

## **Certifikovaná metodika (Nmet)**

### **Vzorkování zhášeců hoření – aktivní odběr vzorků ovzduší a odběr prachu**

**Zpracovatel:**

E&H Services a.s.  
Vedoucí řešitelského týmu projektu: Ing. Tomáš Ocelka, Ph.D.

Autorský tým: RNDr. Bohumil Kotlík, Ph.D, Ing. Jiří Oceánský, Mgr. Romana Kurková, Ph.D, Ing. Kamila Příbylová, MUDr. Michael Vít, Ph.D, Ing. Tomáš Ocelka, Ph.D

*Metodika „Vzorkování zhášeců hoření – aktivní odběr vzorků ovzduší a odběr prachu“ je jedním z výsledků řešení projektu „Zhášecé hoření ve výrobcích a ve vnitřním prostředí v ČR“ - TB030MZP003 podpořeného TA ČR v rámci programu BETA*

Praha 2016

## Obsah

Základní pojmy .....	2
Použité zkratky .....	2
1 Cíl metodiky .....	3
2. Popis metodiky .....	3
3. Zhášedce hoření .....	3
4 Vzorkování ovzduší .....	4
4.1 Význam vnitřního ovzduší .....	4
4.2 Legislativní rámec .....	5
4.3 Používané principy odběru vzorku .....	5
4.4 Vzorkování vnitřního ovzduší .....	5
4.5 Specifika vnitřního ovzduší .....	7
5. Přístrojové vybavení .....	8
6 Příprava před odběrem .....	11
7 Postup odběru .....	11
7.1 Postup odběru ovzduší .....	12
7.2 Postup odběru prachu .....	15
Reference .....	18

**Základní pojmy**

- zhášedce hoření (také označovány jako retardéry nebo zpomalovače hoření nebo zkratkou FR (Flame Retardant) - chemické sloučeniny, které se používají pro zabránění či zpomalení procesu hoření.
- Vnitřní ovzduší je ovzduší, které nemá přímé spojení s ovzduším venkovním a/nebo je natolik ovlivňováno vnitřními zdroji, že se významně liší od ovzduší venkovního. Může mít i zcela specifické mikroklima.
- PM<sub>10</sub> - částice, které projdou velikostně selektivním vstupním filtrem vykazujícím pro aerodynamický průměr 10 µm odlučovací účinnost 50 %,
- PM<sub>2,5</sub> - částice, které projdou velikostně selektivním vstupním filtrem vykazujícím pro aerodynamický průměr 2,5 µm odlučovací účinnost 50 %,
- PM<sub>1</sub> - částice, které projdou velikostně selektivním vstupním filtrem vykazujícím pro aerodynamický průměr 1 µm odlučovací účinnost 50 %,
- vzorkovač - vysokoobjemové nebo středněobjemové odběrové zařízení pro odběr vzorků vzduchu
- metoda odběru vzorku - veškeré kroky měřícího postupu, které popisují proces odběru vzorku ovzduší
- transportní slepý vzorek – filtr, s kterým je zacházeno stejně jako s obvyklým vzorkem s jedinou výjimkou, že přes něj není přesát vzduch, tj, není umístěn do vzorkovače.

**Použité zkratky**

- FR – zhášedce hoření
- GC-HRMS – plynová chromatografie a hmotnostní spektrometrie s vysokým rozlišením
- LC-HRMS – kapalinová chromatografie a hmotnostní spektrometrie s vysokým rozlišením
- HVS – vysokoobjemový vzorkovač ovzduší
- MVS – středněobjemový vzorkovač ovzduší
- PUF – polyuretanový filtr

## 1. Cíl metodiky

Cílem metodiky je zajistit jednotný postup odběru vzorků ovzduší a prachu při stanovení koncentrací chemických látek, které se do životního prostředí dostávají z výrobků obsahujících zhášeče hoření. Metodika popisuje aktivní způsob odběru ovzduší pomocí přesátí měřeného vzduchu přes filtry a přímý odběr prachu.

Metodika současně popisuje tři odběry zhášečů hoření pro analýzu:

1. aktivní odběr ovzduší vzorkovačem s definovaným průtokem ve vnitřním ovzduší
2. aktivní odběr ovzduší vzorkovačem s definovaným průtokem ve venkovním ovzduší
3. odběr prachu ve vnitřním prostředí vysavačem.

## 2. Popis metodiky

Metodika popisuje jak obecné zásady a podmínky, které musí být dodrženy při odběru, tak ukazuje konkrétní způsob naplnění těchto podmínek při měření přístroji, které použil řešitel při výzkumném úkolu „*Zhášeče hoření ve výrobcích a ve vnitřním prostředí v ČR*“.

V kapitole 3 je velmi stručně uvedena problematika zhášečů hoření, zejména z hlediska jejich významu, vymezení chemických látek k analýze a možnosti výskytu těchto látek ve vnitřním ovzduší. Kapitola 4 popisuje specifika odběrů ovzduší, zejména s důrazem na principy a zásady, které je nutné při vzorkování těchto látek dodržet. Kapitola 5 pak popisuje postup samotného odběru.

Tato metodika předpokládá, že odebrané vzorky jsou následně odevzdány do laboratoře vybavené přístrojovou technikou, která je schopna tyto látky zanalyzovat a interpretovat výsledky. Znamená to zejména, že laboratoř musí disponovat instrumentací a kvalifikovanými lidskými zdroji pro stopovou analýzu emergentních kontaminantů v životním prostředí jako je GC-HRMS a LC-HRMS, případně alternativními technikami s nižším, ale stále dostatečným rozlišením, např. GC-MS/MS, LC-MS/MS.

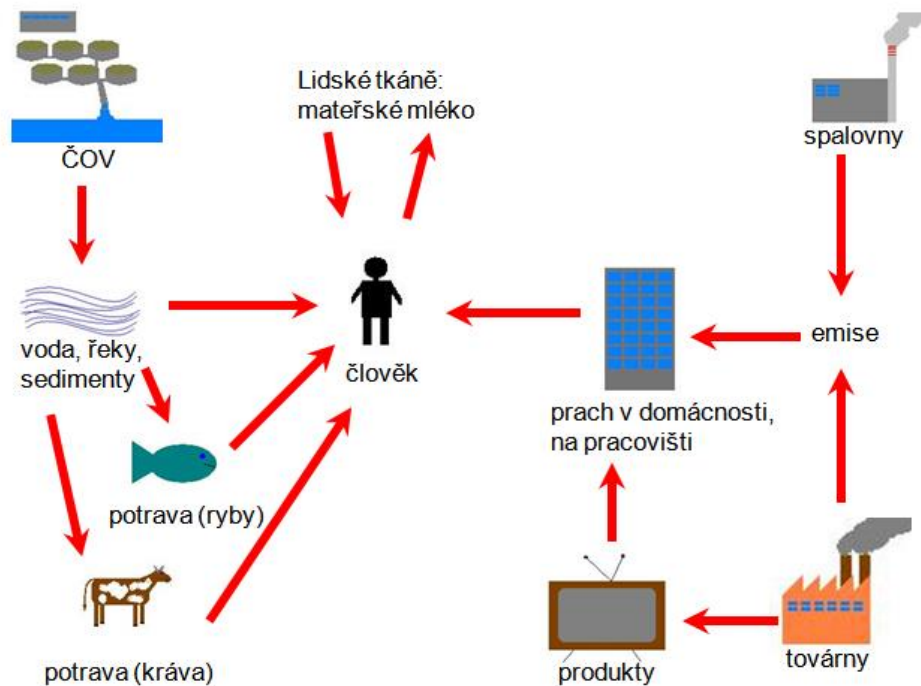
## 3. Zhášeče hoření

Zhášeče hoření jsou látky přidávané do materiálů za účelem zpomalení jeho hoření nebo předcházení vznícení. K nejsledovanějším zhášečům z hlediska kontaminace životního prostředí patří bromované zhášeče a organické látky jejichž struktura obsahuje fosfor, takzvané organofosfáty. Zhášeče snižují hořlavost v předmětech každodenní potřeby. Jsou obsaženy v plastech, textiliích, elektronice, stavebních materiálech a v dalších průmyslových výrobcích[1]. Mají sloužit jako prevence vzniku požáru nebo ke zpomalení jeho šíření a tím ochránit zdraví osob a zabránit škodám na majetku. V literatuře se uvádí, že na začátku tohoto tisíciletí bylo komerčně využíváno více než 75 různých druhů bromovaných zhášečů hoření[2]. Vzhledem k perzistentním vlastnostem, možné toxicitě a schopnosti kumulace v lidském těle je prováděna řada měření ve všech složkách životního prostředí. Již v 80. letech byla zdokumentována kontaminace životního prostředí polybromovanými zhášeči. PBDE byly detekovány prakticky ve všech složkách životního prostředí, jak v abiotických vzorcích (ve vzduchu, prachu, sedimentech řek, kalech), tak i v biotických vzorcích (ryby, savci, ptáci)[1, 2]. PBDE se také prokázalo v lidské tukové tkáni, mateřském mléce a krvi[3]. Předpokládá se, že hlavními zdroji PBDE a zhášečů pro člověka je inhalace prachu z domácnosti či pracoviště, konzumace ryb (obsahující tukovou tkáň) či dalších masných výrobků[4, 5].

Problematikou výskytu zhášečů v ovzduší se zabývají například práce [7-16].

Mezi používané bromované zhášeče hoření patří hlavně polybromované difenylethery (PBDE), polybromované bifenyly (PBB), hexabromcyklododekan a jeho izomery (HBCD) a tetrabrombisfenol-A (TBBPA). Celosvětová produkce těchto látek se pohybuje v řádech desítek tisíc tun ročně[17]. Bromované zhášeče jsou známy pro své toxikologické účinky (endokrinní disruptory, neurologické poruchy), mají lipofilní charakter, jsou perzistentní ve složkách životního prostředí a tím mají i vysoký

potenciál vedoucí k bioakumulaci v živých organismech, např. v rybách, mateřském mléce a tucích. Uvolňují se do životního prostředí při výrobě, během svého životního cyklu a při likvidaci. Podle dostupných informací nebyly v České republice nikdy komerčně zhášeče hoření vyráběny, proto se v ČR jejich zdrojem stávají pouze dovážené výrobky. V Stockholmské úmluvě o persistentních organických látkách z roku 2001, jako pro ČR závazné dohodě, je mezi sloučeninami v seznamu sledovaných látek i HBCD, hexabrombenzen (HBB) a tetra-okta-BDE[18].



Obr. 1: Nejčastější zdroje expozice lidí zhášeči hoření

#### 4. Vzorkování ovzduší

Koncentrace zhášečů hoření ve vnitřním ovzduší jsou obecně vyšší než ve venkovním, protože tam jsou majoritní zdroje. Například pro PBDE to prokázaly studie po celém světě, rozdíl je až padesátinásobný[9]. V této kapitole je věnována zvýšená pozornost vnitřnímu ovzduší a to z důvodů, které jsou uvedeny v následující podkapitole, nicméně některé principy odběru pro vnitřní ovzduší jsou v zásadě platné i pro ovzduší vnější.

##### 4.1 Význam vnitřního ovzduší

Kvalita vnitřního ovzduší[19] je významným faktorem z hlediska možného ovlivnění lidského zdraví. Podíl vnitřního ovzduší na celkové inhalační expozici je dán časem stráveným v daném prostředí a koncentrací látek. Většina lidí pobývá ve venkovním prostředí okolo 2-3 hodin (5 až 12 %) a zbylou část dne stráví v bytě, v práci, v dopravních prostředcích a v různých jiných budovách. Význam vnitřního ovzduší pro inhalační expozici však není u všech látek stejný. Je ovlivněn poměrem koncentrací ve venkovním a vnitřním ovzduší, mění se v čase a vyvíjí se i díky změnám ve společnosti a změnám v životním stylu. Snahy o úspory energie v posledních desetiletích minulého století vedly k řadě kroků, zvyšujících koncentrace některých látek ve vnitřním prostředí. Začaly se používat nové konstrukční stavební prvky – např. dokonale těsnící plastová okna a materiály s vyššími tepelně izolačními vlastnostmi, obsahující řadu chemických látek, jsou stále častěji instalovány systémy úpravy vzduchu (klimatizační a ventilační jednotky s nuceným oběhem vzduchu) a zvyšuje se intenzita používání přípravků tzv. bytové chemie. Současně došlo v případě některých látek ke snížení venkovních koncentrací, což relativní význam kvality vnitřního ovzduší ještě zvýšilo.

Uvědomíme-li si tato expoziční data, je zřejmé, že z hlediska ochrany zdraví je důležité identifikovat a objektivizovat nepříznivě působící faktory vnitřního prostředí, odhadnout míru jejich zdravotního rizika a

navrhnout opatření k jejich snížení. Zatímco kvalita venkovního či pracovního ovzduší je regulována již dlouhou dobu, legislativní norma zaměřená na vnitřní nepracovní ovzduší se vlastně datuje až 1. lednem roku 2005.

#### 4.2 Legislativní rámec

Vnitřní prostředí[19] lze dále dělit na pracovní prostředí, bytové prostory, byty a ostatní (např. dopravní prostředky, jiné stavby...). Problematiku pracovního prostředí komplexně shrnuje Nařízení vlády MZ ČR č. 361/2007 Sb.[20], kterým se stanoví podmínky ochrany zdraví zaměstnanců při práci ve znění následných právních úprav, prostředí bytových místností je pokryto Vyhláškou MZ ČR č. 6/2003 Sb. kterou se stanoví hygienické limity chemických, fyzikálních a biologických ukazatelů pro vnitřní prostředí bytových místností[21]. Tato vyhláška stanoví, na základě zmocnění § 13 zákona 258/2000 Sb. o ochraně veřejného zdraví[22], hygienické limity chemických, fyzikálních a biologických ukazatelů pro vnitřní prostředí bytových místností, staveb zařízení pro výchovu a vzdělávání, vysokých škol, škol v přírodě, staveb pro zotavovací akce, staveb zdravotnických zařízení léčebně preventivní péče, ústavů sociální péče, ubytovacích zařízení, staveb pro obchod a staveb pro shromažďování většího počtu osob. Definici bytové místnosti pak lze nalézt ve Vyhlášce MMR č. 268/2009 Sb., o technických požadavcích na stavby ve znění následných právních úprav - 20/2012 Sb.[23].

Strategie vzorkování ovzduší ve vnitřním, nepracovním prostředí je pro potřeby naplnění Vyhlášky MZ ČR č. 6/2003 Sb.[21] zpracována formou metodického návodu[24], který respektuje požadavky normy „ČSN EN ISO 16000-1 Vnitřní ovzduší - Část 1: Obecná hlediska odběru vzorků“ a specifických norem této řady. Je ale koncipován i pro širší použití, tj. i pro sledování látek a bytových místností respektive typů vnitřního prostředí, které nejsou v uvedené vyhlášce nebo v citované normě uvedeny.

#### 4.3 Používané principy odběru vzorku

Metody vzorkování[19] obecně dělíme na odběry aktivní, pasivní využívající difúze a na přímý odběr vzorku. Certifikovaná metodika postupu pro pasivní vzorkování volného ovzduší je uvedena ve Věstníku ministerstva životního prostředí[25]. Některé zde uvedené principy a postup vzorkování lze převést i na měření prostředí vnitřního. Pasivní vzorkování poskytují informace o dlouhodobé průměrné úrovni koncentrace daných látek, ale nesleduje rychlé a nárazové změny znečištění, dále při něm není možné exaktně stanovit prošlý objem vzduchu. Při aktivním vzorkování může být výsledek ovlivněn aktuálními podmínkami při měření, jak během odběru jako je například počasí, tak před odběrem jako je například vyvětrání nebo jiné neobvyklé ovlivnění kvality vzduchu v místnosti.

Pro zvolení strategie odběru je podstatné, že většina zkoumaných látek se v ovzduší nalézá na prachových částicích a nikoliv jako volný plyn. Například při vzorkování venkovního ovzduší v Brně v roce 2012 byla převážná část PBDE nalezena na částicích větších než 1,5  $\mu\text{m}$  [26]. Co se týká koncentrace PBDE ve vzorcích prachu byla v roce 2008 v České republice provedena studie, kde z odebraného prachu v českých domácnostech a v interiérech aut se pohybovala koncentrace sumy 16 kongenerů PBDE v rozmezí 100 až 500  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , pouze jeden vzorek prachu v bytě překročil 5000  $\mu\text{g}/\text{kg}$  a u 4 vzorků z interiéru byla koncentrace větší než 10 000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Největší zastoupení měl kongener BDE 209[27].

V Japonsku[28] byl zjišťován vliv výběru velikosti prachových částic na výsledné koncentrace bromovaných zhasičů a obdobných látek po odběru prachu v místnosti.

#### 4.4 Vzorkování vnitřního ovzduší

Zatím co otázky spojené s vzorkováním venkovního ovzduší[19] jsou řešeny v přílohách č. 2, 3, 4, 6 Vyhlášky vlády č. 330/2012 Sb., z 8. 10. 2012 o způsobu posuzování a vyhodnocení úrovně znečištění, rozsahu informování veřejnosti o úrovni znečištění a při smogových situacích[29], adekvátní podklady

pro vnitřní ovzduší dosud nebyly k dispozici. Částečně použitelná je obecná norma ČN EN ISO 16000-1, Vnitřní ovzduší, část 1: Obecná hlediska odběru vzorků, vydaná v roce 2007.

Specifické normy řady 16000 pak až na výjimky (ČSN EN ISO 16000-7 řešící problematiku vzorkování azbestových respirabilních vláken) řeší pouze problematiku definovaného odběru vzorku nebo analytického stanovení (některé nebyly k datu zpracování podkladů převedeny mezi ČSN).

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

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

Representativnost vzorku musí splňovat požadavky vyhlášky č. 6/2003 Sb.[22], kde je v § 4, bod 2. uvedeno že: „Požadavky na kvalitu vnitřního prostředí staveb se pokládají za splněné, nepřekročí-li střední hodnota hodinové koncentrace zjišťované látky v měřeném intervalu za standardních podmínek limitní koncentrace uvedené v příloze č. 2. Měřeným intervalem se postihuje potenciální expozice a variabilita koncentrací zjišťované látky“.

Pro získání reprezentativního vzorku vnitřního ovzduší jsou důležitá následující pravidla:

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

Celková doba měření, interval a frekvence vzorkování závisí na účelu měření, vlastnostech stanovované látky, na jejích potenciálních zdravotních účincích, charakteristikách zdroje (režim, vydatnost, závislost na mikroklimatických faktorech) a na omezeních (citlivost) daných zvoleným analytickým postupem. Podle požadavků Vyhlášky č. 6/2003 Sb., je nutno postihnout časovou variabilitu koncentrací sledované látky danou režimem činnosti zdroje, antropogenními vlivy (denní cyklus, činnosti uživatelů prostoru), mikroklimatickými faktory a v neposlední řadě i sezónností (topná/netopná sezóna). Vzorkovací interval a frekvence vzorkování by v optimálním případě měly postihnout hodnocenou škodlivinu a dynamiku jejího zdroje/zdrojů. (Ve skutečnosti je vždy nutno nalézt kompromis mezi režimem provozu zdroje a technickými možnostmi. Doporučovaný minimální interval vzorkování jsou 3 hodiny.)

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

- malé prostory – do 30 m<sup>2</sup> – odběrové sondy by měly být umístěny ve středu místnosti, nejméně 1 metr od zdí a ve výšce 1 až 1,5 metru nad podlahou (dýchací zóna);
- velké prostory – nad 30 m<sup>2</sup> – je třeba rozdělit na části, nejlépe ve vztahu k úrovni ventilace a režimu či účelu využití, odběrové sondy se umísťují vždy nejméně 1 metr od zdí a ve výšce 1 až 1,5 metru nad podlahou – v dýchací zóně;
- v prostorech s vysokým stropem tj. výškou stropu nad 10 metrů (např. sportovní nebo kulturní zařízení) je nutno proměřit celou výšku prostoru. I na vyvýšených místech daného prostoru by odběrové sondy měly být umístěny nejméně 1 metr od zdí a ve výšce 1 až 1,5 metru nad podlahou;
- pokud se jedná o prostory s řízenou úpravou vzduchu (klimatizace) nebo řízeným oběhem (ventilace) lze doporučit diferenční odběry vzorků dvěma systémy na vstupu a výstupu do/z hodnoceného prostoru;
- je zapotřebí se vyhybat místům v blízkosti stálého či nárazového zdroje tepla, průvanu nebo naopak „tišinám“ tj. kalmům a dále chladným nebo naopak prosluněným místům v proměřovaném prostoru.

#### 4.5 Specifika vnitřního ovzduší

Mezi vnitřním a vnějším ovzduším dochází k neustálému přenosu látek, a to jak infiltrací (netěsnosti) tak přímým větráním. Infiltraci ovlivňuje především konstrukce budovy a není přímo uživatelem ovlivnitelná, větrání jako individuální uživatelská aktivita, patří mezi procesy, kdy uživatel kvalitu vnitřního ovzduší může významným způsobem ovlivňovat, a to ať už se jedná o změnu mikroklimatických faktorů, narušení rovnovážného stavu, únik látek do venkovního ovzduší nebo naopak o transport látek z více znečištěného venkovního ovzduší. Při rozhodování, zda před měřením nebo při měření větrat, je nutno zvážit účel prováděného měření. Pokud se jedná o kontrolu plnění stanovených limitů lze využít skutečnosti, že pokud nejsou limity překročeny nebo překračovány za nejhorsích možných podmínek, nejsou, respektive nebudou, překračovány ani za jiné situace. To znamená, že v případě měření látek, jejichž zdroje jsou pouze ve vnitřním prostředí (stavební materiály nebo vybavení místnosti), lze doporučit začít měření až po určité době (doporučují se 3 hodiny) po posledním vyvětrání a v průběhu měření větrání omezit na nutné minimum, případně nevětrat, aby nebyl narušen rovnovážný stav. V situaci, kdy je závažný zdroj škodlivin naopak ve venkovním prostředí a kdy je zapotřebí hodnotit jak infiltraci, tak expozici při větrání, je zapotřebí pokrýt měřením obě varianty. V případě, kdy cílem měření je zjistit reálnou koncentraci použitelnou pro nepřímé hodnocení expozice uživatelů vnitřního prostředí, je nutno před měřením a při měření zachovávat standardní (obvykle užívaný) režim větrání.

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

## 5. Přístrojové vybavení

Postup odběru vnitřního a venkovního ovzduší je jak z hlediska přístrojového vybavení, tak z hlediska postupu při manipulaci se vzorky v zásadě shodný, proto bude v následujících kapitolách popisován společně, pouze bude upozorněno na případné odlišnosti.

Vzorkovač musí být vybaven systémem, který automaticky reguluje provozní průtok tak, aby dělicí hlava po dobu odběru plnila svou funkci správného rozdělení do frakcí. V následujícím textu a na fotografiích je uveden příklad způsobu odběru vysokoobjemovým (HVS) vzorkovačem Digitel MD-05.

Na vysokoobjemový vzorkovač MD-05 se můžou nasadit volitelné hlavice určující velikosti částic vstupujících na filtr, a to  $PM_{10}$ ,  $PM_{2,5}$  a  $PM_1$ . Mastná vrstva na misce hlavice zachycuje prachové částice, jejichž velikost je větší než 10 mikrometrů (resp. 2,5 mikrometrů, resp. 1 mikrometr), podle typu hlavice  $PM_{10}$  (resp.  $PM_{2,5}$ , resp.  $PM_1$ ). Nasávaný vzorek ovzduší je tedy po průchodu dělicí hlavou zbaven částic větších než  $PM_{10}$  (resp.  $PM_{2,5}$ , resp.  $PM_1$ ). Vzduch poté prochází přes filtr a dále případně přes druhý filtr z PUR pěny. Na obrázcích 2 a 3 je uveden příklad s hlavicí Digitel High Volume  $PM_{10}$  Inlet DPM10/30/00. Konstrukce přístroje zajišťuje odběr vzduchu v dýchací zóně člověka, tj. 1,5 až 2 metry nad terénem.



Obr. 2 a 3: Příklad měření přístroji HVS v kancelářích

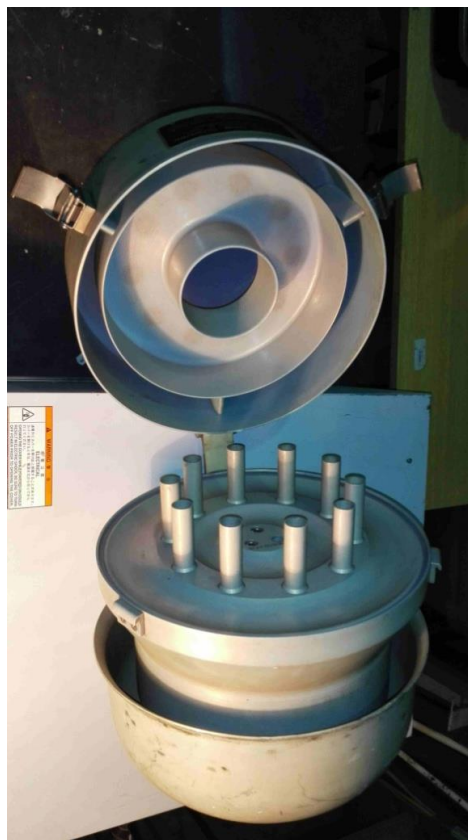
### Údržba přístroje před měřením

Před každým měřením je nutno provést kontrolu vnitřní části dělicí hlavy vzorkovače. Dno misky musí být na povrchu mastné a bez viditelného znečištění prachem, viz obrázek 5, na kterém je ukázáno dno misky.



# T A Č R

Firemní literatura k přístrojům je k dispozici na místě měření nebo v laboratoři. Veškeré poruchy a závady zjištěné při kontrole nebo při provozu a manipulaci jsou podnětem k okamžitému vyřazení přístroje z provozu, následné opravě a opětovnému metrologickému ověření.



*Obr. 4 a 5: Odběrová hlavice a její čištění*



*Obr. 6 a 7: Kalibrace průtoku a ukázka průtokoměru*

T A

Č R

### Bezpečnostní opatření

Pracovník-vzorkovač musí být zaškolen pro obsluhu zařízení a musí dodržovat obecně platné předpisy pro práci s elektrickými spotřebiči. Zařízení nevytváří žádné nebezpečné zplodiny a výstup měřeného vzorku ovzduší je odváděn zpět do ovzduší.

### Kalibrace průtoku

Minimálně jednou ročně, ideálně před každým měřením, je nutné provést ověření a případnou úpravu provozního průtoku přístroje pomocí referenčního průtokoměru. Průtokoměr je nasazen místo odběrové hlavice, viz obrázky 6 a 7. Pravidelně je prováděna metrologická návaznost průtokoměrů v intervalech podle metrologických požadavků.

### Příklad filtrů používaných při měření

Filtry ze skleněných mikrovláken o průměru 150 mm, s plošnou hmotností 65 g/m<sup>2</sup>, střední velikostí pórů 3,0 μm a zachycovací schopnost částic 2,0 μm. Materiálem je borosilikátové sklo bez obsahu pojiv. Příprava a vyčištění filtru před vzorkováním může probíhat tak, že až 20 filtrů se najednou zahřívá v muflové peci při teplotě 450°C po dobu 8 hodin. Poté se jednotlivé filtry zabalí do hliníkové fólie.

Filtr z polyuretanu (PUF) ve tvaru válce slouží k zachycení plynné složky a může se umístit do odběrové trasy za filtr skleněný. Používaný válec má průměr 6,5 cm a výšku 8 cm. V následujícím odstavci je popsán možný způsob čištění těchto filtrů před odběrem.

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

Používání druhého PUF filtru tak, jak je popsáno v této metodice, je v konkrétních případech volitelné a není ve všech případech nutné.

### Vysavač pro odběr prachu

Pro odběr prachu je možné využít komerčně dostupné vysavače pro průmyslové nebo domácí použití. Příkladem je používaný suchý průmyslový sáčekový vysavač Karcher WD 3, 1200 W.



Obr. 10: Vysavač Karcher WD3 při měření v mateřské škole

## 6 Příprava před odběrem

Před odjezdem na vzorkování musí být vždy sestaven vzorkovací plán, ve kterém musí být podle účelu vzorkování vytyčeny cíle a popsány podmínky a postup při vzorkování. Dále má vzorkovač připraven záznam o odběru vzorku. Doba odběru určená ve vzorkovacím plánu musí být stanovena tak, aby očekávaná koncentrace zhášečů hoření byla nad mezí detekce přístrojů, které budou použity při analýze.

Před odběrem se provede příprava veškerého vzorkovacího materiálu. Jedná se o následující položky:

- vzorkovač
- vzorkovací hlavice
- transportní box
- filtry, včetně transportního kontrolního vzorku
- odběrový záznam a psací potřeby
- rukavice
- hliníková folie
- uzavíratelné polyetylenové sáčky (tzv. zip-lock)
- permanentní popisovač
- pinzeta s plochými konci pro manipulaci s filtry
- GPS přijímač
- fotoaparát
- teploměr
- prodlužovací šňůra na 220 V

Pro odběr prachu dále pak:

- vysavač se sáčkem
- svinovací metr
- nůžky

## 7 Postup odběru

Je podstatné, aby pracovník-vzorkovač předem dobře znal místo odběru tak, aby mohl předem zjistit a případně provést opatření za účelem zajištění reprezentativnosti měření. Při odběrech vnitřního prostředí je podstatná otázka větrání a klimatizace před odběrem, viz kapitola Specifika vnitřního ovzduší. Při odběru prachu také doba od posledního úklidu v daném prostoru. Někdy je nutné zajistit způsob ochrany vzorkovače před poškozením nebo zcizením, a to zvláště v případě, kdy vzorkovač nebude celou dobu měření u odběru přítomen.

Manipulace s filtry se provádí za použití gumových rukavic (nitrilových, latexových).

Na novém místě je nutné danou lokalitu zaměřit pomocí GPS a pořídit fotodokumentaci.

Protože podmínky při odběru jak ovzduší, tak prachu jsou v čase neopakovatelné, je vhodné během vzorkovací kampaně odebírat i paralelní vzorky.

U odběru vnitřního ovzduší se může odebírat buď jen ovzduší, nebo pouze prach. V textu metodiky se předpokládá, že se prach odebírá společně s aktivním odběrem vzduchu, ale samozřejmě popsaná pravidla pro odběr platí, i když bude prach odebírán samostatně nebo společně s pasivním odběrem vzduchu.

V případě souběžného měření aktivním odběrem a vysavačem prachu je podstatné odebrat prach – vysát podlahovou plochu – až po ukončení měření a odnesení přístrojů z místnosti tak, aby předcházející činnost neovlivnila množství prachu na podlahové ploše.

Při výběru umístění vzorkovače v místnosti, postupujeme tak, že pokud je měřena místnost pokryta koberec jen částečně, umísťujeme pokud možno vzorkovač do té části místnosti, kde se koberec nachází. Dále je třeba, aby vzorkovač změřil přibližný objem vzduchu v místnosti svinovacím metrem.

### 7.1 Postup odběru ovzduší

Po umístění vzorkovače na měřící místo zahájíme odběr následovně:

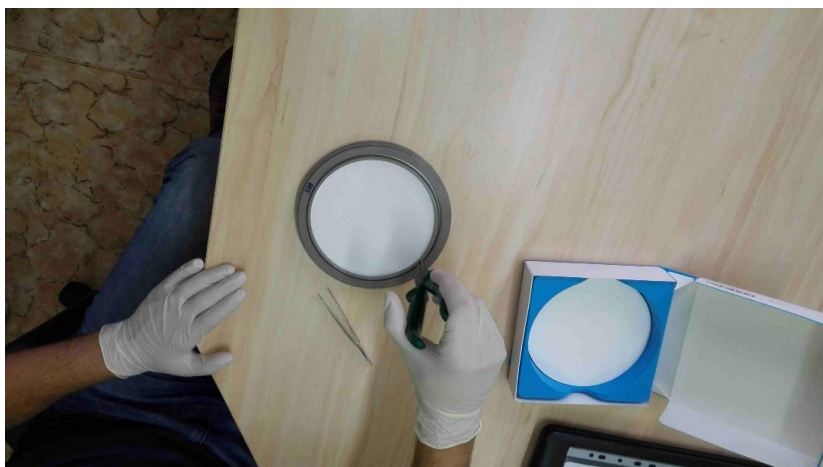
- nasadíme a připevníme vzorkovací hlavici
- v rukavicích vyjmeme pomocí pinzety filtr z hliníkové fólie a provedeme vizuální kontrolu poškození a znečištění filtru
- vyjmeme z hliníkové fólie i transportní kontrolní filtr, necháme ho poblíž měřícího místa po celou dobu měření rozbalený
- do objímky o průměru 15 cm vložíme filtr, přichytíme ho těsnícím kroužkem z teflonu a připevníme pomocí objímkového pera s otvory pro kleště kulaté
- objímku s filtrem vložíme do držáku v prostoru sondy
- připravený PUF vyjmeme z hliníkové fólie a vložíme do cylindrického držáku, který umístíme na příslušné místo ve spodní části přístroje, s transportním vzorkem si počínáme stejně jako v případě prvního filtru
- zapneme vzorkovač pomocí tlačítka „on/off“
- pomocí tlačítek na displeji nastavíme moment startu a délku odběru v minutách
- ve chvíli, kdy nastane moment startu, ovládání HVS přepne program do režimu práce a zapne vývěvu
- po zapnutí přístroje si počínáme tak, aby naše činnost neovlivňovala odběr.



Obr. 11: Příprava před vložením filtru do objímky



Obr. 12: Vložení filtru do objímky pinzetou



Obr. 13: Připevnění filtru objímkovým perem pomocí kleští kulatých

Po uplynutí nastavené doby odběru postupujeme následovně:

- opišeme z displeje dobu odběru v minutách a množství odebraného (přesátého) vzduchu v m<sup>3</sup>. V případě potřeby, zvláště v těch případech, kdy se teplota nebo tlak vzduchu výrazně liší od standardních podmínek, je vhodné přepočítat objem vzduchu na tyto standardní podmínky: teplota 293,15 K a tlak 101,325 kPa [21].
- vyjmeme objímku s filtrem z přístroje a v rukavicích pomocí kleští kulatých vyjmeme pero, dále těsnicí kroužek a pinzetou filtr.
- vyjmeme i PUF z držáku a oba filtry zabalíme do hliníkové fólie a do uzavíratelného polyetylénového sáčku (tzv. zip-lock)
- to samé učiníme s transportním kontrolním vzorkem, který do této doby byl umístěn nezabalený poblíž místa odběru
- vzorky příslušně popíšeme permanentním popisovačem
- poté je umístíme do chladicího transportního boxu
- v případě vnitřního prostředí dále změříme rozměry místnosti a z nich vypočteme přibližný objem vzduchu v místnosti
- do záznamu o měření zapíšeme všechny údaje, které mohou měření ovlivňovat, včetně počasí a teploty venkovního vzduchu při začátku měření.



Obr. 14 a 15: Displej přístroje Digitel



Obr. 16 a 17: Manipulace s filtry po odběru 1 - vyjmutí pinzetou a skládání filtru



Obr. 18 a 19: Manipulace s filtry po odběru 2 - zabalení filtrů do fólie a označení vzorku

Poté transportujeme vzorky do laboratoře. Při transportu by neměla teplota v chladicím boxu překročit 10°C. V laboratoři jsou vzorky před analýzou uloženy v mrazáku s běžným rozsahem teplot od -4°C do -18°C.

## 7.2 Postup odběru prachu

Odběr prachu v místnosti provádíme vysavačem na definované podlahové ploše. Minimální množství vysátého prachu, který je potřeba k analýze, vychází z používaných analytických přístrojů a postupů. Množství odebraného (vysátého) prachu na jednom čtverečním metru podlahové plochy se případ od případu značně liší. Příčin může být mnoho, množství závisí například na materiálu pokrytí podlahy. Dále pak například u koberce na použitém materiálu a výšce chlupů, na době uplynulé od předchozího vysávání, na prašnosti v místnosti, na užívání místnosti a s tím spojeným vířením prachu, atd. S ohledem na stávající analytické metodiky, jejich meze detekce a možnost opakovaného stanovení, doporučujeme, aby minimální množství odebraného vzorku bylo 10 g. Aby byly výsledky porovnatelné, je účelné zvolit jednotnou plochu, která bude vysávána. S ohledem na velikosti běžných ploch sledovaných místností ji můžeme zvolit např. 30 m<sup>2</sup>. Zvolená plocha podlahy bude vysávána shodně u všech místností měřených v rámci daného projektu.

V rámci přípravy k odběru je třeba vyčistit všechny části vysavače a v případě sáčkového vysavače nasadit nový sáček. V měřeném prostoru (místnosti) postupujeme takto:

- změříme svinovacím metrem podlahovou plochu místnosti. U podlahové plochy je třeba rozlišit všechny druhy pokrytí - koberec, lino, parkety, ..., a všechny změřit zvlášť. Do odběrového protokolu zapíšeme nejen rozměry všech těchto ploch, ale i objem vzduchu v místnosti. Materiály povrchu podlahy značně ovlivňuje koncentraci zplodin hoření v daném vzorku, proto se o nich snažíme zapsat do odběrového záznamu co nejvíce informací, které známe. Například u koberců dobu od posledního vysávání, stáří, četnost způsobu čištění a stav koberce. Také zapíšeme informace o kvalitě vzduchu před odběrem, větrání, četnost pohybu a zvyky lidí (kouření cigaret) atd.
- následuje samotné vysátí vysavačem. V případě potřeby u velkých prostor vysajeme zvlášť plochy s různým povrchem, na koberci, lino, parketách, atp.
- prach z každého vzorku vyjmeme v rukavicích z vysavače a umístíme ho do zip-lock sáčku
- sáček příslušně popíšeme permanentním popisovačem a vzorky v dalším větším polyetylenovém zip-lock sáčku umístíme do transportního boxu. Stejně jako pro vzorky ovzduší by neměla teplota v chladicím boxu překročit 10°C. A vzorky jsou v laboratoři uloženy v mrazáku s běžným rozsahem teplot od -4°C do -18°C.

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

POZN: Velikost frakcí není celosvětově sjednocena, frakce 1 mm vychází z odborného názoru řešitelského týmu.<sup>1</sup>


---

<sup>1</sup> Pro PBDE a HBCD se problematice výběru velikosti prachových částic věnuje japonská studie [29], kteří jako referenční používali síto s 250 µm otvory. Avšak například v australské studii se používalo síto s 2 mm, naopak v dánské se 75 µm.



Obr. 20: Odběr prachu – popis vzorku na uzavíratelný sáček, do kterého je posléze vložen prach



		<b>ZÁZNAM O ODBĚRU VZORKU</b>	
<b>Zakázka: Zhášeče hoření ve vnějším a vnitřním prostředí v ČR</b>			
<b>Část: Měření ovzduší - kanceláře - odběr ovzduší a prachu</b>			
<b>Účel zakázky:</b> Zjištění obsahu zhášečů hoření v prachu v kancelářských místnostech			
<b>Zákazník:</b> Technická Agentura ČR (Program BETA) Evropská 1692/37 160 00, Praha 6		<b>Datum příjmu vzorku laboratoři:</b>	
<b>Číslo zakázky:</b> TB030MZP003		<b>Datum a čas odběru:</b>	
<b>Matrice:</b> PBDE a organofosfáty		<b>Pořadové číslo v Lims:</b>	
<b>Název vzorku:</b>			
<b>Adresa:</b>		<b>GPS souřadnice:</b>	
<b>Typ odběrového zařízení:</b> Digitel MD-05 s hlavici PM10		<b>Doba odběru:</b>	
<b>Typy použitých filtrů:</b> Filtr ze skleněných mikrovláken PUF filtr		<b>Transportní vzorek:</b>	<b>Paralelní vzorek:</b>
<b>Rozměry místnosti v cm:</b>	<b>Objem místnosti: v m3:</b>	<b>Plocha koberce v m2:</b>	<b>Plocha podlahy - celkově v m2:</b>
<b>Doba odběru v hodinách:</b>	<b>Přesátý objem vzduchu v m3:</b>		<b>Klimatizace:</b>
<b>Typ vysavače:</b> Karcher WD3	<b>Popis počasí:</b>		
<b>Vzorkoval:</b>			
<b>Přítomné osoby:</b>			
<b>Popis místnosti (umístění v budově, umístění vzorkovače v místnosti, popis větrání, povrch podlahy, ...):</b>			
<b>Poznámky:</b>			

Fotodokumentace vzorku:

Obr. 21: Příklad odběrového záznamu

**Reference:**

1. Wit, C. A. De., An overview of brominated flame retardants in the environment, *Chemosphere* 2003, **46**: p. 583–624.
2. Alaei, M., Arias, P., Sjödin, A., and Bergman, A., An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release., *Environment international* 2003, **29**: p. 683–689.
3. Chen, D., et al., Polybrominated diphenyl ethers in birds of prey from Northern China. *Environmental Science & Technology*, 2007. **41**(6): p. 1828-1833.
4. Hites, R.A., Polybrominated diphenyl ethers in the environment and in people: A meta-analysis of concentrations. *Environmental Science & Technology*, 2004. **38**(4): p. 945-956.
5. Kazda, R., et al., Determination of polybrominated diphenyl ethers in human milk samples in the Czech Republic: Comparative study of negative chemical ionisation mass spectrometry and time-of-flight high-resolution mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 2004. **520**(1-2): p. 237-243.
6. Cequier, E., et al., Comparing human exposure to emerging and legacy flame retardants from the indoor environment and diet with concentrations measured in serum. *Environment International*, 2015. **74**(0): p. 54-59.
7. Li, W-L, Qi, H, Ma, W-L, Liu, L-Y, Zhang, Z-F, Zhang, Z, Li, Y-F, Brominated flame retardants in air of China, *Organohalogen Compounds*, 2014. vol. **76**: p. 888-891.
8. Kurt-Karakus, P B, Jantunen, L M, Topcu, A, Tepe, S, Selected organophosphate flame retardants in Turkish indoor dust, *Organohalogen Compounds*, 2014. **76**: p. 645-652.
9. Wilford, B.H., et al., Polybrominated diphenyl ethers in indoor dust in Ottawa, Canada: Implications for sources and exposure. *Environmental Science & Technology*, 2005. **39**(18): p. 7027-7035.
10. Abdallah, M.A.-E., S. Harrad, and A. Covaci, Hexabromocyclododecanes and tetrabromobisphenol-A in indoor air and dust in Birmingham, UK: Implications for human exposure. *Environmental Science & Technology*, 2008. **42**(18): p. 6855-6861.
11. Bergman, A, Ostman, C, Nybom, R, Sjödin, A, Carlsson, H, Nilsson, U, Wachtmeister, CA, Flame Retardants and Plasticisers on Particulate -in the Modern Computerized Indoor Environment, *Organohalogen Compounds*, 1997. vol. **33**: p. 414-419.
12. Stapleton, Heather, Dodder, Nathan, Schantz, Michele, Wise, Stephen, Measurement of the flame retardants Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) and Hexabromocyclododecane (HBCDD) in house dust, *Organohalogen Compounds*, 2004. **64**: 3691-3695.
13. Takigami, H, Suzuki, G, Hirai, Y, Sakai, S, Comparison of Brominated flame retardants in indoor air and dust samples from two homes in Japan, *Organohalogen Compounds*, 2007. **69**: p. 437-441.
14. Stavelova, M., Kalachova, K., Pulkrabova, J., Hradkova, P., Kovar, M., Hajslova, J., PBDES, HBCD and other NON-PBDES flame retardants in car dust sampled in the Czech Republic in 2009, *Organohalogen Compounds*, 2010. **72**: p. 1187-1190.
15. Xu, F, Giovanoulis, G, Van Waes, S, Padilla-Sanchez, JA, Papadopoulou, E, Magner, J, Haug, LS, Neels, H, Covaci, A, A comprehensive study of human exposure to organophosphate flame retardants via air, dust and handwipes, *Organohalogen Compounds*, 2015. **77**: p. 167-170.
16. Kubwabo, C, Fan, X, Rasmussen, EP, Wu, F, A national survey of organophosphate ester flame retardants in Canadian house dust, *Organohalogen Compounds*, 2013. **75**: p. 724-727.
17. Darnerud, P. O., Toxic effects of brominated flame retardants in man and in wildlife., *Environment international*, 2003. **29**: p. 841–53
18. Stockholm Convention. Available from: [www.pops.int](http://www.pops.int).
19. Kotlík, B. et al., Vzorkování II, Životní prostředí, Ing. Václav Helán - 2THETA, Český Těšín, 2016, ISBN 978-80-86380-81-0.
20. Nařízení vlády č. 9/2013 Sb., kterým se mění nařízení vlády č. 361/2007 Sb., kterým se stanoví podmínky ochrany zdraví při práci.
21. Vyhláška č. 6/2003 Sb., kterou se stanoví požadavky hygienické limity chemických, fyzikálních a biologických ukazatelů pro vnitřní prostředí v obytných místnostech některých staveb.

T A

Č R

22. Zákon č.258/2000 Sb., O ochraně veřejného zdraví a změně některých souvisejících zákonů - ve znění platném k 1. 1. 2010.
23. Vyhláška č. 20/2012 Sb., ze dne 9. ledna 2012, kterou se mění vyhláška č. 268/2009 Sb., o technických požadavcích na stavby.
24. METODICKÝ NÁVOD MZ ČR a Hlavního hygienika ČR z 23. 3. 2007 pro měření a stanovení chemických, fyzikálních a biologických ukazatelů kvality vnitřního prostředí podle vyhlášky č. 6/2003 Sb. (Čj. OVZ-32.0-08.3.07/8559).
25. Klánová, J. et al. Pasivní vzorkování volného ovzduší – certifikovaná metodika (Nmet), Věstník ministerstva životního prostředí, ročník XXV, prosinec 2015 – částka 11, str 1-26.
26. Melymuk, L., et al., Sampling artifacts in active air sampling of semivolatile organic contaminants: Comparing theoretical and measured artifacts and evaluating implications for monitoring networks. *Environmental Pollution*, 2016. **217**: 97-106.
27. Kalachova, K., et al., *Occurrence of brominated flame retardants in household and car dust from the Czech Republic*. *Science of The Total Environment*, 2012. **441**(0): p. 182-193.
28. Kajiwara, N, Takigami, H, Particle size distribution of brominated flame retardants and related substances in indoor dust, *Organohalogen Compounds*, 2015. **77**: p. 553-556.
29. Vyhlášky vlády č. 330/2012 Sb., z 8. 10. 2012 o způsobu posuzování a vyhodnocení úrovně znečištění, rozsahu informování veřejnosti o úrovni znečištění a při smogových situacích.