

Nieniszczące pobieranie próbek powierzchniowych ekspozycji na PFAS na sprzęcie ochronnym strażaków: Potencjalne implikacje dla narażenia zawodowego

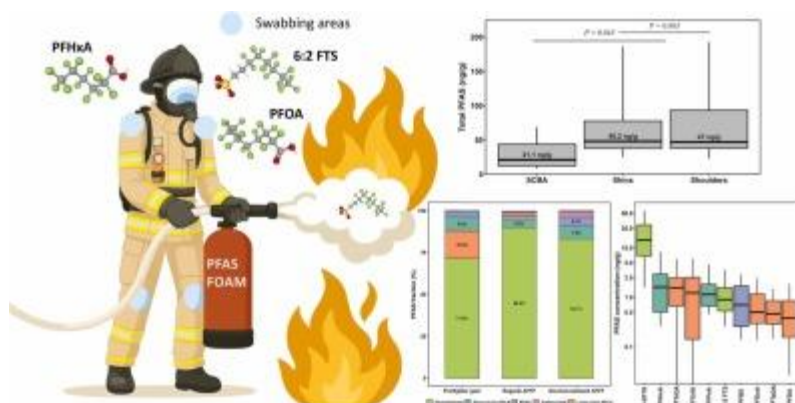
Najważniejsze momenty

- Pobieranie wymazów środków ochrony osobistej strażaków to niedestrukcyjny sposób monitorowania ekspozycji na PFAS.
- Średnia ekspozycja Σ PFAS na odzieży ochronnej strażaków wynosiła 62 ng/g.
- Σ stężenia PFAS sięgające 63 ng/g wykryto wewnątrz masek SCBA.
- Strażacy są szczególnie narażeni na wysokie poziomy 6:2 FTS poprzez swoje środki ochrony osobistej.
- Stężenia PFAS w osoczu oszacowano za pomocą modelu PBTK, co ujawniło wkład wdychu i skóry.

Streszczenie

Substancje per- i polifluoroalkilowe (PFAS) to grupa antropogenicznych zanieczyszczeń, które stanowią poważne globalne wyzwania środowiskowe i zdrowotne. Chociaż narażenie na PFAS odbywa się różnymi ścieżkami, szczególnie niepokojące jest narażenie zawodowe strażaków. Niniejsze badanie wprowadza nieinwazyjny i nieniszczący protokół pobierania próbek z wykorzystaniem chusteczek tekstylnych do oceny PFAS na sprzęcie ochronnym strażaków oraz potencjalnych problemów zdrowotnych. Do pobrania wymazów z 12 zestawów wyposażenia strażackiego, w tym ramion, piszczeli spodni, wewnątrz i na zewnątrz masek SCBA, użyto zwilżonych tkanin polipropylenowych, następnie wyekstrahowanych metanolem i przeanalizowanych pod kątem 30 różnych PFAS przy użyciu LC-MS/MS. Średnia suma stężeń PFAS (Σ PFAS) na wyposażeniu strażaków wynosiła 62,4 ng/g (8,3–332 ng/g), podczas gdy 6:2 FTS dominowało PFAS ze średnim stężeniem 38 ng/g (0,16–284 ng/g). Wewnątrz masek SCBA średnia Σ PFAS wynosiła 26 ng/g, natomiast 6:2 FTS wynosiła 15 ng/g. Inne główne PFAS zaobserwowane w sprzęcie zwrotnym to PFOA, PFHxA, PFBA i PFPeA, które odzwierciedlają skład chemiczny pianki, na którą strażacy są narażeni. Zaobserwowano istotną różnicę w profilach ekspozycji na PFAS pomiędzy obszarami ciała a maskami SCBA. Zastosowano model toksykokinetyczny (PBTK) do oszacowania poziomów PFAS w osoczu, ujawniając stężenia wskazujące na potencjalne ryzyko zawodowe wśród strażaków i uzasadniając dalsze badania.

Streszczenie graficzne



1. [Pobierz: Pobierz obraz wysokiej rozdzielczości \(193KB\)](#)
2. [Pobierz: Pobierz obraz w pełnym rozmiarze](#)

Słowa kluczowe:

Substancje per- i polifluoroalkilowe, Fluorotelomerowe sulfonanty, PFCA, Model ekspozycji zawodowej, PBTK

Wprowadzenie

Substancje per- i polifluoroalkilowe (PFAS) to grupa syntetycznych chemikaliów, które stanowią zagrożenie dla zdrowia publicznego ze względu na ich trwałość środowiskową oraz potencjalne negatywne skutki zdrowotne. Znaczącym źródłem zanieczyszczeń środowiska jest przemysł strażacki, który historycznie w dużej mierze polegał na preparatach zawierających PFAS do działań gaśniczych [1], [2], [3]. Ocena narażenia zawodowego strażaków stała się koniecznością, ponieważ są oni rutynowo narażeni na wysokie stężenia PFAS w wodnych pianach tworzących film (AFFF) stosowanych do zwalczania pożarów klasy B. Składniki PFAS, takie jak kwas perfluoroktanosulfonowy (PFOS) i kwas perfluoroktanowy (PFOA), które tradycyjnie stosowano w formułach FAFF, wiązały się ze zwiększonym ryzykiem rozwoju kilku typów nowotworów [4], [5]. Te chemikalia w dużej mierze wzbudziły zainteresowanie społeczne i zaangażowanie społeczne w monitorowanie narażenia na PFAS środowiskowe i zawodowe ze względu na ich zagrożenia dla zdrowia.

Pomimo inicjatyw regulacyjnych mających na celu wycofywanie się z PFO, PFOA i podobnych niebezpiecznych związków PFAS, ich utrzymywanie się nadal prowadzi do wykrywalnych poziomów w próbkach krwi i matrycach środowiskowych. Najnowsze badania skorelowały ekspozycję na AFFF z podwyższonymi stężeniami PFOS i kwasu perfluoroheksanowego (PFHxA) w surowicy [6]. Ponadto powtarzające się ćwiczenia treningowe z udziałem AFFF wykazują przyczynę do kumulacyjnego wchłaniania PFAS, co potwierdzają zwiększone stężenia zarówno w surowicy, jak i moczu [7]. Geograficzna zmienność stężeń PFAS w surowicy w całej Ameryce Północnej również uwypukliła potrzebę zwiększenia działań nadzoru lokalnego [8]. Chociaż bezpośrednie pobieranie próbek biologicznych matryc, takich jak krew i mocz, pozostaje złotym standardem oceny ogólnoustrojowego obciążenia PFAS, metody te oferują ograniczony wgląd w mechanizmy depozycji i absorpcji. Kilka szlaków absorpcji – spożycie, wdych i kontakt skórny – zostało zaakceptowanych przez społeczność, a nawet wykazano in vitro oraz na modelach zwierzęcych [9]; Jednak weryfikacja tych szlaków w warunkach terenowych pozostaje wyzwaniem. Aby wypełnić tę lukę, próbkowanie środowiska w bezpośrednim otoczeniu strażaka stało się kluczowym elementem oceny ekspozycji.

Metody pośredniego pobierania próbek pogłębiły naszą wiedzę o ekspozycji na PFAS. Pionierskie badania Peaslee i in. ujawniły obecność fluorowanych związków w pyłe z remii strażackiej, co wskazuje na czynnik wpływający na ekspozycję środowisko strażackie [10]. Kolejne badania wykazały, że nieużywany sprzęt zwrotniczy zawiera minimalną ilość PFAS [11], podczas gdy używany sprzęt wykazuje gradient stężenia od zewnętrznej powłoki do wewnętrznej termicznej podszewki, co wskazuje na stopniowe gromadzenie się wewnątrz ubrania podczas użytkowania [12]. Wyniki te sugerują, że powierzchnie sprzętu zwrotniczego pełnią rolę aktywnych miejsc osadzania, potencjalnie przyczyniając się do wchłaniania przez skórę z czasem. Chociaż hipoteza wchłaniania przez sprzęt poprzez "pocenie" pozostaje niepotwierdzona, integracja fizjologicznie opartych modeli toksykkinetycznych (PBTK) z danymi PFAS pochodzącymi z urządzeń stanowi obiecującą drogę do modelowania ekspozycji.

W tym badaniu opracowaliśmy nieniszczący protokół próbkowania do wykrywania 30 PFAS, obejmującego zarówno starsze, jak i nowe warianty, na wyposażeniu strażaków, w tym kurtkach, spodniach i maskach SCBA. Zastosowaliśmy modele PBTK do oszacowania wchłaniania dermalnego i wdychającego na podstawie stężeń PFAS pochodzących z sprzętu oraz oceniliśmy wykonalność modelu przy braku parowanych próbek biologicznych, porównując nasze wyniki z stężeniami PFAS w surowicy wcześniej zgłaszanymi przez te same straże pożarne z południowej Florydy. To zintegrowane podejście oferuje nowatorskie ramy metodologiczne

do powiązania osadzania z potencjałem absorpcyjnym, wykorzystując dane oparte na mechanizmach zwrotnych.

2. Materiały i metody

2.1. Chemikalia i materiały

Mieszanina standardowa 30-PFAS (PFAC30PAR, 1 µg/mL), izotopowo masowo znakowana mieszanina standardowa 19-PFAS (MPFAC-24ES 1 µg/mL) oraz oznakowany roztwór standardowy HFPO-DA (50 µg/mL) rozpuszczony w metanolu zostały zakupione od Wellington Laboratories Inc. (Kanada). Roztwory robocze standardu rodzimego (PFAC30PAR) przygotowywano w stężeniu 1 i 10 ng/mL w wodzie chromatografii ciekłej – spektrometrii mas (LC-MS) i przechowywano w temperaturze 4 °C. Wewnętrzne standardy robocze (MPFAC-24ES i M3HFPO-DA) były przygotowywane przy stężeniu 2,5 ng/mL metanolu. Natiwna mieszanina 24-PFAS standardowa (PFC-24, 2 µg/mL, metanol: woda (80:20); AccuStandard, USA) służył jako wtórny standard zapewnienia jakości dla weryfikacji kalibracji początkowej (ICV). Aceton, format amonowy, metanol i woda użyte w niniejszym badaniu były klasy Optima LC-MS (Fisher Scientific, USA). Szczegółowa lista PFAS zawartych w każdym natiwnym standardzie i wewnętrznie oznakowanej mieszaninie standardowej znajduje się w [Tabeli S1](#).

2.2. Pobieranie próbek i przygotowanie próbek

Tkaniny z polipropylenu nietkanego (4 cale)²) były zwilżane wodą klasy LC-MS i przechowywane w szczelnych probówkach polipropylenowych o pojemności 50 mL do transportu do miejsca pobierania próbek. Dwanaście zestawów sprzętu zwrotnego, w tym maski, kurtek i spodni z aparatów oddechowych (SCBA), zostało pobranych w dwóch strażach pożarnych południowej Florydy. W [uzupełniających informacjach](#) zawarty jest szczegółowy standardowy protokół operacyjny dotyczący wymazywania sprzętu zwrotniczego PFAS.

Łącznie 3 lutego 2022 r. pobrano 78 próbek z odzieży ochronnej 12 strażaków. Wymazy pobierano przez 10 sekund, wykonując okrężne ruchy na wewnętrznej i zewnętrznej stronie maski aparatu powietrznego (SCBA), a także na zewnętrznej powłoce lewego i prawego barku oraz goleniach ubrania specjalnego (Rys. 1A). Aby uniknąć zanieczyszczenia krzyżowego, stosowano rękawice nitrylowe, które wymieniano po każdym pobraniu wymazu. Czysta tkanina polipropylenowa (PP) poddana działaniu wyłącznie wody służyła jako kontrola negatywna (podczas pobierania próbek przygotowano również ślepą próbę terenową, która pozostała zamknięta), natomiast kontrole pozytywne stanowiła tkanina PP poddana działaniu pianek. Tkaniny PP użyte do wymazów zostały najpierw pocięte na cztery mniejsze kawałki (o powierzchni 6 cm² każdy) za pomocą nożyczek, aby umożliwić całkowite zanurzenie w metanolu podczas ekstrakcji. Do ekstrakcji ultradźwiękowej do każdej rurki PP zawierającej próbki dodano 10 ml metanolu klasy LC-MS oraz 100 µl mieszaniny wzorca wewnętrzznego o stężeniu 2,5 µg/l (stężenie końcowe: 250 ng/l). Próbkę wirowano (4500 obr./min, 10 min; Thermo Scientific Sorvall ST 8) w celu osadzenia wszystkich elementów tkaniny zanurzonych w metanolu, poddawano sonikacji przez 30 minut i ponownie wirowano. Supernatant przenoszono do 15-mililitrowych probówek PP i zagęszczano do objętości 1 ml przy użyciu koncentratora N2 (N-EVAP 111 x OA-SYS, Organomation, MA, USA). Koncentraty filtrowano przez filtry strzykawkowe Acrodisc 0,2 µm do fiolek PP LC-MS i przechowywano w temperaturze 4 °C. Schemat procesu przygotowania, ekstrakcji i analizy próbek przedstawiono na rys. 1B. Narzędzia do przetwarzania próbek myto roztworem Liquinox (Alconox Inc., USA) i płukano wodą ultraczystą, acetonem oraz metanolem po każdej próbce,

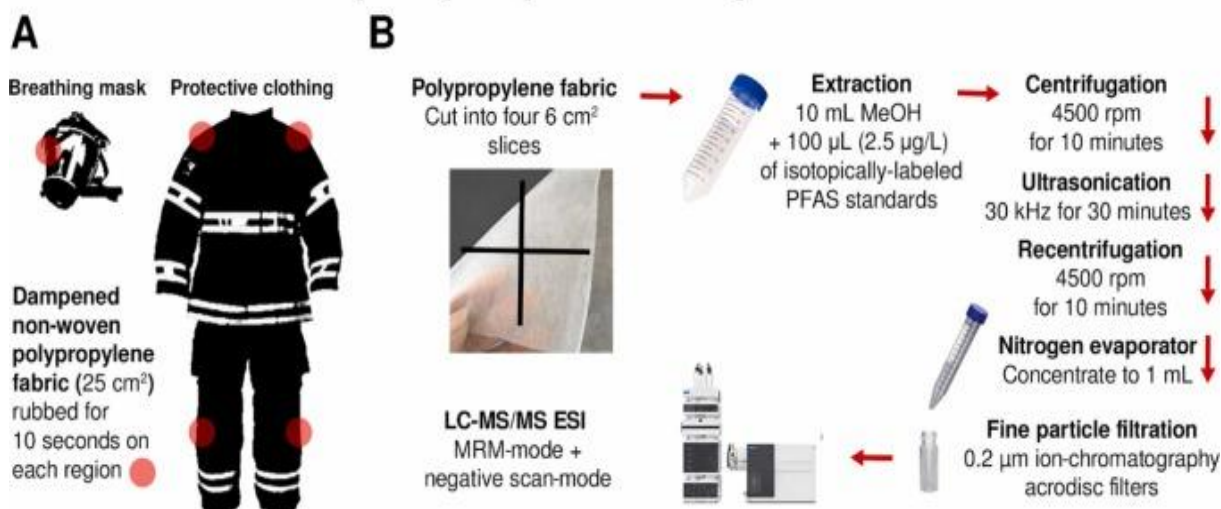
aby

zapobiec

zanieczyszczeniu

krzyżowemu.

Sample preparation protocols



1. [Pobieraj: Pobierz obraz wysokiej rozdzielczości \(249KB\)](#)
2. [Pobierz: Pobierz obraz w pełnym rozmiarze](#)

Rys. 1. Protokół pobierania próbek oraz obszary wymazów na sprzęcie zwrotnym (A) oraz protokół przygotowania próbek polegający na dodaniu standardów wewnętrznych i wyciąganiu PFAS z tkanin polipropylenowych (B).

2.3. Protokoły akwizycji LC-MS/MS oraz QA/QC

Próbki analizowano za pomocą chromatografii cieczowej (Agilent 1290 Infinity II LC) połączonej z potrójnym kwadrupolowym spektrometrem mas Agilent 6470 (LC-MS/MS) wyposażonym w źródło jonizacji elektroprawy (AJS ESI). Instrument został użyty do przesiewu 30 różnych PFAS, w tym głównie długołańcuchowych i krótkołańcuchowych kwasów perfluoroalkilokarboksyłowych (PFCA) oraz perfluoroalkilowych kwasów sulfonowych (PFSA), a także perfluoroalkilowych eterowych kwasów karboksylowych, fluorotelomerowych sulfonianów i innych prekursorów PFAS. System LC został zakupiony z rurkami wolnymi od PFAS, aby uniknąć zanieczyszczenia. Kolumna opóźniająca (Hypersil GOLD aQ C18; 20 × 2,1 mm, 12 µm) została umieszczona pomiędzy ruchomym mieszaczem fazowym a wtryskiwaczem próbek. PFAS rozdzielano na kolumnie Hypersil GOLD pentafluorofenyli (PFP) (150 mm × 2,1 mm, 3 µm) z kolumną ochronną PFP (Hypersil Gold PFP 5 µm drop-in guards) utrzymywaną w temperaturze 50 °C. System LC działał w trybie gradientowej elucji, wykorzystując format amonu (5 mM) i metanol jako fazy ruchome z przepływem 0,4 mL/min. Do systemu wstrzykiwano objętość próbki o pojemności 100 µL. Warunki gradientu LC przedstawiono w [tabeli S2](#). Parametry MS są dostępne w [Tabeli S3](#), a monitorowane przejścia stosowane w metodzie monitorowania wielokrotnych reakcji (MRM) są wymienione w [Tabeli S4](#). Próbki przekraczające zakres krzywej kalibracyjnej były rozcieńczane i ponownie analizowane; Tak było w przypadku piankowych systemów dodatków. Na początku i końcu każdej partii próbek wykonywano dziewięciopunktową krzywą kalibracyjną (5 ng/L do 1000 ng/L w metanolu). Proceduralny pusty i kolczasty pusty fragment analizowano na każdą partię przygotowania próbki składającą się z 5–7 próbek. Aby zapewnić jakość danych analitycznych, do każdej partii analitycznej liczącej 20–30 próbek uwzględniono ciągłą weryfikację kalibracji (CCV) oraz ICV (standard wtórny; 100 ng/mL przygotowany w metanolu). Zarówno CCV, jak i ICV były monitorowane tak, aby nie odbiegały od wartości oczekiwanej o więcej niż 30%. Jako próbkę kontroli ujemnej użyto wody klasy LC-MS i analizowano ją przy użyciu krzywej kalibracyjnej od

2 ng/L do 1000 ng/L, przygotowanej w proporcji 90:10 buforu amonu formiatu amonu i metanolu.

2.4. Analiza danych

Surowe dane były ilościowo zweryfikowane za pomocą Masshuntera (wersja 10.0). PFAS uznano za obecne i mieralne, jeśli szczyty spełniają następujące kryteria: 1) czas retencji (RT) w odległości 0,2 minuty od odpowiadającego izotopowo oznakowanego IS, jeśli jest dostępny; 2) obecność w szczycie potwierdzającym, gdy monitorowano 2 przejścia; 3) stosunek sygnału do szumu (S/N) > 3 ; oraz 4) stężenie powyżej ustalone dla metody limitów detekcji, w przeciwnym razie podawane jako poniżej granicy wykrywania metody ($< MDL$). Dla natywnych standardów, które nie miały dostępnego analogu masowo oznaczanego, wybrano alternatywne standardy masowo oznaczane na podstawie podobnej długości łańcucha, grup funkcyjnych i czasu retencji.

Liniiowość oceniano poprzez narysowanie krzywych kalibracyjnych z wykorzystaniem stosunku powierzchni (szczytowej powierzchni związku/szczytowej powierzchni odpowiedniego izotopowo oznaczonego standardu wewnętrznego) w funkcji stężenia związku. Limity detekcji metod (MDL) zostały ustalone jako najniższa krzywa kalibracyjna o stosunku sygnału do szumu powyżej trzech oraz odchyleniu w granicach 30% wartości oczekiwanej. Odzyski PFAS obliczono przez odejmowanie stężenia znalezione w ślepych próbkach od stężeń znalezionych w pustych i podzielenie przez oczekiwane stężenie $[(C_{spk}-C_{blk}/100)*100\%]$. Stężenie PFAS było podzielone przez masę tkaniny propylenowej i wyrażane w częściach na miliard (ng/g). Suma ekspozycji na PFAS ($\sum PFAS$) dla każdego zespołu urządzeń zwrotnicowych obliczana jest jako suma wszystkich 30 stężeń PFAS mierzonych w każdym urządzeniu zwrotniczym.

2.5. Exposure risk: physiologically based toxicokinetic (PBTK) model

W związku z brakiem pobierania surowicy wykonanej w tym badaniu, nasz model PBTK porównano z referencyjnymi wartościami osocza z wcześniejszego badania [7], które również uzyskano od straży pożarnej na południu Florydy. Oszacowaliśmy stężenia PFAS w osoczu na podstawie wcześniej opublikowanych modeli PBTK [13], [14]. Model Zhu i in. obejmuje ekstrapolację człowieka poprzez skalowanie parametrów fizjologicznych od myszy do ludzi [13]. Modele te zostały zastosowane do symulacji zarówno wdechów, jak i szlapek narażenia skóry z skażonego sprzętu strażackiego. Model składa się z układu zwykłych równań różniczkowych (ODE) opisujących rozkład PFAS w osoczu, wątrobie, nerkach, płucach, skórze oraz reszcie ciała. Stężenie w osoczu i stężenie niezwiązane w osoczu definiuje się jako: gdzie C_{plazma} to całkowite stężenie PFAS w osoczu (ng/mL), A_{plazma} to ilość każdego PFAS w osoczu (ng) oraz V_{plazma} to objętość plazmy w mL. $C_{plazma, wolna}$ to stężenie PFAS niezwiązane z białkami osocza (ng/mL), a a_{wolne} to frakcja PFAS niewiązana w osoczu (bez jednostki).

Stężenia w tkankach obliczono za pomocą współczynników podziału:

Tkanka odpowiada wątrobie, nerkom, płucom i reszcie ciała. C_{Tkanka} to stężenie PFAS w tkance (ng/mL), A_{Tkanka} jest masą substancji chemicznej w przedziale tkankowym (ng), czyli V_{Tkanka} to objętość fizjologiczna tkanki, a P_{Tkanka} jest współczynnikiem podziału między osoczem a tkanką.

Aby wyraźnie modelować klirencję nerek, wprowadziliśmy specyficzny dla złożonego termin klirencji nerek (Cl_{Nerki}) do ram PBTK. Parametr ten został zaadaptowany od Fischera i in. [14], którzy rozszerzyli oryginalny model Zhu i in. [13], wprowadzając bezpośredni wyraz klirencyjny reprezentujący eliminację nerek. Podczas gdy model Zhu i in. symuluje wydalanie nerek w sposób niejawny poprzez podziały i dynamikę pośredniczącą przez transporter, dodanie " Cl_{Nerki} " umożliwia kontrolę specyficznych dla związków wskaźników eliminacji. Klirens nerek obliczono jako: gdzie $t_{Połowa}$ to okres półtrwania każdego ekspresu PFAS w godzinach.

Pobieranie skóry jest modelowane jako proces pierwszego rzędu: gdzie $k_{\text{dermatologia}}$ jest stałą przepuszczalności dermalnej, K_p jest stałą przepuszczalnością skóry (cm/h) oraz $d_{\text{skóra}}$ to grubość bariery skórnej (cm), w tym przypadku zastosowaliśmy 0,01 cm [15]. Równania bilansu masy są zawarte w [informacjach wspierających](#).

To podejście było szczególnie przydatne dla PFAS o znanej reabsorpcji przez nerki i długim biologicznym okresie półtrwania. Ważne jest, aby zauważyć, że jest to wstępna ocena na poziomie przesiewowym, mająca na celu identyfikację potencjalnych zagrożeń.

Do oceny wdechów wykorzystaliśmy stężenia wykryte wewnątrz masek SCBA. Zostały one przeliczone na stężenia powietrza (ng/m^3) według następującego równania:

Założyliśmy efektywność transferu 1% na podstawie zachowawczego szacunku "poziomu przesiewania" transferu powierzchniowego do powietrza [16] oraz wewnętrzną objętość SCBA wynoszącą 150 mL ($0,00015 \text{ m}^3$), na podstawie opublikowanych szacunków opublikowanych w *Journal of the International Society for Respiratory Protection*, które oceniało objętości stref oddechowych dla urządzeń ochrony oddechowej [17].

Ramy PBTK uwzględniają specyficzne dla związków frakcje wydechowe oddechowe, co jest szczególnie istotne dla PFAS zidentyfikowanych w tym badaniu, ponieważ mają one niską lotność. Ze względu na ograniczoną dostępność współczynników podziału wydechu dla wszystkich związków, zastosowaliśmy wartości zgłoszone przez Zhu i in. dla PFOA i PFOS, ekstrapolując do innych związków na podstawie podobieństwa grup funkcyjnych (tj. kwasy karboksylowe vs. sulfonany).

Modelowaliśmy sześć PFAS wykrytych w próbkach z wymazu sprzętowego: PFOA, PFOS, PFHxS, PFBS, PFNA oraz 1 H,1 H,2 H,2H-perfluorooktansulfonowy kwas (6:2 FTS). Współczynniki podziału dla wątroby:osocza, nerki:osocze oraz reszta ciała:plazma zostały pozyskane z literatury i podsumowane w Tabeli S7 ([Informacje uzupełniające](#)); gdy dostępne były informacje o podziałach płciowych, konsekwentnie wybieraliśmy mężczyznę. Współczynniki podziału dla 6:2 FTS oszacowano za pomocą podejścia Schmitta [18], opartego na $\log K_{ow}$, pK_a , neutralnym podziale lipidów, frakcji niewiązanej w osoczu oraz współczynnika podziału białka:woda. Do oceny skórnej zastosowano współczynniki przepuszczalności dla PFOA, PFOS i PFHxS z modelu Zhu, natomiast współczynniki przepuszczalności PFBS, PFNA i 6:2 FTS oszacowane za pomocą narzędzia internetowego SwissADME [19]

Dawki ekspozycji zewnętrznej obliczono na podstawie zmierzonych stężeń PFAS w wymazach sprzętowych i maskach SCBA. Dla ekspozycji skórnej wchłoniętą dawkę oszacowano na podstawie odstępniętej powierzchni skóry w kontakcie z każdym obszarem podwozia, która wynosiła 3930 cm^2 dla ramion (pochodzące z powierzchni górnych kończyn), 8020 cm^2 dla piszczeli (pochodzące z kończyn dolnych) oraz 1360 cm^2 dla SCBA (pochodzące z powierzchni kontaktu głowy). Dawkę wchłoniętą obliczono na podstawie odpowiadającego współczynnika przepuszczalności (k_p).

W przypadku ekspozycji na wdech stężenia PFAS wewnątrz masek SCBA przekształcono w stężenia powietrza (ng/m^3), a dawki wdychane obliczono przy użyciu umiarkowanej aktywności wdechowej szybkości $1,62 \text{ m}^3/\text{h}$ [20]. Dawki te specyficzne dla trasy były wykorzystywane jako dane wejściowe do modelu PBTK do symulacji ogólnoustrojowych stężeń w osoczu.

Symulowaliśmy przewlekłe narażenie na wdechy przez 10 lat pracy, przez 250 dni pracy w roku i jedną godzinę ekspozycji dziennie (łącznie 2500 dni).

Dzienna dawka wdechowa (D_{INH})($\text{ng}/\text{dzień}$) został obliczony jako: gdzie $C_{\text{Powietrze}}$ to stężenie PFAS w powietrzu (ng/m^3), IR to szybkość wdechu (m^3/h), ET to czas ekspozycji na dzień ($\text{h}/\text{dzień}$).

Całkowita dawka wdechowa w czasie ekspozycji (D_{Razem}) został obliczony jako: gdzie N_d to łączna liczba dni ekspozycji (2500).

Model PBTK symuluje następnie stężenie w osoczu w czasie $C_{plazma}(t)$ na podstawie specyficznej kinetyki absorpcji, dystrybucji i eliminacji związku. Pod koniec symulacji system osiągnął pozornie ustalony stan. Uzyskane stężenia w osoczu zostały podsumowane według próbki ($n = 12$) i związku, jak pokazano w [Tabeli 1](#).

Tabela 1. Szacunkowe stężenia w osoczu (ng/mL) do oceny dermalnej i inhalacyjnej, obliczone na podstawie PFAS wykrytych w sprzęcie strażaków (próbki 1-12). Burgess i in. Stężenia PFAS w surowicy zgłoszone dla mężczyzn w czterech jednostkach strażackich (próbki A-D). Procent szacowanego PFAS według modelu PBTK w porównaniu do surowicy strażackiej.

Pusta komórka	Koncentracja, ng/mL					
Przykład	PFOA	PFOS	PFHxS	PFBS	PFNA	6:2 FTS
1	0.15	0.0027	0.0058	1.85	0.20	0.0016
2	0.11	0.0027	0.0023	1.42	0.21	0.0003
3	0.08	0.0033	0.0128	1.28	0.57	0.0003
4	0.14	0.0050	0.0115	1.33	0.46	0.0009
5	0.19	0.0015	0.0050	0.36	0.46	0.0007
6	0.05	0.0028	0.0122	1.44	0.55	0.0011
7	0.08	0.0062	0.0150	1.91	0.29	0.0002
8	0.11	0.0014	0.0015	0.97	0.27	0.0002
9	0.18	0.0018	0.0025	1.31	0.18	0.0002
10	0.13	0.0007	0.0069	0.20	0.25	0.0001
11	0.13	0.0014	0.0074	0.64	0.12	0.0003
12	0.15	0.0012	0.0084	1.68	0.09	0.0002
GM	0.12	0.0022	0.006	1.02	0.26	0.0003
GSD	1.44	1.87	2.11	2.01	1.80	2.55
A	1.77	4.30	3.24	NA	0.42	NA
B	1.92	5.41	1.90	NA	0.57	NA

Pusta komórka	Koncentracja, ng/mL					
Przykład	PFOA	PFOS	PFHxS	PFBS	PFNA	6:2 FTS
C	2.04	6.62	3.78	NA	0.60	NA
D	1.82	3.69	1.77	NA	0.64	NA
Procent (%) (min-max)	(5.86–6.75)	(0.03–0.06)	(0.16–0.32)	NA	(40.81–62.19)	NA

2.6. Analiza statystyczna

Jednorodność dyspersji wielowymiarowej została po raz pierwszy potwierdzona za pomocą funkcji betadispa () (R, wersja 4.2.2), która stosuje algorytm statystyczny PERMDISP2 do obliczania odległości do centroidów grup w głównej przestrzeni współrzędnych [21]. Przeprowadzono test permutacyjny (permutest ()), aby potwierdzić, czy wariancje grupowe nie różnią się istotnie (analiza wariancji, ANOVA, $s. > 0,05$), potwierdzając założenie równej wariancji wymagane do permutacyjnej analizy wariancji wielowariantnej. PERMANOVA (Permutational Multivariate Analysis of Variance) została przeprowadzona na medianach wartości w celu oceny wariancji rozmieszczenia Σ PFAS w regionach środków ochrony osobistej (PPE) oraz indywidualnej zmienności rozkładów PFAS. PERMANOVA była przeprowadzana z 1000 permutacjami, aby zapewnić stabilność wartości P, z istotnością ustawioną na $p < 0,05$. Dane przedstawiane są jako średnia $\pm$ odchylenie standardowe (SD). Wszystkie zgłoszone dane zostały odejmowane bez śladu. Wszystkie analizy statystyczne przeprowadzono przy użyciu R (wersja 4.2.2). Wszystkie symulacje modeli przeprowadzono za pomocą R, kody modeli zostały zaadaptowane z kodu z wcześniejszego badania [13] za pomocą pakietu "mrgsolve".

3. Wyniki

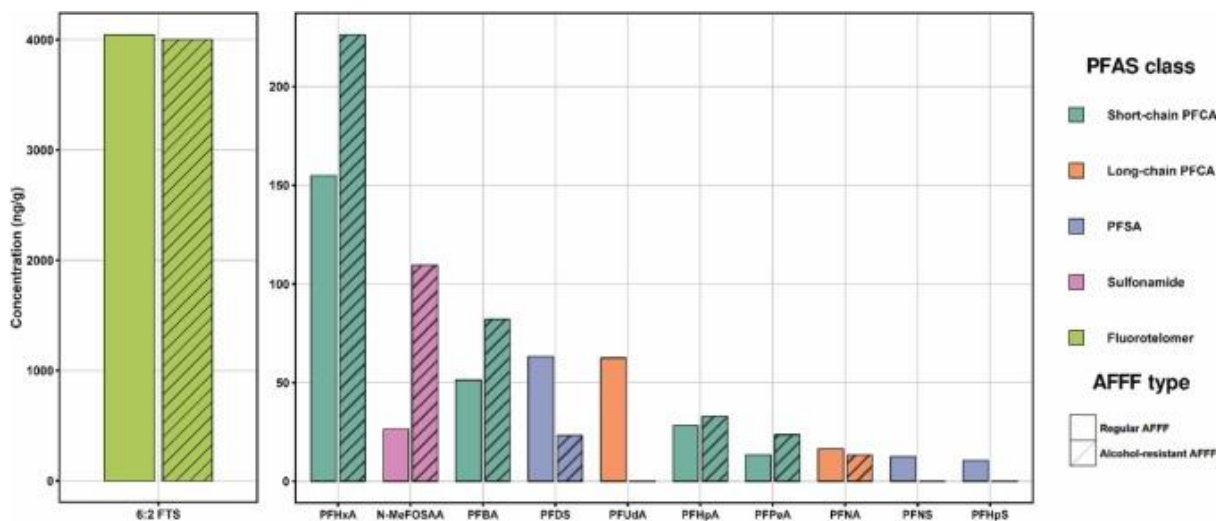
3.1. Wydajność metody przesiewania 30-PFAS

Liniowość dziewięciopunktowej krzywej kalibracyjnej była akceptowalna ($R^2 = 0,97\text{--}0,99$). Wartości MDL wynosiły od 2 do 5 ng/L dla próbki wody z negatywną kontrolą oraz od 0,05 do 0,20 ng/g dla pobranych próbek PP w metanolu; MDL dla poszczególnych PFAS pokazano w tabeli S5. W 7 z 30 PFAS ocenianych w negatywnych kontrolach (blanki polowe) stężenia były na poziomie lub powyżej MDL, w tym PFBA (1,27 ng/g), PFPeS (0,05 ng/g), GenX (0,68 ng/g), PFHpA (0,14 ng/g), PFOA (0,22 ng/g), 6:2 FTS (0,07 ng/g) oraz PFNA (0,11 ng/g). To zanieczyszczenie mogło zostać wprowadzone podczas transportu, przechowywania lub obsługi próbek w środowisku remizy strażackiej. Te puste sygnały zostały odejmowane od wszystkich kolejnych próbek. Zgłaszane są tylko próbki o stężeniach powyżej poziomów pustych, w przeciwnym razie są ustawiane na zero.

Średnie wyzdrowienia (%) zazwyczaj wahały się od 68% do 133%, z pewnymi wyjątkami dla GenX (160%) i PFTTrDA (155%), jak przedstawiono w Tabeli S5. Względne odchylenia standardowe (RSD) były poniżej 30% dla większości związków, z wyjątkiem PFPeA (43%), GenX (44%), PFONS (38%) oraz N-MeFOSAA (54%). Ogólnie wyniki zostały uznane za akceptowalne do analizy PFAS [22], przy czym większość związków wykazywała wyższe wskaźniki powrotu do zdrowia, a RSD były wykrywane rzadko lub wcale.

Pozytywne mechanizmy kontroli przygotowane z regularnego AFFF i bezalkoholowego AFFF zapewniają reprezentatywny skład pian gaśniczych używanych i z którymi personel był narażony. Związek wykazujący najwyższe stężenie to 6:2 FTS z poziomami powyżej 4000 ng/g dla obu formuł (rys. 2). W rzeczywistości 6:2 FTS jest jednym z głównych składników nowoczesnych pian gaśniczych, szczególnie w AFFF wciąż stosowanych, ponieważ został

szeroko przyjęty jako zamiennik starych formuł zawierających PFOS [23]. Inne główne PFAS zidentyfikowane w tym badaniu dla regularnej formuły AFFF to PFHxA, PFDS i PFuDA, o stężeniach odpowiednio 155, 63 i 63 ng/g. Dla porównania, PFOUDS, PFHxA i N-MeFOSAA były jednymi z dominujących PFAS w bezalkoholowych formułach AFFF o poziomach odpowiednio 251, 226 i 110 ng/g.



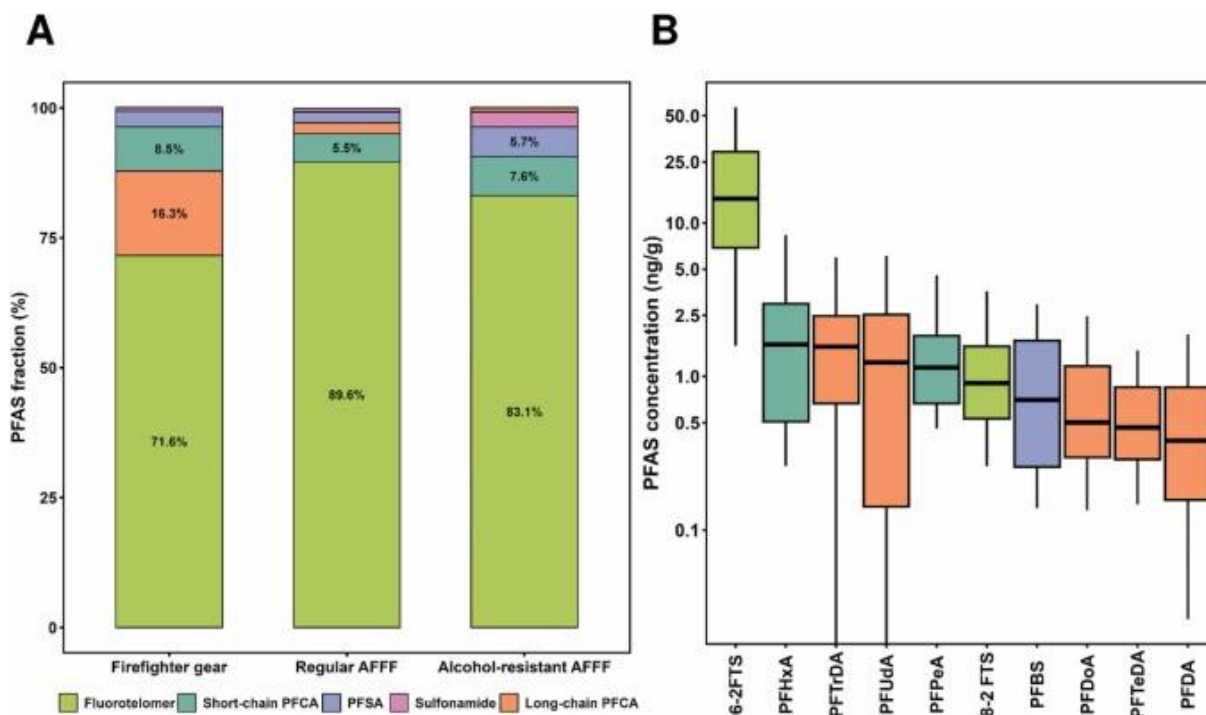
1. [Pobieranie: Pobierz obraz wysokiej rozdzielczości \(202KB\)](#)
2. [Pobierz: Pobierz obraz w pełnym rozmiarze](#)

Rys. 2. Skład PFAS w pianie formującej filmy wodne (AFFF) kontrolnych. Próbkę pobrano poprzez wymaz zarówno z formuł zwykłej, jak i alkohoolopornej FFF.

3.2. Stężenia PFAS w wyposażeniu zwrotniczym

Łącznie pobrano wymazy i przebadano 12 zestawów sprzętu ochronnego strażaków oraz sprzętu ochronnego pod kątem 30 PFAS ($n = 72$ próbek). Podsumowanie statystyk dla 30 PFAS we wszystkich 72 próbkach pokazano na [rys. 3](#), a indywidualne stężenia PFAS w [tabeli S6](#). Średnia suma stężeń PFAS (Σ PFAS) na wyposażeniu strażaków wynosiła 62,4 ng/g, przy czym przebiegał od 8,3 do 332 ng/g. Dominującym PFAS, na który strażacy w dwóch lokalnych remizach na Florydzie byli narażeni, był fluorotelomerowy sulfonian 6:2 (6,2 FTS) w stężeniach od 0,85 do 284 ng/g (średnio: $39,18 \pm 55,8$ ng/g), co stanowiło 66% Σ PFAS. Jest to zgodne z wynikami pozytywnych kontroli, gdzie 6:2 FTS było najliczniejszym związkiem w dwóch typach piany stosowanych w zakładzie (80–90% Σ PFAS). Inne główne składniki to PFOA ($2,79 \pm 2,65$ ng/g), kwas perfluorodekanonowy (PFuDA; $2,81 \pm 9,79$ ng/g), PFHxA ($2,75 \pm 3,86$ ng/g), kwas perfluorotrydekanonowy (PFTrDA; $2,34 \pm 3,74$ ng/g), PFPeA ($1,66 \pm 1,57$ ng/g) oraz PFBA ($1,49 \pm 1,35$ ng/g). Występowanie PFHxA, krótkołańcuchowego PFAS (C6), w pianach gaśniczych może odzwierciedlać jego celowe dodanie, będąc częścią formuły poprawy właściwości powierzchniowo czynnych, lub prawdopodobnie być pozostałościowym zanieczyszczeniem po syntezie fluorotelomerów lub powstaniem jako końcowy produkt degradacji środowiskowej o stosunku 6:2 FTS [24], [25]. Chociaż pianki na bazie ECF nie wymagają dodatku PFOA, śladowe ilości mogą nadal występować w wyniku reakcji ubocznych podczas syntezy lub zanieczyszczenia krzyżowego z surowców; PFOA została zidentyfikowana jako składnik drugorzędny w poprzednich badaniach zarówno w koncentratkach pian, jak i w zatartych wodach gruntowych [24], zgodnie z wynikami naszych wymazów ([rys. 2](#)). PFuDA (C11) i PFTrDA (C13), długołańcuchowy kwas perfluorokarboksylowy (PFCA), mogą powstawać jako produkt uboczny produkcji pianki ECF lub nawet jako współzanieczyszczenie ze starszych formuł, a ich wykrywanie na zębatkach pokrywa się z wynikami wymazu AFFF. Na koniec, PFBA krótkołańcuchowy (C4) jest coraz częściej zgłaszany w nowoczesnych piankach na bazie 6:2 FTS

oraz próbkach środowiskowych z obszarów, gdzie te pianki były stosowane [24]. Podobnie jak PFHxA, PFBA i PFPeA mogą powstawać z rozkładu fluorowanych związków łańcuchów bocznych, produktów ubocznych produkcji lub celowych dodatków w piankach [26]. PFAS, takie jak GenX, FBSA, PFHpS, były poniżej poziomu MDL we wszystkich próbkach. Ogólnie profil PFAS obserwowany w osprzęcie zwrotniczym bezpośrednio odzwierciedla skład obecnie używanych pian (Rysunek S1).

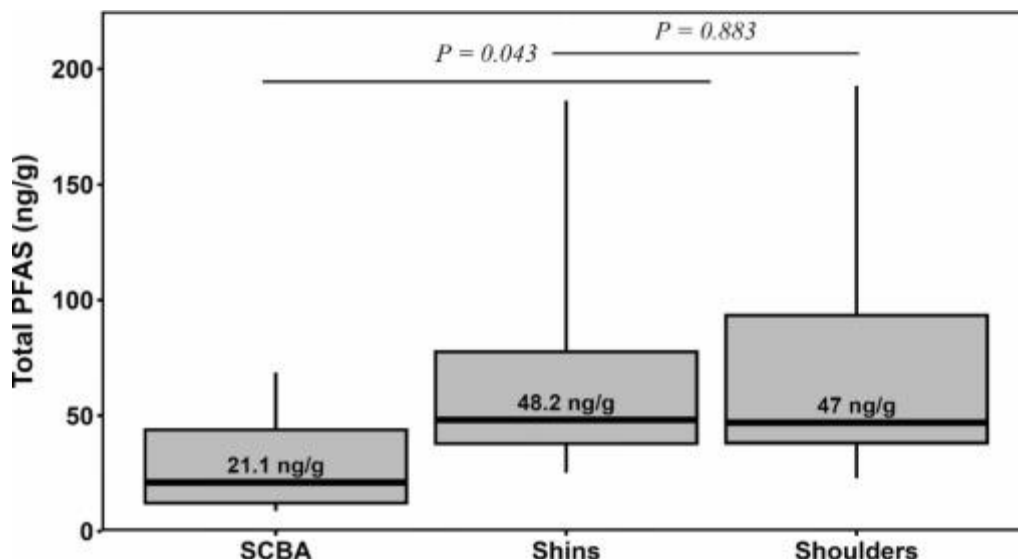


1. [Pobieranie: Pobierz obraz wysokiej rozdzielczości \(196KB\)](#)
2. [Pobierz: Pobierz obraz w pełnym rozmiarze](#)

Rys. 3. Skład PFAS w wyposażeniu strażaków. (A) frakcje PFAS uporządkowane według klas z frakcjami odniesienia uzyskanymi z wodnych pian formujących film. Ułamki poniżej < 5% nie są wyświetlane. (B) Wykresy pudełkowe i wąsowe pokazujące 10 najwyższych stężeń PFAS znalezionych wśród próbek sprzętu. Statystyki podsumowujące przedstawiają ramki z medianą, 25. kwantylową i 75. kwantylą oraz wąsami pokazującymi 5 i 95% przedziałów ufności dla wszystkich tkanin propylenowych (n = 72) wyodrębnionych i przeanalizowanych metodą LC-MS/MS.

3.3. Dystrybucja i zmienność wyposażenia zwrotnic PFAS

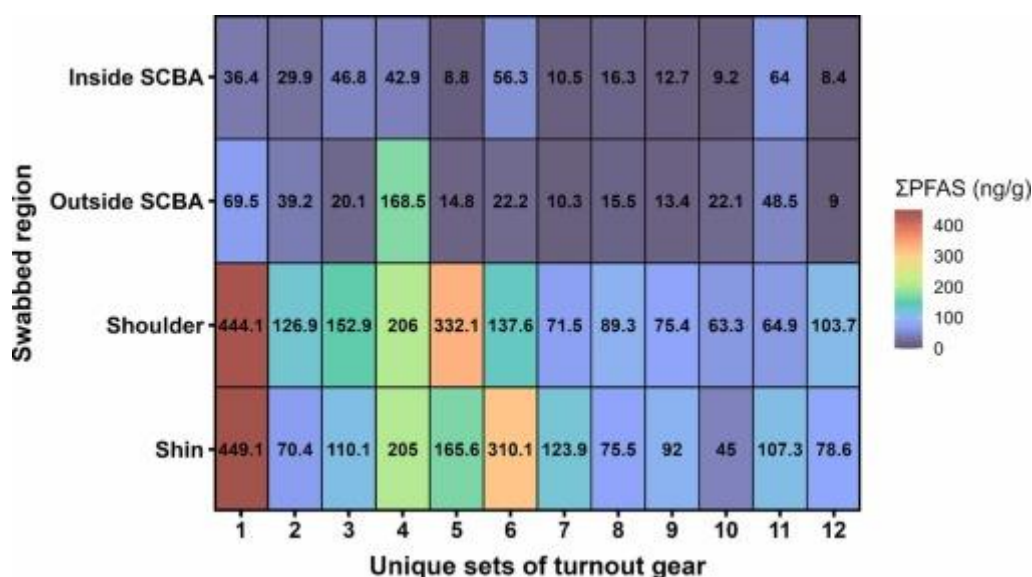
Zbadaliśmy różnice w rozmieszczeniu PFAS w regionach wyposażenia i nie znaleźliśmy dowodów na różnicę w całkowitej medianie ekspozycji na PFAS między obszarami ramion kurtki a goleni spodni (PERMANOVA, $p = 0,883$). Jednak całkowita ekspozycja na PFAS była istotnie różna dla obszarów głowy w porównaniu do obszarów ciała ($p = 0,043$). Porównanie Σ PFAS w różnych obszarach przekładni zwrotniczej pokazano na rys. 4 i rysunku S2. Jak pokazano na rys. 4, stężenia PFAS były zazwyczaj wyższe na ubraniach (goleń spodni i ramiona kurtki) niż na wewnętrznych i zewnętrznych powierzchniach samodzielnego aparatu oddechowego (SCBA). Dodatkowo, utrzymywanie się PFAS na powierzchniach tkanin przez dłuższy czas, szczególnie w miejscach o dużym kontakcie, takich jak ramiona i golenie, może być częściowo spowodowane ograniczonym lub rzadkim praniem sprzętu gaśniczego, który często poddawany jest zaawansowanemu czyszczeniu tylko raz w roku lub gdy jest widocznie zabrudzony [27].



1. [Pobieranie: Pobierz obraz w wysokiej rozdzielczości \(89KB\)](#)
2. [Pobierz: Pobierz obraz w pełnym rozmiarze](#)

Rys. 4. Wykresy pudełkowe i wąsowe pokazujące ekspozycję Σ PFAS (mediana, 25. kwantyl i 75. kwantyl oraz wąsy o przedziałach ufności 5 i 95%) na sprzęcie ochrony osobistej strażaków w zależności od regionu anatomicznego. Głowa składała się z próbek wymazów zarówno wewnątrz, jak i na zewnątrz masek SCBA. Wartości p zostały wygenerowane z PERMANOVA i wykonano 1000 permutacji, aby zapewnić stabilność wartości p.

Zmienność profili ekspozycji na PFAS w zespołach przekładni zwrotniczej została zaobserwowana niezależnie od regionu sprzętu ($p = 0,001$). Σ Stężenia PFAS pokazano na [Rysunku S3](#), a na [Rys. 5](#) mapa ciepła przedstawiająca wyraźny rozkład PFAS w sprzęcie bunkrowym. Nasze wyniki wskazują, że zespoły gearów zwrotnych 1 i 3–6 wykazywały wyższe poziomy ekspozycji w porównaniu z zespołami gearów zwrotnych 2 i 7–12, na podstawie zmierzonych stężeń PFAS. Jednak te różnice należy ostrożnie interpretować, ponieważ na wyniki mogło wpłynąć wiele czynników, w tym wiek i zużycie sprzętu, częstotliwość użycia, przydziały zadań, skład producenta lub materiałów (wiele z nich zawiera PFAS) [\[12\]](#), warunki przechowywania oraz praktyki czyszczenia lub konserwacji. Profile PFAS w zespołach przekładni zwrotniczej 2, 3, 7, 8, 9, 10 i 12 ([Rysunek S1](#)) wykazały oznaki degradacji środowiska w stosunku 6:2 FTS, co mogło prowadzić do wzrostu udziału PFCA krótkołańcuchowych, takich jak PFBA, PFPeA i PFHxA.

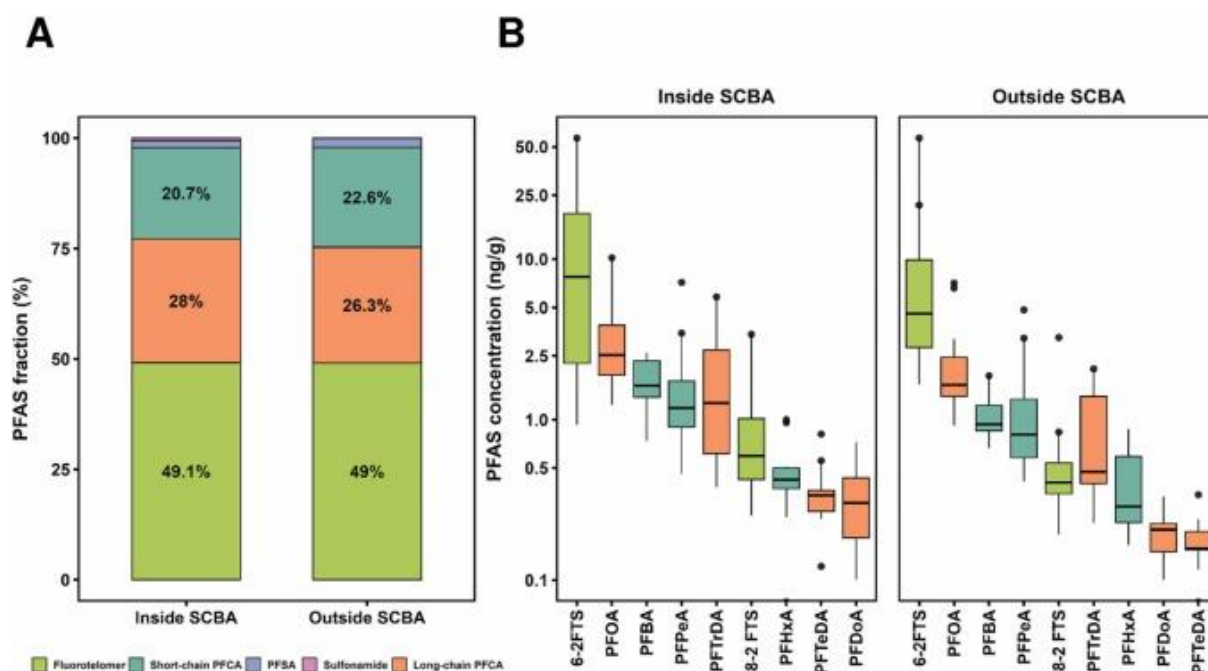


1. [Pobieranie: Pobierz obraz w wysokiej rozdzielczości \(156KB\)](#)
2. [Pobierz: Pobierz obraz w pełnym rozmiarze](#)

Rys. 5. Mapa ciepła ilustrująca regionalne nagromadzenie PFAS w ochronie strażaków. Σ PFAS (suma lewej i prawej) podkreśla nieproporcjonalnie wyższe obciążenie PFAS w wyposażeniu w wyjściu w porównaniu do masek na twarz z aparatami Self-Contained Breathing Apparatus (SCBA).

Jednym z głównych problemów w środowiskach zawodowych, takich jak strażacy aktywnie uczestniczący w szkoleniach i reagowaniu na sytuacje ratunkowe, jest długotrwałe i powtarzające się narażenie na PFAS zawarte w pianach gaśniczych. Choć spożywanie przez wodę i jedzenie jest znane jako główna droga narażenia dla ogółu społeczeństwa [28], to w naszym scenariuszu szczególnie interesujące są wdychy i szlaki skórne. Dlatego wymazywanie masek SCBA w tym badaniu może dostarczyć istotnych informacji na temat narażenia na inhalację PFAS.

Podsumowanie statystyk dla wszystkich 30 PFAS w maskach oddechowych przedstawiono na [rys. 6](#). Całkowite mediany poziomów PFAS wewnątrz i na zewnątrz masek oddechowych były podobne ($p = 0,431$). Σ PFAS wewnątrz masek oddechowych wynosił $26,1 \pm 21,1$ ng/g, z 6:2 FTS przy stężeniu $15,0 \pm 18,2$ ng/g. Tymczasem Σ PFAS poza SCBA wynosiły $37,4 \pm 45,0$ ng/g, a 6:2 FTS był najbardziej obfitym związkiem – $23,1 \pm 36,5$ ng/g. Inne istotne PFAS wykryte wewnątrz masek to PFOA ($2,88 \pm 2,60$ ng/g), PFPeA ($1,71 \pm 1,93$ ng/g) oraz PFTrDA ($1,30 \pm 1,85$ ng/g). Wyniki te wskazywały, że sprzęt oddechowy może zapewniać niewystarczającą ochronę przed osadzaniem się PFAS w górnych drogach oddechowych, co podkreśla potencjalne zagrożenia dla układu oddechowego, zwłaszcza gdy integralność masek jest naruszona. Osadzanie PFAS na SCBA można wyjaśnić rutynowym obchodzeniem się z maskami w zanieczyszczonych rękawiczkach, zwłaszcza biorąc pod uwagę, że wyższe stężenia PFAS zaobserwowano w miejscach bunkrowych, takich jak kurtki zwrotne i gołe spodni w tym badaniu. Wcześniejsze badania wykazały, że często występują kompromisy w uszczelnieniach masek, [co](#) dobrze pokrywa się z obserwowanymi profilami ekspozycji zewnętrznej i wewnętrznej; jednak względny wkład nieuszczelnienia w porównaniu do rutynowej obsługi pozostaje niejasny. Niemniej jednak występowanie PFAS w okolicach twarzy niesie ze sobą istotne ryzyko wdychania lub kontaktu oralnego, co może prowadzić do połknięcia lub osadzania się w dolnych dróg oddechowych. Ostatecznie może to przyczynić się do systemowej ekspozycji na PFAS poprzez wiele szlaków absorpcji, podkreślając potrzebę rutynowego monitorowania społeczności strażniczych.



1. [Download: Download high-res image \(194KB\)](#)
2. [Download: Download full-size image](#)

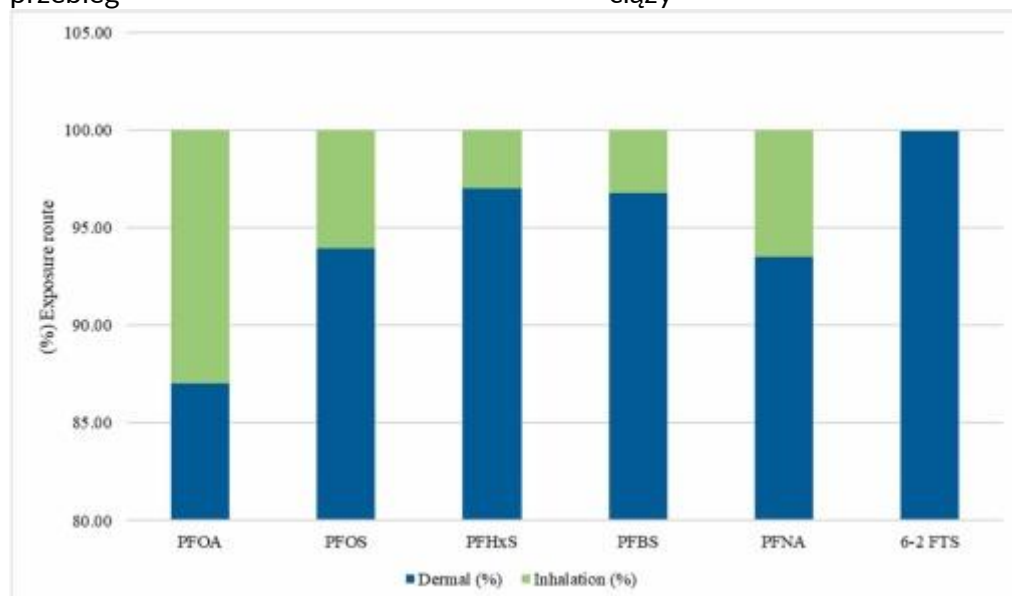
Rys. 6. (A) Frakcje osadzania PFAS na maskach aparatów oddechowych (SCBA) oraz (B) profile PFAS na maskach SCBA. (B) Wykresy ramka-wąsy przedstawiające profil ekspozycji masek oddechowych (mediana, 25. i 75. kwantyl; wąsy oznaczają 5% i 95% przedziały ufności).

3.4. Implikacje narażenia na PFAS: ryzyko inhalacyjne i skórne

Szacunkowe stężenia w osoczu dla każdego związku PFAS, wynikające z narażenia drogą oddechową i skórą, zostały podsumowane w Tabeli 1. Dla każdego związku obliczono średnią geometryczną (GM) oraz geometryczne odchylenie standardowe (GSD). W celu zapewnienia kontekstu, jako wartości referencyjne uwzględniono stężenia PFAS w surowicy zgłoszone dla mężczyzn w czterech jednostkach straży pożarnej, opublikowane wcześniej przez Burgess et al. [8].

Wśród modelowanych związków, PFBS wykazał najwyższe stężenie w osoczu (GM: 1,02 ng/mL), a następnie PFNA (0,26 ng/mL) i PFOA (0,12 ng/mL). Pomimo że PFBS posiada jeden z najkrótszych biologicznych okresów półtrwania spośród ocenianych PFAS, jego wysokie modelowane stężenie może odzwierciedlać zawyżenie parametrów wchłaniania przez skórę, w szczególności oszacowanego współczynnika przepuszczalności ($3,77 \times 10^{-7}$ cm/h), lub wysokie obciążenie powierzchniowe w wymazach z odzieży. Ta rozbieżność wymaga dalszych badań w celu doprecyzowania założeń dotyczących ekspozycji skórnej.

Analiza dróg narażenia wykazała, że kontakt przez skórę jest dominującą ścieżką dla wszystkich związków, co jest spójne z wzorcami użytkowania odzieży strażackiej i masek SCBA [33]. Jednakże PFOA (13,0%) wykazał najwyższy udział drogi inhalacyjnej, a następnie PFNA (6,47%) i PFOS (6,06%) (patrz Rys. 7). W przypadku 6:2 FTS stężenia w osoczu modelowano przy użyciu szacunkowych współczynników podziału ze względu na brak danych eksperymentalnych, co wprowadza niepewność i podkreśla potrzebę dalszej charakterystyki toksykokinetycznej. Toksyczność 6:2 FTS – dominującego PFAS w obecnych pianach – jest wciąż obszarem intensywnych badań. Do tej pory istnieje niewiele prac na ten temat, ale pojawia się coraz więcej dowodów na potencjalną teratogenność [30], uszkodzenia narządów [31] oraz wpływ na



1. [Download: Download high-res image \(79KB\)](#)
2. [Download: Download full-size image](#)

Rys. 7. % Udział drogi narażenia (skórnej i inhalacyjnej) w powiększeniu powyżej 80%.

Wcześniejsze badania wykazały, że u strażaków mogą występować podwyższone stężenia PFAS w surowicy w porównaniu z populacją ogólną [8]. Biorąc pod uwagę, że stężenia PFAS w osoczu i surowicy są zasadniczo porównywalne (choć poziomy w surowicy mogą być nieco wyższe ze względu na różnice w wiązaniu z białkami [34]), porównaliśmy nasze modelowane stężenia w osoczu z wartościami referencyjnymi podanymi przez Burgessa i wsp. [8]. Średnia geometryczna (GM) dla PFOA w naszym badaniu stanowiła około 5,86 – 6,75% poziomów w surowicy u Burgessa i wsp., podczas gdy PFNA osiągnął 40,81 – 62,19%. To stosunkowo wysokie modelowane stężenie PFNA sugeruje, że długołańcuchowe PFAS o silnym powinowactwie do białek i długich okresach półtrwania mogą stwarzać większe ryzyko akumulacji poprzez kontakt z odzieżą ochronną.

PFNA wiąże się z zaburzeniami metabolizmu lipidów i podwyższonym poziomem cholesterolu w surowicy u ludzi. Badania na zwierzętach dostarczyły dowodów na jego potencjał rakotwórczy, szczególnie w odniesieniu do nowotworów wątroby i trzustki, co budzi obawy o długofalowe skutki zdrowotne nawet przy niskich poziomach narażenia [35], [36]. Ponadto zwiększona zapadalność strażaków na nowotwory, takie jak chłoniak nieziarniczy, rak prostaty i rak wątroby, podkreśla znaczenie nadzoru nad substancjami chemicznymi w miejscu pracy [37].

Oprócz bezpośredniego kontaktu ze skórą, dodatkowe ścieżki narażenia – takie jak przenoszenie substancji z rąk do ust podczas obsługi sprzętu, uwalnianie gazów (off-gassing) w zamkniętych pomieszczeniach oraz zanieczyszczenie krzyżowe pomieszczeń mieszkalnych – mogą dodatkowo zwiększać całkowite obciążenie organizmu PFAS [9], [10]. Biorąc pod uwagę ciągłą ekspozycję na PFAS, z którą strażacy mierzą się przez całą karierę zawodową, a która może mieć charakter kumulatywny i potencjalnie addytywny względem innych źródeł zanieczyszczeń, dalsze badania są kluczowe dla zrozumienia połączonych wpływu tych dróg narażenia na zdrowie strażaków.

Chociaż modelowane stężenia w osoczu reprezentują jedynie część całkowitego obciążenia organizmu PFAS, wyniki sugerują, że narażenie zawodowe poprzez kontakt ze skórą oraz inhalację z zanieczyszczoną odzieżą i powierzchni masek SCBA może znacząco przyczyniać się

do akumulacji PFAS, szczególnie w przypadku związków długołańcuchowych, takich jak PFNA. Podkreśla to znaczenie uwzględniania wielu dróg narażenia, w tym inhalacji, absorpcji przez skórę i zanieczyszczonego pyłu, przy ocenie ogólnego obciążenia PFAS wśród strażaków. Odkrycia te stanowią dalsze wsparcie dla konieczności prowadzenia ukierunkowanego biomonitoringu oraz doskonalenia protokołów dekontaminacji w szczególności w przypadku długołańcuchowych PFAS o wysokim potencjale wchłaniania przez skórę. Szacunkowe, modelowane stężenia mogą zatem wskazywać na potencjalne ryzyko zawodowe, uzasadniające dalsze badania i wprowadzenie środków zapobiegawczych.

3.5. Strategie ograniczania ryzyka

Obecne praktyki zarządzania środkami ochrony indywidualnej (ŚOI) mogą nie zapewniać odpowiedniej ochrony przed zanieczyszczeniem PFAS. Rutynowe procedury prania, zaprojektowane głównie pod kątem usuwania sadzy i pyłów, mogą być niewystarczające w przypadku związków fluorowanych, które silnie wiążą się z tkaninami i powłokami [38]. Co więcej, wobec braku ustandaryzowanych protokołów czyszczenia pod kątem PFAS oraz rutynowego monitorowania zanieczyszczenia sprzętu, jednostki mogą nieświadomie dopuszczać do ponownego narażenia poprzez wielokrotne używanie niewłaściwie odkażonej odzieży. Nasze ustalenia podkreślają pilną potrzebę opracowania opartych na dowodach protokołów dekontaminacji, dostosowanych konkretnie do PFAS, a także wprowadzenia bez-PFAS-owych alternatyw w projektowaniu i produkcji odzieży ochronnej. Choć w USA nie ma obecnie federalnego prawa zakazującego stosowania PFAS w produkcji ŚOI, niedawna ustawa PFAS Alternatives Act ma na celu przyspieszenie prac nad nową generacją odzieży specjalnej wolnej od PFAS [39]. W międzyczasie istnieje krytyczna potrzeba zwiększenia edukacji i komunikacji na temat ryzyka związanego z PFAS w sprzęcie strażackim, aby zarówno strażacy, jak i kierownictwo jednostek mieli świadomość, że sprzęt może służyć zarówno jako źródło, jak i rezerwuár ekspozycji chemicznej.

3.6. Ograniczenia i potrzeby przyszłych badań

Jednym z głównych ograniczeń tego badania jest mała wielkość próby oraz brak danych biologicznych, co ogranicza możliwość wyciągania ostatecznych wniosków. Niezbędne są dodatkowe badania w celu monitorowania strażaków pod kątem nietypowo wysokich poziomów narażenia na nowo pojawiające się PFAS. Kluczowym krokiem w walce o walidację naszej metody monitorowania ogólnoustrojowego obciążenia PFAS byłoby skorelowanie danych z nieinwazyjnych wymazów z pomiarami we krwi lub moczu. Zintegrowanie monitoringu PFAS z programami nadzoru zdrowotnego oferuje pełniejszy obraz narażenia i wspiera rozwój długoterminowych strategii medycyny pracy.

Przyszłe badania powinny sprawdzić, jak czynniki takie jak wiek sprzętu, częstotliwość kontaktu z ogniem i protokoły prania wpływają na retencję PFAS w odzieży. Cenne byłyby również badania oceniające ulatnianie się PFAS i ryzyko inhalacyjne w miejscach przechowywania sprzętu. Ostatecznie, aby zminimalizować ryzyko związane z PFAS w zawodzie strażaka, potrzebne jest wieloaspektowe podejście łączące ocenę narażenia, innowacje w projektowaniu sprzętu, rozwój polityki zdrowotnej oraz stały nadzór medyczny.

4. Wnioski

Niniejsze badanie demonstruje potencjał metody nieinwazyjnego badania odzieży strażackiej za pomocą wymazów z nawilżonej tkaniny polipropylenowej w połączeniu z czułą analizą LC-MS/MS do monitorowania rozmieszczenia PFAS na sprzęcie, co stanowi dowód koncepcji prostego monitorowania narażenia zawodowego na nowe związki PFAS. Stwierdziliśmy wysokie względne poziomy narażenia na 6:2 FTS, ze stężeniami dochodzącymi do 284 ng/g w odzieży specjalnej oraz sumarycznymi stężeniami PFAS do 63,4 ng/g wewnątrz masek SCBA. Profil PFAS zaobserwowany na sprzęcie jest zgodny ze składem chemicznym obecnie stosowanych

pianek gaśniczych, w których 6:2 FTS zidentyfikowano jako związek dominujący. Niemniej jednak, w różnych stężeniach wykryto również inne, wycofywane już związki (tzw. legacy PFAS), takie jak PFOA i PFOS, a także związki krótkołańcuchowe, w tym PFHxA, PFBA i PFPeA. Sugeruje to wpływ wielu czynników, takich jak wiek sprzętu, częstotliwość użytkowania, warunki przechowywania i praktyki czyszczenia, które mogą przyczyniać się do degradacji środowiskowej 6:2 FTS i obserwowanych różnic w profilach PFAS na sprzęcie strażackim.

Wykrycie PFAS na elementach wyposażenia, takich jak maski oddechowe, oferuje cenny wgląd w potencjalne drogi narażenia ogólnoustrojowego, szczególnie poprzez inhalację lub przypadkowe spożycie, co budzi istotne obawy. Modelowane stężenia PFAS w osoczu, oszacowane na podstawie narażenia inhalacyjnego i skórniego, wskazują na potencjalne ryzyko zawodowe dla strażaków. Choć badanie to dostarcza wstępnych dowodów na zanieczyszczenie odzieży strażackiej związkami PFAS, konieczne są dalsze prace w celu ilościowego określenia zależności między stężeniami powierzchniowymi PFAS a poziomami narażenia wewnętrznego.

Implikacje środowiskowe

Opracowano nową metodę monitorowania narażenia strażaków na PFAS za pomocą sprzętu do ochrony pracy. Ustalony protokół oferuje obiecującą pośrednią metodę jednoczesnego pobierania próbek i pomiaru PFAS, z którym strażacy są narażeni, dostarczając cennych informacji na temat ekspozycji górnych dróg oddechowych i skóry oraz podkreślając potrzebę ciągłego monitorowania i strategii łagodzenia w warunkach zawodowych. PFAS znaleziono we wszystkich sprzęcie, w tym wewnątrz SCBA, co wskazuje na potencjalne narażenie na drogi oddechowe i związane z tym ryzyko zdrowotne. Integracja modelowania PBTK dodatkowo wzmacnia znaczenie tej metody poprzez powiązanie zanieczyszczenia powierzchni z wewnętrznymi szacunkami dawki, co stanowi cenne ramy do oceny ryzyka w kontekstach zdrowia pracy.

Oświadczenie o wkładzie autora CRediT

Natasha Schaefer Solle: Pisanie – przegląd i redakcja, metodologia, dochodzenie. Erin Kobetz: Pisanie – recenzje i redakcja, pozyskiwanie funduszy. Paola Louzado-Feliciano: Pisanie – przegląd i redakcja, metodologia, dochodzenie. Christian Alejandro Hernandez-Fajardo: Pisanie – przegląd i redakcja, pisanie – oryginalny szkic, wizualizacja, walidacja, metodologia, dochodzenie, analiza formalna, kuracja danych. Olutobi Daniel Ogunbiyi: Pisanie – oryginalny szkic, analiza formalna. Maria Guerra de Navarro: Pisanie – przegląd i redakcja, analiza formalna, dochodzenie, oprogramowanie, wizualizacja. Alberto J. Caban-Martinez: Pisanie – przegląd i redakcja, nadzór, zasoby, zarządzanie projektami, pozyskiwanie funduszy, konceptualizacja, metodologia, badania. Natalia Quinete: Pisanie – przegląd i redakcja, pisanie – oryginalny szkic, wizualizacja, walidacja, nadzór, zasoby, administracja projektem, metodologia, dochodzenie, pozyskiwanie funduszy, analiza formalna, kuratoracja danych, konceptualizacja.

Deklaracja konkurencyjnego interesu

Autorzy deklarują, że nie mają znanych konkurujących ze sobą interesów finansowych ani relacji osobistych, które mogłyby wpłynąć na prace opisane w tym artykule.

Podziękowania

Prace te były częściowo wspierane przez umowę badawczą na usługi z Florida International University (PI: Soares Quinete) z funduszu przyznanego przez stan Floryda dotację [#2490A](#) dla University of Miami (UM) Sylvester Comprehensive Cancer Center; oraz częściowo przez National Cancer Institute of the National Institutes of Health w ramach Nagrody [numer P30CA240139](#). To jest wkład numer #2087 z Instytutu Środowiska na Florida International

University. [†]Dr Natalia Soares Quinete oraz dr Alberto J. Caban-Martinez byli współautorami tego projektu badawczego.

Załącznik A. Materiały uzupełniające

Pobierz wszystkie dodatkowe pliki dołączone do tego artykułu

[Co to jest?](#)

[Pobierz: Pobierz dokument Word \(188KB\)](#)

Materiały uzupełniające

[Pobierz: Pobierz arkusz kalkulacyjny \(22KB\)](#)

Materiały uzupełniające

Bibliografia

1. J.L. Guelfo, C.P. Higgins Potencjał transportu podpowierzchniowego kwasów perfluoroalkilowych W miejscach dotkniętych wodną pianą formującą film (AFFF) Environ Sci Technol, 47 (2013), s. 4164-4171, 10.1021/ES3048043
2. A.H. Thalheimer, L.B. McConney, I.K. Kalinovich, A.V. Pigott, J.D. Franz, H.T. Holbert, D. Mericas, Z.J. Puchacz Zastosowanie i potencjalne skutki PFAS zawierających AFFF na lotniskach Transportation Research Board, Waszyngton, D.C. (2017)
3. A. Nickerson, A.C. Maizel, P.R. Kulkarni, D.T. Adamson, J.J. Kornuc, C.P. Higgins. Zwiększona ekstrakcja PFAS związanych z AFFF z gleb strefy źródłowej Environ Sci Technol, 54 (2020), s. 4952-4962, 10.1021/ACS. EST.0C00792
4. S. Zahm, J.P. Bonde, W.A. Chiu, J. Hoppin, J. Kanno, M. Abdallah, C.R. Blystone, M.M. Calkins, G.H. Dong, D.C. Dorman, R. Fry, H. Guo, L.S. Haug, J.N. Hofmann, M. Iwasaki, M. Machala, F.R. Mancini, S.S. Maria-Engler, P. Møller, J.C. Ng, M. Pallardy, G.B. Post, S. Salihović, J. Schlezinger, A. Soshilov, K. Steenland, I.L. Steffensen, V. Tryndyak, A. White, S. Woskie, T. Fletcher, A. Ahmadi, N. Ahmadi, L. Benbrahim-Tallaa, W. Bijoux, S. Chittiboyina, A. de Conti, C. Facchin, F. Madia, H. Mattock, M. Merdas, E. Pasqual, E. Suonio, S. Viegas, L. Zupunski, R. Wedekind, M.K. Schubauer-Berigan Rakotwórczość kwasu perfluoroktanowego i perfluorooktansulfonowego kwasu Lancet Oncol, 25 (2024), s. 16-17, 10.1016/S1470-2045(23)00622-8
5. IARC, 2025. KWAS PERFLUOROKTANOWY (PFOA) ORAZ KWAS PERFLUOROKTANOSULFONOWY (PFOS). Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem, Grupa Robocza ds. Identyfikacji zagrożeń rakotwórczych dla ludzi, Lyon.
6. A. Rotander, L.-M.L. Toms, L. Aylward, M. Kay, J. Mueller Podwyższone poziomy PFOS i PFHxS u strażaków narażonych na wodną pianę tworzącą film (AFFF) Environ Int, 82 (2015), s. 28-34
7. J.A. Laitinen, sędzia Koponen, J. Koikkalainen, H. Kiviranta Ekspozycja strażaków na kwasy perfluoroalkilowe i 2-butoksyetanol obecne w pianach gaśniczych Toxicol Lett, 231 (2014), s. 227-232, 10.1016/j.toxlet.2014.09.007
8. J.L. Burgess, J.M. Fisher, A. Nematollahi, A.M. Jung, M.M. Calkins, J.M. Graber, C.C. Grant, Karolina Południowa Beitel, S.R. Littau, J.J. Gulotta, D.D. Wallentine, R.J. Hughes, C. Popp, rano. Calafat, J.C. Botelho, A.D. Coleman, N. Schaefer-Solle, P. Louzado-Feliciano, S.O. Oduwole, A.J. Caban-Martinez Stężenia substancji w surowicy na i polifluoroalkil w czterech miejskich jednostkach straży pożarnej w USA Am J Ind Med, 66 (2023), s. 411-423, 10.1002/ajim.23413
9. N.U.S. Mazumder, M.T. Hossain, F.T. Jahura, A. Girase, A.S. Hall, J. Lu, R.B. Ormond Narażenie strażaków na substancje per-i polifluoroalkilowe (PFAS) jako zagrożenie zawodowe: przegląd Front Mater, 10 (2023), s. 1143411, 10.3389/FMATS.2023.1143411/FULL

10. A.S. Young, E.H. Sparer-Fine, H.M. Pickard, E.M. Sunderland, G.F. Peaslee, J.G. Allen Substancje per- i polifluoroalkilowe (PFAS) oraz całkowity fluor w kurzu strażackim J Expo Sci Environ Epidemiol, 31 (2021), s. 930-942, 10.1038/S41370-021-00288-7; KWRD
11. D.J. Muensterman, I.A. Titaley, G.F. Peaslee, L.D. Minc, L. Cahuas, A.E. Rodowa, Y. Horiuchi, S. Yamane, T.N.J. Fouquet, J.C. Kissel, C.C. Carignan, J.A. Pole Rozmieszczenie fluoru na nowym wyposażeniu strażackim Environ Sci Technol, 56 (2021), s. 974-983, 10.1021/ACS. EST.1C06322
12. G.F. Peaslee, J.T. Wilkinson, S.R. McGuinness, M. Tighe, N. Caterisano, S. Lee, A. Gonzales, M. Roddy, S. Mills, K. Mitchell Inna ścieżka ekspozycji strażaków na substancje per- i polifluoroalkilowe są tekstyla strażaków Environ Sci Technol Lett, 7 (2020), s. 594-599, 10.1021/ACS. ESTLETT.0C00410
13. Y. Zhu, X. Pan, Y. Jia, X. Yang, X. Song, J. Ding, W. Zhong, J. Feng, L. Zhu Badanie farmakokinetyki PFAS specyficznej dla trasy u myszy poprzez łączenie testów in vivo z fizjologicznie opartymi modelami toksykokinetycznymi Environ Health Perspect, 131 (2023), Artykuł 127012, 10.1289/EHP11969
14. F.C. Fischer, C. Thackray, N. Ferguson, C. Chicoine, O. Skende, Z. Hu, Y. Zhu, A. Slitt, E.M. Sunderland Zrozumienie mechanizmów absorpcji, dystrybucji i eliminacji PFAS z wykorzystaniem fizjologicznie opartego modelu toksykokinetycznego Environ Sci Technol, 59 (2025), s. 13240-13250, 10.1021/acs.est.5c05473
15. [15] J.W.Y. Jor, M.D. Parker, poseł Nash, A.J. Taberner, P.M.F. Nielsen Modelowa interpretacja mikrostrukturalnych i mechanicznych pomiarów skóry Meas Ski (2015), s. 1-20, 10.1007/978-3-319-26594-0_134-1
16. [16] USEPA, 1992. Wytyczne dotyczące oceny ekspozycji.
17. [17] Spelce D., Mckay R.T., Johnson J.S., Rehak T.R., Metzler R.W., 2016. Ochrona oddechowa przed atmosferą z niedoborem tlenu – dostęp publiczny HHS.
18. [18] W. Schmitt Ogólne podejście do obliczania współczynników podziału tkanki do osocza
19. Toxicol Vitro, 22 (2008), s. 457-467, 10.1016/j.tiv.2007.09.010
20. [19] SwissADME. <http://www.swissadme.ch/index.php>. Dostęp 4 października 2025.
21. [20] EPA USA, 2011. Podręcznik Czynn timerów Ekspozycji Rozdział 6 – Wskaźniki wdychania Czynn timer narażenia...
22. [21] M.J. Anderson Testy oparte na odległości dla jednorodności wielowymiarowych dyspersji
23. Biometrics, 62 (2006), s. 245-253, 10.1111/j.1541-0420.2005.00440.x
24. [22] Amerykańska EPA, 2024. Metoda 1633 Analiza substancji per- i polifluoroalkilowych (PFAS) w próbkach wodnych, stałych, biosolidnych i tkankowych przez LC-MS/MS.
25. [23] K.D. Oakes, J.P. Benskin, J.W. Martin, J.S. Ings, J.Y. Heinrichs, D.G. Dixon, M.R. Serwa
26. Biomonitoring perfluorochemikaliów oraz toksyczności dla społeczności ryb w dolnym biegu rzeki Etobicoke Creek po zastosowaniu wodnej pianki tworzącej filmy Aquat Toxicol, 98 (2010), s. 120-129, 10.1016/J.AQUATOX.2010.02.005
27. [24] W.J. Backe, T.C. Day, J.A. Pole Chemikalia zwitterionowe, kationowe i anionowe fluorowane w formacjach piany tworzącej warstwę wodną oraz wodach gruntowych z baz wojskowych USA przez bezwodne wstrzykiwanie dużej objętości HPLC-MS/MS Environ Sci Technol, 47 (2013), s. 5226-5234, 10.1021/ES3034999
28. [25] K.A. Barzen-Hanson, Karolina Południowa Roberts, S. Choyke, K. Oetjen, A. McAlees, N. Riddell, R. McCrindle, P.L. Ferguson, C.P. Higgins, J.A. Pole Odkrycie 40 klas substancji per- i polifluoroalkilowych w historycznych pianach formujących filmy wodne (AFFF) oraz wodach gruntowych dotkniętych AFFF Environ Sci Technol, 51 (2017), s. 2047-2057, 10.1021/ACS. EST.6B05843
29. [26] EPA USA, 2022. IRIS Przegląd toksykologiczny kwasu perfluorobutanoowego (PFBA, CASRN 375-22-4) i pokrewnych soli.

30. [27] Stull J. PPE wprowadził zaawansowane wymagania dotyczące czyszczenia w nowym NFPA 1851. <<https://www.firerescue1.com/fire-products/personal-protective-equipment-ppe/articles/ppe-advanced-cleaning-requirements-in-the-new-nfpa-1851-pPhJ6VAAM3mPogIK/>> . Dostęp 21 września 2025.
31. [28] A.O. De Silva, J.M. Armitage, asystent Bruton, C. Dassuncao, W. Heiger-Bernays, X.C. Hu, A. Kärrman, B. Kelly, C. Ng, A. Robuck, M. Sun, T.F. Webster, E.M. Sunderland Ścieżki narażenia na PFAS u ludzi i dzikiej przyrody: synteza obecnej wiedzy i kluczowych luk w rozumieniu Environ Toxicol Chem, 40 (2021), s. 631-657
32. [29] D.J. Muensterman, L. Cahuas, I.A. Titaley, C. Schmokel, F.B. De La Cruz, M.A. Barlaz, C.C. Carignan, G.F. Peaslee, J.A. Pole Substancje per- i polifluoroalkilowe (PFAS) w maseczkach twarzowych: potencjalne źródło narażenia ludzi na PFAS z implikacjami dla utylizacji na wysypiska Environ Sci Technol Lett, 9 (2022), s. 320-326, 10.1021/ACS. ESTLETT.2C00019
33. [30] L.D. Wise Numeryczne szacunki ciężkości teratogenicznej na podstawie badań toksyczności rozwojowej embrion-płod Wady wrodzone Res B Dev Reprod Toxicol, 107 (2016), s. 60-70, 10.1002/bdrb.21171
34. [31] NASF, 2019. Toksykologia 6:2 fluorotelomerowego sulfonianu (6:2 ft) W SKRÓCIE.
35. [32] Amerykańska EPA, 2024. Wartość toksyczności dla zdrowia człowieka ORD dla kwasu fluorotelomerowego sulfonowego 6:2 (6:2 FTS).
36. [33] Modaresahmadi K., Mohamed M.S., Modaresahmadi S., Sooman M., Eltokhy M.A., 2025. Substancje per- i polifluoroalkilowe (PFAS): globalne zanieczyszczenia, wpływ na zdrowie i strategię remediacji. 1–47. https://doi.org/10.1007/698_2025_1231.
37. [34] S. Poothong, C. Thomsen, J.A. Padilla-Sanchez, E. Papadopoulou, L.S. Haug Dystrybucja nowych i dobrze znanych substancji poli- i perfluoroalkilowych (PFAS) w ludzkim surowicy, osocze i krwi pełnej Environ Sci Technol, 51 (2017), s. 13388-13396, 10.1021/acs.est.7b03299
38. [35] C.E.R. Alexandra E Turley, zastępczyni Patrick E Fields Ostre immunotoksyczne skutki kwasu perfluoronanoinowego (PFNA) u myszy C57BL/6 Clin Exp Pharm, s4 (2013), 10.4172/2161-1459.s4-002
39. [36] Nelson-et-in-2009-ekspozycja na polifluoroalkilowe chemikalia oraz cholesterol-masa ciała i insulinooporność w-the.
40. [37] D.J. Lee, S. Ahn, L.A. McClure, A.J. Caban-Martinez, E.N. Kobetz, H. Ukani, D.J. Boga, D. Hernandez, P.S. Pinheiro Ryzyko i śmiertelność nowotworowa wśród strażaków: przegląd metaanalityczny Front Oncol, 13 (2023), 10.3389/fonc.2023.1130754
41. [38] Gilchrist M., McLain L., 2023. PFAS w przemyśle tekstylnym i skórzanym.
42. [39] Wspierana przez IAFF "PFAS Alternatives Act" ponownie wprowadzona do Izby Reprezentantów USA – IAFF. <https://www.iaff.org/news/iaff-backed-pfas-alternatives-act-reintroduced-in-u-s-house/>. Dostęp 5 października 2025.

Google Scholar

Przetłumaczone przez AI.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389425035538>