet för att säkerställa att erhållna resultat var giltiga [Andersson *et al.*, 2014; Andersson *et al.*, 2016; Andersson *et al.*, 2017].

2.1.4.1 Saneringsmedels löslighet och nedbrytande effekt

Flera kommersiella produkter har testats som saneringsmedel (i samråd med SkyddC): två dedikerade för materialsanering av C-agens (A och J), och flera andra medel ändamålsenliga för andra tillämpningar. Löslighet i vatten undersöktes. De mest svårösliga medlen exkluderades hädanefter. Försök med Nuclear Magnetic Resonance (NMR) genomfördes för att kartlägga medlens nedbrytande förmåga på cyklosarin (GF) och senapsgas (HD), vilket visade sig kraftigt variera [Andersson, *et al.* 2017]. Saneringsmedel A innehar störst nedbrytande förmåga. Medel C hade sämst förmåga med avseende på GF, dock fungerade det ändå relativt bra som saneringsmedel (se tabell 1 och figur 4-5) p.g.a. gynnsamma löslighetsegenskaper.

2.1.4.2 Kompletterande analys av kvarvarad mängd efter sanering

a) Saneringsresultat av HD från ett färgsystem

För att säkerställa de saneringsresultat avseende HD som erhöles under fältförsöket 2016 så genomfördes försök under kontrollerade förhållanden i laboratoriemiljö på ett färgsystem. Två kommersiella saneringsmedel, A och J i figur 4, användes och försöken gjordes i tidsserie där påläggningstiden av agens varierade. Resultaten tyder på att inga av saneringsmedlen är effektiva nog att lösa ut HD som trängt in i färgen (inte ens vid kortare påläggningstider). Försöken verifierade därmed de erhållna resultaten från fältförsöken.

b) Saneringsresultat från två satser av samma färgsystem

Under fältförsöken 2016 och 2017 användes två olika batcher av samma färgsystem. För att säkerställa de skillnader i saneringsresultat som erhöles mellan åren, genomfördes försök under kontrollerade förhållanden i laboratoriemiljö med bägge satserna. Resultaten visade att batchen använd under fältförsöken 2016 generellt visade högre grad av saneringseffektivitet oavsett agens och saneringsmedel. Försöken verifierade därmed de erhållna resultaten från fältförsöken.

c) Svepelektronmikroskopering av färgsystem

Undersökningen består av två delar; bilder av färgytorna med hög förstoringegrad och elementaranalys av sammansättningen. En tydlig skillnad i ytstrukturen syns mellan färgsystem I tillverkade olika år. Den äldre färgen från 2016 ser i 1000x förstoring visserligen "skrovlig" ut, men uppvisar inga defekter eller kaviteter. Den nyare färgen från 2017, å andra sidan, ser inte så skrovlig ut, men uppvisar en stor mängd djupa håligheter över hela ytan. Den ser därigenom väldigt porös ut jämfört med färgen från 2016.

2.2 C-sanering i operativ miljö

2.2.1 Bakgrund och syfte

Under 2015 beslutade FOI och SkyddC att återuppta fältförsök med sanering. Syften var att utvärdera potentiella saneringsmedel och –metoder som används inom Försvarmakten idag, utvärdera ny teknik för snabb analys av restkontaminering och att återta kunskap om och erhålla erfarenheter från genomförande av saneringsförsök med skarpa ämnen under fältmässiga förhållanden. Under åren 2016 och 2017 genomfördes två fältförsök i sommarmiljö samt fem olika laboratorieförsök, och under 2018 genomfördes utomhusförsök i vintermiljö.

2.2.2 Försöksplanering

Här beskrivs det arbetsmiljöarbete som krävs för att genomföra fältförsök vid SkyddC med personal både från FOI och från SkyddC. Enhetschef utser en försöksberedare på FOI som ska upprätta en försöksplan, som beskriver hur arbetsmiljön för FOI-personal ska tillgodoses under fältförsök. Försöksberedaren utformar en försöksplan med

riskbedömning. Under fältförsöket är det försöksledaren som har arbetsmiljöansvaret. I detta fall var försöksberedaren och försöksledaren samma person, så i fortsättningen hänvisas endast till försöksledaren. Försöksledaren ska ha gått en utbildning som beskriver vilket ansvar som ingår i rollen, samt vilka regler och lagar som ska följas. När verksamhet sker tillsammans med personal från en annan myndighet krävs samråd, vilket innebär att arbetsmiljöansvaret fördelas mellan myndigheterna och att en samordningsansvarig utses. Försvarsmakten utsågs till att ha det överordnade samordningsansvaret eftersom fältförsöken utfördes vid SkyddC:s CBRN-bana.

Det är viktigt att börja arbetet med försöksplanen i god tid eftersom att det tar tid att belysa alla aspekter, samt att få försöksplanen granskad och fastställd. Försöksledaren behöver kunskap om vad som ska ske under fältförsöket, vilket kräver information från projektledaren och projektmedlemmarna. De moment som hade störst vikt för arbetsmiljön vid dessa fältförsök var:

1. transport av farligt gods
2. kontroll av tillpassning av personlig skyddsutrustning
3. hantering av kemiska stridsmedel (cyklosarin och senapsgas)
4. eluering av kemiska stridsmedel från referensprov
5. sanering av färgytor med olika saneringsmedel
6. eluering av sanerade färgytor
7. analys av sanerade färgytor på plats med LIBS
8. personsanering av personal som arbetat i het zon.

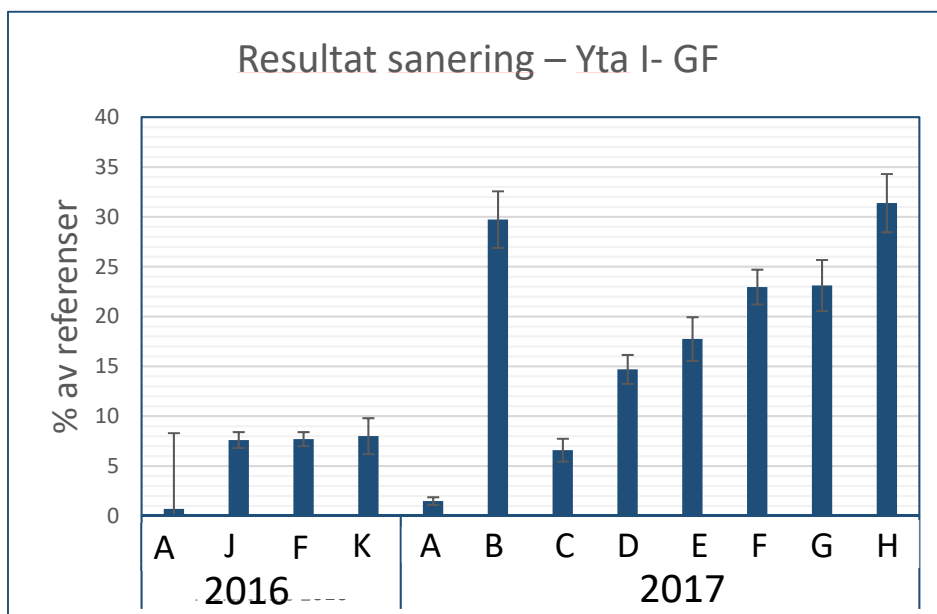
En inventering av alla förekommande riskkällor gjordes för varje moment i punktlistan ovan. Försöksledaren utformade riskreducerande åtgärder tillsammans med personal som ansvarar för respektive moment. Särskild kompetens krävdes för transport av farligt gods, spridningsberäkning av den gas som avdunstar från färgytorna och toxikologiska effekter. En medarbetare med giltigt ADR-intyg planerade transporter av farligt gods, vilket även innefattade lösningsmedel. Punkterna 3-5 innebar att kemiska stridsmedel i ren form (skarpa agens) hanterades vilket krävde en mycket noggrann riskbedömning, samt att en säkerhetsbedömning gjordes med respektive myndighets säkerhetsorganisation. Forskningsplanen granskades och godkändes av huvudskyddsombudet innan den fastställdes av enhetschefen.

I riskbedömningen gjordes en bestämning av riskområden för gas och vätska. Riskområdet för gas beräknades genom att göra spridningsberäkningar, som beskrev gaskoncentrationen vid olika avstånd, riktning och höjd från en källa. Källan bestod av den gas som avdunstar från färgytor med skarpt agens. Spridningsberäkningar utfördes i samarbete med spridningsgruppen vid FOI. Toxikologiska gränsvärden utnyttjades för att fastställa ett riskområde baserat på de värsta utfallen från spridningsberäkningarna. En toxikolog fick granska resultatet av riskområdesberäkningen. Personlig skyddsutrustning (C-vätskeskydd, filtermask, butylgummistövlar och skyddshandskar) användes i het zon. Riskområdet för vätskekontamination var centrerat kring saneringsplatsen för färgytorna. I den heta zonen markerades gångvägar utanför riskområdet för vätska för att minska risken för vätskekontaminering. Alla som befunnit sig i het zon personsanerades innan de fick lämna den heta zonen.

Försvarsmakten ansvarade för säkerhetsskyddet under fältförsöket, rutinerna för tillpassning av skyddsutrustning, sanering av färgsystem och sanering av personal som befunnit sig i het zon. Under den första dagen av fältförsöket gick försöksledarna från de båda myndigheterna igenom vilka säkerhetsrutiner som gällde. Alla moment övades med similiämne och saneringsproceduren beskrevs utförligt för personalen som ska arbetade i het zon. En samling hölls för alla medverkande, före och efter varje dag, för att summera hur arbetet gått och belysa eventuella behov av förändrat arbetssätt för att reducera risker.

2.2.3 Sommarförsök 2016 och 2017

2016 genomfördes fyra olika saneringsförsök med två kommersiella saneringsmedel (A och J) och två andra medel (F och K). Två olika *Chemical Agent Resistant Coating* (CARC)-färgsystem analyserades, ett mer poröst (yta I) och ett icke-poröst (yta II). Med erfarenheter från 2016 [Claesson och Granström, 2016; Andersson *et al.*, 2016] så kunde antalet försök utökas till 8 st år 2017 (ett under fm och ett under em under fyra dagar). Förutom saneringsmedel (A) och vatten (B) undersöktes andra mer eller mindre lättillgängliga medel (C-H). Resultat och sammanfattning har rapporterats tidigare [Claesson *et al.*, 2018; Andersson *et al.*, 2017]. Några resultat från eluering och LIBS-mätningar visas i figur 4 och tabell 1.



Figur 4. Eluerade mängder av GF i färgsystem I relativt referenser (osanerade ytor) från både 2016 och 2017. Olika saneringsmedel har använts (A-H, J-K). GF utgör agens i detta fall.

Tabell 1. Medelvärden för ekvivalenter volymprocent GF (beräknad från kalibreringskurva och relativ intensitet (fosforlinje/matrislinje) från snabb LIBS-analys på plats av färgsystem I år 2017. Notera att fosfor kan detekteras i materialet även efter både sanering och eluering. Volymprocent av HD och GF bestämt genom GC-MS analys visas också.

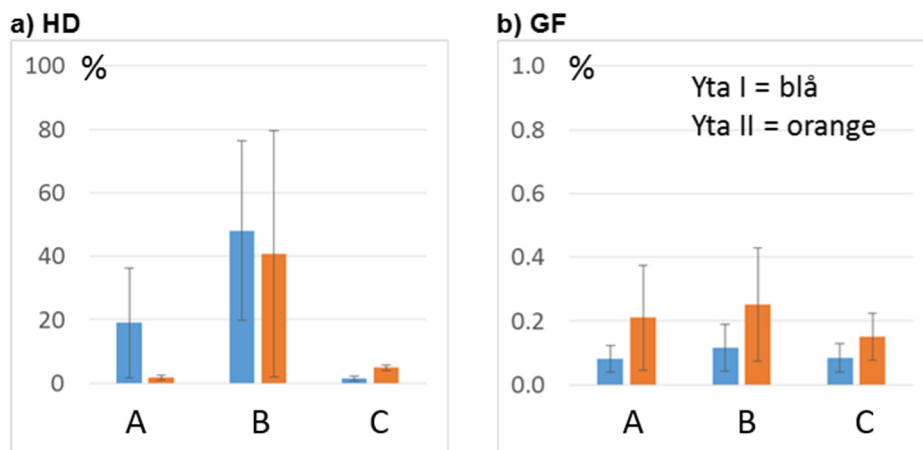
Saneringsmedel	LIBS, vol% GF		GC-MS, vol% GF	GC-MS, vol% HD
	efter sanering	efter eluering	efter sanering	efter sanering
A	6	N/A	1	48
C	8	2	7	63
D	16	2	15	87
G	24	5	23	100
E	25	2	18	100
F	26	3	23	81
H	38	4	31	71
B = vatten	52	N/A	30	100

Notera att den snabba metodiken på plats ger samma ranking av saneringsmedel som den mer arbets- och tidskrävande elueringsmetoden. Saneringsmedel A är bäst följt av C och D, medan bara sanering med vatten är sämst i detta fall (GF på yta I). Sammanfattningsvis kan sägas att:

- Saneringsmedel A fungerar bäst och medel C nästbäst. Övriga medel gav ungefär likartade saneringseffekter.
- För senapsgas på yta I hade vissa medel ingen effekt alls (inklusive bara vatten).
- Färgsystem I är mer svårsanerat än färgsystem II.
- Färgsystem II är alltid lättсанerad, oavsett agens.
- Senapsgas är svårare att sanera bort än cyklosarin.

2.2.4 Vinterförsök 2018

För att undersöka hur saneringsresultatet påverkas under vinterförhållanden genomfördes fältförsök i mindre omfattning under senvintern 2018. Under försöken testades två saneringsmedel (A och C) förutom vattenavspolning (B) på de tidigare färgsystemen och med samma agens. Saneringsmedel A och C valdes ut eftersom de gav bäst saneringsresultat under sommarförsöken. Temperaturen var +2 – +6 °C under försöken, vilket innebar att HD är fast och inte flytande. Vid påläggning av agens var HD uppvärmt och i flytande form. Saneringsresultatet mättes som återstående mängd relativt referens.



Figur 5. Återstående mängd agens för två färgsystem i procent av referens. a) HD, b) GF. Observera de olika skalorna.

Jämfört med sommarförsöken så är spridningen i data större vid vinterförsök varför fler replikat bör planeras in i framtida liknande studier för att få statistiskt säkerställda resultat. En annan iakttagelse är att de kemiska ämnenas påverkan på båda färgsystemens ytskikt blir mer påtaglig under vinterbetingelser, vilket möjligen kan speglas i den större spridningen av data. För GF var den återstående mängden låg i absoluta tal (≤ 0.5 %) men mycket varierande. För HD var motsvarande mängd betydligt högre och samtidigt varierande, mellan någon procent till närmare 50 % återstående mängd HD uppmättes.

Vidare så pekar resultaten återigen på att HD är mer svårsanerat än GF för båda färgsystemen. För GF ger saneringsmedel A och C likvärdiga resultat. För HD erhålls bättre resultat med saneringsmedel A och C än att bara använda vatten (B). I sommarförsöken, då ett tiotal saneringsmedel totalt undersöktes, gav saneringsmedel A bäst saneringsresultat tätt följt av C, medan B var sämst. Denna skillnad är inte lika markant under vinterförhållande. För GF ger bara vattenspolning (B) god effekt (med reservation för stor spridning i data).

2.3 B-sanering i laborativ miljö

2.3.1 Bakgrund B-sanering

Precis som för C-sanering behövs nya snabbare metoder för att dels snabbt på plats kunna avdöma om mikroorganismer är levande eller döda efter B-sanering och dels för att lättare kunna utvärdera och utveckla nya saneringsmetoder. Befintliga metoder förutsätter i allmänhet att bakterier samlas in från ytor och sedan undersöks med metoder som kan vara väldigt tidskrävande eller krävande i form av labbutrustning och provberedning; den vanligaste metoden är att samla in bakterier och testa att odla dem. I det här projektet har istället snabba, spektroskopiska metoder prövats. Till skillnad från befintliga metoder kan de användas utan någon speciell provberedning, infärgning eller inmärkning och mätningarna kan göras direkt på de ytor där bakterierna finns.

Sporer, som är betydligt mer svårsanerade än bakterier och som kan vara i ett vilande stadium under mycket lång tid, har varit huvudfokus, även om mätningar också har gjorts på bakterier. De mättekniker som har testats är två olika varianter av vibrationsspektroskopi: ramanspektroskopi och kortvågig infrarödspektroskopi (SWIR-spektroskopi, short-wave infrared). Den senare har både testats genom avbildning med en linjeavbildande SWIR-kamera och en portabel spektrofotometer för mätningar i fält. Ramanmätningarna har gjorts med ett konfokalt ramanmikroskop. Gemensamt för de testade metoderna är att de ger spektra som utgör ett ”kemiskt fingeravtryck” och som har potential att användas i multivariata modeller för att särskilja levande och döda mikroorganismer [Ahlinder *et al.* 2016]. Flera dataanalysmetoder har testats och utvärderats, däribland partiell minstakvadratanpassning (PLS-DA, partial least squares) och stödvektormaskiner (SVM, support vector machines).

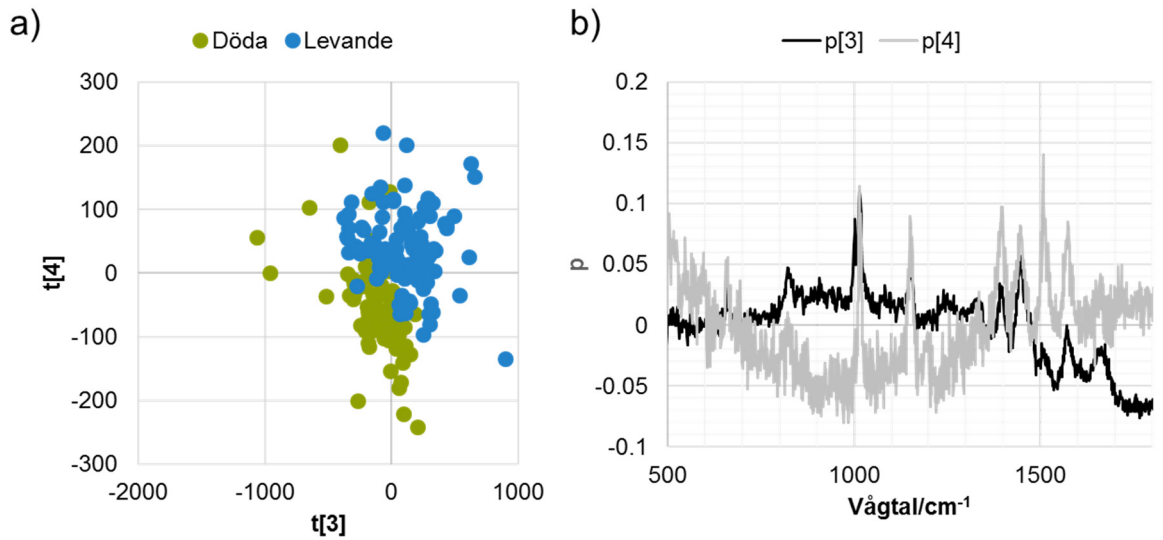
2.3.2 2016-2017

Det första året fokuserade projektgruppen på omvärldsbevakning för att göra sig en bild av metoder och deras möjligheter och begränsningar [Ahlinder *et al.*, 2016]. Med utgångspunkt från detta gjordes inledande experiment och analyser som ledde till att under 2017 främst fokusera på SWIR-avbildningar av sporer med efterföljande klassificering med hjälp av SVM. Mätningarna genomförs snabbt (30 - 60 s). Bilder av levande och avdödade sporer samlades in under flera omgångar och dataanalysmetoder och förbehandlingsmetoder provades ut [Andersson *et al.*, 2017]. Sporer studerades vid detta tillfälle på tre olika ytor: glas och två färgsystem. Färgytorna består av aluminiumplattor målade med olika CARC-färger. Detta arbete har under 2017 och 2018 sammanfattats i manuskript ämnat för publikation i vetenskaplig tidskrift. I korthet kan sägas att 74 – 88 % av spektra i en datauppsättning för utvärdering blev korrekt klassificerade som spektra från levande respektive döda sporer. På samtliga ytor kunde sporer urskiljas från bakgrundsmatrisen, men då bakgrundsmatrisen i sig ger upphov till toppar i spektrat, kan den i vissa fall störa klassificeringen, varför vissa ytor är svårare att analysera än andra. Resultatet blev bäst för en av de färgade aluminiumytorna, medan klassificeringen blev sämre av spektra från sporer på glas. Andra material skall testas under nästa projektperiod.

2.3.3 2018

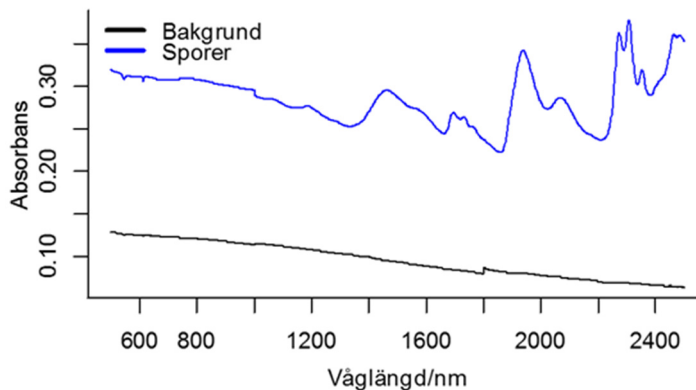
Under 2018 har fokus dels lagts på att slutföra ovan nämnda manuskript, men också på att återuppta ramanmätningarna samt att testa den portabla SWIR-spektrofotometern. Tidigare mätningar med ramanmikroskopet landade i att avdödningsmetoden i sig kan ge en stark ramansignal, som t.ex. för DK-DOX, ett desinfektionsmedel som genererar kloridoxid. Nu testades istället att bestråla mikroorganismer med UV-ljus ($\lambda_{\max} \sim 260$ nm), vilket är ett erkänt avdödnings sätt. Dataanalysen (figur 6) talar för att döda sporer har en generellt sett lägre ramansignal, vilket skulle kunna förklaras med att döda sporer har förlorat en del av sin dipikolinsyra (DPA). DPA har en viktig stabiliserande och

värmskyddande effekt hos sporer och den utgör omkring 10 % av deras torrsvikt och det är också DPA som är mest framträdande i ramanspektra från sporer.



Figur 6. Scorevärden (a) och loadingvärden (b) för komponent 3 och 4 i PLS-DA-modell baserad på ramanspektra från levande och avdödade *B. thuringiensis*-sporer.

Ett portabelt SWIR-instrument testades för mätningar av sporer på glas, aluminiumytor färgade med två olika CARC-färger samt CaF_2 (som inte absorberar i SWIR-området). Preliminära resultat visar att det möjligt att fånga en specifik SWIR-signal från sporer, särskilt från ytans bakgrundssignal (figur 7), dock krävs relativt höga koncentrationer. Fler mätningar fordras för att göra en adekvat bedömning av användbarheten av detta och hur man skulle kunna utnyttja ett dylikt instrument för saneringsverifikation.



Figur 7. SWIR-spektra från bakgrund/ CaF_2 (svart) och 10^8 sporer/ml *B. thuringiensis* på CaF_2 (blå) uppmätt med portabelt system.

2.4 Samarbete med FFI, Nordic Clean II

I Nordic Clean I 2013-2015 genomfördes ett samarbete inom metodik för utvärdering av C-sanering vilket har avrapporterats [Mo-Björge *et al.*, 2016], t.ex. utvärderades metodik baserad på NATO Standard AEP-65, där reproducerbarhet testades genom att jämföra resultat mellan olika laboratorier (FOI och FFI).

Inom nuvarande avtal som löper till juni 2019, har samarbetet fortsatt med olika men kompletterande verksamheter vid respektive organisation. Metodik har utvecklats för att

studera de parametrar som anges i korthet i inledningen (kapitel 1), för att förstå hur de påverkar saneringseffektivitet. KODEK:s projektinnehåll ligger väl i linje med avtalets beskrivning. Aktiviteter som korrelerar till Nordic Clean II är fältförsöken där olika material och olika saneringsmedel undersökts i utomhusmiljö, uppbyggnad av vindtunnel, flertaliga småskaliga saneringsstudier på lab och utveckling av snabb optisk baserad teknik som LIBS för materialanalys.

2.5 Deltagande i NATO Hazard Management Panel (HMP)

Hazard Management definieras av NATO som riskhantering som genomförs för att minimera operativa påverkan av en CBRN-händelse. Den grundas på principer om förebyggande åtgärder, kontroll av risker genom att undvika dem, kontroll av utspridning och kontroll av exponering och sanering. Hazard Management Panel (HMP) är ansvarig för framtagning av operativa randvillkor, tekniska specifikationer, testprocedurer och utvärderingskriterier som är nödvändiga för att kunna konstruera utrustning samt metoder för hur utrustningen ska användas. Arbetet består alltså av dels operativt inriktade frågor, dels av tekniska och utvecklingsfrågor. De deltagande länderna skickar därför ofta två delegater, där den ena är operativt inriktad och den andra forsknings- och utvecklingsinriktad. Sveriges delegater har varit Patrik Granström, SkyddC och Ola Claesson, FOI.

Att delta i panelens arbete ger, förutom ett omfattande kontaktnät, Sverige möjlighet att påverka formuleringen av Natodokument samt inriktningen av *hazard management*. Panelen möts två gånger per år. Mötesstället vandrar mellan de deltagande länderna. I maj 2018 organiserade Sverige genom FOI och SkyddC för första gången ett möte i Umeå, Sverige. Detta kom till stånd efter att vi deltagit i panelen sedan början på 2000-talet. Mötet upplevdes av deltagarna som välorganiserat och trevligt. Vid mötet tackade Ola Claesson för sig och Per Ola Andersson godkändes som ersättare. De senaste åren har representanter från FOI inte haft lika stor möjlighet att delta och enbart varit på ett möte per år.

Pågående arbeten omfattar bland annat:

- *Clearance decontamination*
- Revision av STANAG 4360 (mätprocedur för kemiskt hårda färger)
- CBRN-forensik
- Revision av hazard management delar av ATP-3.8.1, "CBRN Defence on Operations"
- Revision av AEP-7, "Chemical, Biological, Radiological and Nuclear (CBRN) Contamination Survivability Factors in the Design, Testing and Acceptance of Military Equipment"
- Revisioner av RN relaterade STANAGS
- "Weathering" (teknisk presentation av vädring som saneringsmetod)
- "Percutaneous Exposure Methodology/Contact Transfer Hazard" (dessa frågeställningar diskuteras sedan några år i relation till att ta fram relevanta friklassningsnivåer).

Under 2017 deltog även projektet KODEK tillsammans med projektet BC-indikering i NATO-möte "SET-ET-253 on Surface-enhanced Raman for Defense Applications", där man tar upp eventuella framtida tillämpningar av SERS-tekniken. Saneringsvalidering är ett exempel på sådan tillämpning. För sådan tillämpning krävs utvecklingsarbete med kompetens inom detektion, sanering, provtagning och systemdesign. Ytterligare möte ägde rum i Paris januari 2019, och ytterligare ett planeras i Polen under 2019 med målsättning att starta upp en *task group* från och med 2020.

2.6 Konferenser och besök

Muntliga presentationer av projektet har skett vid flera tillfällen och nedan nämns några.

Presentationer av Per Ola Andersson:

- 1) *Nordic Clean – a binational technical cooperation* vid konferensen *7th Symposium on Physical Protection and Decontamination*, Munster, Tyskland (2016)
- 2) *COntamination & DEContamination – field trials*, HMP meeting, Umeå, Sweden (2018)
- 3) *CODEC - A brief overview*, besök tillsammans med *Fysiskt skydd* vid Edgewood Chemical Biological Center, USA (2018).

Presentationer av Björn Pedersen (FFI), baserade på resultat framtagna inom Nordic Clean:

- 1) *Nordic Clean – Study interactions between CWA, Materials and Decontaminants* vid konferensen “12th CBW Protection Symposium, Stockholm”, Sverige (2016)
- 2) “*Sorption of Chemical Warfare Agents –The Nordic Experience*” vid konferensen “*Chemical & Biological Defence Science & Technology Conference*” Long Beach, USA (november 2017).

2.7 Sammanfattning och fortsättning

Gemensamma fältförsök med SkyddC har avlöst helt enligt plan under mycket kreativa förhållanden, med många intressanta diskussioner med bäring på framtida verksamhet. Utifrån försöken kan saneringsmedel rangordnas efter saneringseffektivitet och FOI har återtagit viktig kunskap att arbeta med skarpa agens under mer fältlika förhållanden. Erfarenheter kan utnyttjas även av andra FOI-projekt där skarpa C-agens studeras utomhus. Arbetet med både uppbyggnaden av mikrovindtunneln och LIBS-teknologin är avklarade. LIBS kan förbättras för svaveldetektion genom känsligare detektor. Både vindtunneln och LIBS utgör verktyg (tillsammans med andra analystekniker) som kommer att nyttjas inom nästa treårsperiod 2019-2021 för att studera olika materials påverkan av C- och B-agens. Andra material som är av relevans för Försvarmakten kommer under nästa period att undersökas ur aspekten sanerbarhet och risk för sekundär spridning. Vidare kommer funktion hos olika saneringsmedel kartläggas på laboratorienivå avseende agens inom C, B och R. Uppbyggd kompetens kommer således att nyttjas och att växa. Inom KODEK planeras inte fler liknande fältförsök, men tillsammans med andra projekt eller genom extern beställning kan det bli aktuellt med nya försök. Delprojekt kommer att planeras genom stark interaktion med projektet CBR-sanering, där även hudsanering inkluderas. Arbetet med B-sanering på temat särskilja mellan levande och döda mikroorganismer - kommer att fortsätta p.g.a. tre skäl: 1) resultaten ser lovande ut, 2) viktig korsbefruktning mellan B- och C-saneringsområdena, och 3) akademien har visat intresse för frågeställningen, vilket kan ge nya samarbetsmöjligheter och ny kunskap av relevans.

3 Leveranser

Ahlinder Linnea, Per Ola Andersson och Anna-Lena Johansson (2016) Levande och döda: Jämförelse av raman- och SWIR-spektra från levande och avdödade bakterier och sporer, FOI-R--4364--SE, 2016

Andersson Per Ola, Linnea Ahlinder, Kristina Arnoldsson, Ola Claesson, Andreas Fredman, Christian Lejon, Lars Landström och Pär Wästerby, KODEK 2016, FOI Memo 5923

Andersson, Per Ola, Linnea Ahlinder, Kristina Arnoldsson, Jan Burman, Ola Claesson, Andreas Fredman, Anna-Lena Johansson, Lars Landström, Anders Larsson och Pär Wästerby, KODEK 2017, FOI Memo 6328

Claesson, Ola och Patrik Granström, Rapport från fältförsök med fyra olika saneringsmedel på två färgsystem 2016. FM2016-23392:1

Claesson, Ola, K. Arnoldsson, Per Ola Andersson, Lars Landström, Pär Wästerby, Saneringsförsök 2016-2017 - Resultat av två fältförsök och fem laboratorieförsök. FOI RH-rapport (manus)*

Claesson, Ola, Kristina Arnoldsson, Per Ola Andersson, Lars Landström och Per Wästerby, Rapport från vinterfältförsök 2018, FOI RH-rapport (manus)*

Mo-Björge, Kristi, Björn Pedersen, Per Ola Andersson, Kristina Arnoldsson och Ola Claesson (2016) Absorbed amounts of sulphur mustard (HD) on metal surfaces coated with Norwegian or Swedish paint, FFI-rapport 2015/02128 (FOI-2016-177:1)

4 Referenser

Andersson, Per Ola, Linnea Ahlinder, Kristina Arnoldsson, Ola Claesson, Andreas Fredman, Lars Landström och Margaretha Lundquist, KODEK 2014-2015 Saneringseffekter av C-agens, FOI-R--4205—SE

Andersson, Per Ola, Kristina Arnoldsson, Ola Claesson, Lars Landström, Christian Lejon, och Margaretha Lundquist, Kontaminering och dekontaminering av C-ämnen, KODEK 2014, FOI Memo 5155

Landström, Lars, Lillemor Örebrand, Kristoffer Svensson, Per Ola Andersson (2015) Spectroscopic investigation of substrates contaminated by chemical warfare agents, Journal of Analytical and Atomic Spectrometry (JAAS) , 30, 2394 – 2402

FOI är en huvudsakligen uppdragsfinansierad myndighet under Försvarsdepartementet. Kärnverksamheten är forskning, metod- och teknikutveckling till nytta för försvar och säkerhet. Organisationen har cirka 1000 anställda varav ungefär 800 är forskare. Detta gör organisationen till Sveriges största forskningsinstitut. FOI ger kunderna tillgång till ledande expertis inom ett stort antal tillämpningsområden såsom säkerhetspolitiska studier och analyser inom försvar och säkerhet, bedömning av olika typer av hot, system för ledning och hantering av kriser, skydd mot och hantering av farliga ämnen, IT-säkerhet och nya sensorers möjligheter.



FOI
Totalförsvarets forskningsinstitut
164 90 Stockholm

Tel: 08-55 50 30 00
Fax: 08-55 50 31 00

www.foi.se