

Sylwia Krzemińska^{a)*}, Małgorzata Szewczyńska^{a)}

^{a)} Central Institute for Labour Protection – National Research Institute / Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy
* Corresponding author / Autor korespondencyjny: sykrz@ciop.lodz.pl

Analysis and Assessment of Hazards Caused by Chemicals Contaminating Selected Items of Firefighter Personal Protective Equipment – a Literature Review

Analiza i ocena zagrożeń powodowanych przez substancje chemiczne zanieczyszczające wybrane środki ochrony indywidualnej strażaka – przegląd źródeł literaturowych

ABSTRACT

Purpose: The aim of the presented paper is to review the literature concerning the risks related to possible contamination with chemical substances of firefighter's personal protective equipment (i.e. special clothing, special gloves, firefighter boots and balaclavas) during rescue operations. The authors focused on contamination resulting from the interaction of aromatic and aliphatic hydrocarbons, volatile organic compounds and phthalates.

Introduction: During rescue operations, firefighters are exposed to chemicals which are inherent in fires in buildings and open spaces. The health hazards caused by chemicals accumulating on the surface of personal protective equipment, which can enter the firefighter's body through the skin, posing a lethal threat, is becoming an increasingly recognized issue. Scientific research shows that chemicals generated during fires are harmful – a significant proportion of them has a confirmed carcinogenic and mutagenic effect.

Methodology: The presented analysis of the issue of chemical contamination of personal protective equipment and the associated risks to the firefighter was prepared on the basis of a review of selected Polish and foreign literature. The main types of chemical pollutants with chemical substances and the determined levels of pollution were addressed in the paper, indicating the conditions under which they were obtained.

Additionally, the properties of the most common groups of chemicals that contaminate personal protective equipment are described. The characteristics of firefighter's personal protective equipment, with the particular focus on the materials used for special firefighter suit, are also presented.

Conclusion: A review of relevant literature indicates that contamination of firefighter's personal protective equipment were investigated mainly with respect to the presence of aromatic and aliphatic hydrocarbons, volatile organic compounds with a proven carcinogenic effect. Phthalates as substances posing a very high risk to fertility were less commonly studied. The high content of harmful chemicals in dirt present on the surface of the material of special clothing and on other personal protective equipment, as well as in the urine metabolites, indicates unequivocally the need for decontamination of personal protective equipment after every fire.

Keywords: firefighter's personal protective equipment, contamination of special clothing, hazards posed by chemicals, decontamination

Type of article: review article

Received: 02.11.2020; Reviewed: 15.12.2020; Accepted: 18.12.2020;

Authors' ORCID IDs: S. Krzemińska – 0000-0002-3313-5898; M. Szewczyńska – 0000-0003-3319-3024;

Percentage contribution: S. Krzemińska – 70%; M. Szewczyńska – 30%;

Please cite as: SFT Vol. 56 Issue 2, 2020, pp. 92–109, <https://doi.org/10.12845/sft.56.2.2020.6>;

This is an open access article under the CC BY-SA 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>).

ABSTRAKT

Cel: Celem artykułu jest przegląd literatury dotyczącej zagrożeń związanych z możliwym zanieczyszczeniem substancjami chemicznymi środków ochrony indywidualnej strażaka (tj. ubrania specjalnego, rękawic specjalnych, butów strażackich oraz kominarek) podczas prowadzenia przez niego działań ratowniczych. Autorzy skupili się na kontaminacji wynikającej z oddziaływania węglowodorów aromatycznych i alifatycznych, lotnych związków organicznych oraz ftalanów.

Wprowadzenie: Podczas działań ratowniczych strażacy narażeni są na działanie substancji chemicznych, które są nieodłącznym elementem pożarów w obiektach budowlanych oraz przestrzeniach otwartych. Coraz częściej dostrzegana kwestią jest zagrożenie zdrowotne powodowane przez substancje chemiczne gromadzące się na powierzchni środków ochrony indywidualnej, które poprzez skórę mogą przedostać się do organizmu strażaka, stanowiąc dla niego śmiertelne zagrożenie. Jak wskazują badania naukowe, substancje chemiczne powstające podczas pożarów są szkodliwe, znaczna ich część ma potwierdzone działanie kancerogenne i mutagenne.

Metodologia: Przedstawiona analiza zagadnienia zanieczyszczeń chemicznych środków ochrony indywidualnej i wiążących się z tym zagrożeń dla strażaka została przygotowana na podstawie przeglądu wybranej literatury polskiej i zagranicznej. W artykule omówiono tematykę głównych rodzajów zanieczyszczeń substancjami chemicznymi oraz wyznaczonych poziomów zanieczyszczeń, ze wskazaniem warunków, jakie towarzyszyły ich uzyskaniu. Ponadto opisano właściwości najczęściej spotykanych grup substancji chemicznych zanieczyszczających środki ochrony indywidualnej. Przedstawiono także charakterystykę środków ochrony indywidualnej strażaka, ze szczególnym uwzględnieniem materiałów stosowanych na ubrania specjalne strażaka.

Wnioski: Przegląd przedmiotowej literatury wskazuje, że zanieczyszczenia środków ochrony indywidualnej strażaków były badane głównie pod kątem obecności węglowodorów aromatycznych i alifatycznych, lotnych związków organicznych, o udowodnionym działaniu kancerogennym. Rzadziej zajmowano się ftalanami jako substancjami stanowiącymi bardzo duże zagrożenie dla płodności. Wysoka zawartość szkodliwych substancji chemicznych w zabrudzeniach na powierzchni materiału ubrania specjalnego, jak i innych środków ochrony indywidualnej, a także w metabolitach moczu strażaków, jednoznacznie wskazuje na konieczność dekontaminacji środków ochrony indywidualnej po każdym pożarze.

Słowa kluczowe: środki ochrony indywidualnej strażaka, zanieczyszczenie ubrania specjalnego, zagrożenie substancjami chemicznymi, dekontaminacja
Typ artykułu: artykuł przeglądowy

Przyjęty: 02.11.2020; **Zrecenzowany:** 15.12.2020; **Zaakceptowany:** 18.12.2020;

Identyfikatory ORCID autorów: S. Krzemińska – 0000-0002-3313-5898; M. Szewczyńska – 0000-0003-3319-3024;

Procentowy wkład merytoryczny: S. Krzemińska – 70%; M. Szewczyńska – 30%;

Proszę cytować: SFT Vol. 56 Issue 2, 2020, pp. 92–109, <https://doi.org/10.12845/sft.56.2.2020.6>;

Artykuł udostępniany na licencji CC BY-SA 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>).

Introduction

In the firefighter's work environment, there are many hazardous factors, including: air pollution, the presence of combustion products and chemicals, collapsing building structures, hot microclimate, excessive noise, physical stress, insufficient oxygen and occupational stress [1–4]. In the course of rescue operations, firefighters are exposed to chemicals generated in burning of various buildings and in open spaces [5–6]. These substances have a harmful effect on the human body. They may have toxic, corrosive, flammable, explosive or sensitizing properties.

It should be emphasized that the course and dynamics of fires have changed over the years. They resulted mainly from the use of more and more new materials in the construction of buildings. As a result, increasing diversity, both qualitative and quantitative, of the generated toxins is observed. Until the early 1970s of the last century, the interior design elements were generally composed of traditional raw materials such as cotton, steel and wood. Fires involving such furniture usually developed slowly, producing limited amounts of smoke [7]. The situation started to change at the beginning of the 1970s, when most modern synthetic materials found wide application in construction, including the production of interior design elements. At that time, the exposure to toxic fumes associated with fires, causing poisoning of the firefighters and deposition of ominous pollutants on the equipment used in the action, was reported.

An important issue, increasingly recognized by the firefighting community, is the contamination of the surface of personal protective equipment by chemical deposits. As a result of soiling of the garments, chemicals can permeate through the successive layers of the special firefighter suit [8]. As a consequence, there is a threat of direct contact of chemical substances with the skin. Research indicates that the chemicals generated by combustion during rescue operations are very harmful. A significant proportion of them has a confirmed carcinogenic and mutagenic effect [8].

Wprowadzenie

W środowisku pracy strażaka występuje wiele czynników niebezpiecznych, do których zaliczyć można: zanieczyszczenie powietrza, obecność produktów spalania i substancji chemicznych, zawałające się konstrukcje budowlane, gorący mikroklimat, nadmierny hałas, obciążenie fizyczne, niedostateczną ilość tlenu, a także stres zawodowy [1–4]. Podczas działań ratowniczych strażacy narażeni są na działanie substancji chemicznych powstających zarówno w pożarach różnorodnych obiektów budowlanych, jak i w przestrzeniach otwartych [5–6]. Substancje te charakteryzują się szkodliwym oddziaływaniem na organizm człowieka. Ich właściwości mogą być: toksyczne, żrące, palne, wybuchowe lub uczulające.

Należy podkreślić, że na przestrzeni lat przebieg i dynamika rozwoju pożarów ulegały zmianom. Wynikały one przede wszystkim ze stosowania w budownictwie coraz to nowych materiałów. W rezultacie obserwuje się także zróżnicowanie pod względem jakościowym i ilościowym powstających toksyn. Do początku lat siedemdziesiątych ubiegłego wieku materiały wykończeniowe składały się głównie z tradycyjnych surowców, takich jak: bawełna, stal, drewno. Pożary z udziałem wykonanych w ten sposób mebli zwykle rozwijały się powoli, wytwarzając ograniczone ilości dymu [7]. Zmiany zaczęły następować z początkiem lat siedemdziesiątych, kiedy większość nowoczesnych materiałów syntetycznych znalazła szerokie zastosowanie w budownictwie, w tym produkcji elementów wykończenia wnętrz. Odnotowano wówczas narażenie na toksyczne dymy towarzyszące pożarom, powodujące zatrucia strażaków i osadzanie się złośliwych zanieczyszczeń na sprzęcie wykorzystywanym podczas akcji.

Ważną kwestią, coraz częściej dostrzeganą przez środowisko strażackie, jest zanieczyszczenie powierzchni środków ochrony indywidualnej przez osadzające się substancje chemiczne. W wyniku zabrudzenia może dochodzić do przedostawania się substancji chemicznych przez kolejne warstwy ubrania specjalnego strażaka [8]. W konsekwencji może to grozić bezpośrednim kontaktem substancji chemicznych ze skórą. Jak wskazują

The results of studies conducted in Poland have demonstrated that there are up to 130 chemicals in the fire environment. Among others, aliphatic and aromatic hydrocarbons, trimethylbenzene isomers, diethylbenzene, 2,4-formaldehyde diphenylhydrozone and nitrates were detected, as well as sulphates in dozens of samples [1], [9]. The same substances are also deposited on the surface of personal protective equipment, posing a direct health risk to them. The firefighter profession has been classified as a very high risk group. The International Agency for Research on Cancer (IARC) has classified the occupational exposure of firefighters as possibly carcinogenic to humans (group 2B) [10]. Since then, the number of studies in the area of death rate of firefighters for certain types of cancer has increased significantly. Attention was also paid to the personal protective equipment of firefighters, including special firefighter suit protecting the torso and the limbs, as well as to the necessity to decontaminate these items properly in order to remove harmful substances.

The article reviews Polish and international literature in the field of assessing the risks associated with the impact of chemicals contaminating firefighter's personal protective equipment. The properties of the most common groups of polluting chemicals are discussed, including aromatic and aliphatic hydrocarbons and phthalates. In addition, the characteristics of the firefighter's personal protective equipment are presented, taking into account the materials used for special suits. At the same time, the authors would like to emphasize that the purpose of the article was not to describe accurately the mechanisms of contamination of firefighters' personal protective equipment with chemicals and the routes of their absorption into the body. The paper focuses on presenting the issue of exposure of firefighters to chemicals that contaminate their personal protective equipment used during rescue operations.

Characteristics of personal protective equipment of firefighters

Personal protective equipment of firefighters protects them from the direct impact of flames, high temperatures, as well as mechanical injuries during rescue operations related to fires, other local hazards and natural disasters. Personal protective equipment used by a firefighter includes a special firefighter suit, special gloves, a balaclava, firefighter boots and a fire helmet. The special suit, protecting the firefighter's limbs and torso, plays a special role. Such a suit is made of the following material system: an outer fabric with non-combustible properties, a membrane protecting against moisture, insulating material and lining. The outer layer is made of aramid fabrics (Nomex, Kevlar), polyamide (Kermel), polyimide (Lenzing), or polybenzimidazole fabrics (e.g. PBI) and impregnated cotton fabrics [12–13]. Aramid and polyamide fabrics are highly resistant to heat and flame. Polyamide fabrics are characterized by a natural color, referred to as golden, sand or yellow, and it is rather difficult to dye to other colors.

badania, substancje chemiczne powstające podczas spalania w trakcie działań ratowniczych są bardzo szkodliwe. Znaczna ich część ma potwierdzone działanie kancerogenne i mutagenne [8].

Wyniki badań prowadzonych w Polsce dowiodły, że w środowisku pożarowym występuje nawet 130 substancji chemicznych. Wykryto m.in. węglowodory alifatyczne i aromatyczne, izomery trimetylobenzenu, dietylobenzen, 2,4-difenylohydrozon formaldehydu i azotany, a w kilkudziesięciu próbkach siarczany [1], [9]. Te same substancje osadzają się także na powierzchni środków ochrony indywidualnej strażaka, stanowiąc dla nich bezpośrednie zagrożenie zdrowotne. Zawód strażaka został zakwalifikowany do grupy o bardzo wysokim poziomie ryzyka. Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakim (IARC) sklasyfikowała narażenie zawodowe strażaka jako możliwie rakotwórcze dla ludzi (grupa 2B) [10]. Od tego czasu zwiększyła się znacząco liczba badań w obszarze zachorowalności strażaków na określone rodzaje nowotworów. Zwrócono także uwagę na środki ochrony indywidualnej strażaków, w tym ochraniające tułów i kończyny ubranie specjalne oraz konieczność ich odpowiedniej dekontaminacji w celu usunięcia szkodliwych substancji.

W artykule dokonano przeglądu literatury polskiej i międzynarodowej w kierunku oceny zagrożeń związanych z oddziaływaniem substancji chemicznych stanowiących zanieczyszczenie środków ochrony indywidualnej strażaka. Omówiono właściwości najczęściej spotykanych grup zanieczyszczających substancji chemicznych, do których zakwalifikowano węglowodory aromatyczne i alifatyczne oraz ftalany. Ponadto przedstawiono charakterystykę środków ochrony indywidualnej strażaka, ze szczególnym uwzględnieniem materiałów stosowanych w ubraniach specjalnych. Jednocześnie autorzy pragną zaznaczyć, że celem artykułu nie było dokładne opisanie mechanizmów skażenia środków ochrony i wyposażenia strażaków przez substancje chemiczne i drogi ich wchłaniania do organizmu. Artykuł ukierunkowano na przedstawienie problematyki narażenia strażaków na substancje chemiczne, które stanowią zanieczyszczenie środków ochrony indywidualnej używanych podczas działań ratowniczych.

Charakterystyka środków ochrony indywidualnej strażaków

Środki ochrony indywidualnej strażaków chronią ich przed bezpośrednim oddziaływaniem płomieni, wysokiej temperatury, a także przed urazami mechanicznymi podczas prowadzonych działań ratowniczych związanych z pożarami, innymi miejscowymi zagrożeniami oraz klęskami żywiołowymi. Do środków ochrony indywidualnej użytkowanych przez strażaka zaliczamy: ubranie specjalne, rękawice specjalne, kominiarękę, buty strażackie i hełm strażacki. Szczególną rolę pełni ubranie specjalne, ochraniające kończyny i tułów strażaka. Ubranie takie wykonane jest z układu materiałów: zewnętrznej tkaniny o właściwościach niepalnych, membrany chroniącej przed wilgocią, materiału izolacyjnego i podszewki. Warstwa zewnętrzna wykonywana jest z tkanin aramidowych (Nomex, Kevlar), poliamidowych (Kermel), poliimidowych (Lenzing) lub poli-benzimidazolowych (np. PBI) oraz impregnowanych tkanin bawełnianych [12–13]. Tkaniny aramidowe oraz poliamidowe cechują się dużą odpornością na wysoką temperaturę oraz płomień. Tkaniny

The light color of the outer fabric of the special firefighter suit, on which any stains are visible, contributes to more frequent decisions to clean/wash the garment. This is beneficial for the safety of firefighters, because during maintenance, harmful chemicals generated during rescue operations and deposited on the suit surface are removed.

The second layer of the special suit is a membrane (microporous, waterproof, vapor-permeable), protecting the thermal insulation layer from getting soaked from the outside, and at the same time selected so that it allows the firefighter's sweat to evaporate [14]. Most often, the membrane is made of polytetrafluoroethylene (PTFE), polyester (PE), or polyurethane (PU) [15].

Another heat-insulating layer protects against the effects of thermal radiation and its penetration inside the garments. The thermal insulation layer consists of a flame-resistant fabric sewn or laminated with non-flammable nonwoven fabric [12]. It is made mainly of aramid, polyester, or aramid-viscose fibers [14].

The last layer – the lining can form an independent layer, or be an integral part of the thermal insulation layer. It is most often made from mixtures of aramid-viscose fibers, less frequently from one hundred percent aramid fabrics, or appropriately impregnated fabrics with one hundred percent cotton content [14].

One of the criteria for assessing the resistance of fibers and fabrics made of these materials is the Limiting Oxygen Index (LOI). The LOI values of various types of chemically modified non-combustible and inherently flame-resistant fibers to flame are presented in Table 1 [12].

Table 1. The LOI values of various types of fibers
Tabela 1. Wartości LOI różnych rodzajów włókien

Fiber type / Rodzaj włókna	Fiber name / Nazwa włókna	LOI, [%]
Chemically modified for resistance to flame / Modyfikowane chemicznie pod kątem odporności na płomień	Wool / Wełna	31–33
	Cotton / Bawełna	>30
	Viscose / Wiskoza	32–35
	Polyester / Poliester	28.4
Inherently flame-resistant / Z natury odporne na płomień	Aramid / Aramid	>38
	Polyamide / Poliamid	>33
	Polyimide / Poliimid	36–38
	Polybenzimidazole / Polibenzimidazol	41
	Chlorinated / Chlorowane	41
	Polyacrylic / Poliakryl	43
	Carbon fibers / Węglowe	55
Glass, ceramic fibers / Szklane, ceramiczne	70	

Source/Źródło: The Textile Institute and Woodhead Publishing Series in Textiles, 2017 eBook [12].

The requirements for personal protective equipment of firefighters are contained in the following documents:

1. Regulation (EU) No 2016/425 of the European Parliament and Council of 9 March 2016 on personal protective equipment and a standard setting out the specific requirements PN-EN 469:2014-11 [11].

poliamidowe charakteryzują się naturalnym kolorem, określanym jako złoty, piaskowy lub żółty i dość trudno zabarwiają się na inne kolory. Jasny kolor tkaniny zewnętrznej ubrania specjalnego, na którym widoczne są zabrudzenia, sprzyja podejmowaniu przez strażaków decyzji o przeprowadzeniu czyszczenia/prania. Jest to korzystne ze względu na bezpieczeństwo, gdyż w trakcie konserwacji są usuwane osadzone na powierzchni ubrania zanieczyszczenia chemiczne powstałe w trakcie działań ratowniczych.

Drugą warstwą ubrania jest membrana (mikroporowata, wodoszczelna, paroprzepuszczalna), zabezpieczająca warstwę termoizolacyjną przed przemoczeniem z zewnątrz, a jednocześnie dobrana tak, aby pozwalała na odparowanie potu strażaka [14]. Najczęściej membrana wykonana jest z politetrafluoroetyleny (PTFE), poliestru (PE) lub poliuretanu (PU) [15].

Kolejną warstwą termoizolującą zabezpiecza przed oddziaływaniem promieniowania ciepłego i jego przenikaniem do wewnątrz ubrania. Warstwa termoizolująca składa się z tkaniny odpornej na płomień, przesytej lub laminowanej z niepalną włókniną [12]. Wykonywana jest ona głównie z włókien: aramidowych, poliestrowych lub aramidowo-wiskozowych [14].

Ostatnia warstwa – podszewka może stanowić samodzielną warstwę lub być integralną częścią warstwy termoizolacyjnej. Wykonywana jest najczęściej z mieszanek włókien aramidowo-wiskozowych, rzadziej ze stuprocentowych tkanin aramidowych lub odpowiednio impregnowanych tkanin ze stuprocentową zawartością bawełny [14].

Jednym z kryteriów oceny odporności włókien i wykonanych z nich tkanin jest indeks tlenowy (ang: Limiting Oxygen Index LOI). Wartości LOI różnych rodzajów włókien modyfikowanych chemicznie pod kątem niepalnienia i z natury odpornych na działanie płomieni przedstawiono w tabeli 1 [12].

Wymagania dotyczące środków ochrony indywidualnej strażaków zawarte są w następujących dokumentach:

1. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) nr 2016/425 z dnia 9 marca 2016 r. w sprawie środków ochrony indywidualnej i norma przedstawiająca wymagania szczegółowe PN-EN 469:2014-11 [11].

2. Disposition of the Chief Commandant of the State Fire Service (PSP) dated 5 February 2007 on the standards and specific requirements, technical and quality characteristics of the items of the uniform, specialist clothing and personal protective equipment used in the PSP [16] together with Disposition No 6 of the Chief Commandant of the PSP dated 20 June 2018, amending the Disposition on the standards and specific requirements, technical and quality characteristics of the items of uniform, specialist clothing and personal protective equipment used in the PSP [17].
 3. Regulation of the Minister of Interior and Administration of 30 November 2005 on the uniform of firefighters of the State Fire Service [18] together with the Regulation of the Minister of Interior and Administration of 18 May 2018, amending the Regulation on the uniform of firefighters of the State Fire Service [19].
 4. Regulation of the Minister of Interior and Administration of 27 April 2010 on the list of devices intended to ensure public safety or the protection of health, life and property, as well as the rules for the authorization of these devices for use [20].
2. Zarządzenie Komendanta Głównego PSP z dnia 5 lutego 2007 r. w sprawie wzorców oraz szczegółowych wymagań, cech technicznych i jakościowych przedmiotów umundurowania, odzieży specjalnej i środków ochrony indywidualnej użytkowanych w PSP [16] wraz z Zarządzeniem Nr 6 Komendanta Głównego PSP z dnia 20 czerwca 2018 r. zmieniające zarządzenie w sprawie wzorców oraz szczegółowych wymagań, cech technicznych i jakościowych przedmiotów umundurowania, odzieży specjalnej i środków ochrony indywidualnej użytkowanych w PSP [17].
 3. Rozporządzenie Ministra Spraw Wewnętrznych i Administracji z dnia 30 listopada 2005 r. w sprawie umundurowania strażaków Państwowej Straży Pożarnej [18] wraz z Rozporządzeniem Ministra Spraw Wewnętrznych i Administracji z dnia 18 maja 2018 r. zmieniającym rozporządzenie w sprawie umundurowania strażaków Państwowej Straży Pożarnej [19].
 4. Rozporządzenie Ministra Spraw Wewnętrznych i Administracji z dnia 27 kwietnia 2010 r. w sprawie wykazu wyrobów służących zapewnieniu bezpieczeństwa publicznego lub ochronie zdrowia i życia oraz mienia, a także zasad wydawania dopuszczenia tych wyrobów do użytkowania [20].

Properties of chemicals that contaminate personal protective equipment of firefighters

In the course of rescue operations carried out by firefighters, and in particular when extinguishing fires and removing their effects, firefighters are exposed to the harmful chemicals associated with combustion. They are released into the atmosphere in the form of gases, fumes and dusts of varying composition and levels of toxicity. The level of exposure of a firefighter depends on the type of the burning objects, buildings and areas, the characteristics of combustion, the structure of the fire, the presence of other chemicals and the measures taken to control the fire. The chemicals released during fires are characterized by a negative effect on health. Firefighters working in the smoke zone are exposed to them mainly through the respiratory system, absorption through the skin and digestive system [21]. Recently, more and more is said about the absorption of chemicals through the skin [21]. Attention is drawn to the possibility of contact of harmful substances with the skin of firefighters, e.g. by touching it with contaminated gloves that have previously had contact with fire residues. Absorption of toxic substances through the skin varies depending on the time of exposure to the substance, its amount and type, and the location and surface area of the exposed body area. Contamination may occur either by direct physical contact with the contaminated object or by secondary contact as cross-contamination [21]. In the latter case, the contaminated personal protective equipment or the firefighter comes into contact with an object that is not contaminated, leading to its contamination (e.g. due to storage of contaminated gloves next to a clean helmet).

Właściwości substancji chemicznych stanowiących zanieczyszczenie środków ochrony indywidualnej strażaka

W trakcie działań ratowniczych prowadzonych przez strażaków, a w szczególności podczas gaszenia i usuwania skutków pożarów, strażacy narażeni są na towarzyszące spalaniu szkodliwe substancje chemiczne. Uwalniane są one do atmosfery w formie gazów, dymów i pyłów o różnym składzie i stopniu toksyczności. Poziom narażenia strażaka zależy od rodzaju palących się przedmiotów, wyrobów, budynków i terenów, charakterystyki spalania, struktury ognia, obecności innych substancji chemicznych oraz środków podjętych w celu opanowania ognia. Substancje chemiczne uwalniane w trakcie pożarów charakteryzują się negatywnym wpływem na zdrowie. Strażacy pracujący w strefie zadymienia narażeni są na ich oddziaływanie przez układ oddechowy, absorpcję przez skórę i układ pokarmowy [21]. W ostatnim czasie coraz więcej mówi się wchłanianiu substancji chemicznych przez skórę [21]. Zwraca się uwagę na możliwość kontaktu szkodliwych substancji ze skórą strażaków np. poprzez dotykanie jej zanieczyszczonymi rękawicami, które miały wcześniej styczność z pozostałościami pożaru. Wchłanianie substancji toksycznych przez skórę jest zróżnicowane w zależności od czasu ekspozycji na substancję, jej ilości i rodzaju, a także lokalizacji i powierzchni narażonego obszaru ciała. Zanieczyszczenie może następować na drodze bezpośredniego kontaktu fizycznego z zabrudzonym przedmiotem bądź też w wyniku kontaktu wtórnego jako zanieczyszczenie krzyżowe [21]. Wówczas zanieczyszczony środek ochrony indywidualnej lub wyposażenie strażaka styka się z przedmiotem, który nie jest zanieczyszczony, prowadząc do jego skażenia (np. przechowywanie skażonych rękawic obok czystego hełmu).

The chemical substances regarded as the most dangerous decomposition products of thermal combustion of materials are carbon monoxide, hydrogen cyanide, hydrogen chloride, nitrogen oxides, sulphur oxides and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [22–23]. Carbon monoxide and dioxide, the natural products of combustion, are present during every fire [24]. Carbon monoxide is considered as the most common, characteristic and a serious fire hazard. Hydrogen cyanide is formed at a temperature lower than carbon monoxide (approx. 1000°C) from the combustion of nitrogen-rich materials, including natural fibers, such as wool and silk, burning at a lower temperature, as well as synthetic materials such as polyurethane and polyacrylonitrile. Low molecular weight hydrocarbons, aldehydes (e.g. formaldehyde) and organic acids are formed from hydrocarbon fuels that burn at a lower temperature than carbon monoxide. Nitrogen oxides are formed in large quantities at high temperatures as a result of atmospheric nitrogen oxidation and during fires at a lower temperature (<1000°C) where the fuel contains nitrogen. On the surface of smoke particles (e.g. soot) other harmful substances may adsorb, thus contributing to the exposure of firefighters via the inhalation route [21].

The literature data show that higher emission of smoke and toxic combustion products was observed in the case of plastics, which contain flame retardants (antipyrenes) [25]. The introduction of these agents slows down the ignition process, thus leading to flameless decomposition or incomplete combustion of the material, accompanied by increased production of smoke, and toxicity of the combustion products.

It should be noted that during rescue operations firefighters are directly exposed to toxic chemicals in the form of gases, aerosols, liquids and solid particles [26–29]. Personal protective equipment of The firefighters gets contaminated. Chemical particles can be adsorbed on the surface of clothing and special gloves, balaclavas, footwear and a fire helmet. In case of special firefighter suit, characterized by a layered arrangement of materials, chemicals may permeate through the outer non-flammable fabric to the middle layer of the vapor-permeable membrane and the inner layer of the insulating lining [8]. As a consequence, this may cause exposure to direct contact of chemicals with the skin. The literature emphasizes the important role of transdermal transport in the case of chemicals that pollute, in particular, the special firefighter suit, gloves, and balaclavas [30]. According to the data provided by Sz. Kokot-Góra [30], smoke and combustion products penetrate the layers of the firefighter's special suit, allowing potential contact with the user's skin. Sz. Kokot-Góra et al. [30] made the degree of transdermal absorption depended on the concentration of harmful substances, the type and size of the contaminated element of special firefighter suit and the duration of exposure. The importance of skin temperature has also been indicated. During rescue operations, the temperature of the firefighter's skin increases due to high temperature of the environment, increased blood flow and increased sweating. This, in turn, contributes to the increase in the penetration of harmful substances. As reported by Stec et al., an increase in skin temperature by 5°C contributes to an increase in the absorption of chemicals through the skin by up to approximately 400% [21].

Za najbardziej niebezpieczne dla zdrowia uważa się substancje chemiczne, będące produktami spalania: tlenek węgla, cyjanowódór, chlorowódór, tlenki azotu, tlenki siarki oraz węglowodory aromatyczne (WWA) [22–23]. Tlenek węgla i dwutlenek węgla, będący naturalnym produktem spalania, obecny jest podczas każdego pożaru [24]. Tlenek węgla jest uznawany za najbardziej powszechne, charakterystyczne i poważne zagrożenie pożarowe. Cyjanowódór powstaje w temperaturze niższej niż tlenek węgla (ok. 1000°C) ze spalania materiałów bogatych w azot, w tym naturalnych włókien, jak wełna i jedwab oraz z materiałów syntetycznych, jak poliuretan i poliakrylonitril. Węglowodory o małej masie cząsteczkowej, aldehydy (np. formaldehyd) i kwasy organiczne powstają z paliw węglowodorowych, które spalają się w niższej temperaturze niż powstający tlenek węgla. Tlenki azotu tworzą się w dużych ilościach przy wysokiej temperaturze w wyniku utleniania azotu atmosferycznego oraz w trakcie pożarów w niższej temperaturze (< 1000°C), w których paliwo zawiera azot. Na powierzchni cząstek dymu (np. sadzy) mogą adsorbować się inne substancje szkodliwe, przyczyniając się w ten sposób do zwiększenia narażenia strażaków na drodze inhalacyjnej [21].

Z danych literaturowych wynika, że zaobserwowano wyższą emisję dymu i toksycznych produktów spalania w przypadku tworzyw sztucznych, do których wprowadzono środki opóźniające palenie (antypireny) [25]. Zastosowanie tego rodzaju środków powoduje spowolnienie procesu zapłonu, prowadzące do rozkładu bezpłomieniowego lub niecałkowitego spalania materiału, któremu towarzyszy wzrost dymotwórczości i toksyczności produktów spalania.

Należy zwrócić uwagę na fakt, że strażacy w trakcie prowadzenia działań ratowniczych są bezpośrednio narażeni na oddziaływanie toksycznych substancji chemicznych w formie gazów, aerozoli i cieczy oraz cząstek stałych [26–29]. Dochodzi do zabrudzenia środków ochrony indywidualnej i wyposażenia strażaka. Cząsteczki substancji chemicznych mogą ulegać adsorpcji na powierzchni ubrania i rękawic specjalnych, kominiarki, butów i hełmu strażackiego. W przypadku ubrania specjalnego, charakteryzującego się warstwowym układem materiałów, może dochodzić do przedostawania się substancji chemicznych przez zewnętrzną tkaninę trudnopalną do środkowej warstwy membrany paroprzepuszczalnej i wewnętrznej warstwy podszywki izolacyjnej [8]. W konsekwencji może to powodować narażenie na bezpośredni kontakt substancji chemicznych ze skórą. W literaturze wskazuje się na znaczną rolę transportu transdermalnego w przypadku substancji chemicznych zanieczyszczających w szczególności ubranie i rękawice specjalne strażaka oraz kominiarki [30]. Jak wskazują dane podane przez Sz. Kokota-Górę [30], dym i produkty spalania przedostają się przez warstwy ubrania specjalnego strażaka i ich kontakt ze skórą użytkującego ubranie strażaka jest możliwy. Sz. Kokot-Góra i in. [30] uzależniali stopień absorpcji transdermalnej od stężenia substancji szkodliwych, rodzaju i wielkości zanieczyszczonego elementu ubrania i czasu ekspozycji. Wskazywano, że duże znaczenie ma także temperatura skóry. W trakcie działań ratowniczych temperatura skóry strażaka wzrasta na skutek wysokiej temperatury otoczenia, wyższego przepływu krwi i wzmożonego wydzielania potu. To z kolei przyczynia się do zwiększenia przenikania szkodliwych substancji. Stec i in. podali, że wzrost temperatury skóry o 5°C

Cross-contamination with chemicals from personal protective equipment to the skin may also occur. This is especially true in case of special gloves and balaclavas.

Table 2 provides toxicological information on selected chemicals present in the fire environment [31]:

- isocyanates,
- volatile organic compounds: styrene, benzene,
- polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH): benzo(a)pyrene,
- phthalates: butyl benzyl phthalate (BBP), di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP),
- inorganic combustion products: CO, NO.

przyczynia się do wzrostu absorpcji substancji chemicznych przez skórę nawet o ok. 400% [21].

Może także dochodzić do przenoszenia krzyżowego zanieczyszczeń substancjami chemicznymi ze środków ochrony indywidualnej na skórę. Dotyczy to szczególnie sytuacji użytkowania rękawic specjalnych i kominiarek.

W tabeli 2 przedstawiono informacje toksykologiczne na temat wybranych substancji chemicznych występujących w środowisku pożaru [29]:

- izocyjanianów,
- lotnych związków organicznych: styren, benzen,
- wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA): benzo(a)piren,
- ftalanów: ftalan benzylu butylu (BBP), di (2-etyloheksylo) ftalan (DEHP),
- nieorganicznych produktów spalania: CO, NO.

Table 2. Characteristics of selected chemicals present in the fire environment

Tabela 2. Charakterystyka wybranych substancji chemicznych występujących w środowisku pożaru

Compound name / Nazwa związku	Toxicological information / Informacja toksykologiczna
Isocyanates / Izocyjaniany	<p>Toxicity and other harmful biological effects on the human body: a very toxic, highly irritating and sensitizing substance. Absorption routes: the respiratory tract, skin, gastrointestinal tract. Symptoms of acute poisoning: in the form of vapor it causes pain and lacrimation, irritation of the conjunctiva, nausea, vomiting, cough, shortness of breath. Skin contamination causes pain and local redness, blisters. Eye contamination causes pain and lacrimation, irritation of the conjunctiva, ulceration with a risk of permanent damage to the cornea. Regardless of the route of poisoning, damage to the liver and kidneys may occur. Symptoms of chronic intoxication: irritation of the skin, eyes and mucous membranes, as well as bronchial asthma. / Działanie toksyczne i inne szkodliwe działanie biologiczne na ustrój człowieka: substancja bardzo toksyczna, silnie drażniąca i uczulająca. Drogi wchłaniania: układ oddechowy, skóra, przewód pokarmowy. Objawy zatrucia ostrego: w postaci par wywołuje ból i łzawienie oczu, zaczerwienienie spojówek, mdłości, wymioty, kaszel, duszność. Skażenie skóry wywołuje ból i miejscowe zaczerwienienie, pęcherze. Skażenie oczu wywołuje ból i łzawienie, zaczerwienienie spojówek, owrzodzenia z ryzykiem trwałego uszkodzenia rogówki. Niezależnie od drogi zatrucia może nastąpić uszkodzenie wątroby i nerek. Objawy zatrucia przewlekłego: podrażnienie skóry, oczu i błon śluzowych oraz astma oskrzelowa.</p>
Styrene / Styren	<p>Toxicity and other harmful biological effects on the human body: an irritant, causing a depressive effect on the central nervous system. Probably carcinogenic to humans. Absorption routes: the respiratory tract, gastrointestinal tract; no data on absorption through intact skin available. Symptoms of acute poisoning: styrene vapors at low concentrations can induce lacrimation, metallic taste in the mouth. At concentrations of approx. 800 mg/m³ styrene vapors cause pain and redness of the conjunctiva, and at higher concentrations – cough, dizziness, imbalance. Discontinuation of exposure may prevent the worsening of the symptoms. Continued exposure causes drowsiness, impaired consciousness, may lead to paralysis of the respiratory center and death. Contamination of the skin with liquid styrene can cause pain and redness of the skin. Eye contamination with liquid styrene causes pain, redness of the conjunctiva. / Działanie toksyczne i inne szkodliwe działanie biologiczne na ustrój człowieka: substancja drażniąca, działa depresyjnie na ośrodkowy układ nerwowy. Prawdopodobnie rakotwórcza dla człowieka. Drogi wchłaniania: drogi oddechowe, przewód pokarmowy; brak danych o wchłanianiu przez nieuszkodzoną skórę. Objawy zatrucia ostrego: pary styrenu w małych stężeniach mogą wywołać łzawienie oczu, metaliczny smak w ustach. W stężeniach ok. 800 mg/m³ pary styrenu wywołują ból i zaczerwienienie spojówek, a w większych stężeniach kaszel, zawroty głowy i zaburzenia równowagi. Przerwanie narażenia może zapobiec nasileniu objawów. Kontynuowanie narażenia wywołuje senność, zaburzenia świadomości, może doprowadzić do porażenia układu oddechowego i śmierci. Skażenie skóry cieplem styrenem może wywołać ból i zaczerwienienie skóry. Skażenie oczu cieplem styrenem wywołuje ból, zaczerwienienie spojówek.</p>

Benzene / Benzen	<p>Toxicity and other harmful biological effects on the human body: a toxic substance, causing damage to the hematopoietic system, a carcinogen; has a narcotic, locally irritating effect. Absorption routes: the respiratory tract, skin, gastrointestinal tract.</p> <p>Symptoms of acute poisoning: vapors at concentrations exceeding the permissible level (160–400 mg/m³) cause headache, fatigue, nausea after a few hours of exposure. At very high concentrations, short-term agitation, dizziness, impaired coordination of movements and balance, drowsiness, convulsions, loss of consciousness with breathing disorders, arrhythmia, ventricular fibrillation and cardiac arrest may occur. Transdermal absorption occurs after contamination of a large skin area with liquid benzene.</p> <p>Contamination of the eyes with liquid benzene induces pain and lacrimation, redness of the conjunctiva.</p> <p>Symptoms of chronic intoxication: benzene damages the hematopoietic system of the bone marrow, causing hemorrhagic diathesis, a decrease in the number of white blood cells (leukopenia), anemia. There may be bleeding from the gums, nose, bruising of the skin, prolonged bleeding after cuts, tooth extraction, prolonged menstruation. Leukaemia is a late effect of exposure. /</p> <p>Działanie toksyczne i inne szkodliwe działanie biologiczne na ustrój człowieka: substancja toksyczna, uszkadza układ krwiotwórczy, rakotwórcza, działa narkotycznie, miejscowo drażniąco.</p> <p>Drogi wchłaniania: drogi oddechowe, skóra, przewód pokarmowy.</p> <p>Objawy zatrucia ostrego: pary w stężeniu przekraczającym dopuszczalne (160–400 mg/m³) wywołują ból głowy, zmniejszenie, mdłości po paru godzinach narażenia. W bardzo dużych stężeniach występuje krótkotrwałe pobudzenie, zawroty głowy, zaburzenia koordynacji ruchów i równowagi, senność, drgawki, utrata przytomności z zaburzeniami oddychania, arytmia, migotaniem komór i zatrzymaniem akcji serca. Wchłanianie przez skórę następuje po skażeniu dużej powierzchni skóry cieplem benzenem.</p> <p>Skażenie oczu ciepłym benzenem wywołuje ból i łzawienie oczu, zaczerwienienie spojówek.</p> <p>Objawy zatrucia przewlekłego: benzen uszkadza układ krwiotwórczy szpiku kostnego, powodując skazę krwotoczną, zmniejszenie liczby białych krwinek (leukopenię), niedokrwistość. Mogą występować krwawienia dziąseł, z nosa, siniaczenie skóry, długotrwałe krwawienia po skaleczeniach, usunięciu zęba, przedłużone miesiączki. Późnym następstwem narażenia jest białaczka.</p>
Benzo(a)pyrene / Benzo(a)piren	<p>Toxicity and other harmful biological effects on the human body: a toxic substance, moderately irritating, possibly carcinogenic to humans.</p> <p>Absorption routes: vapors and fumes – through the respiratory tract.</p> <p>Symptoms of acute poisoning: vapors and fumes of the chemical heated to a high temperature may cause irritation of the upper respiratory tract manifested as scratchy throat, cough, lacrimation.</p> <p>Symptoms of chronic intoxication: skin lesions such as erythema, itching may occur. Cancers may be a distant consequence of exposure. /</p> <p>Działanie toksyczne i inne szkodliwe działanie biologiczne na ustrój człowieka: substancja toksyczna, umiarkowanie drażniąca, prawdopodobnie rakotwórcza dla człowieka.</p> <p>Drogi wchłaniania: pary i dymy – przez drogi oddechowe.</p> <p>Objawy zatrucia ostrego: pary i dymy substancji ogrzanej do wysokiej temperatury mogą powodować podrażnienia górnych dróg oddechowych w postaci uczucia drapania w gardle, kaszlu, łzawienia oczu.</p> <p>Objawy zatrucia przewlekłego: mogą występować zmiany skórne, takie jak rumień, swędzenie.</p> <p>Odległym następstwem narażenia mogą być nowotwory.</p>
Benzyl butyl phthalate (BBP) / Ftalan benzylu butylu (BBP)	<p>Toxicity and other harmful biological effects on the human body: reproductive toxicity, may have a harmful effect on the unborn child. Possible harmful effect on fertility. / Działanie toksyczne i inne szkodliwe działanie biologiczne na ustrój człowieka: działanie szkodliwe na rozrodczość, może działać szkodliwie na dziecko w łonie matki. Prawdopodobne działanie szkodliwe na płodność.</p>
Di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) / Di (2-etyloheksylo) ftalan (DEHP)	<p>Toxicity and other harmful biological effects on the human body: reproductive toxicity. May cause harm to the unborn child. Suspected to have a harmful effect on fertility. / Działanie toksyczne i inne szkodliwe działanie biologiczne na ustrój człowieka: działanie szkodliwe na rozrodczość. Może działać szkodliwie na dziecko w łonie matki. Podejrzewa się, że działa szkodliwie na płodność.</p>
Carbon monoxide / Tlenek węgla (CO)	<p>Toxicity and other harmful biological effects on the human body: a toxic, suffocating gas.</p> <p>Absorption: through the respiratory tract.</p> <p>The consequences of acute poisoning may include: irreversible damage to the central nervous system, coronary insufficiency and myocardial infarction in subjects with cardiovascular disorders.</p> <p>Symptoms of chronic intoxication: a decrease in physical exertion capacity in people with changes in the coronary vessels; coronary circulation disorders and ECG abnormalities; headaches and dizziness, memory disorders, personality changes and neurological disorders. /</p> <p>Działanie toksyczne i inne szkodliwe działanie biologiczne na ustrój człowieka: gaz toksyczny, duszący.</p> <p>Drogi wchłaniania: przez drogi oddechowe.</p> <p>Następstwem ostrego zatrucia może być: nieodwracalne uszkodzenie ośrodkowego układu nerwowego, niewydolność wieńcowa i zawał u osób ze zmianami w sercu.</p> <p>Objawy zatrucia przewlekłego: zmniejszenie zdolności wysiłkowej u osób ze zmianami w naczyniach wieńcowych; zaburzenia krążenia wieńcowego i zmiany w EKG; bóle i zawroty głowy, zaburzenia pamięci, zmiany osobowości i zmiany neurologiczne.</p>

Nitric oxide /
Tlenek azotu (NO)

Toxicity and other harmful biological effects on the human body: a toxic and irritating gas. Absorption routes: the respiratory tract. Symptoms of acute poisoning: at low concentrations, slightly exceeding the maximum momentary limits, it can induce mild cough, irritation of the nasal mucosa. At a concentration exceeding 70 mg/m³, it causes cough, sore throat, severe irritation and pain in the nasal mucous membranes and eyes. Discontinuation of exposure causes these symptoms to disappear. At concentrations above 120 mg/m³, it causes compressive pain in the chest, shortness of breath, pain and dizziness, anxiety, pulmonary edema, cyanosis, loss of consciousness and death. At high concentrations (> 200 mg/m³), death can occur after a short exposure.

Acute poisoning can result in pneumonia and fibrous alveolitis with respiratory failure. Symptoms of chronic intoxication: chronic inflammation of the respiratory tract with cough; tooth enamel damage, headaches, susceptibility to secondary infections. /

Działanie toksyczne i inne szkodliwe działanie biologiczne na ustrój człowieka: gaz toksyczny, drażniący.

Drogi wchłaniania: drogi oddechowe.

Objawy zatrucia ostrego: w małych stężeniach może wywołać niewielki kaszel i podrażnienie błony śluzowej nosa. W stężeniu przekraczającym 70 mg/m³ wywołuje kaszel, ból gardła, silne podrażnienie i ból błony śluzowej nosa oraz oczu. Przerwanie narażenia powoduje ustąpienie tych objawów. W stężeniach powyżej 120 mg/m³ wywołuje ból ściskający w klatce piersiowej, duszność, ból i zawroty głowy, niepokój, obrzęk płuc, sinicę, utratę przytomności i śmierć. W większych stężeniach (> 200 mg/m³) powoduje śmierć po krótkiej ekspozycji.

Następstwem zatrucia ostrego może być zapalenie płuc oraz włókniejące zapalenie pęcherzyków płucnych z niewydolnością oddechową.

Objawy zatrucia przewlekłego: przewlekłe stany zapalne dróg oddechowych z kaszlem, uszkodzenie szkliwa zębów, bóle głowy, podatność na wtórne infekcje.

Source/Źródło: Baza ChemPył [31].

Hazards caused by harmful chemicals

K. M. Kirk and M. B. Logan conducted studies concerning polycyclic aromatic hydrocarbons deposited on the outer surface of the special firefighter suit, as well as the permeation of contaminants through the consecutive layers of the clothing [15]. They found that chemical molecules deposited on the suit could penetrate into the fabric fibers. Kirk and Logan [15] used the method of aromatic hydrocarbons (PAHs) deposition on pieces of fabric attached to the outer side of the suit. When the firefighters had finished their training, the fabric sample was removed and submitted for laboratory analysis. The total PAH stream ranged from 3.3 to 16 ng/cm²/min. Only four of these substances (phenanthrene, fluoranthene, pyrene and benzo[a]anthracene) were detected in all fabric samples (table 3). The identified PAHs were mostly the same as those determined by J. O. Stull [32] on soiled suits: benzo[a]anthracene, chrysene, fluoranthene, phenanthrene and pyrene. The concentration of pyrene was determined by Stull [32] at the level of up to 75 mg/cm². It was higher than the concentration of pyrene determined on the fabric samples by Kirk and Logan and was up to 2.0 ng/cm²/min [15].

Zagrożenia szkodliwymi substancjami chemicznymi

Badaniami z zakresu depozycji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych osadzonych na zewnętrznej powierzchni ubrania specjalnego strażaka, a także przedostawaniem się zanieczyszczeń przez kolejne warstwy materiałowe ubrania zajmowali się K. M. Kirk i M. B. Logan [15]. Ustalili oni, że osadzone na materiale ubrania cząsteczki substancji chemicznych mogą przenikać do włókien [15]. Kirk i Logan [15] stosowali metodę depozycji węglowodorów aromatycznych (WWA) na fragmentach tkaniny przymocowanej do zewnętrznej strony ubrania. Po zakończeniu ćwiczeń przez strażaków próbka tkaniny była zdejmowana i przekazywana do analizy laboratoryjnej. Całkowity strumień WWA wahał się od 3,3 do 16 ng/cm²/min, z czego tylko cztery substancje (fenantren, fluoranten, piren, benzo[a]antracen) zostały wykryte we wszystkich próbkach tkaniny (tabela 3). Zidentyfikowane WWA były w większości takie same jak oznaczone przez J. O. Stulla [32] na zabrudzonym ubraniu: benzo[a]antracen, chryzen, fluoranten, fenantren i piren. Stężenie pirenu określił Stull [32] na poziomie do 75 mg/cm². Było ono wyższe niż stężenie pirenu oznaczonego na próbkach tkaniny przez Kirka i Logana i wynosiło maksymalnie 2,0 ng/cm²/min [15].

Table 3. Polycyclic aromatic hydrocarbon deposition stream on a special firefighter suit material system after repeated exposure
Tabela 3. Strumień depozycji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych na układzie materiałów ubrania specjalnego strażaka po wielokrotnym narażeniu

PAH type / Rodzaj WWA	Deposition stream, [ng/cm ² /min] / Strumień depozycji, [ng/cm ² /mi]			
	1	2	3	4
Naphthalene / Naftalen	<0.08	<0.04	<0.03	<0.02–0.05
Acenaphthylene / Acenaftylen	0.13–1.1	0.12–0.52	0.05–0.64	0.07–1.23
Acenaphthene / Acenaften	<0.08	<0.04	<0.03	<0.02

Fluorene / Fluorene	0.10–0.63	0.09–0.31	0.04–0.38	0.07–0.59
Phenanthrene / Fenantren	1.9–6.8	1.4–3.9	0.41–4.1	1.7–3.5
Anthracene / Antracen	0.34–1.5	0.28–0.79	0.08–0.94	0.32–0.94
Fluoranthene / Fluoranten	0.86–3.1	1.3–2.2	0.69–3.1	1.6–2.1
Pyrene / Piren	0.83–3.0	1.3–1.9	0.71–2.6	1.6–2.0
Benzo [a] anthracene / Benzo [a] antracen	<0.06–0.55	0.23–0.31	0.21–0.79	0.29–0.33
Chrysene / Chryzen	<0.06–0.49	0.20–0.32	0.21–0.71	0.25–3.5
Benzo [b] fluoranthene / benzo [k] fluoranthene / Benzo [b] fluoranten / Benzo [k] fluoranten	0.11–0.54	0.23–0.40	0.36–0.89	0.32–0.44
Perylene / Perylen	<0.08	<0.04	<0.02–0.08	<0.02–0.05
Benzo [a] pyrene / Benzo [a] piren	0.09–0.33	0.12–0.25	0.21–0.58	0.21–0.29
Benzo [e] pyrene / Benzo [e] piren	<0.06–0.16	<0.04–0.11	0.12–0.28	0.13–0.14
Indeno [1,2,3-cd] pyrene / Indeno [1,2,3-cd] piren	<0.08	<0.04–0.11	0.09–0.24	0.08–0.13
Dibenzene [a, h] anthracene / Dibenzene [a, h] antracen	<0.08	<0.04	<0.03	<0.02
Benzo [ghi] perylene / Benzo [ghi] perylen	<0.06–0.15	<0.04–0.10	0.14–0.29	0.10–0.20
Total PAHs / Suma WWA	4.3–16	5.8–10	3.3–16	6.7–12

Source/Źródło: Kirk K.M., Logan M.B., *Firefighting instructors' exposures to polycyclic aromatic hydrocarbons during live fire training scenarios*, "Journal of Occupational and Environmental Hygiene" 2015 [15].

More and more literature reports point out that the work of a firefighter, in addition to the risk of exposure to physical, biological and chemical factors, is associated in the long term with the development of malignant neoplasms, including most often melanoma, leukemia, multiple myeloma, cancers of the esophagus, brain and kidneys [33]. The analysed exposure scenarios assume that for an average firefighter using the special firefighter suit on average 2 days a week for 50 weeks a year throughout his career, which in the worst case lasts 40 years, the risk of cancer is 1 in 100 000 [34]. One of the first studies on the occupational hazard for firefighters in the UK on carcinogens released during fires was carried out by A. Stec et al. [34]. She took samples for testing from the surface of the skin (jaw, throat, hands), personal protective equipment and the elements of equipment of the working environment (office, fire station). In the case of the special firefighter suit, the samples were collected before and after firefighters' training in a chamber where a piece of board was burned. A. Stec et al. [34] determined the levels of aromatic hydrocarbons (PAHs), including those of carcinogenic substances such as benzo[a]pyrene, 3-MCA and 7,12-dimethylbenz[a]anthracene. The concentrations of PAHs in samples taken from the outer

W coraz większej liczbie doniesień literaturowych podkreśla się, że praca strażaka oprócz ryzyka narażenia na czynniki fizyczne, biologiczne i chemiczne, w dłuższej perspektywie związana jest z zachorowaniami na nowotwory złośliwe, w tym najczęściej na czerniaka, białaczkę, szpiczaka mnogiego, nowotwór przełyku, mózgu i nerek [33]. Analizowane scenariusze narażenia zakładają, że dla przeciętnego strażaka użytkującego ubranie specjalne, średnio 2 dni w tygodniu przez 50 tygodni w roku przez okres kariery zawodowej, co w najgorszym przypadku trwa 40 lat, ryzyko zachorowania na raka wynosi 1 na 100 000 [34]. Jedne z pierwszych badań w zakresie zagrożenia zawodowego strażaków w Wielkiej Brytanii na substancje rakotwórcze uwalniane w trakcie pożarów przeprowadziła A. Stec z zespołem [34]. Próbki do badań pobierano z powierzchni skóry (szczeka, gardło, dłonie), środków ochrony indywidualnej oraz z elementów wyposażenia środowiska pracy (biuro, remiza strażacka). W przypadku ubrania specjalnego, próbki pobierano przed ćwiczeniami i po ćwiczeniach w komorze, w której spalano kawałek planszy. A. Stec z zespołem [34] wyznaczyła poziomy węglowodorów aromatycznych (WWA), w tym kancerogennego benzo[a]pirenu, 3-MCA i 7,12-dimetylobenz[a]antracenu. Stężenia WWA w próbkach

surface of the face masks were significantly higher than in the case of samples taken from the arm regions of the special suit, zip flaps, fire helmets and special gloves (figure 1) [34]. The concentrations of PAHs reached 2000 mg/m² for special suit and 6000 mg/m² for masks. The reason for significantly higher quantities of PAHs determined in the case of masks may be the fact that the breathing apparatus used by firefighters during training was used for different training sessions and is not part of their personal equipment. Between the trainings, the breathing equipment was cleaned with soap and water. However, the high concentrations of PAHs determined in the samples taken from the masks indicated that the cleaning process was insufficient. In her latest papers, A. Stec et al. [21] emphasized that personal protective equipment is currently not designed to protect against the exposure to harmful chemicals. There are no requirements in this field and further research is necessary.

pobranych z zewnętrznej strony masek były wyraźnie wyższe niż w przypadku próbek pobranych z okolic ramion ubrania specjalnego, osłon zamków błyskawicznych, hełmów strażackich i rękawic specjalnych (rycina 1) [34]. Stężenia WWA dochodziły do 2000 mg/m² w przypadku ubrań i do 6000 mg/m² w przypadku masek. Powodem znacznie większych ilości WWA wyznaczonych w przypadku masek może być fakt, że aparat oddechowy używany przez strażaków podczas ćwiczeń był wykorzystywany do różnych szkoleń, a nie był osobistym wyposażeniem strażaka. Pomiędzy ćwiczeniami aparaty były czyszczone mydłem i wodą. Jednakże wysokie stężenia WWA oznaczone w próbkach pobranych z masek wskazały, że proces czyszczenia nie był wystarczający. A. Stec z zespołem [21] w najnowszych pracach podkreśliła, że środki ochrony indywidualnej w chwili obecnej nie są projektowane pod kątem zabezpieczenia przed kontaminacją szkodliwymi substancjami chemicznymi. Brak jest w tym zakresie wymagań i konieczne są dalsze prace.

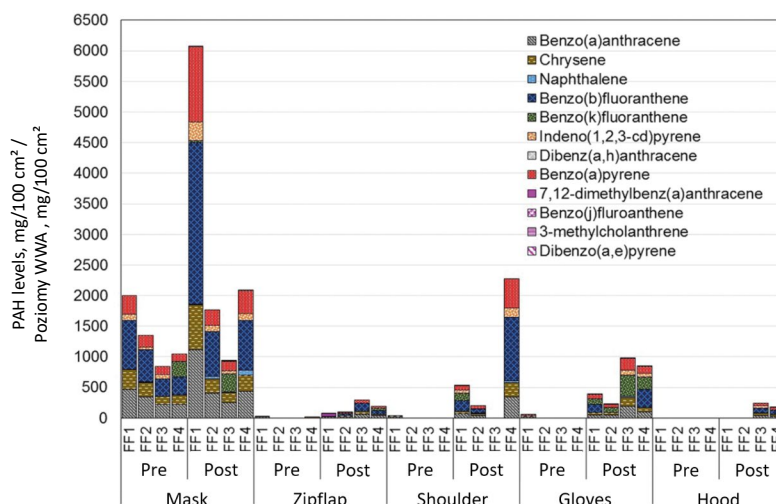


Figure 1. Total concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in samples of personal protective equipment taken from firefighters (from five locations) before and after participation in live fire training (FF1 means the instructor, FF2-FF4 – the practicing firefighters)
Rycina 1. Całkowite stężenie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w próbkach środków ochrony indywidualnej pobranych od strażaków przed i po uczestnictwie w ćwiczeniach z narażeniem na działanie płomienia (FF1 oznacza instruktora, FF2-FF4 – ćwiczący strażacy)

Source/Źródło: A. A. Stec, K. E. Dickens, M. Salden, F. E. Hewitt, D. P. Watts, P. E. Houldsworth, F. L. Martin, *Occupational exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons and elevated cancer incidence in firefighters*, "Scientific Reports" 2018 [34].

K.W. Fent et al. [35] investigated contaminants deposited on the clothes and skin of firefighters. They focused on the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and volatile organic compounds (VOC) as the markers for non-volatile and volatile chemicals. The study participants were divided into 3 crews, 12 firemen each. Each crew was assigned to perform an exercise scenario that included exposure to fire and performing tasks at the construction site. The samples were taken from the outer surface of the special firefighter suit before the exposure to fire and after it. In turn, samples from the skin of the firefighters were taken by rubbing the skin of the neck and hands with cloths.

As observed by K.W. Fent et al. [10], the level of both PAH and VOC contamination on the surface of the special firefighter

K. W. Fent i in. [35] przeprowadził badania zanieczyszczeń osadzonych na ubraniach i skórze strażaków. Skupili się na oznaczeniu wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) i lotnych związków organicznych (LZO), jako markerów dla nietlotnych i lotnych substancji chemicznych. Uczestnicy badania byli podzieleni na 3 załogi, po 12 strażaków. Każda załoga została skierowana do zrealizowania scenariusza ćwiczeń, uwzględniającego działanie ognia i wykonanie zadań na placu budowy. Próbkę pobierano z zewnętrznej powierzchni ubrania specjalnego przed działaniem ognia i po nim. Z kolei próbki ze skóry strażaków pobierano, przecierając ściereczkami skórę szyi i dłoni.

K. W. Fent i in. [10] odnotowali, że zarówno poziom zanieczyszczenia WWA, jak i LZO na powierzchni ubrania specjalnego

suit increased significantly after the fire. In-field decontamination with soap, water and scrubbing reduced PAH contamination by 85% (median value). Among the firefighters assigned to attack and search, the level of hand contamination (135 and 226 $\mu\text{g}/\text{m}^2$, respectively) was observed to be higher than after other tasks ($<10.5 \mu\text{g}/\text{m}^2$). The used cleaning wipes were able to reduce the level of PAH contamination on the neck skin by about half (median – 54%). Fluoranthene was identified in the highest amounts, both on the surface of the special suit and on the skin ($> 25\%$ of all PAHs, figure 2). Benzo[a]pyrene, a proven carcinogen for humans, accounted for 5% of PAHs analysed on the skin of the hands and 8% of PWA measured on the special firefighter suit. Several other substances – PAHs classified as potentially carcinogenic – were also detected – 26% on the skin and 37% on the personal protective equipment [10].

zwiększał się znacząco po pożarze. Dekontaminacja w terenie z użyciem mydła, wody i za pomocą szorowania pozwalała zmniejszyć poziom zanieczyszczenia WWA o 85% (wartość mediany). Wśród strażaków przydzielonych do ataku i przeszukiwań stwierdzono większe skażenie rąk (odpowiednio 135 i 226 $\mu\text{g}/\text{m}^2$) niż podczas innych prac ($<10.5 \mu\text{g}/\text{m}^2$). Stosowane chusteczki czyszczące były w stanie zmniejszyć wielkość zanieczyszczenia WWA na skórze szyi o ok. połowę (mediana – 54%). W największej ilości identyfikowany był fluoranten, zarówno na powierzchni ubrania specjalnego, jak i skóry ($> 25\%$ wszystkich WWA, rycina 2). Benzo[a]piren, będący udowodnioną substancją rakotwórczą dla człowieka, stanowił 5% WWA analizowanych na skórze rąk i 8% WWA mierzonych na ubraniu specjalnym. Wykryto także kilka substancji spośród WWA sklasyfikowanych jako prawdopodobnie rakotwórcze: 26% na skórze i 37% na środkach ochrony indywidualnej [10].

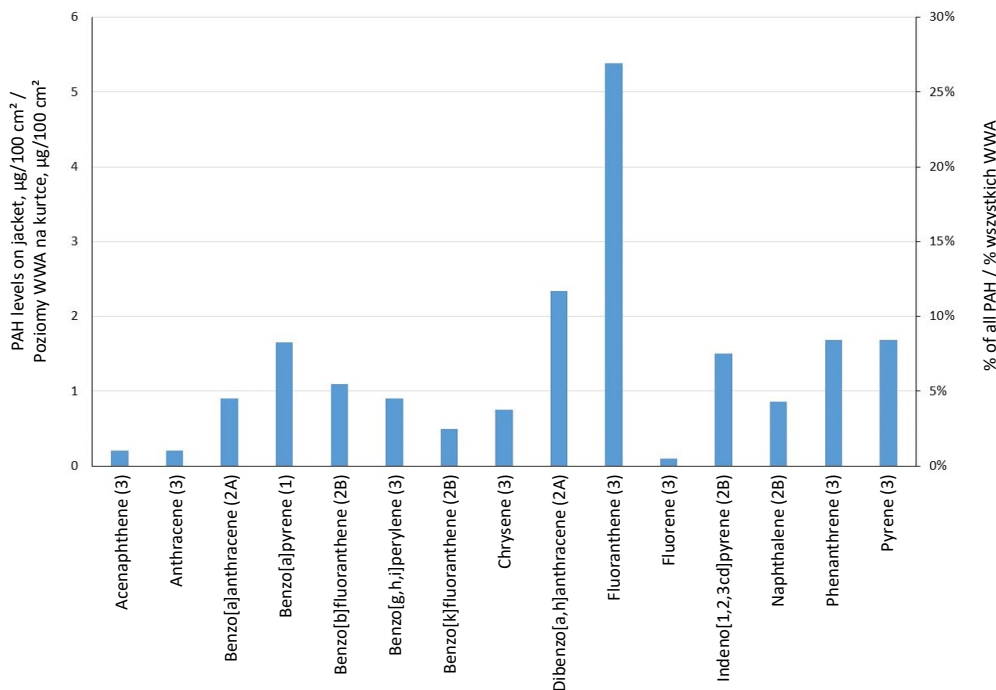


Figure 2. Aromatic hydrocarbons determined on the surface of the jacket of special firefighter suit used in 4 fires without in-field decontamination
Rycina 2. Węglowodory aromatyczne oznaczone na powierzchni kurtki ubrania specjalnego strażaka użytkowanego w 4 pożarach bez dekontaminacji polowej

Source/Źródło: K.W. Fent, B. Alexander, J. Roberts, i in., *Contamination of firefighter personal protective equipment and skin and the effectiveness of decontamination procedures*, "Journal of Occupational and Environmental Hygiene" 2017 [10].

Among volatile organic compounds (VOC) analysed in the samples collected from firefighters' equipment and special firefighter suits after their use in a fire, the highest concentrations were recorded for styrene (340 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) and benzene (230 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) [10]. The findings of K. W. Fent's team [10] suggest that a large proportion of volatile organic compounds (VOC) evaporated naturally from the surface of personal protective equipment that had not been decontaminated, but left to be aired. Fent [10] stated that the main purpose of field decontamination of the equipment and

Spośród lotnych związków organicznych (LZO) badanych w próbkach pobranych z wyposażenia i ubrań specjalnych strażaka po użytkowania podczas pożaru najwyższe stężenia odnotowano dla styrenu (340 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) i benzenu (230 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) [10]. Wyniki badań zespołu K. W. Fenta [10] sugerują, że duża część lotnych związków organicznych naturalnie odparowała z powierzchni środków ochrony indywidualnej, które nie zostały odkażone, ale pozostawione do wietrzenia. Fent [10] stwierdził, że głównym celem odkażania wyposażenia i ubrań w terenie nie jest usuwanie LZO,

suits is not to remove VOCs, but rather to remove soot and other solid particles. This is due to the fact that the soot particle can act as a sorbent for other organic substances. It was concluded that decontamination in the field could help reduce the amount of volatile organic compounds deposited on the surface of personal protective equipment.

In their further studies, Fent and his team [35] used a method of biological monitoring, involving the analysis of metabolites in the firefighters' urine. Firefighters participated in live fire training scenarios involving simulated fires that varied in terms of the materials used for fire simulation:

1. Scenario with pallets and straw: fire induced using three pallets and one straw bale.
2. Scenario with an OSB board (oriented strand board): fire induced using two pallets and one straw bale, as well as an OSB board.
3. Scenario with simulated smoke: a method of fire simulation using a device generating smoke.

Two teams of firefighters carrying out rescue operations participated in the tests. Urine samples were collected from the firefighters before and after 3 hours after the end of the training. The urine was analysed for the presence of metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). The participants' breathing was also analysed for the presence of volatile organic compounds (VOCs), in particular benzene, toluene, ethylbenzene and styrene. Exhaled air samples were collected from firefighters before each fire scenario and immediately after it. Fent [35] found that the median concentration of almost all PAH metabolites in the urine of the firefighters increased after the training. It was the highest for the fire scenario with OSB boards and amounted to almost 5 µg/g after the third training session [35]. The lowest concentrations of metabolites – below 2 µg/g – were recorded in the case of the simulated smoke scenario. The concentrations of PAH metabolites determined among the instructors increased during each day of training, regardless of the training scenario. The highest concentrations of PAH metabolites were noted for instructors who supervised 3 trainings a day. An increase in the urine level of 1-hydroxypyrene of up to a dozen times (from 0.5 µg/g to max 8 µg/g) was demonstrated. The concentration tested in the samples collected from the instructors was approximately 3.5 times higher than in case of the firefighters practicing according to the fire scenario with pallets and straw (Figure 3).

One of the first studies to assess phthalate contamination of special firefighter suits used by firefighters was conducted by B. M. Alexander and C. S. Baxter [13]. They showed that di-(2-ethylhexyl) phthalate – short for DEHP, a plasticizer added to polyvinyl chloride (PVC) to increase its flexibility, was present in each sample of the suit. DEHP concentrations were the highest among all analysed chemicals, reaching 340 µg/g for the hood and 220 µg/g for the sleeve. DEHP concentration was 52 to 875 times higher than the measured concentration of any polycyclic aromatic hydrocarbon. Measurements performed by Alexander and Baxter [13] suggest that firefighters are exposed to high levels of DEHP, a probable human carcinogen, and it is much higher than PAHs, which were the most common object

ale raczej usuwanie sadzy i innych cząstek stałych. Jest to związane z tym, że cząstka sadzy może stanowić sorbent dla innych substancji organicznych. Wnioskowano, że dekontaminacja w terenie mogłaby pomóc zredukować ilości lotnych związków organicznych osadzonych na powierzchni środków ochrony indywidualnej.

W dalszych badaniach Fent z zespołem [35] do oceny narażenia strażaków podczas ćwiczeń zastosowali metodę monitorowania biologicznego, polegającą na badaniu metabolitów w moczu strażaków. Strażacy wykonywali ćwiczenia podczas symulowanych pożarów zróżnicowanych pod kątem stosowanych materiałów do symulacji pożarowych:

1. Scenariusz z paletami i słomą: pożar wywołany przy użyciu trzech palet z drewna sosnowego i jednej beli słomy.
2. Scenariusz z płytą OSB (zorientowana deska wiórowa): pożar wywołany przy użyciu dwóch palet i jednej beli słomy oraz OSB.
3. Scenariusz symulowanego dymu: sposób symulowania pożaru przy zastosowaniu urządzenia do wytwarzania dymu.

W badaniach uczestniczyły 2 zastępy strażaków prowadzących działania ratownicze. Próbkę moczu pobierano od strażaków przed i po 3 godzinach od zakończenia ćwiczeń. Mocz analizowano pod kątem obecności metabolitów wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA). Badano także oddech uczestników ćwiczeń w kierunku obecności lotnych związków organicznych (LZO), w szczególności benzenu, toluenu, etylobenzenu i styrenu. Próbkę wydychanego powietrza były pobierane od strażaków przed każdym scenariuszem ćwiczeń i natychmiast po nim. Fent [35] stwierdził, że mediana stężeń prawie wszystkich metabolitów WWA w moczu strażaków wzrosła po ćwiczeniach. Była ona najwyższa dla scenariusza z płytami OSB i wynosiła prawie 5 µg/g po trzecim ćwiczeniu. Najniższe stężenia metabolitów odnotowano w przypadku scenariusza z symulowanym dymem, poniżej 2 µg/g. Stężenia metabolitów WWA oznaczane wśród instruktorów zwiększały się każdego dnia szkolenia, niezależnie od scenariusza ćwiczeń. Największe stężenia metabolitów WWA zaobserwowano u instruktorów nadzorujących 3 szkolenia dziennie. Wykazano, że wzrost stężenia 1-hydroksypirynu w moczu był nawet kilkunastokrotny, z 0,5 µg/g do max 8 µg/g. Stężenie zbadane w próbkach pobranych od instruktorów było ok. 3,5-krotnie większe niż w przypadku strażaków ćwiczących według scenariusza pożaru z paletami i słomą (rycina 3).

Jedne z pierwszych badań dotyczących oceny zanieczyszczeń ftalanami użytkowanego ubrania specjalnego strażaka prowadzili B. M. Alexander i C. S. Baxter [13]. Wykazali oni, że ftalan di-(2-etyloheksylu) – skrót DEHP, plastyfikator, dodawany do polichlorku winylu (PVC) w celu zwiększenia elastyczności, był obecny w każdej próbce materiału ubrania. Stężenia DEHP były najwyższe spośród wszystkich analizowanych substancji chemicznych i sięgały 340 µg/g w przypadku kaptura i 220 µg/g w przypadku rękawa. Stężenie DEHP było od 52 do 875 razy wyższe niż zmierzone stężenie któregośkolwiek wielopierścieniowego węglowodoru aromatycznego. Pomiaru wykonane przez Alexandra i Baxtera [13] sugerują, że strażacy są narażeni na wysokie poziomy DEHP (prawdopodobnego czynnika rakotwórczego dla ludzi) i to znacznie wyższe niż WWA, które były

of research. For this reason, the exposure of firefighters to phthalates deserves in-depth analysis. Exposure to semi-volatile organic compounds may occur as a result of their inhalation, as well as deposition on the equipment and firefighters' personal protective equipment. Given that semi-volatile organic compounds are highly lipophilic, Alexander and Baxter [13] speculated that phthalate diesters would permeate through the skin easily, especially at elevated temperatures occurring in the situations of rescue operations, especially during fires. They noticed a difficulty concerning the assessment of the exposure level of firefighters. They concluded that it cannot be determined directly from the measurements of the amount of chemical contamination. The reason is the interaction of many factors that influence the creation of a harmful dose for a given organ. These factors include skin temperature, heart rate, how long the suit is worn and how often it is cleaned and washed [13].

najczęstszym obiektem badań. Z tego powodu ekspozycja strażaków na ftalany zasługuje na pogłębioną analizę. Narażenie na półlotne związki organiczne może mieć miejsce w wyniku ich wdychania, jak również osadzania się na wyposażeniu i środkach ochrony indywidualnej strażaka. Biorąc pod uwagę, że półlotne związki organiczne są wysoce lipofilowe, Alexander i Baxter [13] przypuszczali, że diestry ftalanu będą łatwo przenikać przez skórę, zwłaszcza w podwyższonej temperaturze występującej podczas działań ratowniczych, szczególnie pożarów. Zauważyli oni trudność dotyczącą oceny poziomu narażenia strażaków. Wnioskowali, że nie można go bezpośrednio wyznaczyć z pomiarów ilości zanieczyszczeń substancjami chemicznymi. Powodem jest oddziaływanie wielu czynników wpływających na powstanie szkodliwej dawki dla określonego narządu. Należą do nich temperatura skóry, tętno, czas użytkowania ubrania oraz częstotliwość jego czyszczenia i mycia skóry [13].

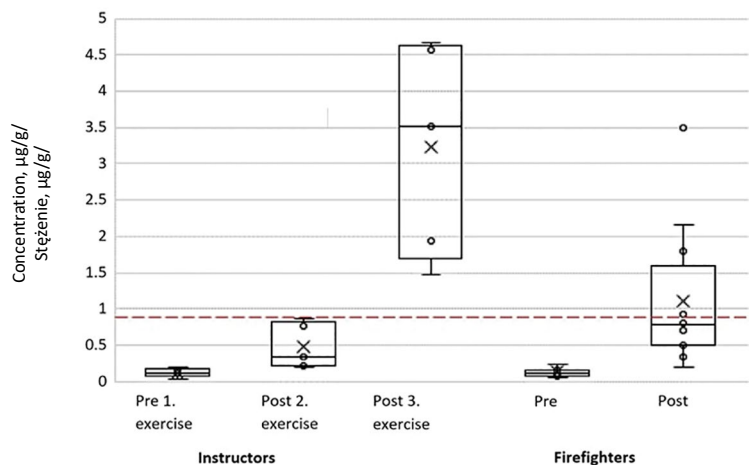


Figure 3. Concentrations of 1-hydroxypyrene in urine of firefighters taking part in the training scenario with OSB boards
Rycina 3. Stężenia 1-hydroksypirynu w moczu strażaków biorących udział w ćwiczeniach według scenariusza z płytami OSB

Source/Źródło: K. W. Fent, Ch. Toennis, D. Sammons, i in., *Firefighters' and instructors' absorption of PAHs and benzene during training exercises*, "International Journal of Hygiene and Environmental Health" 2019 [35].

Many studies demonstrating harmful effects of phthalates on the human body have been published. The results collected by J. Jurewicz and W. Hanke [36] provide evidence that phthalates increase the risk of allergies and asthma and have an adverse effect on neurological development in children. Exposure to phthalates adversely affects the level of reproductive hormones (luteinizing hormone, free testosterone, sex hormone binding globulin), as well as thyroid function, and enhances the antiandrogen effect. In addition, the results of some studies demonstrate negative associations between exposure to phthalates and impaired fertility. Phthalates can negatively affect the intrauterine development of the fetus, although the results of these studies require confirmation. However, it should be taken into consideration that exposure to endocrine disruptors in the womb can have lifelong effects. The toxicity of phthalate esters is mainly due to their rapid transformation in the body into even more toxic metabolites [37].

Pojawiło się wiele badań wykazujących szkodliwe skutki oddziaływania ftalanów na organizm człowieka. Wyniki zebrane przez J. Jurewicz i W. Hanke [36] dają przesłanki do stwierdzenia, że ftalany zwiększają ryzyko alergii i astmy oraz mają niekorzystny wpływ na rozwój neurologiczny u dzieci. Ekspozycja na ftalany wpływa niekorzystnie na poziom hormonów rozrodczych (hormonu luteinizującego, wolnego testosteronu, globuliny wiążącej hormony płciowe) oraz funkcje tarczycy, a także wzmacnia działanie antyandrogenne. Ponadto wyniki niektórych badań wykazują negatywne interakcje pomiędzy narażeniem na ftalany a upośledzoną płodnością. Ftalany mogą niekorzystnie wpływać na rozwój dziecka w łonie matki, choć wyniki tych badań wymagają potwierdzenia. Jednakże, należy mieć na uwadze, że narażenie na działanie substancji zaburzających gospodarkę hormonalną może powodować konsekwencje na całe życie. Toksyczność estrów ftalowych wynika głównie z ich szybkiej przemiany w organizmie do bardziej toksycznych metabolitów [37].

Taking into account the impact of these substances on health, the need for further epidemiological research, as well as the implementation of preventive policies is evident. Some phthalate esters are subject to legal regulations in the European Union. DEHP is listed among category 1B carcinogens under the Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemical (GHS). The use of DEHP has been banned in toys, child care products, cosmetics and medical devices [21]. The United States Environmental Protection Agency (EPA) has classified benzyl butyl phthalate (BBP) and di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) as substances with a possible carcinogenic effect on humans [38]. Moreover, some phthalates (BBP, DBP, DEHP) have been included in REACH Regulation on the registration, evaluation, authorization and restriction of chemicals (EC 1907/2006) as substances of very high safety and health concerns.

Summary and conclusions

1. Contamination of firefighters' personal protective equipment, with particular focus on special firefighter suits, was mainly tested for the presence of aromatic and aliphatic hydrocarbons, and volatile organic compounds with a proven carcinogenic effect. Phthalates were less commonly investigated as substances posing a very high risk to the reproduction and likely to affect infertility. In the literature on the subject, the most common studies concerned the deposition of chemicals on the surfaces of the firefighter's personal protective equipment after participation in practical training with a fire scenario. There are no literature reports on testing the amounts of harmful chemicals deposited on the firefighter's equipment during rescue operations in real fire situations. Chemical contamination levels were the highest in the case of aromatic hydrocarbons, reaching 2000 mg/m².
2. The content of harmful chemicals in dirt on the surface of the special firefighter suit materials, as well as other personal protective equipment and in the urine metabolites of firefighters after rescue operations, indicate the need for adequate cleaning of the clothing and equipment used by the officers.
3. An important action at the moment is the promotion of knowledge of the hazardous chemicals contained in contaminants deposited on firemen's personal protective equipment. This will contribute to drawing attention to the maintenance process, which allows the removal of the harmful substances, either completely, or at least to a large extent. Decontamination will allow the increase of safety of firefighters using personal protective equipment against the hazards occurring in their working environment, to which less attention is paid than to the visible flame hazard. Procedures minimizing the level of contamination should also be implemented.
4. In the continued studies, the authors conduct analyses of the content of selected chemicals contaminating the

Biorąc pod uwagę wpływ omawianych substancji na zdrowie, widoczna jest potrzeba dalszych badań epidemiologicznych, a także wdrożenie polityki zapobiegawczej. Niektóre estry ftalanu podlegają regulacjom prawnym w Unii Europejskiej. DEHP jest wymieniony wśród substancji rakotwórczych kategorii 1B w ramach zharmonizowanego systemu klasyfikacji i oznakowania chemikaliów (GHS). Stosowanie DEHP zostało zabronione w przypadku produkcji zabawek, artykułów pielęgnacyjnych dla dzieci, kosmetyków i wyrobów medycznych [21]. Agencja Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych (EPA) zaklasyfikowała ftalan benzylu butylu (BBP) i di (2-etyloheksylo) ftalan (DEHP) jako substancje o możliwym działaniu rakotwórczym dla ludzi [38]. Ponadto niektóre ftalany (BBP, DBP, DEHP) zostały ujęte w rozporządzeniu REACH w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i ograniczeń dotyczących substancji chemicznych (WE 1907/2006) jako substancje wzbudzające szczególnie duże obawy pod względem bezpieczeństwa dla zdrowia.

Podsumowanie i wnioski

1. Zanieczyszczenia środków ochrony indywidualnej strażaków, ze szczególnym uwzględnieniem ubrań specjalnych, były badane głównie pod kątem obecności węglowodorów aromatycznych i alifatycznych, lotnych związków organicznych, o udowodnionym działaniu nowotworczym. Rzadziej zajmowano się ftalanami jako substancjami stanowiącymi bardzo duże zagrożenie dla rozrodczości i mogącymi mieć wpływ na bezpłodność. W literaturze przedmiotu najczęściej podejmowano badania dotyczące depozycji substancji chemicznych na powierzchni środków ochrony indywidualnej strażaka po uczestnictwie w ćwiczeniach uwzględniających scenariusz pożaru. Brak jest doniesień literaturowych dotyczących badań zawartości szkodliwych substancji chemicznych osadzonych na wyposażeniu strażaka podczas działań ratowniczych w trakcie rzeczywistego pożaru. Poziomy zanieczyszczeń substancjami chemicznymi były najwyższe w przypadku węglowodorów aromatycznych, dochodziły one do 2000 mg/m².
2. Zawartość szkodliwych substancji chemicznych w zabrudzeniach na powierzchni materiałów ubrania specjalnego, jak i innych środków ochrony indywidualnej, a także w metabolitach moczu strażaków po działaniach ratowniczych, wskazuje na konieczność odpowiedniego czyszczenia użytkowanej przez funkcjonariuszy odzieży i wyposażenia.
3. Ważnym działaniem na chwilę obecną jest propagowanie wiedzy z obszaru zagrożeń substancjami chemicznymi zawartymi w zanieczyszczeniach osadzających się na środkach ochrony indywidualnej strażaka. Przyczyni się to do zwrócenia większej uwagi na konieczność odpowiedniego procesu konserwacji, pozwalającego na usunięcie szkodliwych substancji – jeśli nie całkowicie, to w znacznym stopniu. Dekontaminacja umożliwi zwiększenie bezpieczeństwa strażaków użytkujących środki ochrony indywidualnej przed zagrożeniami występującymi w środowisku ich pracy, na które zwraca się mniej uwagi niż na widoczne zagrożenie

materials of the special firefighter suit (the outer fabric, the membrane, the thermal insulation inlays) used by firefighters during rescue operations. The determination of the quantity of substances will be carried out for the special suits immediately after use and also after washing it. An attempt to determine the degree of the removal of the chemical contaminants will be undertaken. The research will include the analysis of the levels of aromatic hydrocarbons and phthalates.

płomieniem. Należy także dążyć do wprowadzania procedur minimalizujących stopień kontaminacji.

4. Autorzy w kontynuowanych pracach prowadzą analizy zawartości wybranych substancji chemicznych stanowiących zanieczyszczenie materiałów ubrania specjalnego (tkanina zewnętrzna, membrana, wkład termoizolacyjny), użytkowanego przez strażaków podczas działań ratowniczych. Oznaczenie ilości substancji będzie prowadzone dla ubrania bezpośrednio po użytkowaniu, a także po jego wypraniu. Podjęta zostanie próba wyznaczenia stopnia usuwania zanieczyszczeń chemicznych. Badania obejmować będą analizy węglowodorów aromatycznych i ftalanów.

Funding source

This publication is based on the results of a research task carried out within the scope of the fifth stage of the National Programme “Improvement of safety and working conditions” partly supported in 2020 – within the scope of state services – by the Ministry of Family, Labour and Social Policy. The Central Institute for Labour Protection – National Research Institute is the Programme’s main co-ordinator.

Źródło finansowania

Publikacja opracowana na podstawie wyników V etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, finansowanego w roku 2020 w zakresie zadań służb państwowych ze środków Ministerstwa Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej. Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

Literature / Literatura

- [1] Antoniak P., *Zagrozenie chorobami nowotworowymi strażaków w akcjach ratowniczych*, „Zeszyty Naukowe Wyższej Szkoły Zarządzania Ochroną Pracy w Katowicach” 2019, 1, 15, 19–42, <https://doi.org/10.32039/WSZOP/1895-3794-2019-02>.
- [2] Wejman M., Przybylski K., *Identyfikacja zagrożeń na stanowiskach pracy strażaków zawodowych*, „Zeszyty Naukowe Politechniki Poznańskiej Organizacja i Zarządzanie” 2013, 59, 69–84.
- [3] Mockało Z., *Stres pourazowy w zawodzie strażaka – przegląd badań*, „Bezpieczeństwo Pracy. Nauka i Praktyka” 2009, 6, 453, 2–5.
- [4] Marszałek A., Bartkowiak G., Dąbrowska A., Krzemińska S., Łęzak K., Makowski K., Bugajska J., *Mine rescuers’ heat load during the expenditure of physical effort in a hot environment, using ventilated underwear and selected breathing apparatus*, „International Journal of Occupational Safety and Ergonomics (JOSE)” 2018, 24, 1, 1–13, <https://doi.org/10.1080/10803548.2017.1335971>.
- [5] Fent K. W., Evans D. E., *Assessing the risk to firefighters from chemical vapors and gases during vehicle fire suppression*, „Journal of Environmental Monitoring” 2011, 13, 536–543, <https://doi.org/10.1039/c0em00591f>.
- [6] Dąbrowska A., Bartkowiak G., Szmeczek T., *Potrzeby i oczekiwania strażaków wobec inteligentnej odzieży ochronnej z systemem sygnalizacji zagrożeń – wyniki badań ankietowych*, „Bezpieczeństwo Pracy. Nauka i Praktyka” 2019, 571, 4, 22–25, <https://doi.org/10.5604/01.3001.0013.1578>.
- [7] Giebułtowiec J., Rużycka M., Wroczyński P., Purser D. A., Stec A. A., *Analysis of fire deaths in Poland and influence of smoke toxicity*, „Forensic Science International” 2017, 277, 77–87, <http://dx.doi.org/10.1016/j.forsciint.2017.05.018>.
- [8] Stull J. O., *Evaluation of the cleaning effectiveness and impact of esporta and industrial cleaning techniques on firefighter protective clothing. Technical Report*, International Personnel Protection, Inc., 2006.
- [9] https://m.ciop.pl/CIOPPortalWAR/appmanager/ciop/mobi?_nfpb=true&_pageLabel=P414005541495636324675&html_tresc_root_id=300006042&html_tresc_id=300006028&html_klucz=300006042&html_klucz_spis=; [dostęp: 14.04.2020].
- [10] Fent K. W., Alexander B., Roberts J., Robertson S., Toennis C., Sammons D., Bertke S., Kerber S., Smith D., Horn G., *Contamination of firefighter personal protective equipment and skin and the effectiveness of decontamination procedures*, „Journal of Occupational and Environmental Hygiene” 2017, 14, 10, 801–814, <https://doi.org/10.1080/15459624.2017.1334904>.
- [11] PN-EN 469:2014-11 *Odzież ochronna dla strażaków. Wymagania użytkowe dotyczące odzieży ochronnej przeznaczonej do akcji przeciwpożarowej*.
- [12] Song G., Mandal S., Rossi R., *Introduction in Thermal Protective Clothing for Firefighters. Chapter. Introduction*. The Textile Institute and Woodhead Publishing Series in Textiles. 2017. eBook ISBN:9780081012864.
- [13] Alexander B. M., Baxter C. S., *Plasticizer contamination of firefighter personal protective clothing – a potential factor in increased health risks in firefighters*, „Journal of

- Occupational and Environmental Hygiene" 2014, 11 Issue 5, D43-D48, <https://doi.org/10.1080/15459624.2013.877142>.
- [14] Młynarczyk M., *Ubranie specjalne dla strażaków – wymagania normatywne i badania własne*, „Bezpieczeństwo Pracy, Nauka i Praktyka” 2018, 560, 5, 11–15. <https://doi.org/10.5604/01.3001.0012.0411>.
- [15] Kirk K. M., Logan M. B., *Firefighting instructors' exposures to polycyclic aromatic hydrocarbons during live fire training scenarios*, „Journal of Occupational and Environmental Hygiene” 2015, 12, 227–234, <https://doi.org/10.1080/15459624.2014.955184>.
- [16] Zarządzenie Komendanta Głównego PSP z dnia 5 lutego 2007 r. w sprawie wzorców oraz szczegółowych wymagań, cech technicznych i jakościowych przedmiotów umundurowania, odzieży specjalnej i środków ochrony indywidualnej użytkowanych w PSP, Karta techniczna 43 (Dziennik Urzędowy Komendy Głównej PSP Nr 2, z 23.10.2009 r. poz. 17).
- [17] Zarządzenie Nr 6 Komendanta Głównego PSP z dnia 20 czerwca 2018 r. zmieniające zarządzenie w sprawie wzorców oraz szczegółowych wymagań, cech technicznych i jakościowych przedmiotów umundurowania, odzieży specjalnej i środków ochrony indywidualnej użytkowanych w PSP.
- [18] Rozporządzenie Ministra Spraw Wewnętrznych i Administracji z dnia 30 listopada 2005 r. w sprawie umundurowania strażaków Państwowej Straży Pożarnej (Dz.U. 2006 Nr 4 poz. 25).
- [19] Rozporządzenie Ministra Spraw Wewnętrznych i Administracji z dnia 18 maja 2018 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie umundurowania strażaków Państwowej Straży Pożarnej (Dz.U. 2018 poz. 982).
- [20] Rozporządzenie Ministra Spraw Wewnętrznych i Administracji z dnia 27 kwietnia 2010 r. w sprawie wykazu wyrobów służących zapewnieniu bezpieczeństwa publicznego lub ochronie zdrowia i życia oraz mienia, a także zasad wydawania dopuszczenia tych wyrobów do użytkowania (Dz.U. z 2010 r., Nr 85, poz. 553).
- [21] Stec A., Wolffe T., Clinton A., *Minimising firefighters' exposure to toxic fire effluents. Interim Best Practice Report*, University of Central Lancashire, Fire Brigades Union (FBU), 2020.
- [22] Szewczyńska M., Dobrzyńska E., *Endocrinedisruptors. Occurrence, risks and methods for determination*, „Przemysł Chemiczny” 2018, 97 Issue 2, 230–237, <https://doi.org/10.15199/62.2018.2.9>.
- [23] Szewczyńska M., Pośniak M., *Antropogenne cząstki drobne źródłem wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w wysokotemperaturowych procesach technologicznych*, „Przemysł Chemiczny” 2013, 94 Issue 4, 553–560.
- [24] Guidotti T. L., Clough V.M., *Occupational health concerns of firefighting Annual Review of Public Health* 1992, 13, 151–71, <https://doi.org/10.1146/annurev.pu.13.050192.001055>.
- [25] Stefańczyk B., *Toksyczność polimerów podczas pożaru budynku*, „Warstwy, dachy i ściany” 2008, 1, 84–85.
- [26] Hertzberg T., Blomqvist P., M. Dalene M., Skarping G., *Raport z projektu badawczego nr 324–021*, Particles and isocyanates from fires, SP Swedish National Testing and Research Institute, 2003.
- [27] Blomqvist P., Rossel L. Simonson M., *Emissions from fires, Part 1: Fire retarded and non-retarded TV-sets*, „Fire Technology” 2004, 40, 39–58, <https://doi.org/10.1023/B:FIRE.0000003315.47815.cb>.
- [28] Blomqvist P., Rossel L., Simonson M., *Emissions from fires, Part 2: Simulated room fires*, „Fire Technology” 2004, 40, 59–73, <https://doi.org/10.1023/B:FIRE.0000003316.63475.16>.
- [29] Jaskółowski W., *Ocena toksyczności środowiska pożarowego – problem nie do rozwiązania*, „Inżynieria i Kształtowanie Środowiska” 2018, 27, 1, 91–99, <https://doi.org/10.22630/PNIKS.2018.27.1.9>.
- [30] Kokot-Góra Sz., Porowski R., Słupik D., *Zapobieganie nowotworom*, „Przegląd Pożarniczy” 2019, 1.
- [31] Baza CHEMPYŁ, https://www.ciop.pl/CIOPPortalWAR/appmanager/ciop/pl?_nfpb=true&_pageLabel=P13800141641345795944292 [dostęp: 27.04.2020].
- [32] Stull J. O., *Evaluation of the cleaning effectiveness and impact of esporta and industrial cleaning techniques on firefighter protective clothing. Technical Report*, International Personnel Protection, Inc., 2006.
- [33] Tsai R. J., Luckhaupt S. E., Schumacher P., Cress R. D., Deapen D. M., Calvert G. M. *Risk of cancer among firefighters in California, 1988–2007*, "American Journal of Industrial Medicine" 2015, 58(7), 715–729, <https://doi.org/10.1002/ajim.22466>.
- [34] Stec A. A., Dickens K. E., Salden M., Hewitt F. E., Watts D. P., Houldsworth P. E., Martin F. L., *Occupational exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons and elevated cancer incidence in firefighters*, "Scientific Reports" 2018, 8 (2476), 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-20616-6>.
- [35] Fent K. W., Toennis Ch., Sammons D., Robertson S., Bertke S., Calafat A. M., Pleil J. D., M. Wallace A. G., Kerber S., L. Smith D. L., Horn G. P., *Firefighters' and instructors' absorption of PAHs and benzene during training exercises*, „International Journal of Hygiene and Environmental Health” 2019, 222, 991–1000, <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2019.06.006>.
- [36] Jurewicz J., Hanke W., *Exposure to phthalates: reproductive outcome and children health. A review of epidemiological studies*, "International Journal of Occupational Medicine and Environmental Health" 2011, 24 (2), 115–141, <https://doi.org/10.2478/s13382-011-0022-2>.
- [37] Bui T. T., Giovanoulis G., Palm Cousins A., Magnar J., Cousins I. T., de Wit C. A., *Human exposure, hazard and risk of alternative plasticizers to phthalate esters*, "Science of the Total Environment" 2016, 541, 451–467, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.036>.
- [38] U.S. EPA, Phthalates, TEACH Chemical Summary, 2007.

SYLWIA KRZEMIŃSKA, PH.D. ENG. – assistant Professor in the Protective Clothing Laboratory of the Department of Personal Protection in Łódź, Central Institute for Labour Protection – State Research Institute in Warsaw, where she obtained her Ph.D. degree in Environmental Engineering in 2010. Her scientific interests include the development of methods for testing protective clothing materials, the development of new solutions with silica aerogel aimed at providing protection against flame and radiant heat, as well as the application of graphene nanoparticles to barrier composites against chemicals and the analysis of the properties of materials of various types of protective clothing.

MAŁGORZATA SZEWCZYŃSKA, D.SC. – since 1993 she has been employed in the Central Institute for Labour Protection – State Research Institute. In 2017, she obtained her Ph.D. degree in chemical sciences in the field of environmental protection at the University of Gdańsk. Currently, she holds the position of the Head of Chemical Hazards Laboratory. Her scientific activities include the development of high-performance liquid, gaseous and ionic chromatography techniques for the analysis of chemical agents in the working environment, with particular regard to carcinogens; the use of chromatographic methods and mass spectrometry to identify and determine the levels of chemicals in the working environment, in office premises and living quarters and the use of new samplers to collect the appropriate fractions of particulate matter.

DR INŻ. SYLWIA KRZEMIŃSKA – adiunkt w Pracowni Odzieży Ochronnej w Zakładzie Ochron Osobistych w Łodzi, Centralnego Instytutu Ochrony Pracy – Państwowego Instytutu Badawczego w Warszawie, gdzie w 2010 r. uzyskała tytuł doktora w dziedzinie inżynierii środowiska. Zainteresowania naukowe autorki dotyczą: opracowywania metod badania materiałów odzieży ochronnej, opracowywania nowych rozwiązań z aerożelem krzemionkowym ukierunkowanych na ochronę przed promieniowaniem ciepłym i płomieniem, a także aplikacji nanocząstek grafenu do kompozytów barierowych przed substancjami chemicznymi oraz analizy właściwości materiałów różnego rodzaju odzieży ochronnej.

DR HAB. MAŁGORZATA SZEWCZYŃSKA – od 1993 r. pracuje w Centralnym Instytucie Ochrony Pracy – Państwowym Instytucie Badawczym. W 2017 r. na Uniwersytecie Gdańskim uzyskała tytuł doktora habilitowanego nauk chemicznych w dziedzinie ochrona środowiska. Obecnie pełni funkcję Kierownika Pracowni Zagrożeń Chemicznych. Działalność naukowa autorki związana jest między innymi z rozwijaniem technik wysokosprawnej chromatografii cieczowej, gazowej i jonowej do analiz czynników chemicznych w środowisku pracy, ze szczególnym uwzględnieniem czynników rakotwórczych; wykorzystaniem metod chromatograficznych i spektrometrii mas do identyfikowania i oznaczania substancji chemicznych w środowisku pracy, w pomieszczeniach biurowych i mieszkalnych oraz z zastosowaniem nowych próbników do pobierania odpowiednich frakcji pyłu zawieszonego.