



Myndigheten för
samhällsskydd
och beredskap



STUDIE

Brandskyddskläders skyddskapacitet- materialtester med kemikalier som bildas vid bränder och termisk rusning i Li-jon batterier i e-fordon.

Faktaruta

Brandskyddskläders motståndskapacitet-materialtester med kemikalier som bildas vid bränder och termisk rusning i Li-jon batterier i e-fordon

2018-01-01 till 2018-12-31

FOI, Totalförsvarets forskningsinstitut

Håkan Wingfors, Andreas Fredman, Marianne Thunell

På uppdrag av MSB och Brandmännens Cancerfond har kompletterande tester av skyddskapaciteten mot gaser och partiklar som bildas vid bränder i fordon och e-fordon genomförts med hjälp av två olika kombinationer med larmställ och underställ. På senare år har intresset för att förbättra skyddsförmågan i skyddsplagg ökat och både nya larmställ (ytterplagg) och nya underställ har börjat introduceras på marknaden. Syftet med studien var därför att jämföra om andra kombinationer av material har en bättre skyddskapacitet än det larmställ som tidigare har testats. Testresultaten för de ingående materialen visar på goda skyddsegenskaper mot vätefluorid, karbonylfluorid och förbränningspartiklar. För cyklohexan och vätecyanid bekräftas dock att tidigare erhållna data från en tidigare genomförd studie att skyddskapaciteten är låg. Även om resultaten visar på att det finns ett visst skydd i materialkombinationerna är det fortsatt viktigt att använda metodik som minskar tiden i rökfylld miljö, att särskilt minimera all exponering via inhalation med strikt användning av korrekt andningsskydd, att avklädning görs i omedelbar närtid till avslutad insats samt att kontaminerade kläder hanteras på ett sätt som minskar exponeringen av gaser och partiklar som kan ha ackumulerats i kläderna.

MSB:s kontaktpersoner:

Yvonne Näsman, 010-240 40 30

Eleonor Storm, 010-240 53 76

Publikationsnummer MSB1350 – Januari 2019

ISBN 978-91-7383-916-7

MSB och Brandmännens Cancerfond har beställt och finansierat genomförandet av denna studierapport. Författarna är ensamma ansvariga för rapportens innehåll.

Innehållsförteckning

1. Inledning	5
2. Material och metod	8
3. Resultat	10
3.1 HF-vätefluorid	10
3.2 HCN-vätecyanid	10
3.3 COF ₂ -karbonylfluorid	10
3.4 Cyklohexan	11
3.5 Partiklar	11
4. Diskussion	12
5. Referenser	17

Sammanfattning

På uppdrag av MSB och Brandmännens Cancerfond har kompletterande tester av skyddskapaciteten av materialen i två kombinationer av larmställ och underställutförts mot gaser och partiklar som bildas vid bränder i fordon och e-fordon. Syftet med studien var att testa om andra kombinationer av skyddskläder har en bättre skyddskapacitet än det larmställ som tidigare har testats. I testsystem som primärt undersöker materialens inneboende skyddskapacitet undersöktes skyddstider för insatsrelevanta koncentrationer av vätefluorid, cyklohexan, karbonylfluorid och vätecyanid i gasform. Även skyddet mot genererade förbränningspartiklar undersöktes genom att bestämma skyddsfaktorer. Testresultaten för de ingående materialen visar på goda skyddsegenskaper mot vätefluorid, karbonylfluorid och förbränningspartiklar. För cyklohexan och vätecyanid bekräftas dock att tidigare erhållna data även gäller för dessa material och att skyddskapaciteten är låg. Även om resultaten visar på att det finns ett visst skydd i de testade materialkombinationerna ger inte dessa tester ett svar på hela larmställens skyddsförmåga. Testerna tar inte hänsyn på vilket sätt sömmar, övergångar mellan olika delar i skyddsutrustningen skyddsförmågan under användning. Den totala skyddsförmågan hos larmställen i kombination med underställen kan vara lägre. En litteraturgenomgång visar att huden ofta är en god barriär till skydd mot upptag av många gaser men kunskapsläget avseende vissa gaser, exempelvis HF i gasform vid brandinsatser, är mindre omfattande. Därför är det fortsatt viktigt att använda insatsmetodik som minskar tiden i rökfylld miljö, att särskilt minimera all exponering via inhalation genom en strikt användning av funktionskontrollerat andningsskydd samt att avklädning görs i omedelbar närtid till avslutad insats och att kontaminerade kläder hanteras på ett sätt som minskar exponeringen av gaser och partiklar som kan ha ackumulerats i kläderna.

1. Inledning

Räddningspersonal inom svenskaräddningstjänster ställs vid brand och kemikalieutsläpp inför utmanande och krävande arbetsuppgifter med målsättningen att rädda liv, egendom och miljö i påfrestande miljöer. I 4-6 § Arbetsmiljöverkets föreskrifter om rök- och kemdykning (AFS 2007:7) beskrivs arbetsgivarens ansvar att genomföra en riskbedömning utifrån förutsättningarna inom hela insatsområdet och inför varje insats ska arbetsledaren dessutom ställa de risker som rök- och kemdykare kan utsättas för i relation till vad som kan uppnås. Detta är ingen lätt uppgift och ett stort ansvar vilar på enskilda individers kunskap, omdöme och erfarenhet. I en del fall, som i det förebyggande arbetet, finns möjlighet att rådgöra med olika kompetenser inom sin egen organisation, företagshälsovård eller externa kompetenser för att utveckla bra metodik för att minska specifika risker. I andra fall är situationen mer akut och beslut om exempelvis vilka skyddskläder och skyddsutrustning som behövs måste fattas snabbt. I en räddningspersonals personliga skyddsutrustning ingår förutom tryckluftsapparat även brandhjälm, branddräkt (larmställ), handskar och brandstövlar. De primära syftena med den här utrustningen är att skydda mot inhalation av toxiska gaser och partiklar samt att ge ett värme- och flamskydd. Detta anses vara en bra och väl beprövad skyddsutrustning för att genomföra en rökdykning under exempelvis en släckinsats. Vid kemdykning är situationen en annan och skyddsutrustningen innefattar istället en heltäckande och gastät kemskyddsdräkt. Ur ett personligt skyddsperspektiv innebär det att både vid rök- och kemdykning så är andningsvägarna helt skyddade men det är enbart i vid användning av kemdräkt som huden kan anses vara väl skyddad mot eventuell skadlig kemikalieexponering. Skyddet mot potentiellt skadlig hudexponering vid rökdykning är ännu bara delvis undersökt och kunskapsläget behöver förbättras. Detta behövs för att kunna göra väl avvägda riskbedömningar vid insatser. Det bristande kunskapsläget motiverar även till fortsatt implementering av exponeringsreducerande och skademinimerande metodik.

Trots att gränsdragningen mellan rök- och kemdykning är tydlig i AFS 2007:7 finns det situationer som kan vara förknippade med stora osäkerheter. Exempel på insatser som kan vara svårbedömda är kombinationen av brand och kemikalieutsläpp där ingen av de två skyddsutrustningarna egentligen är optimal. En annan fråga är om brand kan/bör betraktas som enbart ”rök” med tanke på den breda omfattning av kemiska ämnen som okontrollerat emitteras i partikel eller gasform. Samhället innehåller idag fler och mer komplexa byggnadsmaterial, nya energisystem och bränslen än tidigare vilka vid brand och olyckor kan ge upphov till en ny och mer komplex exponering av olika ämnen.

På senare tid har dock intresset ökat för att studera och minska ohälsa för brandmän ur flera aspekter. Bland annat har en rad rutiner och metoder införts som innebär att potentiell hudexponering av skadliga brandpartiklar ska minska vid användning av skyddsnivån ”rökdyk”, (Magnusson och Hultman 2014). Många räddningstjänster arbetar idag utifrån konceptet Friska Brandmän och metoderna som har fått lite olika namn i Sverige (Skellefteåmodellen, Ren arbetsplats, etc) har anammats på bred front. Det finns även ett stort internationellt intresse för dessa eller liknande exponeringsreducerande åtgärder (Laitinen o.a.

2012, Fent o.a. 2014, Kirk och Logan 2015, Fernandes o.a. 2016). Det har också visats att luftburna partiklar och ämnen bundna till partiklar i viss utsträckning kan tränga igenom och ackumuleras i skyddskläder (Kirk och Logan 2013) men också deponeras på hud (Wingfors o.a. 2017, Keir o.a. 2017).

Nyligen uppmärksammades att vid bränder i fordon, speciellt bilar och e-fordon, kan en rad ”nya” toxiska gaser såsom vätefluorid (HF) och karbonylfluorid släppas ut (Truchot o.a. 2018, Lecocq o.a. 2012, Lejon et al 2015, Larsson o.a. 2017, Magnusson o.a. 2016). I den mån utsläppsmängder eller emissionsfaktorer har presenterats varierar de mellan olika batterier och typer av testsystem men e-fordon i fullskaleförsök har visats släppa ut uppemot ca 2 kg HF under ett 30 minuters brandförlopp (Truchot o.a. 2018, Lecocq o.a. 2012). Ett konventionellt fordon släpper ut ca hälften enligt dessa studier. Brand ger upphov till en mycket komplex sammansättning av flera olika kemiska ämnen både associerade till luftburna partiklar och i gasform. Sammansättningen beror, förutom på typ av material som brinner, även på bland annat syretillgång och temperatur. Gaser och ämnen som vanligtvis nämns som hälsoskadliga vid bränder är vätecyanid (HCN), kolmonoxid, starka syror, kväve- och svaveloxider, ammoniak, aldehyder, aromater, fosgen och isocyanater (Norris och Ballantine 1993). Både HF och karbonylfluorid är redan kända emissionsprodukter vid brand då fluorinnehållande material brinner (Jankovic o.a. 1991, McNesby o.a. 1997) och därför har många brandmän sannolikt, om än vid okända halter, redan varit exponerade för båda dessa ämnen i samband med rökdykningsinsatser.

I en tidigare studie (Thors o.a. 2016) utförde FOI inledande tester på ett larmställ (Viking Goretex®) skyddskapacitet mot dietylkarbonat, dimetylkarbonat och 1,4-tioxan. Dessa tre ämnen hade identifierats som emissionsprodukter i signifikanta halter vid försök med termisk rusning av e-fordonsbatteri (Lejon et al 2015). Dessa ämnen genererades i gasform i koncentrationsområdet 1000 ppm och det testade larmstället visades ha en låg skyddskapacitet med skyddstider på cirka en minut. I studien kunde dock inte ett genombrott påvisas av gasen HF i koncentrationen 55 ppm men författarna resonerade att skyddskapaciteten för larmstället borde vara låg även för HF i högre koncentrationer. I studien påvisades också att ämnena i vätskefas hade hudpenetrerande egenskaper och dessa kunde öka i kombination med HF i vätskeform. Däremot utfördes inga försök för att utreda i vilken utsträckning HF i gasform kunde penetrera eller tas upp via hud.

För att stärka och komplettera ovanstående resultat genomfördes den här studien med ett bredare urval av kemikalier och partiklar som släpps ut från bilbränder och e-fordon, där skyddskapaciteten hos kombinationer av två förekommande larmställ och underställ utreddes. Studien utfördes på uppdrag av MSB och Brandmännens Cancerfond och de ämnen som valdes ut att studeras i gasform var vätefluorid, karbonylfluorid, vätecyanid och cyklohexan (se tabell 1). Cyklohexan valdes ut för att representera flyktiga organiska ämnen som kan bildas i höga koncentrationer vid brand (Fent o.a. 2018). I studien ingår även tester avseende skyddet mot förbränningspartiklar som här definieras som partiklar mellan 0,020-1 µm. På grund av att luftkoncentrationer av många ämnen kommer att variera flera tiopotenser i samband med olika situationer där rökdykning genomförs, var avsikten att använda relativt höga testkoncentrationer (1000-4000 ppm). I ett teoretiskt räkneexempel skulle exempelvis en koncentration av 3500 ppm HF kunna erhållas om 2 kg HF_(gas) blandades homogent i ett slutet

utrymme på 700 m³ (14m x 20m x 2,5 m) vilket skulle kunna vara ett medelstort bilgarage.

Tabell 1. Ämnen som ingått i studien och dess egenskaper.

Ämne	Kokpunkt	Ångtryck kPa	NGV ^a ppm	KGV ^a ppm	AEGL ^b 3, 30 min
Vätefluorid (HF)	19,5 °C	104	1,8	2	62 ppm
Vätecyanid (HCN)	26 °C	100	0,9	3,6	21 ppm
Karbonsylfluorid, COF ₂	-85 °C	5600	-	-	1 ppm
Cyklohexan, C ₆ H ₁₂	81 °C	10,4	200	-	-
Fina partiklar	-	-	2,5 mg/m ³		-

^aAFS 2018:1 Hygieniska gränsvärden, nivå- och korttidsgränsvärden,

^bAcute exposure guideline level (USEPA 2018-12-10)

2. Material och metod

I studien valdes två olika kombinationer av material från larmställ och underställt för tester. Den ena kombinationen kallad 1:A bestod av ett begagnat blått Viking Gore®-tex larmställ med ett Brage underställ (60 % modacryl/40 % bomull, flame smoke college, ~480 g/m²) och den andra kombinationen kallad 2:B var ett helt nytt Viking Gore®-tex larmställ (outer: Viking icon with PBI® 205 g/m², moisture barrier: Gore® crosstech S/R 2L 150 g/m², inner V922 liner 250 g/m²) med ett ullunderställ (merionoull, Sportswool, ~310 g/m²). Materialen inhandlades respektive erhöles från brandstationen i Umeå (1:A) samt Räddningstjänsten Storgöteborg (2:B).

Båda materialkombinationerna var förenade med en hög flödesresistens (>2000 Pa) vid ett flöde om 1 cm/s/cm² enligt Nato Standard AEP-38 annex F, F103 vilket gör att kombinationerna kan betraktas som relativt lufttäta (läs vindtäta).

En testmetodik utvecklad för att undersöka gasers penetrationsförmåga genom olika skyddsmaterial (en så kallad Swatch-test) användes i försöken (Thors o.a. 2016). Den är uppbyggd så att skyddsmaterialet bildar en skiljevägg mellan två kammare. Genom den ena kammaren leds ett kontinuerligt flöde med en genererad exponeringskoncentration av ett ämne över skyddsmaterialets utsida och i den andra kammaren följs penetrationsförloppet genom att koncentrationen av penetrerat ämne på insidan materialet kontinuerligt analyseras. En genombrottskoncentration där tiden för genombrott mäts är vanligtvis ~1 % av exponeringskoncentrationen. Det primära målet var att använda testsystemet utan en aktiv eller forcerad transport över materialen så att endast den inneboende skyddskapaciteten utvärderas. Detta uppnåddes genom att använda låga flöden (≤ 2 l/min) och små flödesskillnader (< 0.2 l/min) mellan materialets ut- och insida.

Vätefluorid (HF, 3500 ppm) och karbonylfluorid (COF₂, 1000 ppm) inhandlades på gasflaska. Dessa gaser analyserades efter spädning med elektrokemisk cell (Sensor GS-3180HA 0-50ppm HF) vilken kalibrerades med Cl₂ 5 ppm som enligt tillverkaren (Fabdetect) motsvarar 15 ppm HF. Sensorn är även korskänslig för COF₂ och kalibrering utfördes efter spädning. På grund av gasernas frätande egenskaper så avbröts försöken om ej genombrott skett inom 20 min.

Vätecyanid (HCN) genererades genom att ett luftflöde bubblades genom en behållare med ren HCN(l). Luftflödet reglerades/späddes med en kalibrerad massflödesregulator (Bronkhorst Low ΔP Flow). Den lägsta koncentration som kunde genereras var 4000 ppm HCN pga teknisk begränsning på genereringsutrustningen samt att trycket blir för högt i provcellen vid högre luftflöde/spädning. Genombrottskoncentration valdes till 10 ppm och analyserades med FID, SICK-MAIHACK modell 3006, kalibrerad mot 8 och 8000 ppm propan.

Cyklohexan (C₆H₁₂) genererades genom att en spruta fylldes med vätskeformig cyklohexan, varefter den monterades i en programmerbar sprutmatare och spetsen fördes in i en uppvärmd injektor. Med olika flöden på sprutan och med ett uppmätt kvävgasflöde togs kalibreringskurvor på flamjonisationsdetektor (FID, SICK-MAIHACK modell 3006), fram för ämnena före försöken inleddes. En exponeringskoncentration på ca 900 ppm (3150 mg/m³) användes.

För generering av fina förbränningspartiklar användes värmeljus i en försöksbox där delar av materialet i skyddsplaggen monterades i en filterhållare i boxens vägg. Försöksboxen används normalt för test av aerosolskydd hos filtermaterial för användning i exempelvis andningsskydd. En Portacount (0,020-1 μm , TSI), som bygger på partikelräkning efter kondensationstillväxt (CPC), användes med kontinuerlig övervakning av två mätkanaler. Genom att jämföra antalet fina partiklar på ut- och insida av materialet erhålls en kvot som representerar materialets skyddskapacitet i form av en skyddsfaktor. Med just den här experimentella uppställningen kan skyddsfaktorer upp till 2000 bestämmas. Ett högt värde är bra och som jämförelse brukar en enkel filtermask kunna ge en skyddsfaktor på ~ 100 och en andningsmask kopplat till tryckluftsapparat ge en skyddsfaktor på $\geq 10\ 000$.

3. Resultat

3.1 Vätefluorid (HF)

Vid en genererad koncentration av 3500 ppm (~2900 mg/m³) av HF erhöjs skyddstider på mer än 20 minuter (>20 min) för båda kombinationerna av material från larmställen och underställen. Detta resultat initierade några separata tester för att undersöka om det var något av textillagren som specifikt hade en hög skyddstid. Med enbart lagret med Goretex®-membran uppmättes exempelvis skyddstider på cirka tre minuter och de andra lagren hade mycket korta skyddstider (<1 minut). Det verkar vara de kombinerade lagren som gav upphov till långa skyddstider. En annan observation var att vi upptäckte att det upp till 20 minuter efter exponering gick att indikera att det fanns HF kvar i de förbrukade provbitarna. Detta är en indikation på att HF ackumuleras i klädlagren.

HF	1:A	2:B
Antal prov	2	2
Genomsnittlig skyddstid	>20 min	> 20 min

3.2 Vätecyanid (HCN)

Vid en genererad koncentration av 4000 ppm (~4800 mg/m³) av HCN erhöjs korta skyddstider (se tabell) för båda kombinationerna av material från larmställen och underställen. En något bättre skyddstid erhöjs av kombinationen 1:A vilket var det begagnade larmstället och understället.

HCN	1:A	2:B
Antal prov	3	3
Genomsnittlig skyddstid	100 sek	40 sek

3.3 Karbonylfluorid (COF₂)

Gasen karbonylfluorid användes vid en gaskoncentration av 1000 ppm (2700 mg/m³) och skyddstider längre än 20 minuter erhöjs för båda kombinationerna av material från larmställen och underställen. Även här undersöktes de olika textillagren och den högsta skyddstiden åstadkoms av Goretex®-membranet. De övriga lagren visade i princip på obefintliga skyddstider.

COF ₂	1:A	2:B	1 Enbart Gore Tex lager	2 Enbart Gore Tex lager	Övriga lager
Antal prov	2	2	1	1	6
Genomsnittlig skyddstid	>20 min	> 20 min	> 20 min	> 20 min	~20 sek

3.4 Cyklohexan (C₆H₁₂)

Kombinationen med det äldre larmstället och understället gav en signifikant bättre skyddstid vid 900 ppm men vid avläsning av genombrottskurvan påbörjades genombrottet relativt omgående även för den, men nådde inte vår uppsatta genombrottsnivå på 1 % av exponeringskoncentrationen. Sammantaget var skyddskapaciteten låg för båda kombinationerna.

C ₆ H ₁₂	1:A	2:B
Antal prov	4	3
Genomsnittlig skyddstid	4 min 28 sek	25 sek

3.5 Partiklar

Med ett instrument som mäter fina partiklar i två separata kanaler testades skyddskapacitet gällande förbränningspartiklars penetration genom de två kombinationerna av larmställ och underställ. Resultaten presenteras som skyddsfaktorer i tabellen och båda kombinationerna visade på höga skyddsfaktorer vilket skulle motsvara en hög genombrottstid om det var en gas. Materialens sammanlagda låga luftgenomsläpplighet är vidare ett tecken på att partiklar inte penetrerar materialen lätt. Eftersom testresultatet är avhängigt på den mängd fina partiklar som genereras i relation till det antal som mäts på ut- respektive insida så kan just den här mätuppställningen inte mäta högre skyddsfaktorer än ca 2000.

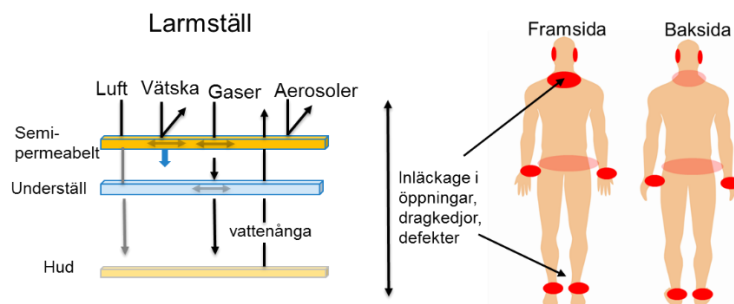
Förbränningspartiklar	1:A	2:B
Antal prov	3	3
Genomsnittlig skyddsfaktor	~2000	~2000

4. Diskussion

I den här studien har skyddskapaciteten hos material i två olika typer av larmställ, i kombination med underställ, undersökts för fyra olika gaser och fina förbränningspartiklar med hjälp av en permeationskammare för skyddskläder. Resultaten i studien visar, tvärtemot tidigare resonemang, att larmställ i kombination med underställ har en skyddskapacitet mot vätefluorid som är relativt god med skyddstider på över 20 minuter vid en exponeringskoncentration på 3500 ppm. Exponeringskoncentrationen representerar dessutom en hög koncentration som normalt bara borde fås i närheten av en utsläppskälla alternativt i ett slutet utrymme. Skyddstiderna för karbonylfluorid vid 1000 ppm exponeringskoncentration resulterade också i höga värden på mer än 20 minuter.

I en tidigare rapport (Thors o.a. 2016) noterades det med hjälp av samma metodik, mycket korta skyddstider (cirka en minut) för dietylkarbonat, dimetylkarbonat och 1,4-tioxan vid exponeringskoncentrationer på ~1000 ppm. I den här studien erhålls även korta skyddstider (1-5 minuter) för cyklohexan och vätecyanid. En experimentell skillnad från den tidigare studien av Thors o.a. är att metodiken här har kombinerats med ett underställslager men det verkar således endast ha en marginell betydelse för gasernas skyddstider. Det inneboende skyddet mot ultrafina och submikrona partiklar visade sig däremot vara högt med skyddsfaktorer på ca 2000. Utifrån de här resultaten var det små skillnader mellan kombinationen med det nya och det gamla larmstället och de två underställena. De små skillnader i skyddstider som ändå observerades för materialkombinationerna kan vara relaterade till fördröjningar som uppstått i avstånd mellan klädsikten. Resultaten presenterade i den här rapporten visar på ett relativt bra inneboende skydd i vanliga larmställskombinationer, åtminstone för riskerna relaterade till vätefluorid i gasform.

Studien är i första hand ett materialfunktionstest och kan till exempel inte visa på skyddet hos hela systemet (helsystemtest), t.ex. läckage av gaser och partiklar genom öppningar, dragkedjor och sömmar som kan uppstå vid användning och vid rörelse. Testerna är också utförda med höga halter av kemikalier som speglar koncentrationer vid exempelvis rökdykning. Det finns idag mycket få studier som beskriver skyddsfaktorer eller skyddstider för kombinationerna med larmställ och underställ under realistiska rökdykningsförhållanden där halter varierar. Vi har däremot tidigare visat på en genomsnittlig skyddsfaktor på 146 ± 33 under en 17-20 minuters rökdykningsövning för 22 olika polycykliska aromatiska kolväten associerade både till partikel- och gasfas (Wingfors o.a. 2017). Dessa skyddsfaktorer togs fram för en liknande kombination av larmställ och underställ som motsvarade 1:A. Detta ger en indikation på den totala skyddskapaciteten mot gaser och partiklar och att de kan skilja mot resultat erhållna från materialtester. I figur 1 ges en konceptuell översikt över de mekanismer som gaser och partiklar kan läcka in i en larmställskombination.



Figur 1. En konceptuell översikt över de mekanismer som gaser och partiklar kan läcka in i ett larmställ. De röda fälten representerar ställen där det brukar kunna läcka in i ett tvådelat ställ.

Det är således viktigt att betona att det inte går att dra slutsatsen att materialkombinationerna är helt gas- eller partikeltäta och att det dessutom finns en stor risk att gaser och partiklar ackumuleras i klädlagren. Det senare kunde exempelvis påvisas genom att HF kunde detekteras i exponerade tygbitar upp till 20 min efter att försöket hade avbrutits. Detta fenomen eller komplikation med kontaminerade kläder och hudexponering är tidigare studerat, där rena kläder initialt fungerar som en skyddsbarriär men övergår till att accelerera ett upptag av adsorberade ämnen då de agerar som en reservoar för fortsatt hudexponering (Morrison o.a. 2016, Fent o.a. 2015). Upp till 90 % av en tänkt exponeringsdos anses kunna undvikas om avklädning sker tämligen omedelbart efter avslutad exponering jämfört med att låta kläderna sitta kvar på kroppen (Levitin o.a. 2003). Vid personsanering, d.v.s. då kontaminerade personer har lämnat skade-/insatsplats, är därför avklädning en av de första och viktigaste åtgärderna för att minska exponering av gas- och vätskeformiga ämnen.

För att sätta dessa data i perspektiv har en sökning i litteraturen genomförts för att söka referensvärden om risker och koncentrationer kopplat till gasers upptag och möjlig hudpåverkan för insatspersonal som använder ett fullgott inhalationsskydd (tryckluftsapparat, SCBA eller motsvarande).

Litteraturgenomgången visar att kunskapsläget avseende exponering och gasers upptag i kroppen enbart via hud inte är särskilt omfattande. I många fall anses en frisk och oskadad hud utgöra en god skyddsbarriär mot ämnen i gasfas (Semple 2004). Denna exponeringsväg har därför haft en låg prioritet och man bortser ofta från dessa risker vid riskbedömningar av kemiska ämnen. Detta stöds också av *in vitro*-resultat (laboratorietester med human hud) som visar att relativt reaktiva gaser såsom metylbromid, ammoniak, sulfurylfluorid, klorpikrin, vätecyanid, klorgas, fosfin, vätesulfid och etylenoxid har en låg penetrationsgrad i hud vid exponeringskoncentrationer på ~1000 ppm under 20-30 minuter (Gaskin o.a. 2013 a,b, Gaskin o.a. 2017 a, b, Heath o.a. 2017). För tydlighetens skull anses ett koncentrationsområde på 1000 ppm (0.1 %) som en hög och insatsrelevant koncentration i studierna och utgör för samtliga ovanstående ämnen, även om de har olika toxicitet, en akut eller dödlig inhalationsrisk efter 30 minuters exponering.

Det finns dock några ämnen i gasform, där en del är kända från arbetsmiljön, som har visats ha en något högre förmåga att penetrera oskadad hud och det är 2-butoxyetanol, vissa lösningsmedel och lågmolekylära mjukgörare, aromater, pesticider, vissa lättare polycykliska aromatiska kolväten och bromerade flamskyddsmedel (Wu o.a. 2016, Morrison o.a. 2016, Semple 2004). Dessa ämnen varierar i toxicitet och

några kan också vara relevanta i ett rökdykningsscenario. En mycket grov klassning av dessa är att de är relativt små och opolära (feta) organiska molekyler.

Med en metodisk och strikt användning av funktionstestade andnings-skydd (exv. tryckluftsapparat, skyddsfaktor $\geq 10\ 000$) ska räddningspersonal eller rökdykare i princip vara helt skyddad för all inhalations-exponering. Men problemen med ett potentiellt hudupptag och annan påverkan som resultat av detta ska inte heller underskattas och det finns flera exempel på komplikationer som gör detta svårbedömt gällande brandmäns speciella exponeringssituationer:

- Det saknas uppmätta luftkoncentrationer av många gaser och särskilt av vätefluorid under realistiska insatser och innanför dräkt vid många typer av insatser.
- Det saknas tillämpliga data på potentiell huddeponering och möjliga lokala effekter på hud av vätefluorid i gasform så att koncentration, tid och dos-respons samband kan beräknas.
- Hudpenetrationsförmåga hos vätefluorid i gasform vid hudexponering är delvis eller helt okänd.
- Det saknas tillförlitliga och publicerade data på potentiella tillbud där vätefluorid har förekommit i brand och den exponerade gruppen har haft andningsvägar helt skyddade.

Det finns bra stöd för att HF i gasform är retande för ögon och andningsvägar i redan i låga koncentrationer och kan ge allvarliga och livshotande skador vid inandning i 62 ppm under 30 minuter (AEGL 3, se tabell 1) samt extremt frätande och potentiellt dödligt när koncentrerad vätefluorid (vätskefasen, eller utspädd fluorvätesyra) appliceras på hud. Stödet för potentiella effekter från uteslutande gasexponering mot hud är dock mindre omfattande (NRC 2004, NIOSH 2011).

Det finns dock indikationer från tidiga experimentella och yrkes-hygieniska studier från förra århundradet att smärta och rodnad kan uppstå vid exponering för HF i gasform men också flera studier som inte rapporterar detta som ett särskilt problem (NRC 2004). Ingen av dessa studier är dock direkt tillämpbara för att bedöma brandmäns exponering eftersom dessa handlar om oskyddade personer.

Från några olyckor där HF läckt ut har dock viss information om effekter och erfarenheter kunnat hittas.

1. På en industri i Texas (oktober 1987) läckte 24 ton HF ut under 48 timmar. På ungefär 400 meters avstånd fanns ett samhälle där totalt 3000 människor utrymdes från en yta av ~ 13 km². Ett mätvärde indikerade en halt på 10 ppm HF och från exponerade personerna rapporterades symptom på ögonirritation (41,5 %) halsbränna (21 %), huvudvärk (20,6 %), andnöd (19,4 %), halsont (17,5 %), bröstsmärta (16,9%), hosta (16,4 %), yrsel (15 %) hudsmärta (5 %) och hudrodnad (2,5 %) (Wing et al 1991).
2. Från en industri i Tulsa, Oklahoma, skedde ett gasutsläpp av HF med en uppskattad nedvindskoncentration av HF på 20 ppm. 36 människor behandlades för kemisk exponering och inga dödsfall rapporterades (NRC 2004).
3. På en oljeindustri exponerades 13 arbetare för en maxkoncentration av 150-200 ppm bestående av vätefluorsyre dimma under cirka två

minuter. En snabb behandling med kalciumglukonat genomfördes och inga symptom förutom irritation av övre luftvägar kvarstod en timma efter exponering. (Lee et al. 1993).

4. I Gumi City, Korea (27 september 2012), läckte 8-12 ton vätefluorid ut under ca 8 h och fem oskyddade arbetare i direkt närhet till utsläppet dog i samband med olyckan. Ingen tillförlitlig mätning av luftkoncentrationen av HF finns att tillgå, men av de 140 brandmän, poliser och frivilliga som arbetade under/efter olycksinsatsen inom ett avstånd av 100 m med att vattenbegjuta och samla upp HF-spill rapporterade 15 st (10,7 %) hudbesvär i form av klåda, hudutslag och eller smärta. De flesta symptomen var dock relaterade till andningsvägar (lunga 35,0 %, hals 17,1 %) och ögon (30,0 %). I studien analyserades även kalciumhalter i blod men de avvek inte från det normala (Cho et al 2013).

5. Slutsats/rekommendationer

Sammantaget är andningsbesvär och ögonirritation de vanligast rapporterade symptomen efter exponering för HF i gasform. I litteraturen finns det även exempel där smärta, rodnad och/eller klåda på hud angetts efter hudexponering för HF i gasform. Vi har dock inte hittat några rapporter om allvarliga eller långsiktiga effekter där hud varit den huvudsakliga exponeringsvägen för HF i gasform. Den här studien visar att skyddet mot HF i de testade materialdelarna i två larmställ och två underställ är bättre än vi tidigare trott. Testresultaten visar dock att HCN och cyklohexan i gasform passerar materialen fort och det kan därmed finnas anledning att misstänka att ett urval av andra gaser och många flyktiga organiska ämnen kan passera materialen i de testade larmställen och underställen. Med stöd från andra studier finns det dessutom en risk att gaser och partiklar kan penetrera larmställ via andra mekanismer. En frisk och oskadad hud är däremot en god barriär till skydd mot många gaser men baserat på en bedömning att kunskapsläget fortfarande är oklart gällande vissa ämnen och exponeringsförhållanden bör följande rekommendationer beaktas:

1. Vid insatser där potentiell brand i e-fordon är aktuell bör insatsmetodik utföras så att tiden i rökfylld miljö minimeras. Detta kan eventuellt uppnås med hjälp av övertrycksfläktar, utväldig släckning (om fordon står i ett garage) samt, att insatspersonalen alltid befinner sig under nollplanet (rökgaslagret) samt bakom tillförd vattenbestrålning så att de skyddas mot exponering för släckvatten.
2. Det är extra viktigt att all inhalation av brandrök och brandgaser undviks genom metodiskt användande av funktionskontrollerat och testat andningsskydd.
3. Vid insatser i trånga eller slutna utrymmen ska extra stor hänsyn tas till att minimera exponeringen av skadliga ämnen. I extrema fall kan kemdräkt övervägas att användas som en del av skyddsutrustningen.
4. Efter insats ska kontaminerade skyddskläder (larmställ och underställ) tas av och placeras i en påse innan andningsskyddet tas av. Använd handskar. Byt gärna till rena kläder redan på insatsplatsen och duscha snarast.
5. Vid eventuella symptom på att hälsan påverkas, påbörja omgående personsanering med rikliga mängder tempererat vatten och kontakta Giftinformationscentralen och följ deras instruktioner.

Ur många aspekter gäller de ovanstående rekommendationerna vid alla insatser som involverar rökdykning. Och flertalet av rekommendationerna är i linje med de redan upparbetade rutinerna i exempelvis Skellefteåmodellen (Magnusson och Hultman 2014).

Tack

Arbetet har genomförts med stöd och kloka synpunkter från en referensgrupp bestående av representanter från Brandmännens Cancerfond samt Räddningstjänsten Storgöteborg.

6. Referenser

- Cho S-E, Woo K-H, Kim J-S et al. Acute symptoms in firefighters who participated in collection work after the community hydrogen fluoride spill accident. *Annals of Occupational and Environmental Medicine* 2013.
- Gaskin S, Heath L, Pisaniello D et al. Hydrogen sulphide and phosphine interactions with human skin in vitro: Application to hazardous material incident decision making for skin decontamination. *Toxicology and Industrial Health* 2017 a, 33:289-296.
- Gaskin S, Heath L, Pisaniello D et al. Dermal absorption of fumigant gases during HAZMAT incident exposure scenarios-methyl bromide, sulfuryl fluoride, and chloropicrin. *Toxicology and Industrial health* 2017 b, 33:547-554.
- Gaskin S, Pisaniello D, Edwards et al. Chlorine and hydrogen cyanide gas interactions with human skin: In vitro studies to inform skin penetration and decontamination in HAZMAT incidents. *Journal of Hazardous Materials* 2013 a, 262:759-765.
- Gaskin S, Pisaniello D, Edwards et al. Application of skin contamination studies of ammonia gas for management of hazardous material incidents. *Journal of Hazardous Materials* 2013 b, 252-253: 338-346
- Heath L, Gaskin S, Pisaniello D et al. Skin absorption of Ethylene Oxide gas following exposures relevant to HAZMAT incidents. *Annals of Work Exposures and Health*, 2017, 61:589-595.
- Jankovic J, Burkhart J. W, Noonan J. Environmental Study of firefighters. *Annals of Occupational Hygiene*. 1991, 35:581-602.
- Fent KW, Pleil JD, Evans DE, et al. Volatile organic compounds off-gassing from firefighters' personal protective equipment ensembles after use. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*. 2015, 12:404-414.
- Fent KW, Evans DE, Babik K. Airborne contaminants during controlled residential fires. *Journal of Occupational and environmental hygiene*. 2018, 15:399-412.
- Fernando S, Shaw L, Shaw D et al. Evaluation of firefighter exposure to wood smoke during training exercises at burn houses. *Environmental Science & Technology*. 2016, 50:1536-1543.
- Keir JLA, Akhtar US, Matschke DMJ, et al. Elevated exposures to polycyclic aromatic hydrocarbons and other mutagens in Ottawa firefighters participating in emergency, on-shift fire suppressions. *Environmental Science & Technology* 2017, 51:12745-12755.
- Laitinen J, Mäkele M, Mikkola J et al. Firefighters' multiple exposure assessment in practice. *Toxicology Letters* 2012, 213:129-133.
- Larsson F, Andersson P, Blomqvist P, et al. Toxic fluoride gas emissions from lithium-ion battery fires. *Scientific Reports* 2017, 7:10018.

- Lecocq A, Bertana M, Truchot B, et al. Comparison of the fire consequences of an electric vehicle and an internal combustion engine vehicle. 2. International Conference on Fires In Vehicles - FIVE 2012, Sep 2012, pp.183-194, 2012.
- Lee DC, Wiley JF, Snyder JW. Treatment of inhalation exposure to hydrofluoric acid with nebulized calcium gluconate. 1993, *J. Occup. Med.* 35:470-484.
- Lejon C, Bergström U, Gustafsson Å et al. Vented gases and aerosols of automotive Li-ion LFP and NMC batteries in humidified nitrogen under thermal load. FOI-R4166-SE 2015
- Levitin HW, Siegelson HJ, Dickinson S et al. Decontamination of mass - casualties re-evaluating existing dogma. *Prehospital and Disaster Medicine* 2003, 18:200-207.
- Magnusson S, Hultman D. Friska brandmän-Skellefteåmodellen förbättrar arbetsmiljön. 2014, MSB743.
- Magnusson R, Hägglund L, Gustafsson Å, et al. Identification and brief toxicological assessment of combustion products of the refrigerant HFO-1234yf. 2016, FOI-R-4285-SE
- McNesby KL, Daniel RG, Miziolek AW, et al. Optical measurement of toxic gases produced during firefighting using halons. *Applied Spectroscopy* 1997, 51:678-683.
- Morrison GC, Weschler CJ, Bekö G et al. Role of clothing in both accelerating and impeding dermal absorption of airborne SVOCs. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology.* 2016, 26:113-118.
- NIOSH, NIOSH Skin Notation (SK) Profiles, hydrogen fluoride/hydrofluoric acid, 2011, DHHS (NIOSH) Publication No. 2011-137.
- NRC, National Research Council, Acute Exposure Guideline levels for selected airborne chemicals vol 4. 2004. The National Academies Press, 500 Fifth Street., NW Box 285 Washington, DC 20055.
- Thors L, Wingfors H, Fredman A et al. Nya risker för räddningspersonal vid bränder/gasning av batteripack hos e-fordon 2016: MSB1055
- Truchot B, Fouillen F, Collet S. An experimental evaluation of toxic gas emissions from vehicle fires. *Fire Safety Journal* 2018, 97:111-118.
- Wing JS, Brender JD, Sanderson LM, Perrotta DM, et al. Acute health effects in a community after a release of hydrofluoric acid. *Arch Environ Health.* 1991;25(3):155-160
- Wingfors H, Rattfelt Nyholm J, Magnusson R, et al. Impact of fire suit ensembles on firefighter PAH exposures as assessed by skin deposition and urinary biomarkers. *Annals of Work Exposures and Health* 2018, 62: 221-231.

