



Myndigheten för
samhällsskydd
och beredskap



STUDIE

Nya risker för räddningspersonal vid bränder/gasning av batteripack hos e-fordon

Faktaruta

Nya risker för räddningspersonal vid bränder/ gasning av batteripack hos e-fordon

2016-01-01 – 2016-11-30

FOI, Totalförsvarets forskningsinstitut, CBRN-skydd och säkerhet, 901 82 Umeå

Lina Thors, Håkan Wingfors, Andreas Fredman, Lars Hägglund, Tobias Tengel, Marianne Tunell

I denna studie har förmågan hos utvalda kemikalier att passera räddningstjänstens skyddskläder och penetrera människohud samt inom vilket tidsförlopp detta sker studerats med experimentella metoder. Detta för att skapa ett första underlag för utvärdering av de kemikalierisker som kan uppkomma vid en olycka eller brand av e-fordon för räddningstjänstens personal och civila som befinner sig i e-fordonet eller i området omkring. Resultaten från denna studie visar att de utvalda kemikalierna snabbt kunde passera skyddsdräktmaterialet och att dessa även var goda hudpenetranter.

MSB:s kontaktperson:

Yvonne Näsman, 070-290 69 32

Publikationsnummer MSB1055 – november 2016

ISBN 978-91-7383-706-4

MSB har beställt och finansierat genomförandet av denna forskningsrapport (alt. studierapport). Författarna är ensamma ansvariga för rapportens innehåll.

Innehållsförteckning

1. Introduktion	6
1.1 Bakgrund	6
1.2 Syfte.....	6
2. Introduktion	7
2.1 Urval av kemikalier.....	7
2.2 Skyddsdräktspermeabilitet	7
2.3 Hudpenetrationsstudier	9
3. Resultat	11
3.1 Skyddsdräktspermeabilitet	11
3.2 Hudpenetrationsstudier	12
4. Diskussion och slutsatser	15

Sammanfattning

Vid termisk rusning av litium-jonbatterier bildas gaser som innehåller flertalet kemikalier, av vilka några är kända som toxiska för människan. Termisk rusning kan ske vid krock och brand. Denna studie har genomförts för att skapa ett underlag för bedömning av räddningspersonalens och närvarande personers exponerings- och förgiftningsrisk vid exempelvis en krock som innefattar ett e-fordon. Studien genomfördes vid FOI, Umeå, och innehöll experimentella studier av fyra utvalda kemikaliers förmåga att passera räddningstjänstens skyddsdräkt och penetrera människohud samt inom vilket tidsförlopp detta sker.

Det scenario som denna studie baserar sig på är ett högrisksscenario, exempelvis att händelsen sker i ett stängt utrymme såsom ett garage, där det riskerar att ackumuleras höga koncentrationer av de kemikalier som genereras. Detta skapar ett första underlag för utvärdering av de risker räddningstjänstens personal och civila i området utsätts för. Vid händelse i öppen terräng är scenariot i denna studie inte direkt tillämpligt då koncentrationerna vid en sådan exponering sannolikt är betydligt lägre än de exponeringskoncentrationer som använts i denna studie. Resultaten från den genomförda studien visar att samtliga kemikalier passerade räddningspersonalens skyddsdräkt inom en minut efter kemikalieexponering samt att dessa kemikalier uppvisade en mycket god hudpenetrationsförmåga. Den skyddsdräkt som ingick i studien är inte utformad för att skydda mot gasformiga kemikalier och detta medför att skyddstiden endast innebär en mycket kort fördröjning av hudexponering. För individ som är instängd i ett e-fordon är betydande exponering möjlig efter krock med annat fordon eller vid brand som orsakar att barriären mellan batteri och fordonskupé skadas.

Slutsatserna är därför att studiens resultat bör tas hänsyn till vid riskbedömning vid en händelse som innefattar termisk rusning av litium-jonbatterier i e-fordon och att situation och miljö har stor betydelse för de åtgärder som behöver tas i beaktande. Vid ett högrisksscenario bör användande av kemdräkt och andra skyddsåtgärder övervägas. Men för att kunna dra definitiva slutsatser kring exponerings- och förgiftningsrisk för räddningspersonal och övriga personer i området bör jämförbara studier genomföras i verklighetstrogen miljö.

Slutsatser

- Alla bränder ger upphov till toxiska förbränningsprodukter och brand i e-fordon utgör inget undantag
- Det personliga skyddet i form av larmställ visar på en låg skyddsgrad för identifierade förbränningsprodukter genererade från e-fordon
- Flera av ämnena visar på en god hudpenetrerande förmåga vilket sammantaget bör övervägas i riskbedömningen vid insatser i stängt utrymme som innefattar bränder och olyckor med e-fordon

1. Introduktion

1.1 Bakgrund

Till följd av de nya kraven på att minska utsläppen av växthusgaser och användningen av fossila bränslen blir så kallade e-fordon allt vanligare på våra vägar. I dessa fordon finns uppladdningsbara litiumbatterier och vad som sker med dessa batterier vid brand eller olycka finns det i liten grad kunskap om. För att räddningspersonal ska kunna genomföra en säker och effektiv räddningsinsats krävs därför kunskap om eventuella exponeringsrisker.

Dagens personliga skyddsutrustning för räddningspersonal utgörs ofta av flera delar (jacka, byxa, stövlar, andningsskydd etc.) vilka måste uppfylla önskade skydds krav både som enskilda delar och helhet. Hög skyddsnivå innebär ofta att skyddskläderna är tätare och medför högre värmebelastning på användaren. Exempelvis ger en tät kemskyddsdräkt det bästa skyddet men innebär stora påfrestningar i form av ökad värmebelastning och dessutom ger den begränsningar av rörelsefriheten. En typisk skyddsdräkt som används av räddningspersonal ska påverka användaren i så liten utsträckning som möjligt, men ändå ge fullgott skydd. En lägre värmebelastning och därmed längre aktionstid är således synonymt med en lägre skyddsnivå vilket medför att risken ökar för kemikalieexponeringar vid en räddningsinsats. Vid eventuell passage av kemikalier genom skyddsdräktens material så ökar även risken för att hudpenetration kan ske. Vid exponering för toxiska kemikalier kan detta orsaka lokala eller systemtoxiska påföljder hos den exponerade.

1.2 Syfte

Uppdrag ”FOI-2016-858:3/MSB 2016-3240” grundas på experimentella studier som genomförs av forskare vid FOI, Umeå. Studierna ska undersöka förmågan hos utvalda kemikalier att passera räddningstjänstens skyddskläder och penetrera människohud samt inom vilket tidsförlopp detta sker. Syftet är att ta fram underlag för väl underbyggda råd till räddningspersonal och utbildare om hur en situation innefattande brand/gasning av traktionsbatterier (dvs. litium-jonbatterier, Järnfosfat- och NMC-batterier) bäst ska hanteras.

2. Introduktion

2.1 Urval av kemikalier

I tidigare studie identifierades 20 kemikalier som genererats vid termisk rusning av litium-jonbatterier.¹ För aktuell studie valdes fyra kemikalier ut för vidare studier av skyddsdräkts- och hudpenetration (se tabell 1 för information om utvalda kemikalier). Urvalet baserades på betydande uppmätta mängder i tidigare studie och relevans för vidare studier.

Dietylkarbonat (DEC) och dimetylkarbonat (DMC) köptes från VWR (99 % renhet; Radnor, USA). 1,4-tioxan anskaffades från Sigma-Aldrich (98 % renhet; St Louis, USA). Ursprungskoncentration av den fluorvätesyra (HF) som användes i studien var 40 % i vattenlösning (Merck, Tyskland).

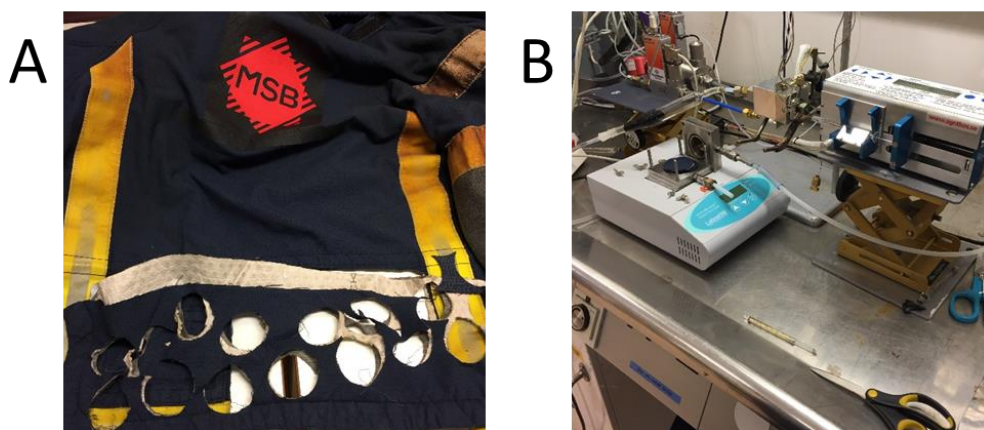
Tabell 1. Utvalda kemikalier och dess fysikokemikaliska egenskaper.

Ämne	CAS#	Molekylvikt (g/mol)	Kokpunkt (°C)	Ångtryck
Dietylkarbonat (DEC)	105-58-8	118,13	127	10 mmHg @24 °C (1,33 kPa)
Dimetylkarbonat (DMC)	616-38-6	90,08	90	55,36mmHg @25 °C (7,4 kPa)
1,4-tioxan	15980-15-1	104,17	147	4,6 mmHg @25 °C (0,614 kPa)
Fluorvätesyra (HF)	7664-39-3	20,01	19,5	783 mmHg @20 °C (104 kPa)

2.2 Skyddsdräktspermeabilitet

Vid FOI har en metod utvecklats för att undersöka ett skyddsmaterials resistens eller motståndskraft mot gasformiga ämnen. Material från ett skyddsplagg monteras i en permeationscell där yttersta lagret tyg exponeras mot en känd koncentration av en kemikalie i luft. Den skyddsdräkt som användes i denna studie erhöles från MSB Sandö (Viking Gore-Tex[®] skyddsdräkt) och materialet stansades ut (diameter 4,9 cm) från rygglutet för att undvika fickor, påsydda märken och sömmar (urval av material och försöksupställning i figur 1).

¹ Bergström U, Gustafsson Å, Hägglund L, Lejon C, Sturk D, Tengel T (2015). Vented Gases and Aerosols of Automotive Li-ion LFP and NMC Batteries in Humidified Nitrogen Under Thermal Load. FOI-4166--SE



Figur 1. A) Bild av den skyddsdräkt som ingick i studien och plats var material till permeabilitetsexperiment stansades ut och B) försöksupställning under permeabilitetsexperiment.

Exponering av kemikalie sker genom att vätskeformig kemikalie flödas kontinuerligt med hjälp av en programmerbar sprutpump och passerar en uppvärmd ugn, i vilken kemikalie förångas i ett kvävgasflöde och skapar utvald koncentration (se tabell 2 för exponeringskoncentrationer). För att uppnå korrekta exponeringsförhållanden etablerades kalibreringskurvor för respektive kemikalie innan permeabilitetsexperiment påbörjades. För HF fanns endast en kalibreringsgas med koncentrationen 55 ppm att tillgå. En exponeringskoncentration av 1000ppm eftersträvades för de utvalda kemikalierna.

Under tygmaterialet flödar luft som kontinuerligt mäts med en flamjonisationsdetektor (Model 3006; Sick Maihak, Tyskland) för att kunna identifiera när exponeringskemikalie passerat igenom tygmaterialet. Ett elektroniskt övervakningssystem användes för att samla mätningarna efter att kemikalieexponering initierats. Skyddstiden på ett tygmateriale fastställs genom att konstruera en genombrottskurva (kemikaliekoncentration uppmätt i luft under dräkten mot exponeringstid).

Tabell 2. Exponeringskoncentrationer för permeabilitetsstudier av skyddsdräkt.

Ämne	Exponeringskoncentration för permeationscell
Dietylkarbonat (DEC)	1009 ppm (5000 mg/m ³)
Dimetylkarbonat (DMC)	1016 ppm (4000 mg/m ³)
1,4-tioxan	1046 ppm (4500 mg/m ³)
Fluorvätesyra (HF)	55 ppm

2.3 Hudpenetrationsstudier

Den hudpenetrationsmodell som utvecklats och används vid FOI har i tidigare studier grundligt validerats.² Studierna utförs i en specifik diffusionskammare där människohud placeras, erhållen i samband med kosmetiska operationer (se figur 2 för försöksupställning).



Figur 2. Försöksupställning under hudpenetrationsexperiment. Från vänster till höger ses fraktionssamlare, diffusionsceller på värmeblock och sprutpump.

All hud granskas visuellt som efter godkännande snittas med elektrisk dermatom till en tjocklek av 0,5 mm, innehållande överhuden och delar av läderhuden. Innan försöks inleds tillåts systemet uppnå jämvikt gällande temperatur och fuktighet samt att ett nollprov samlas. Utvald kemikalie (för exponeringskoncentrationer se tabell 3) exponeras på hudens ovansida och under huden strömmar kontinuerligt en mottagarlösning, i vilken den mängd av exponerad kemikalie som penetrerat hud samlas upp i 10 minuters fraktioner. Proverna analyseras med gaskromatografi (Shimadzu GC-2010; Shimadzu, Japan) där kvantifieringsmetoderna är optimerade för respektive kemikalie. Kemikaliernas hudpenetration följs i 5 timmar vilket möjliggör bestämning av både den kemikaliemängd ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) som transporterats genom hud och med vilken hastighet penetrationen sker ($\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{h}$). Vid bestämning av den påverkan som HF har på hud jämförs penetrationsresultaten av DEC exponerad tillsammans med HF mot hudpenetrationsstudier genomförda med enbart DEC och en faktor för skillnad i penetrationsmängd av DEC beräknas.

² Thors L, Koch B, Koch M, Hägglund L, Bucht A (2016). In vitro human skin penetration model for organophosphorus compounds with different physicochemical properties. *Toxicol In Vitro*. 32:198-204.

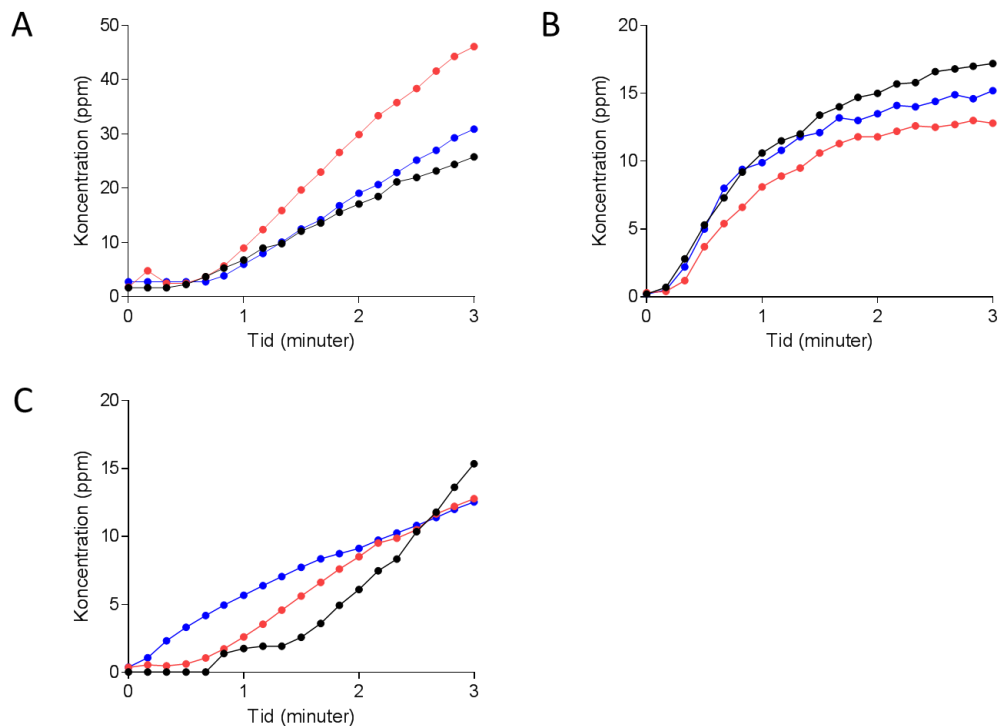
Tabell 3. Exponeringskoncentrationer av utvalda kemikalier för hudpenetrationsförsök.

Ämne	Exponeringskoncentration för diffusionskammare
Dietylkarbonat (DEC)	100 % och 20 % i vattenlösning 20 och 80 % i kombination med HF
Dimetylkarbonat (DMC)	100 % och 20 % i vattenlösning
1,4-tioxan	100 % och 20 % i vattenlösning
Fluorvätesyra (HF)	0,5 och 5 % i kombination med DEC

3. Resultat

3.1 Skyddsdräktspermeabilitet

Material från skyddsdräkt Viking Gore-Tex® användes för att utvärdera permeabiliteten av fyra utvalda kemikalier. Resultaten visade att genombrott för tre av kemikalierna (dietylkarbonat, dimetylkarbonat och 1,4-tioxan) inträffade inom en minut av kemikalieexponering (figur 3). Den flyktigaste karbonaten i studien, dimetylkarbonat, uppvisade genombrott momentant efter initierad kemikalieexponering (inom 5-15 sekunder). Utseendet på genombrottskurvorna tyder på avsaknad av specifika adsorptionsmekanismer, vilket leder till att kemikalierna relativt lätt diffunderade igenom tygmaterialet.



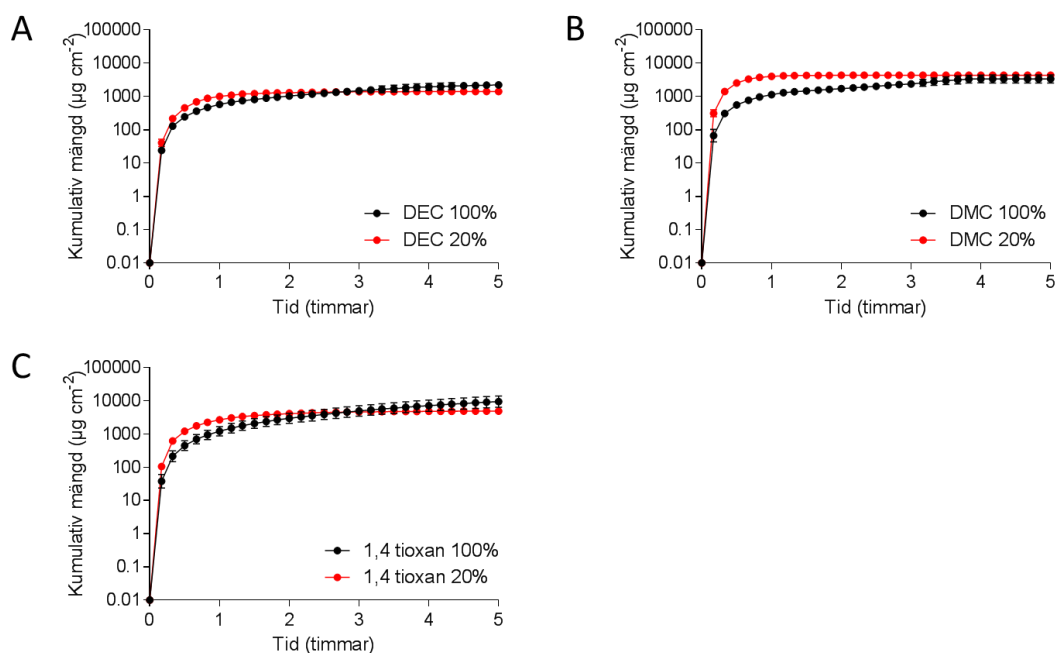
Figur 3. Genombrottskurvor för skyddsdräktsmaterial efter exponering för A) dietylkarbonat (DEC), B) dimetylkarbonat (DMC) och C) 1,4-tioxan. Exponeringskoncentrationen av respektive kemikalie var 1000 ppm. Permeabilitetsexperiment upprepades tre gånger per kemikalie.

För fluorvätesyra var det inte möjligt att påvisa ett genombrott på grund av den låga exponeringskoncentration (55 ppm) som fanns att tillgå. Det finns dock inget som tyder på att den aktuella skyddsdräkten skulle besitta en högre motståndskraft mot HF i jämförelse mot övriga kemikalier som innefattades i denna studie.

3.2 Hudpenetrationsstudier

Hudpenetrationsstudier omfattande tre utvalda kemikalier, dietylkarbonat, dimetylkarbonat och 1,4-tioxan, genomfördes i en specifik diffusionscell. Kemikalierna exponerades på människohud i vätskeform i två olika koncentrationer (20 % i vattenlösning och 100 %) under fem timmar och den kumulativa mängden som penetrerade huden och penetrationshastigheten bestämdes.

Samtliga tre kemikalier uppvisade en god hudpenetrationsförmåga och ingen skillnad i kumulativ mängd uppvisades emellan de två exponeringskoncentrationerna av respektive kemikalie (figur 4). För exponeringskoncentrationen 20 % i vattenlösning av respektive kemikalie visar de uppmätta penetrationshastigheterna att avdunstning från huden skett under experimentet. Den flyktigaste substansen, dimetylkarbonat, hade efter tre timmar avdunstat helt från huden. Penetrationen genom hud av dietylkarbonat och 1,4-tioxan var fortsatt pågående efter fem timmar exponering dock med lägre penetrationshastighet än under de två initiala timmarna av experimenten.



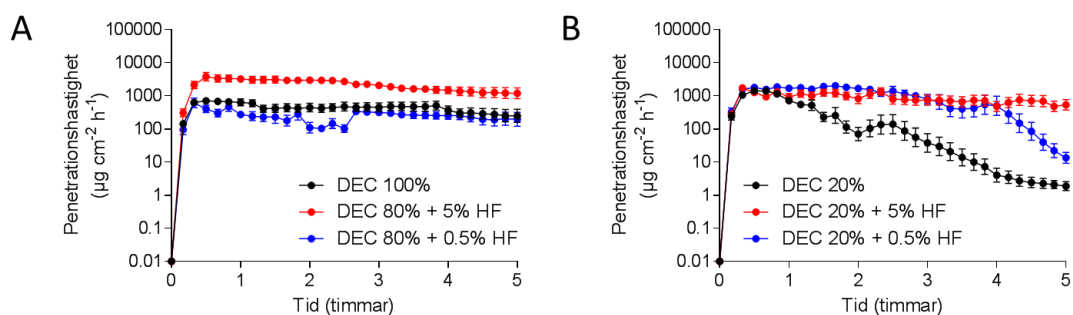
Figur 4. Kumulativ mängd som penetrerat människohud av A) dietylkarbonat (DEC), B) dimetylkarbonat (DMC) och C) 1,4-tioxan i exponeringskoncentration 20 eller 100 %. Penetrationsexperimenten pågick under 5 timmar. Varje punkt i graferna representerar medelvärdet av sex separata experiment.

Hudpenetrationsexperiment innefattande dietylkarbonat i kombination med fluorvätesyra genomfördes pågick under fem timmar. Två koncentrationer av dietylkarbonat (20 och 100 %) utvärderades i kombination med två koncentrationer av fluorvätesyra (0.5 och 5 %). Till följd av inkluderandet av

fluorvätesyra var den maximala koncentrationen av dietylkarbonat 80 % i kombination med fluorvätesyra.

För den högre koncentrationen av dietylkarbonat (80 %) resulterade tillsättningen av 5 % fluorvätesyra i en signifikant ökad penetrationshastighet av dietylkarbonat igenom hud i jämförelse med exponering av endast dietylkarbonat. Ingen skillnad i penetrationshastighet uppnåddes igenom tillsättning av 0,5 % fluorvätesyra.

För den lägre koncentrationen (20 %) resulterade båda koncentrationerna av fluorvätesyra en signifikant ökad penetrationshastighet av dietylkarbonat. Förutom detta gav kombinationen med fluorvätesyra en tydligt minskad avdunstning från huden i jämförelse med den avdunstning som identifierades vid exponering av enbart 20 % dietylkarbonat.



Figur 5. Penetrationshastighet över fem timmar experimenttid för dietylkarbonat (DEC) exponerad i koncentration A) 100 % eller 80 % och B) 20 %, med eller utan fluorvätesyra (HF). Varje punkt i graferna representerar medelvärdet av sex separata experiment.

Den kumulativa mängd som penetrerade människohuden vid exponering över fem timmar av endast dietylkarbonat eller i kombination med fluorvätesyra visas i tabell 4. Därtill presenteras den faktor som beskriver skillnad i penetrerad mängd som fluorvätesyra orsakar i kombination med respektive dietylkarbonatkonzentration.

Över fem timmar exponeringstid ökade 5 % fluorvätesyra den kumulativa mängden av dietylkarbonat, exponerad i koncentrationen 80 %, med fem gånger i jämförelse med experiment utan fluorvätesyra. Ingen signifikant skillnad i kumulativ mängd som penetrerat hud uppvisades vid exponering tillsammans med 0,5 % fluorvätesyra.

Den lägre koncentrationen av dietylkarbonat (20 %) i kombination med 0,5 och 5 % fluorvätesyra ökade den kumulativa mängden som penetrerade huden under fem timmar med fyra respektive tre gånger i jämförelse med experiment utan fluorvätesyra.

Den högre koncentrationen av fluorvätesyra (5 %) resulterade i en synlig hudpåverkan i form av blåsor över den exponerade hudytan. Liknande

påverkan kunde inte fastställas för exponeringskoncentrationen 0.5 % av fluorvätesyra.

Tabell 4. Kumulativ mängd som penetrerat människohud över fem timmar av dietylkarbonat (DEC) utan och i kombination med fluorvätesyra (HF) och faktor för skillnad i penetrationsmängd av DEC. Faktorn beräknades genom att dividera den kumulativa mängden av DEC med respektive HF-koncentration genom den kumulativa mängden av DEC utan HF. Den kumulativa mängden av DEC presenteras i tabellen är medelvärdet av sex separata experiment.

Exponeringskoncentrationer	Kumulativ mängd ($\mu\text{g cm}^{-2}$)	Faktor
100 % DEC	2222	-
80 % DEC + 0,5 % HF	1268	1
80 % DEC + 5 % HF	11161	5
20 % DEC	1400	-
20 % DEC + 0,5 % HF	5045	4
20 % DEC + 5 % HF	4384	3

4. Diskussion och slutsatser

Vid en brand/termisk rusning av batterier i ett e-fordon bildas mängder av kemikalier som sprids i området och kunskap om de risker som räddningspersonalen och civila i området utsätts för är mycket bristfällig. I denna studie har utvalda kemikaliers förmåga att passera skyddsdräktmaterial och människohud studerats. Studien genomfördes för att ta fram underlag för att kunna utvärdera de risker räddningstjänstens personal och civila som befinner sig i e-fordonet eller civila i området omkring olycksplatsen.

Urvalet av kemikalier som ingick i studien baserades på en tidigare rapport där litium-jonbatterier utsattes för termisk rusning och de kemikalier som genererades blev identifierade. Av dessa 4 kemikalier är fluorvätesyra den definitivt mest systemtoxiska substansen som ingick i detta experimentella arbete. I tidigare studier har det konstaterats att lösningar över 0,2 % fluorvätesyra bör användas med stor försiktighet, vilket även visats i denna studie. Vid låga exponeringskoncentrationer av fluorvätesyra är dessutom tiden till uppvisande av symptom förlängd vilket är oroväckande om exponering inte uppmärksammas.^{3,4,5} Övriga tre kemikalier har i huvudsak identifierats som lokalt toxiska, exempelvis irriterande för ögon, hud och luftvägar. Sammantaget påvisar dessa generellt hur kemikalier med samma storlek och har toxiska egenskaper kan penetrera skyddsdräkt och människohud vilket kan resultera i allvarligt utfall.

Det scenario som denna studie baserar sig på är ett högrisksscenario, exempelvis att händelsen sker i ett stängt utrymme såsom i ett garage, där höga koncentrationer kan uppstå av de kemikalier som bildas. Detta skapar ett första underlag för utvärdering av de risker räddningstjänstens personal och civila vid skadeplatsen utsätts för. Resultaten från denna studie visar att de utvalda kemikalierna snabbt kunde passera skyddsdräktmaterialet (inom 1 minut efter exponering initierats) och att dessa även var goda hudpenetranter. Dock ska det poängteras att skyddsdräkten inte är utformad för att skydda mot gasformiga kemikalier och detta medför att skyddstiden endast innebär en mycket kort fördröjning av hudexponering. Vid händelse i öppen terräng är scenariot i denna studie inte direkt tillämpligt. Sannolikt är koncentrationerna vid en sådan exponering betydligt lägre än de exponeringskoncentrationer som använts i denna studie men man bör för riskbedömningar vid alla insatser ta i beaktande att dessa gasformiga ämnen snabbt passera igenom skyddsdräkt och exponeras på hud. Typ av situation har stor betydelse för utfallet av en riskbedömning vid insats och hänsyn bör i högsta grad tas gällande aktionstid

³ Caravati EM (1988). Acute hydrofluoric acid exposure. Am J Emerg Med. 6(2):143-150.

⁴ Makarovskiy I, Markel G, Dushnitsky T, Eisenkraft A (2008). Hydrogen fluoride - the protoplasmic poison. Sir Med Assoc J. 10(5):381-385.

⁵ Hjortsjo C, Saxegaard E, Young A, Dahl JE (2009). In vivo and in vitro irritation testing of low concentrations of hydrofluoric acid. Acta Odontol Stand. 10:1-6.

för användaren av vald skyddsdräkt gentemot exponeringsrisk. Vid ett högriskscenario bör dock användande av kemdräkt och annan skyddsutrustning övervägas. Därtill bör tillgänglighet av motmedel, kalciumglukonat/kalciumglubionat, kontrolleras vid en potentiell exponering för vätefluorid.

Ett e-fordon är konstruerat på sådant sätt att batterirök inte ska kunna spridas till bilkupén och vålla exponering. Men för individ som är instängd i ett e-fordon är betydande exponering möjlig efter krock med annat fordon eller vid brand som orsakar att barriären mellan batteri och fordonskupé skadas. Vid sådana fall är behovet stort av att personer i e-fordon skyddas mot inhalations- och hudexponeringsrisker och av dessa två risker är det undvikande av hudexponering som är den största utmaningen.

Denna studie har resulterat i ett första underlag gällande de kemikalierisker som kan uppkomma vid en olycka eller brand av e-fordon för räddningstjänstens personal och civila som befinner sig i e-fordonet eller i området omkring, dock återstår flera kunskapsluckor för att definitiva slutsatser ska kunna dras. Kunskap saknas exempelvis kring hur upprepad exponering för räddningstjänstens personal vid frekventa insatser i sådan miljö kan påverkas och vilka faktiska kombinationer av kemikalier som genereras då ett litium-jonbatteri infattas i en verklig bilbrand. För att kunna fastställa de risker som olika möjliga scenarier innefattande litium-jonbatterier och kemikalieexponering krävs därför mätningar och utvärdering i verklighetstroga miljöer.

