

The Determination of Fire Accelerator Residues in the Extinguishing Water From Burning Polymer Materials with GC-MS Method

Stanovenie reziduí urýchľovača horenia v hasiacej vode po horení polymérnych materiálov metódou GC-MS

Veronika Veľková¹, Marek Hodálik^{1*}, Danica Kačíková¹

¹Department of Fire Protection, Faculty of Wood Sciences and Technology, Technical University in Zvolen, T.G. Masaryka 24, 960 01 Zvolen, Slovak republic; email: velkova@tuzvo.sk, xhodalik@is.tuzvo.sk, kacikova@tuzvo.sk

*Corresponding author: xhodalik@is.tuzvo.sk

Original scientific paper

Received: October 05, 2020; Accepted: October 19, 2020; Published: December 31, 2020

Abstract

The article deals with the investigation of the possibility of taking extinguishing water to determine the residues of a flammable liquid. The samples of extinguishing water were obtained after burning and extinguishing fuels of natural and synthetic polymers – lignocellulosic material (wheat straw), polyurethane (PUR) foam and insulating expanded polystyrene (EPS). The gasoline – natural 95 was used as a fire accelerator. There were three ways of the extinguishing water collection compared – the extinguishing water directly, the extinguishing water absorbed in the cosmetic cotton wool and the extinguishing water absorbed in the cellulose cotton wool. The samples were analysed by headspace, coupled with gas chromatography and mass spectrometry (HS-GC-MS). The suitability of the selected sorption materials was assessed by the comparison of the amount of the determined and identified compounds. The highest number of compounds was identified in the extinguishing water after PUR foam burning (38). After wheat straw burning we found 30 compounds and we identified the least number of compounds after EPS burning. Compounds such as benzene, toluene, styrene, ethylbenzene, nonane were found. The most effective method of extinguishing water sampling in almost each case seems to be sampling by absorption in the cosmetic cotton when the compared amount of the identified compounds was always more than 100 % on average (101.27 % – 129.61 %). The least effective method of collection appears to be absorption in the cellulose cotton wool (38.24 % – 94.60 %).

Keywords: fire investigation, volatile compounds, extinguishing water; headspace; mass spectrometry; gas chromatography

1 Introduction

In the case of deliberate arson, accelerators such as flammable liquids are used to initiate or accelerate a fire. Therefore, the detection of ignitable liquid residue (ILR) at the fire place is a key step in the investigation of each fire [1, 2]. Fire investigation, identification and analysis of ignitable liquid residues is challenging process. This is due to the complexity of the fire and

1 Úvod

Pri úmyselnom podpaľáctve sa na iniciáciu alebo urýchlenie požiaru používajú urýchľovače, akými sú horľavé kvapaliny. Preto je detekcia zvyškov zápalnej kvapaliny na požiarisku kľúčovým krokom pri vyšetrovaní každého požiaru [1, 2]. Zisťovanie a vyšetrovanie príčin vzniku požiarov je náročný

the complications of obtaining evidence that could indicate the cause of fire and guilt of the persons (ILR – ignitable liquid residue) [3,4]. After a fire, once the cause of the fire has been determined, identification of any flammable liquid used to start the fire begins by observing and gathering evidence on site, examining the remains of the fire [5]. Samples obtained from the fire place are analysed in a laboratory to determine the presence of significant ILRs. The identity of the type of accelerator is very important information for investigators in cases of suspected arson [6].

The determination of ILR residues is influenced by many factors, e. g. the time period from the fire extinction to the sampling, the duration of high temperatures affecting on materials. Due to delayed sampling after the fire has been extinguished, subsequent chemical reactions may occur. Knowing the time during which the flammable liquid was exposed to the fire is useful information for investigators [7, 8]. High temperatures have a negative effect on the accurate and objective determination of the cause of a fire, the effect of which is associated with a change in evidence, materials, but also with the creation of new traces [9].

All materials, flammable liquids especially, are liable to weathering process, in which are the volatile organic compounds (VOCs) released. In the case of petrol, lighter VOCs are the external compounds most sensitive to external influences. Ventilation and exposure to high temperatures can change the chemical composition of the residues, which can lead to modification of the analytical signal [10, 11]. One of the reasons for weathering is the action of extreme temperatures and the entrapment of compounds in various materials. Flammable liquids tend to penetrate deep into porous materials, making them more difficult to evaporate. Extinguishing water can support this fact, as it helps to penetrate compounds into porous materials [12]. The sampling time, kind of the sample, sampling and samples processing method that all plays important role at the ILR analysing process.

The extinguishing water could be the matrix, which could eliminate the weathering process. The extinguishing water does not belong to the routinely analysed fire debris sample kinds. There are works, where the extinguishing water

proces. Vyplýva to zo zložitosti požiaru a z komplikácií získavania dôkazného materiálu, ktorý by mohol svedčiť o príčine a o zavinení osôb [3, 4]. Po požari, keď ZPP zisťuje jeho príčinu, začína pozorovaním a zhromažďovaním dôkazov na mieste, skúmaním zvyškov z požiariska, za účelom identifikácie akejkoľvek horľavej kvapaliny použitej na založenie požiaru [5]. Vzorky získané z požiariska sa analyzujú v laboratóriu na stanovenie prítomnosti signifikantných ILR. Identita typu urýchľovača je veľmi významnou informáciou pre vyšetrovateľov v prípadoch podozrenia na podpaľačstvo [6].

Stanovenie zvyškov ILR ovplyvňujú mnohé faktory, napr. čas odberu vzoriek po uhasení požiaru, dĺžka pôsobenia vysokých teplôt na materiály. Vplyvom oneskoreného odberu vzoriek po uhasení požiaru môže dochádzať k významným zmenám materiálov následnými chemickými reakciami. Poznanie doby, počas ktorej bola horľavá kvapalina vystavená účinkom požiaru, je užitočnou informáciou pre vyšetrovateľov [7, 8]. Na presné a objektívne zistenie príčiny vzniku požiaru majú negatívny vplyv vysoké teploty, pôsobenie ktorých je spojené so zmenou dôkazov, materiálov, ale aj s vytváraním nových stôp [9].

Všetky materiály, a horľavé kvapaliny zvlášť, podliehajú tzv. procesu zvetrávania, pri ktorom dochádza k úniku prchavých organických látok (VOC – volatile organic compounds). Pokiaľ sa jedná o benzín, sú ľahšie VOC najviac vonkajšími vplyvmi ovplyvniteľnými zlúčeninami. Zvetrávanie a pôsobenie vysokých teplôt môže meniť chemické zloženie zvyškov, čo môže viesť k modifikácii analytického signálu [10, 11]. Jedným z dôvodov zvetrávania je pôsobenie extrémnych teplôt a zachytávanie zlúčenín v rôznych matriciach. Horľavé kvapaliny majú tendenciu prenikať hlboko do pórovitých materiálov, preto sa ťažšie odparujú. Hasiaca voda môže túto skutočnosť podporovať, nakoľko pomáha k prenikaniu zlúčenín do pórovitých materiálov [12]. Čas odberu vzorky, typ vzorky, metóda odberu a následné spracovanie vzoriek to všetko zohráva dôležitú úlohu pri analýze ILR.

Médiom, ktoré môže eliminovať pôsobenie procesu zvetrávania, je hasiaca voda. Hasiaca voda v súčasnej dobe nepatrí k rutinne

is considered to important information carrier [13, 14]. Čapoun and Krykorková compared and analysed samples from real fires by GC-MS with HS-SPME technique. The results showed that the identification of flammable liquids in extinguishing water samples is significantly more sensitive and accurate than the analysis of solid residues [13]. According to their research they recommend to the Fire Rescue Service of the Czech Republic to collect 200 mL of extinguishing water after fire extinction. [13]. They studied also how the water in the sample affects the extraction of hydrocarbons to the SPME fiber and how it affects the sorption to TENAX. The degree of extraction of hydrocarbons on the SPME fiber is higher in the case of dry ash. This may be due to the fact that there are only air and hydrocarbon molecules around the fiber, whereas in the case of ash with water, water molecules are also present. The opposite result was obtained by the TENAX tube method, higher stripping efficiency was achieved with water samples. It can be assumed that water molecules in the process of hydrocarbon sorption water vapour helps to entrain hydrocarbons into the air stream [14].

Flammable liquids used like fire accelerants represent a wide range of chemical groups such as unipolar carbohydrates, oxygenous organic solutions, varnishers, paints. As a rule, these are substances that are easy to obtain and which also easily ignite [9, 15]. In case of fire, they leave irregular patterns on the surface, which indicate their presence. The standard test method for residues of flammable liquids in extracts from fire debris samples is the use of GC-MS. The method covers the identification of ILR in fire samples. The method is also suitable for the specific identification of individual compounds, simple mixtures or flammable liquids based on non-diesel. The sample is analysed by GC, which is connected to MS and a data system capable of storing and manipulating chromatographic and mass spectral data [16].

Prior to analysis, samples must be prepared by isolating the components from the complex matrix and concentrating them [7]. A necessary step is therefore the appropriate preparation of the sample to identify the ILR from the fire place. According to the kind of the sample and of the flammable liquid are various separation techniques used to the ILR isolation and

analyzovaným typom vzoriek z požiariska. Objavujú sa však práce, kde je hasiaca voda považovaná za významný nosič takýchto informácií [13, 14]. Čapoun a Krykorková (2009), analyzovali a porovnávali vzorky z reálnych požiarov metódou GC-MS s technikou HS-SPME. Výsledkami dokázali, že identifikácia horľavých kvapalín vo vzorkách hasiacej vody je podstatne citlivejšia a presnejšia ako analýza pevných zvyškov Na základe svojich výskumov odporúčajú HZS ČR odoberať okamžite po uhasení požiaru aspoň 200 ml hasiacej vody [13]. Skúmali tiež ako voda vo vzorke ovplyvňuje extrakciu uhlíkovdík na vlákno SPME a ako ovplyvňuje sorpciu na TENAX. Stupeň extrakcie uhlíkovdík na vlákno SPME je v prípade suchého popola vyšší. Môže to byť spôsobené tým že, v okolí vlákna sú len molekuly vzduchu a uhlíkovdík, kdežto v prípade popola s vodou sú prítomné aj molekuly vody. Opačný výsledok priniesla metóda presávania trubičkou TENAX, vyššia účinnosť stripovania sa dosiahla pri vzorkách s vodou. Možno predpokladať, že molekuly vody pri procese sorpcii uhlíkovdík pomáhajú strhávať uhlíkovdíky do prúdu vzduchu [14].

Horľavé kvapaliny používané ako urýchľovače horenia predstavujú širokú škálu látok od nepolárnych uhlíkovdíkových palív, cez kyslíkaté organické rozpúšťadlá, laky, či náterové hmoty. Spravidla sa jedná o látky, ktoré je možné ľahko získať a rovnako ľahko podliehajú vznieteniu [9, 15]. Pri požiaroch zanechávajú nepravidelné vzory na povrchu, čo naznačuje ich prítomnosť. Štandardným analytickým postupom pre zvyšky horľavých kvapalín v extraktoch zo vzoriek z požiariska je využitie GC-MS. Metóda širokospektrálne pokrýva identifikáciu ILR vo vzorkách z požiariska. Metóda je vhodná aj na konkrétnu identifikáciu jednotlivých zlúčenín, jednoduchých zmesí alebo horľavých kvapalín nepolárnych aj polárnych. [16].

Pred analýzou je potrebné pripraviť vzorky izolovaním zložiek z komplexnej matrice a ich zakoncentrovaním [7]. Nevyhnutným krokom je preto vhodná príprava vzorky na identifikáciu ILR z požiariska. Na izoláciu a zakoncentrovanie ILR sa využívajú rôzne separačné techniky v závislosti od typu vzorky a druhu horľavej kvapaliny [17]. Separácia ILR zo vzoriek

concentration [17]. Separation of ILR from fire samples by static concentration of headspace (HS) with activated charcoal is currently the most widely used method for isolating and concentrating flammable liquids from post-fire residues in the USA.

Its advantages include sensitivity, simplicity of use and non-destructiveness. The solid phase microextraction (SPME) method is the most widely used technique in European countries [18]. Extraction of flammable liquid residues with a solvent is applicable to a wide range of concentrations [19]. The method is most suitable for the analysis of samples of light to medium flammable liquids (oxidizing substances, paint thinners, etc.) and less suitable for the analysis of flammable liquids with heavier hydrocarbons [20]. Samples without a strong odour is possible to process using headspace technique, static or dynamic [21, 22].

The combination of HS-GC-MS provides a cheap, reliable method of VOC analysis with relatively little interference, as only the gas phase is considered [23]. This method is often used in forensic laboratories around the world [24].

The named methods are recommended by the American Society for Testing Materials (ASTM) to determination of flammable liquids residues in the fire debris samples. Generally, these are samples of solid materials from fire place. The combination of HS-GC-MS is suitable for the extinguishing water samples analyse [13, 14]. The problem is the collecting of extinguishing water because of relatively quick disappearing of water from the incineration place.

The article deals with research of detection possibilities of gasoline residues in the extinguishing water after various polymer materials burning (wheat straw, polyurethane foam, expanded polystyrene). There are also three ways of extinguishing water sampling compared – directly extinguishing water collecting, absorbing of extinguishing water in the cosmetic cotton wool and absorbing of extinguishing water in cellulose cotton wool.

2 Material and Methods

Matrices of natural and synthetic materials were used for the experiment. Fifty grams of summer wheat straw (*Triticum aestivum* L.) was used for the experiment with the natural

z požiariska statickou headspace (HS) s aktívnym uhlím, je v súčasnosti najviac používanou metódou na izoláciu a koncentráciu zápalných kvapalín zo zvyškov po požiari v USA.

Medzi jej výhody patrí citlivosť, ľahkosť ovládania a nedeštruktivita. Mikroextrakcia na tuhej fáze (SPME) je najpoužívanejšou technikou v európskych krajinách [18]. Extrakcia zvyškov horľavej kvapaliny rozpúšťadlom je použiteľná pre široký rozsah koncentrácií [19]. Metóda je najviac vhodná na analýzu vzoriek ľahkých až stredne horľavých kvapalín (oxidujúce látky, riedidlá lakov a i.) a menej vhodná na analýzu horľavých kvapalín s ťažšími uhlíkovodíkmi [20]. Vzorky, ktoré nevykazujú výrazný zápach, je možné spracovať headspace technikou, či už statickou alebo dynamickou. [21, 22].

Kombinácia HS-GC-MS poskytuje lacný, spoľahlivý spôsob analýzy VOC s relatívne malými interferenciami, keďže sa uvažuje iba s plynnou fázou [23]. Táto metodika je často používaná vo forenzných laboratóriách po celom svete [24].

Predchádzajúce metódy sú Americkou spoločnosťou pre testovanie materiálov (ASTM) odporúčané pre stanovenie zvyškov horľavých kvapalín vo vzorkách z požiariska. Spravidla sa jedná o odobraté tuhé vzorky. Kombinácia HS-GC-MS je vhodná aj na analýzu vzoriek hasiacej vody [13, 14]. Problematickým je odber hasiacej vody, nakoľko voda sa z miesta zásahu pomerne rýchlo vytráca.

V príspevku sa zaoberáme skúmaním možností detekcie reziduí benzínu ako urýchľovača horenia v hasiacej vode po horení rôznych polymérnych materiálov (slama, polyuretánová pena, expandovaný polystyrén). Tiež budú porovnávané tri spôsoby odberu hasiacej vody – odber priamo hasiacej vody, absorpcia hasiacej vody v kozmetickvej vate a absorpcia hasiacej vody v buničnej vate.

2 Materiál a metódy

Na experiment boli použité matrice prírodných a syntetických materiálov. Na experiment s prírodným polymérom sa použilo 50g slamy z pšenice letnej (*Triticum aestivum* L.). Pri syntetických látkach bolo použitých 30 g PUR peny (classic 25 kg/m³) a rovnako 30 g expandovaného polystyrénu (EPS 70F). Ako

polymer. For synthetic substances, 30 g of PUR foam (classic 25 kg/m³) as well as 30 g of expanded polystyrene (EPS 70F) were used. EVO Natural 95 (E10) petrol from the local Slovnaft petrol station was used as a fire accelerator.

Gasoline in a volume of 10 ml was used for each sample. The burning time of the samples until their extinguishing was 60 s for wheat straw, 30 s for EPS and PUR. The samples were then extinguished with 0.5 L of water obtained from a hydrant network. After extinguishing the burning matrices, samples of extinguishing water were taken from them. Extinguishing water was taken directly, as well as samples of extinguishing water absorbed in (cosmetic and cellulose wadding). A cotton swab (measuring approx. 3 × 2 × 0.4 cm, weight 2 g) of GALA cosmetic cotton wool was used for absorption in cosmetic cotton wool. Plates (approx. 3 × 2 × 0.3 cm, weight 2 g) of PEHAZELL were used for absorption in cellulose wadding.

The samples were taken in sealed glass vials with 20 ml volume. The analysis was performed on the Agilent HP7890A gas chromatograph with the VL MSD 5975C mass spectrometer with the Headspace Autosampler 7697A accessory. The prepared samples were heated at 60 °C for 20 min. The gas mixture was separated on the HP-5MS column (Agilent) with a temperature program from 40 °C to 280 °C, the carrier gas being helium at a flow rate of 1 ml/min. Detection of separated compounds was performed by mass detection using a single quadrupole with electron ionization at 70 eV. Identification of the determined compounds was performed by comparing the determined mass spectra with the spectra in the database (NIST library).

3 Results and Discussion

The volatiles present in the samples were monitored by gas phase extraction by headspace coupled with gas chromatography and mass spectrometry. The determined compounds were identified by comparing the obtained mass spectra with the spectra in the NIST database. The results obtained are shown in Tables 1 to 3. To assess the suitability of the selected sorption materials, the amount evaluated as the area of the chromatographic peaks of the captured and identified substances was compared with the

urýchľovač horenia bol použitý benzín EVO Natural 95 (E10) z lokálnej čerpacej stanice Slovnaft.

Na jednotlivé vzorky sa použil benzín v objeme 10 ml. Čas horenia vzoriek do ich uhasenia bol pri pšeničnej slame 60 s, pri EPS a PUR 30 s. Vzorky sa následne uhasili 0,5 L vody z hydrantovej siete. Po uhasení horiacich matric sa z nich odoberali vzorky hasiacej vody. Odoberala sa priamo hasiaca voda, ako aj vzorky hasiacej vody absorbované v (kozmetickú a buničitej vate). Na absorpciu v kozmetickú vate bol použitý vatový tampón (s rozmermi cca 3 × 2 × 0,4 cm, hmotnosť 2 g) kozmetickú vaty GALA. Na absorpciu v buničitej vate sa použili pláty (s rozmermi približne 3 × 2 × 0,3 cm, hmotnosť 2 g) značky PEHAZELL.

Odobraté vzorky boli uložené v uzavretých sklenených vialkách s objemom 20 ml. Analýza bola vykonaná plynovým chromatografom Agilent HP7890A s hmotnostným spektrometrom VL MSD 5975C s prídavným zariadením Headspace Autosampler 7697A. Pripravené vzorky sa zahrievali pri teplote 60 °C počas 20 min. Separácia plynnej zmesi prebehla na kolóne HP-5MS (Agilent) s teplotným programom od 40 °C do 280 °C, nosný plyn bol hélium s prietokom 1 ml/min. Detekcia separovaných zlúčenín bola vykonaná hmotnostnou detekciou s využitím jednoduchého kvadrupólu s elektrónovou ionizáciou pri 70 eV. Identifikácia stanovených zlúčenín bola vykonaná porovnaním stanovených hmotnostných spektier so spektrami v databáze (NIST knižnica).

3 Výsledky a diskusia

V odobratých vzorkách boli extrakciou v plynnej fáze metódou headspace v spojení s plynovou chromatografiou a hmotnostnou spektrometriou sledované prítomné prchavé látky. Stanovené zlúčeniny boli identifikované porovnaním získaných hmotnostných spektier so spektrami v databáze NIST. Získané výsledky sú uvedené v tabuľkách 1 až 3. Pre posúdenie vhodnosti zvolených sorpčných materiálov bolo porovnávané množstvo hodnotené ako plocha chromatografických pík zachytených a identifikovaných látok s látkami stanovenými v hasiacej vode.

substances determined in the extinguishing water.

The comparison is expressed as a percentage in Tables 1 to 3, with the amount determined in the extinguishing water being 100 %.

Depending on the type of burning matrix, 15 to 38 compounds were identified in the extinguishing water samples.

After wheat straw burning, 30 volatile substances were identified from the extinguishing water (Table 1).

A large amount of volatile organic compounds was determined in the extinguishing water after burning and extinguishing the straw. We found the highest value for 1,3,5-trimethylbenzene, high values were also determined for xylene, 1-ethyl-2-methylbenzene as well as other alkyl derivatives of benzene.

An interesting fact is the determination of styrene in extinguishing water, while styrene has not been determined in solid residues after burning and extinguishing of the straw [25].

Contamination of the fire water sample is not expected as it was processed first and fire water from several experiments was analyzed. The presence of styrene in samples after burning straw may not come directly from gasoline. Several authors have determined the presence of styrene after burning natural polymers without the use of an accelerator. Austin et al. [26] determined the presence of styrene from samples after burning spruce wood, the same determination was obtained by Barrefors et al. [27], who determined the presence of styrene by analyzing samples of burnt birch wood. The presence of styrene was also identified by Flaviis et al. [28] after burning 6 different kinds of wheat, without the use of a flammable liquid [26-28].

However, in the works of other authors, styrene does not appear as a decomposition product of straw burning [29-31].

Porovnanie je v tabuľkách 1 až 3 vyjadrené percentuálne, pričom množstvo stanovené v hasiacej vode predstavovalo 100 %.

V závislosti od druhu horiacej matrice bolo vo vzorkách hasiacej vody identifikovaných 15 až 38 zlúčenín.

V hasiacej vode po spaľovaní slamy bolo identifikovaných 30 prchavých zlúčenín (Tabuľka 1).

V hasiacej vode po horení a uhasení slamy bolo stanovené veľké množstvo organických prchavých zlúčenín. Najvyššiu hodnotu sme zistili u 1,3,5-trimetylbenzénu, vysoké hodnoty boli stanovené aj pre xylén, 1-etyl-2-metylbenzén ako aj iné alkylderiváty benzénu.

Zaujímavé je stanovenie styrénu v hasiacej vode, pričom v tuhých zvyškoch po horení a uhasení slamy styrén stanovený nebol [25].

Kontaminácia vzorky hasiacej vody sa nepredpokladá, nakoľko bola spracovávaná ako prvá a analyzovaná bola hasiaca voda z viacerých experimentov. Prítomnosť styrénu vo vzorkách po horení slamy, nemusí pochádzať priamo z benzínu. K stanoveniu prítomnosti styrénu po horení prírodných polymérov bez použitia urýchľovača dospelo niekoľko autorov. Austin et al. [26] stanovili prítomnosť styrénu zo vzoriek po horení smrekového dreva, k rovnakému stanoveniu dospeli aj Barrefors et al. [27], ktorí stanovili prítomnosť styrénu analýzou vzoriek zhoreného brezového dreva. Styrén identifikovali aj Flaviis et al. [28] po spaľovaní 6 rôznych druhov pšenice, bez použitia horľavej kvapaliny [26-28]. Predpokladáme vznik styrénu reakciami či už zlúčenín pochádzajúcich priamo z benzínu, alebo sekundárnymi reakciami vzniknutých zlúčenín z horenia slamy, napr. z etylbenzénu môže sekundárnymi reakciami vznikáť styrén.

V prácach iných autorov sa však styrén ako rozkladný produkt horenia slamy neobjavuje [29-31].

Tab. 1 Comparison of determined substances in extinguishing water after burning straw

Tab. 1 Porovnanie stanovených zlúčenín v hasiacej vode po horení slamy

RT. (min)	Substance name/Názov látky	EW (AU)	CosC EW (AU)	CellC EW (AU)	CosC EW %	CellC EW %
2,16	2-ethoxy-2-methylpropane	1 042 248	1 268 372	1 085 118	121.69	104.11
2,46	benzene	1 682 494	571003	661 144	33.94	39.29
4,01	toluene	10 615 989	10 244 700	7 568 067	96.51	71.29
6,29	ethylbenzene	5 364 075	6 724 866	4 274 758	125.37	79.69
6,50	<i>p</i> -xylene	15 181 014	18 785 995	12 189 819	123.75	80.29
7,18	styrene	10 291 868	12 172 534	8 240 059	118.27	80.26
8,20	1-methylbenzene	941 834	1 461 154	927 021	155.14	98.42
9,08	propylbenzene	3 260 888	5 035 585	3 279 044	154.42	100.56
9,39	1-ethyl-2-methylbenzene	13 834 363	19 882 443	13 447 727	143.72	97.21
9,53	1,2,3-trimethylbenzene	3 216 604	4 946 542	3 239 983	153.78	100.73
9,88	1,2,4-trimethylbenzene	5 545 999	7 547 921	5 296 676	136.09	95.04
10,30	1,3,5-trimethylbenzene	19 625 097	25187776	18754481	128.44	95.57
10,78	2-methylpropylbenzene	291 848	1 179 502	395 818	404.15	135.62
10,88	1-methylpropylbenzene	350 558	804 973	451 107	229.63	128.68
11,21	1-ethyl-3-methylbenzene	7 514 625	8 989 282	7 259 732	119.62	96.61
11,62	indane	3 429 774	4 012 499	3 019 506	116.99	88.04
11,92	indene	636 536	618 546	479 850	97.17	75.38
12,15	1-methyl-3-propylbenzene	2 577 783	3 727 401	3 078 219	144.59	119.14
12,26	1-methyl-2-propylbenzene	1 352 048	2 065 000	1 682 684	152.73	124.45
12,39	1-ethyl-3,5-dimethylbenzene	1 477 116	1 935 281	1 730 557	131.01	117.15
12,48	1-ethyl-2,4-dimethylbenzene	457 731	870 517	672 897	190.18	147.01
12,63	1-methyl-4-propylbenzene	1 039 995	1 225 527	1 147 716	117.84	110.36
13,21	1-ethyl-2,3-dimethylbenzene	3 974 570	6 457 898	3 351 589	162.48	84.32
13,83	2-ethyl-1,4-dimethylbenzene	1 121 655	1 417 057	1 404 578	126.33	125.22
14,10	1,2,3,5-tetramethylbenzene	1 682 486	2 016 792	2 193 703	119.86	130.38
14,24	1,2,3,4-tetramethylbenzene	2 935 166	3 416 720	2 777 027	116.41	94.61
14,79	2,3-dihydro-5-methyl-1-H-indene	1 500 827	1 743 396	1 649 276	116.16	109.89
15,11	2,3-dihydro-4-methyl-1-H-indene	1 695 949	897 561	1 410 387	52.92	83.16
15,19	1,2,4,5-tetramethylbenzene	862 940	943 293	865 112	109.31	100.25
16,12	naphthalene	3 418 236	2 945 985	1 976 106	86.18	57.81
AVERAGE yields values % / Priemerné hodnoty výťažku %		100			129.61	94.60

RT - retention time (retenčný čas); **AU** - abundance unit (miera zastúpenia); **EW** - extinguishing water (hasiaca voda); **CosC EW** - extinguishing water absorbed in cosmetic cotton wool (hasiaca voda absorbovaná v kozmetickej vate); **CellC EW** - extinguishing water absorbed in cellulose cotton wool (hasiaca voda absorbovaná v buničitej vate)

The possibility of taking off the extinguishing water by absorption during the straw treatment proves to be promising, as the average amount of the determined compounds is 129.61, resp. 94.60 %. The highest value of absorption is up to 404.15 % in cosmetic wadding for 2-methylpropylbenzene compared to the original 100 % directly from the extinguishing water (EW).

Možnosť odberu hasiacej vody absorpciou sa pri spracovaní slamy ukazuje byť perspektívnou, nakoľko priemerne množstvo stanovených zlúčenín je 129.61, resp. 94.60 %. Najvyššia hodnota absorpcie je pritom až 404.15 % v kozmetickej vate pre 2-metylpropylbenzén oproti pôvodným 100 % priamo z hasiacej vody (EW).

After PUR foam burning, 38 volatile substances were identified from the extinguishing water (Table 2).

V hasiacej vode po horení polyuretánovej peny bolo identifikovaných 38 zlúčenín (Tabuľka 2).

Tab. 2 Comparison of determined substances in extinguishing water after burning PUR foam

Tab. 2 Porovnanie stanovených zlúčenín v hasiacej vode po horení PUR peny

RT. (min)	Substance name/Názov látky	EW (AU)	CosC EW (AU)	CellC EW (AU)	CosC EW %	CellC EW %
1,71	2- methyl -2-butene	660 516	959 148	1 145 622	145.21	173.44
1,98	2,2,3-trimethylbutane	-	127 227	113 991	100	100
2,16	2-ethoxy-2-methylpropane	5 202 284	3 003 795	2 911 262	57.74	55.96
2,42	benzene	941 648	1 841 302	949 088	195.54	100.79
2,71	4-methylhexene	176 912	468 176	332 039	264.64	187.68
2,87	1-heptene	129 040	333 083	134 782	258.12	104.45
3,12	methylcyklohexane	166 749	231 210	180 414	138.66	108.19
3,65	2,3,4-trimethylpentane	-	307 616	469 518	100	100
4,01	toluene	7 415 400	4 873 418	3 749 036	35.72	50.56
4,42	trans-1-ethyl-3-methylcyklopentane	-	186 839	131 307	100	100
4,75	trans-1,4-dimethylcyklohexane	245 354	500 516	333 959	203.98	136.13
5,18	2,4-dimethylheptane	-	54 132	-	100	-
5,55	3,5-dimethylheptane	-	176 685	97 003	100	100
6,35	ethylbenzene	1 556 101	1 345 735	989 135	86.48	63.54
6,64	<i>p</i> -xylene	4 100 450	3 195 880	2 410 478	77.94	58.78
7,19	styrene	3 046 021	3 466 127	2 422 281	113.79	79.52
7,41	nonane	-	134 802	78 866	100	100
8,21	1-methyl-ethylbenzene	235 037	256 218	189 272	109.01	80.53
9,08	propylbenzene	733 770	692 920	527 547	94.43	71.89
9,39	1-ethyl-3-methylbenzene	2 760 901	2 419 458	1 880 687	87.63	68.11
9,58	1,2,3-trimethylbenzene	572 742	469 343	366 858	81.94	64.02
9,92	1-ethyl-2-methylbenzene	872 557	696 721	550 426	79.84	63.08
10,42	1,3,5-trimethylbenzene	3 313 781	2 599 807	2 122 549	78.45	64.05
11,24	1-ethyl-3-methylbenzene	1 050 579	739 783	624 329	70.42	59.43
11,63	indane	382 190	261 741	240 590	68.48	62.95
12,15	1-methyl-3-propylbenzene	553 034	479 644	358 734	86.73	64.87
12,25	1-methyl-4-propylbenzene	223 378	188 538	154 077	84.41	68.98
12,45	1-ethyl-2,4-dimethylbenzene	324 269	239 304	213 506	73.82	65.84
12,61	1-methyl-2-propylbenzene	228 468	169 420	168 643	74.15	73.81
12,95	2-ethyl-1,4-dimethylbenzene	139 547	239 498	173 646	171.62	124.44
13,21	1-ethyl-2,3-dimethylbenzene	728 112	465 136	445 227	63.88	61.15
13,82	2-ethyl-1,4-dimethylbenzene	225 855	150 436	113 342	66.61	50.18
14,11	1,2,3,5-tetramethylbenzene	237 436	126 459	131 084	53.26	55.21
14,23	1,2,4,5-tetramethylbenzene	495 259	271 791	282 629	54.88	57.07
14,79	2-ethenyl-1,4-dimethylbenzene	215 712	111 540	126 128	51.71	58.47
15,11	2,3-dihydro-4-methyl-1H-indene	219 709	101 140	203 605	46.03	92.67
15,19	1,2,3,4-tetramethylbenzene	166 121	71 811	82 656	43.22	49.76
16,12	naphthalene	158 502	-	203 336	-	128.29
AVERAGE yields values % / Priemerné hodnoty výťažku %		100			101.27	83.89

RT - retention time (retenčný čas); **AU** - abundance unit (miera zastúpenia); **EW** - extinguishing water (hasiaca voda); **CosC EW** - extinguishing water absorbed in cosmetic cotton wool (hasiaca voda absorbovaná v kozmetickej vate); **CellC EW** - extinguishing water absorbed in cellulose cotton wool (hasiaca voda absorbovaná v buničitej vate)

The highest amount was determined for toluene, which is formed as a product of thermal degradation of organic materials, or as ILR [32]. As in the examination of extinguishing water after burning and straw-extinguishing, in this case the concentration of extinguishing water by absorption in cosmetic wool (CosC EW) tends to concentrate, although the difference between the sorption materials used is not so marked (101.27 % compared to 83.89 %). The highest concentration was found in the collection of extinguishing water by absorption in cosmetic cotton wool (CosC EW), with the compound 4-methylhexane, namely 264.64 %, compared to the initial 100 %, which is the collection of extinguishing water (EW). It is possible to observe a trend that compounds with a larger number of C atoms in the molecule are trapped in smaller amounts (less than 60 %).

Najvyššie množstvo bolo stanovené pre toluén, ktorý vzniká ako produkt termickej degradácie organických materiálov, alebo ako ILR [32]. Podobne ako pri skúmaní hasiacej vody po horení a hasení slamy, aj v tomto prípade sa pri zachytávaní hasiacej vody absorpciou v kozmetickvej vate (CosC EW) objavuje skôr zakoncentrovanie, aj keď rozdiel medzi použitými sorpčnými materiálmi nie je taký markantný (101.27 % oproti 83.89 %). Najväčšie zakoncentrovanie bolo zistené pri odbere hasiacej vody absorpciou v kozmetickvej vate (CosC EW), pri zlúčenine 4-metylhexán, a to 264.64 %, oproti východiskovým 100 %, ktoré predstavuje odber hasiacej vody (EW). Je možné sledovať trend, že zlúčeniny s väčším počtom atómov C v molekule sú zachytené v menšom množstve (menej ako 60 %).

Tab. 3 Comparison of determined substances in extinguishing water after burning EPS

Tab. 3 Porovnanie stanovených zlúčenín v hasiacej vode po horení EPS

RT. (min)	Substance name/Názov látky	EW (AU)	CosC EW (AU)	CellC EW (AU)	CosC EW %	CellC EW %
2,16	2-ethoxy-2-methylpropane	14 237 830	21 025 799	5 195 400	147.68	36.51
2,47	benzene	3 469 185	3 761 177	1 133 711	108.42	32.68
3,99	toluene	13 954 689	14 773 929	4 338 354	105.87	31.01
6,31	ethylbenzene	2 526 250	2 816 026	768 772	111.47	30.43
6,53	<i>p</i> -xylene	6 639 445	7 713 749	2 225 306	116.18	33.51
7,17	styrene	22 493 057	29 380 619	16 521 591	130.62	73.45
9,14	propylbenzene	666 698	884 617	228 231	132.68	34.23
9,38	1-ethyl-2-methylbenzene	2 874 078	3 815 001	1 129 110	132.74	39.29
9,58	1,2,3-trimethylbenzene	620 656	814 378	248 029	131.21	39.96
9,93	1-ethyl-2-methylbenzene	1 051 301	1 353 610	405 899	128.76	38.61
10,35	1-ethyl-3-methylbenzene	3 974 326	5 214 876	1 809 953	131.21	45.54
11,26	1,3,5-trimethylbenzene	1 333 047	733 221	587 057	55.11	44.04
11,65	indane	608 710	599 455	243 974	98.48	40.08
13,28	1,3-dimethyl-2-ethylbenzene	482 730	176 378	256 121	36.54	53.06
14,28	1,2,4,5-tetramethylbenzene	376 631	352 757	253 619	93.66	67.34
AVERAGE yields values % / Priemerné hodnoty výťažku %		100			110.71	38.24

RT - retention time (retenčný čas); **AU** - abundance unit (miera zastúpenia); **EW** - extinguishing water (hasiaca voda); **CosC EW** - extinguishing water absorbed in cosmetic cotton wool (hasiaca voda absorbovaná v kozmetickvej vate); **CellC EW** - extinguishing water absorbed in cellular cotton wool (hasiaca voda absorbovaná v buničitej vate)

Fifteen compounds were identified in the extinguishing water after burning the EPS polystyrene (Table 3). The highest amount was

V hasiacej vode po horení expandovaného polystyrénu bolo identifikovaných 15 zlúčenín (Tabuľka 3). Najvyššie množstvo

determined for styrene, which escapes into the extinguishing water partly as a building component of the original matrix, partly by capturing the resulting flue gases [33, 34].

By comparing the area of the chromatographic peaks of the determined substances, we found that the substances in the extinguishing water are better absorbed in cosmetic wadding (on average 110.71 %) than in cellulose wadding (on average 38.24 %). Substances with a higher number of carbon atoms in the chain (9 and 10 C) showed a smaller amount of substances determined by absorption in cosmetic cotton wool than in extinguishing water. The highest concentration occurred in the absorption of extinguishing water in cosmetic cotton wool (CosC EW) for 2-ethoxy-2-methylpropane, 147.68 %. In contrast, the lowest absorption from the extinguishing water was found for ethylbenzene by absorption in cellulose wadding (CellC EW), namely 30.43 %. It is possible to observe a similar trend as in the burning and extinguishing of PUR foam, where compounds with a larger number of C atoms in the molecule are trapped in smaller amounts (about 50 %).

According to the results of Tables 1 to 3, we can say that the use of the cosmetic cotton wool (CosC EW) sampling method was most effective in burning and extinguishing each matrix. This fact is most noticeable in the burning of straw matrices, where the absorption in the cosmetic wool showed a concentration of the determined compounds by about 30 % compared to the collection of EW.

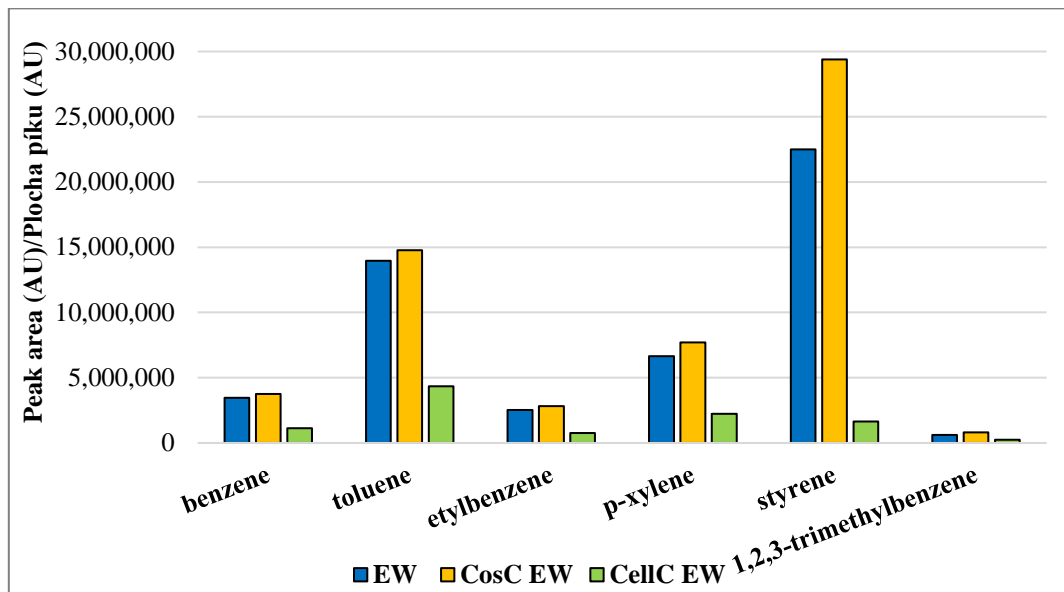
Figure 1 shows a graphical comparison of the determined amount (based on peak area) of selected compounds. The highest values were determined when taking extinguishing water by absorption in cosmetic cotton wool (CosC EW), the lowest amount was determined in cellulose cotton wool samples (CellC EW). Concentration of the determined substances occurs both for compounds derived from matrix (styrene) and for compounds probably formed by thermal degradation of the material (toluene, benzene) and at the same time for compounds typical of the used accelerator (trimethylbenzene). The number of compounds trapped in the cellulose wadding shows a relatively noticeable decrease compared to the extinguishing water samples.

bolo stanovené pre styrén, ktorý do hasiacej vody uniká sčasti ako stavebná jednotka pôvodnej matrice, sčasti zachytávaním vznikajúcich spalín [33, 34].

Porovnaním plochy chromatografických píkov stanovených látok sme zistili, že látky v hasiacej vode sa lepšie absorbujú v kozmetickej vate (priemerne 110.71 %) ako v buničitej vate (priemerne 38.24 %). Menšie množstvo látok stanovených absorpciou v kozmetickej vate ako v hasiacej vode vykazovali látky s vyšším počtom atómov uhlíka v reťazci (9 a 10 C). Najväčšie zakoncentrovanie sa objavilo pri absorpcii hasiacej vody v kozmetickej vate (CosC EW) pre 2-etoxy-2-metylpropán, a to 147.68 %. Naopak najmenšie absorbovanie z hasiacej vody bolo zistené pre etylbenzén absorpciou v buničitej vate (CellC EW), a to 30.43 %. Je možné pozorovať podobný trend ako pri horení a hasení PUR peny, kde zlúčeniny s väčším počtom atómov C v molekule sú zachytené v menšom množstve (cca 50 %).

Z výsledkov z tabuliek 1 až 3 je zrejmé, že použitie metódy odberu pomocou kozmetickej vaty (CosC EW) bolo pri horení a uhasení každej matrice najúčinnnejšie. Táto skutočnosť je najviac badateľná pri horení matric slamy, kde sa absorpciou v kozmetickej vate objavilo zakoncentrovanie stanovených zlúčenín o približne 30 % v porovnaní s odberom hasiacej vody (EW).

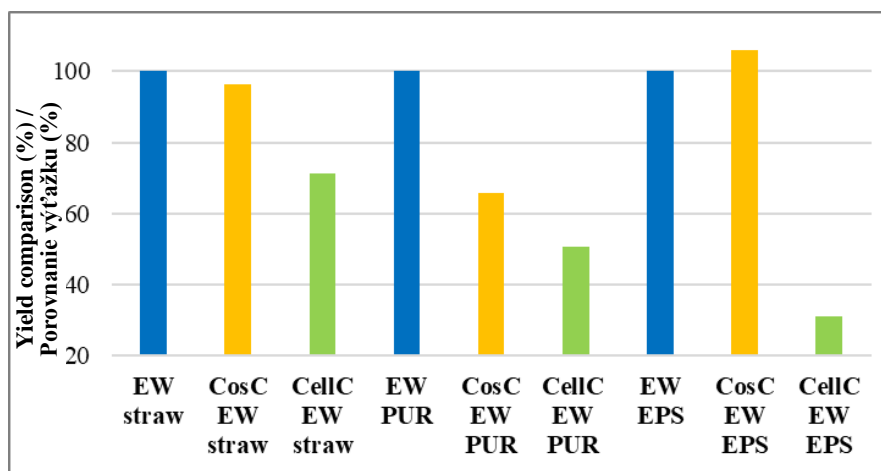
Na obrázku 1 je uvedené grafické porovnanie stanoveného množstva (na základe plochy pík) vybraných zlúčenín. Najvyššie hodnoty boli stanovené pri odbere hasiacej vody absorpciou v kozmetickej vate (CosC EW), najnižšie množstvo bolo stanovené vo vzorkách buničitej vaty (CellC EW). Zakoncentrovanie stanovených látok sa objavuje ako pre zlúčeniny pochádzajúce z matrice (styrén), tak pre zlúčeniny vzniknuté pravdepodobne termickou degradáciou materiálu (toluén, benzén) a zároveň pre zlúčeniny typické pre použitý urýchľovač (trimetylbenzén) Pri množstve zachytených zlúčenín v buničitej vate sa objavuje pomerne výrazný pokles v porovnaní so vzorkami hasiacej vody.


Fig. 1 Peak area of selected substances after EPS burning

Obr. 1 Plocha píkov vybraných zlúčenín po horení EPS

Figure 2 shows a comparison of the recovery of toluene from each matrix by different methods of taking out extinguishing water. From a comparison of the yields of the different sampling methods for toluene is clear that the collection of extinguishing water (EW) is the most efficient except for the EPS matrix.

Na obrázku 2 je zobrazené porovnanie výťažnosti toluénu, z každej matrice rôznymi metódami odberu hasiacej vody. Z porovnaní výťažnosti rôznych metód odberu pre toluén je zrejmé, že odber hasiacej vody (EW) je najúčinnnejší až na výnimku matrice EPS. Po hasiacej vode (EW) je porovnateľná účinnosť odberu absorpciou v kozmetickej vate (CosC EW). Najmenej účinné sa pri horení všetkých matric javí byť použitie metódy absorpcie v buničitej vate (CellC EW).


Fig. 2 Toluene yield comparison

Obr. 2 Porovnanie výťažnosti toluénu

After the extinguishing water (EW), the collection efficiency is comparable by absorption in cosmetic cotton wool (CosC EW). The use of the cellulose wadding (CellC EW) absorption method appears to be least effective in burning all matrices.

Figure 3 shows a comparison of the yield of 1,3,5-trimethylbenzene from different matrices. It is a substance that is characteristic for gasoline. When burning a straw matrix, the use of cosmetic cotton wool (CosC EW) seems to be most effective. In general, the use of cosmetic cotton wool is the most effective method if we do not consider the reference method – extinguishing water collection (EW). Interestingly, when burning a natural polymer (straw), the efficiency of both absorption methods is higher compared to other matrices. The efficiency of both absorption methods decreases from straw, through PUR to EPS.

Na obrázku 3 je zobrazené porovnanie výťažnosti látky 1,3,5-trimetylbenzén z rôznych matric. Jedná sa o látku, ktorá je charakteristická pre benzín. Pri horení matrice slamy sa javí byť použitie kozmetickej vaty najúčinnnejšie (CosC EW). Vo všeobecnosti je použitie kozmetickej vaty najúčinnnejšou metódou, ak neberieme v úvahu referenčnú metódu – odber hasiacej vody (EW). Zaujímavosťou je, že pri horení prírodného polyméru (slamy) je účinnosť oboch metód absorpcie v porovnaní s ostatnými matricami vyššia. Účinnosť oboch metód absorpcie klesá od slamy, cez PUR až po EPS.

Pri porovnaní zastúpenia určitých látok, vo vybraných metódach odberu vzoriek sa zistilo, že pri každom materiále, sa javí byť iná technika odberu účinnejšou. Pri odbere vzoriek slamy s urýchľovačom je najvhodnejšou metódou odberu použitie kozmetickej vaty (CosC EW), následne odber samotnej hasiacej vody (EW) a ako najmenej účinné je použitie buničitej vaty (CellC EW).

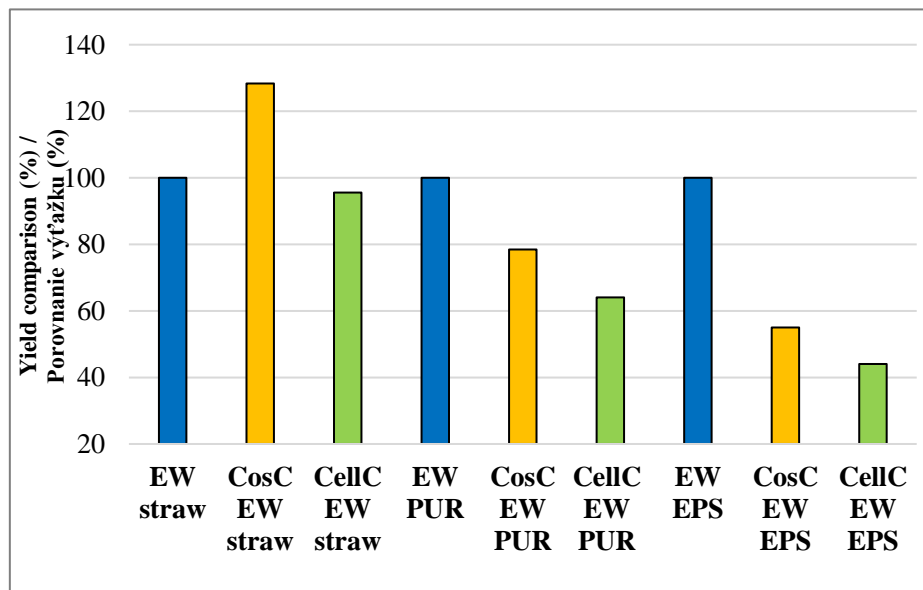


Fig. 3 1,3,5-trimethylbenzene yield comparison

Obr. 3. Porovnanie výťažnosti 1,3,5-trimetylbenzénu

When comparing the proportion of certain substances, in selected sampling methods, it was found that for each material, a different sampling technique appears to be more effective. When sampling straw with an accelerator, the most suitable method of sampling is the use of cosmetic cotton wool (CosC EW), followed by the collection of fire-

Pri horení PUR peny je najúčinnnejšie odobrať priamo hasiacu vodu. Odber hasiacej vody absorpciou buničitou vatou je najmenej účinný aj v prípade horenie EPS, najlepšou metódou je použitie sorpčného materiálu – kozmetickej vaty, a následne vody.

Počas hasiacich prác môžu hasiace látky prispieť aj k zmenám produktov nachádzajúcich

fighting water itself (EW) and the least effective is the use of cellulose cotton wool (CellC EW).

When burning PUR foam, it is most effective to take the extinguishing water directly. The collection of extinguishing water by absorption with cellulose wadding is the least effective even in the case of burning EPS, the best method is the use of sorption material – cosmetic wadding, and then water.

During the firefighters intervention, extinguishing agents can also contribute to changes in the products in the fire debris. These fire suppressants can have two effects. They can lead to a reduction in the amount of ILR, or they can contribute to the presence of interfering products [13].

Some authors have stated that the use of other fire extinguishing media, such as powder or foam has different effects compared to water alone [35]. Monitoring the chromatograms obtained after extinction the fire with aqueous film-forming foams (AFFF) confirmed that the compounds change during pyrolysis because the lighter foamed hydrocarbon fractions are retained [36].

On the contrary, other authors have concluded that the use of compressed air foam did not significantly interfere with the identification of hydrocarbon fuels in fire residues [37, 38]. There are many different types of foams and powders that can affect the conclusions in different ways. This fact can also be influenced by various additives in fire-fighting foams e.g. bacteria that are added to some extinguishing foams [10].

Jhaumeer-Laulloo et al. [39] performed an experiment using various kitchen detergents that can be mixed with water in a fire. They concluded that some of them contain high amounts of alkylbenzenesulfonates, which can produce alkylbenzenes by thermal degradation. In pyrolysis these alkylbenzenes can cleave toluene, ethylbenzene, xylenes, propylbenzene, indan or naphthalenes, which are gasoline compounds. The presence of such relatively inconsistent substances in small amounts can also be a source of interference. For this reason, the performer must be aware of the effects of surfactants [39].

When comparing the state of samples taken from fire sites, the vast majority are solid state samples. Water samples represent only 5 % of

sa v prítomných troskách. Tieto prostriedky na potlačenie požiaru môžu mať dva účinky. Môžu viesť k zníženiu množstva ILR, alebo môžu prispievať k prítomnosti interferujúcich produktov [13].

Niektorí autori uviedli, že použitie iných hasiacich médií, ako napr. prášku a peny má odlišné účinky v porovnaní so samotnou vodou [35]. Pri sledovaní získaných chromatogramov po uhasení požiaru s vodnými filmotvornými (AFFF) sa potvrdilo, že zlúčeniny sa menia počas pyrolýzy, pretože ľahšie penové uhl'ovodíkové frakcie sú zachované [36].

Naopak, iní autori dospeli k záveru, že použitie stlačenej vzduchovej peny významne nezasahovalo do identifikácie uhl'ovodíkových palív v požiarnej zvyškoch [37, 38]. Existuje mnoho rôznych druhov pien a práškov, ktoré môžu rôzne ovplyvniť závery. Túto skutočnosť môžu ovplyvňovať aj rôzne prímеси v hasiacich penách, napr. baktérie, ktoré sa pridávajú do niektorých hasiacich pien [10].

Jhaumeer-Laulloo a kol. [39] vykonali experiment, pri ktorom použili rôzne kuchynské saponáty, ktoré sa môžu zmiešať s vodou pri požiaru. Dospeli k záveru, že niektoré z nich obsahujú vysoké množstvo alkylbenzén-sulfonátov, ktoré tepelnou degradáciou môžu produkovať alkylbenzény. Pri pyrolýze sa môžu tieto alkylbenzény štiepiť na toluén, etylbenzén, xylény, propylbenzén, indán alebo naftalény, čo sú zlúčeniny pochádzajúce z benzínu. Aj prítomnosť takýchto relatívne nekonzistentných látok v malých množstvách môže byť zdrojom interferencie. Z tohto dôvodu si musí byť vykonávateľ analýzy vedomý vplyvom povrchovo aktívnych látok [39].

Pri porovnaní skupenstva odobratých vzoriek z miest požiaru ide v drvivej väčšine o vzorky tuhého skupenstva. Vzorky vody predstavujú len 5 % zo všetkých vzoriek získaných pri procese zisťovania [40]. Použitie vody pri hasení do takej miery neovplyvňuje vznik resp. zmenu prítomných zlúčenín, nakoľko sa v troskách a v popole na požiarisku v určitom množstve prirodzene nachádza. Dôvodov jej prítomnosti je hneď niekoľko, a to vzdušná vlhkosť, zrážky a aj dôsledok hasenia [41].

Poveternostné podmienky ovplyvňujú predovšetkým ľahšie zložky benzínu, rovnako tak môžu niektoré zlúčeniny podliehať mikrobiálnej degradácii. Chalmers et al. [42] sa

all samples obtained in the detection process [40]. The use of water for extinguishing to such an extent does not affect the formation or alteration of the compounds present, as it is naturally present in a certain amount in the debris and in the ash on the fire. There are several reasons for its presence, namely humidity, precipitation, and the consequence of extinguishing [41].

Weather conditions are mainly affected by the lighter components of gasoline, as well as some compounds may be subject to microbial degradation. Chalmers et al. [42] studied these two negative effects, deliberately exposing samples to weather conditions. They found that 1,3,5-trimethylbenzene and 2-ethyltoluene were the least susceptible to both factors [42].

Aliaño-González et al. [43] investigated the weathering process of gasoline. The results showed that sampling time is crucial in environments where the presence of petrol is suspected. It was observed that after 6 hours, the gasoline lost most of its signal intensity and changed dramatically after this time. Its significant change occurred between 0 and 6 h with a dramatic decrease in signal intensities and ratios(m/z), which means that the weathering process starts strongly during the first hours [43].

Ferreiro-Gonzalez et al. [44] investigated the influence of water species on the possibility of determining petroleum-based substances. They focused their attention on the determinability of oil fractions in fresh as well as salt water. When analysing petroleum substances from fresh water, they found that it is possible to monitor the grouping and aggregation of substances in individual samples. In most cases, however, specific signals were present which were more intense than others [44].

Tankiewicz, Morrison and Biziuk have discussed the interaction of matrix and extinguishing water [45]. An analysis of unfiltered water used to extinguish a simulated household fire was performed with the materials used: plastic, carpet, glass, clothing, rubber, etc. From the obtained results, it can be stated that all hydrocarbons were sufficiently separated, except for *p*-xylene and *m*-xylene, which were leached from the column simultaneously. The authors proved by the results that the type of matrix and pyrolysis products from different types of materials

zaoberali štúdiom týchto dvoch negatívnych účinkov, zámerne vystavili vzorky pôsobeniu poveternostných podmienok. Zistili, že najmenej ovplyvniteľnými látkami voči obom faktorom boli 1,3,5-trimetylbenzén a 2-ethyltoluén [42].

Aliaño-González et al. [43] skúmali proces zvetrávania benzínu. Výsledkami dokázali, že čas odberu vzoriek je rozhodujúci v prostrediach, kde existuje podozrenie na prítomnosť benzínu. Pozorovalo sa, že po 6 hodinách benzín stratil väčšinu svojej intenzity signálu a po tomto čase sa dramaticky zmenil. K jeho významnej zmene došlo medzi 0 a 6 h so zreteľným poklesom intenzít a pomerov signálov (m/z), čo znamená, že proces zvetrávania silne začína počas prvých hodín [43].

Ferreiro-Gonzalez et al. [44] skúmali vplyv druhu vody na možnosti stanovenia látok na báze ropy. Svoju pozornosť zamerali na stanoviteľnosť ropných frakcií v sladkej a rovnako aj slanej vode. Pri analýze ropných látok zo sladkej vody zistili, že v jednotlivých vzorkách je možné sledovať zoskupovanie a zhlukovanie látok. Vo väčšine prípadov však boli prítomné špecifické signály, ktoré boli intenzívnejšie ako ostatné [44].

Interakciou matrice a hasiacej vody sa zaoberali Tankiewicz, Morrison a Biziuk [45]. Bola vykonaná analýza nefiltrovanvej vody použitej na uhasenie simulovaného požiaru domácnosti s použitými materiálmi: plast, koberec, sklo, odev, guma, a. i. Zo získaných výsledkov možno konštatovať, že všetky uhl'ovodíky boli dostatočne separované, okrem *p*-xylénu a *m*-xylénu, ktoré boli eluované z kolóny súčasne. Autori výsledkami dokázali, že druh matrice a produkty pyrolýzy z rôznych druhov materiálov prítomných na požiarisku nemali na výsledky žiadny vplyv [45].

4 Záver

Príspevok sa zaoberá skúmaním možností detekcie reziduí benzínu použitého ako urýchľovač horenia v hasiacej vode po horení matric prírodných a syntetických polymérnych materiálov (slama, PUR, EPS) so zameraním na porovnanie rôznych metód odberu hasiacej vody.

Po spálení a uhasení bola odoberaná hasiaca voda priamo absorpciou v kozmetickvej vate

present at the fire place had no effect on the results [45].

4 Conclusions

The paper deals with the research of the possibility of determination residues of gasoline used as a flame accelerant in extinguishing water after burning matrices of natural and synthetic polymeric materials (straw, PUR, EPS) with the focus on the comparing different methods of extinguishing water collection.

After incineration and extinction, the extinguishing water was taken directly, by absorption in cosmetic cotton wool and by absorption in cellulose cotton wool. In all samples, the captured volatile compounds were determined by the combination of HS-GC-MS. Depending on the type of matrix, 15 to 38 compounds have been identified. The obtained results indicate the diversity of analyte concentration from different methods of extinguishing water collection. Absorption in cosmetic cotton wool can be described as the most suitable method when the compared amount of the identified compounds was always more than 100 % on average. The determined amount of compounds trapped by the cellulose wadding was in each case less than the amount determined in the extinguishing water. It would be ideal to collect and analyse extinguishing water in combination with the collection and analysis of solid residues after a fire to determine the residues of combustion accelerators. In real cases of sampling from the fire place, the collection of extinguishing water is almost impossible. Extinguishing water is lost by infiltration and run-off, and by the time of FI arriving, there is usually not enough water available for collection. The firefighters from the Fire and Rescue Service, whose priority is to save lives, property, stop the spread and fight the fire, do not have time to take samples of extinguishing water in addition to the firefighting. However, taking extinguishing water in close proximity to a fire can play a crucial role in fire investigating as time-shifted sampling of a fire can cause „loss“ of the used fire accelerator due to ambient conditions or its natural decomposition. Until the arrival of FI the solution could be the use of suitable

a absorpciou v buničitej vate. Vo všetkých vzorkách boli stanovené zachytené prechavé zlúčeniny kombináciou HS-GC-MS. V závislosti od druhu matrice bolo identifikovaných 15 až 38 zlúčenín. Získané výsledky poukazujú na premenlivosť zakonzentrovania analytu z rôznych metód odberu hasiacej vody. Ako najviac vhodnú metódu je možné označiť absorpciu v kozmetickej vate, keď porovnávané množstvo identifikovaných zlúčenín bolo v priemere vždy viac ako 100 %. Stanovené množstvo zlúčenín zachytených prostredníctvom buničitej vaty bolo v každom prípade menšie ako množstvo stanovené v hasiacej vode. Ideálne by bolo pre stanovenie reziduí akcelerátorov horenia odobrať a analyzovať hasiacu vodu v kombinácii s odberom a analýzou tuhých zvyškov po požiari.

V reálnych prípadoch odberu vzoriek z požiariska je odber hasiacej vody takmer nemožný. Hasiaca voda sa vsakovaním a odtokom stráca a do príchodu ZPP zväčša nie je k dispozícii dostatočné množstvo na odber. Zasahujúci príslušníci Hasičského a záchranného zboru, ktorých prioritnou úlohou je záchrana životov, majetku, zastavenie šírenia a zdoľania ohňa, nemajú popri zásahu čas odobrať vzorky hasiacej vody. Odoberanie hasiacej vody tesne po požiari však môže zohrať rozhodujúcu úlohu pri stanovení príčiny vzniku požiaru, nakoľko odobranie vzoriek s požiariska s časovým posunom môže spôsobiť „straty“ použitého urýchľovača horenia vplyvom podmienok okolia, či jeho prirodzeným rozkladom. Riešením by do príchodu ZPP mohlo byť použitie vhodných sorpčných materiálov (napr. kozmetickej a buničitej vaty), ktorých aplikácia je časovo nenáročná aj pre zasahujúcich hasičov.

Pod'akovanie

Predložená práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-17-0005 (30%), ďalej podporovaná agentúrou VEGA, projekt 1/0493/18 (30%), projekt 1/0454/20 (40%).

sorption materials (f. e. cotton and cellular wadding), the application of which is timesaving even for firefighters.

Acknowledgments

The submitted work was supported by the Agency for the Support of Research and Development on the basis of contract No. APVV-17-0005 (30%), further supported by VEGA, project 1/0493/18 (30%), project 1/0454/20 (40%).

References / Literatúra

- [1] Almirall JR, Furton KG. 2004. Analysis and Interpretation of Fire Scene Evidence. 1st Edition. CRC Press LLC. ISBN 9780849378850
- [2] Falatova B, Ferreiro-González M, Martín-Alberca C, Kačíková D, Galla Š, Palma M, Carmelo Barroso G. 2018. Effects of Fire Suppression Agents and Weathering in the Analysis of Fire Debris by HS-MS eNose. *Sensors* 18:1933. DOI: [10.3390/s18061933](https://doi.org/10.3390/s18061933)
- [3] Zachar M, Galla Š, Moravec V, Pravlík R. 2012. Zisťovanie príčin požiarov v spojitosti s forenznými vedami. *Delta: vedecko-odborný časopis Katedry protipožiarnej ochrany* roč.6, č. 11:33-37. ISSN 1337-0863
- [4] Flores Quiroz N, Walls R, Cicione A. 2020. Developing a framework for fire investigations in informal settlements. *Fire Safety Journal*. 103046 DOI: [10.1016/j.firesaf.2020.103046](https://doi.org/10.1016/j.firesaf.2020.103046)
- [5] Decker JF, Ottley BL. 2009. Arson Law and Prosecution; Carolina Academic Press: Durham, NC, USA. ISBN 978-1-59460-590-1
- [6] Martín-Alberca C, García-Ruiz C, Delémont O. 2015. Study of chemical modifications in acidified ignitable liquids analysed by GC-MS. *Science & Justice* 55:446-455. DOI: [10.1016/j.scijus.2015.06.006](https://doi.org/10.1016/j.scijus.2015.06.006)
- [7] Kindell JH, Williams MR, Sigman ME. 2017. Biodegradation of representative ignitable liquid components on soil. *Forensic Chemistry* 6:19-27. DOI: [10.1016/j.forc.2017.09.003](https://doi.org/10.1016/j.forc.2017.09.003)
- [8] Zorzetti BM, Harynuk JJ. 2011. Using GC × GC-FID profiles to estimate the age of weathered gasoline samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 401:2423-2431. DOI: [10.1007/s00216-011-5130-0](https://doi.org/10.1007/s00216-011-5130-0)
- [9] Zachar M, Ženiš T. 2013. Akcelerátory horenia a ich vyhľadávanie. *Delta: vedecko-odborný časopis Katedry protipožiarnej ochrany*. roč.7, č. 13:30-33. ISSN 1337-0863
- [10] Martín-Alberca C, Ojeda FE, García-Ruiz C. 2016. Study of Spectral Modifications in Acidified Ignitable Liquids by Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Applied Spectroscopy* 70:520-530. DOI: [10.1177/0003702815626681](https://doi.org/10.1177/0003702815626681)
- [11] Martín-Alberca C, Ortega-Ojeda FE, García-Ruiz C. 2016. Analytical tools for the analysis of fire debris. A review: 2008–2015. *Analytica Chimica Acta* 928:1-19. DOI: [10.1016/j.aca.2016.04.056](https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.04.056)
- [12] Bruno TJ, Allen S. 2013. Weathering patterns of ignitable liquids with the advanced distillation curve method. *Journal of research of the National Bureau of Standards* 118:29-51. DOI: [10.6028/jres.118.003](https://doi.org/10.6028/jres.118.003)
- [13] Čapoun T, Krykorková J, Urbanová D. 2009. Príspevek k identifikaci akceleraantů hoření ve vzorcích z požářiště. <http://www.population-protection.eu/prilohy/casopis/7/46.pdf> [online]

- [14] Čapoun T, Krykorková J. 2017. Využití analýzy hasební vody pro účely zjišťování příčin vzniku požárů. 112. 16;3:8-10. <https://gcms.cz/article/75> [online]
- [15] Stauffer E, Dolan JA, Newman R. 2008. Fire Debris Analysis; Academic Press: Burlington, VT, USA. ISBN 978-0-12663-971-1
- [16] Ferreiro-González M, Barbero GF, Palma M, Ayuso J, Álvarez JA, Barroso CG. 2016. Determination of Ignitable Liquids in Fire Debris: Direct Analysis by Electronic Nose. Sensors 16: 695. DOI: [10.3390/s16050695](https://doi.org/10.3390/s16050695)
- [17] Sigman ME, Williams MR. 2006. Covariance mapping in the analysis of ignitable liquids by gas chromatography/mass spectrometry. Analytical Chemistry 78:1713-1718. DOI: [10.1021/ac058040e](https://doi.org/10.1021/ac058040e)
- [18] Williams MR, Sigman ME, Lewis J, Pitan KM. 2012. Combined target factor analysis and bayesian soft-classification of interference-contaminated samples: Forensic fire debris analysis. Forensic Science International 222:373-386. DOI: [10.1016/j.forsciint.2012.07.021](https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2012.07.021)
- [19] ASTM E1386 Standard Practice for Separation of Ignitable Liquid Residues from Fire Debris Samples by Solvent Extraction
- [20] ASTM E1388: Standard Practice for Static Headspace Sampling of Vapors from Fire Debris Samples Turve BE, CROWDE S. 2017. Forensic Investigations: An Introduction. Academic Press. ISBN 978-0-12-800680-1
- [21] ASTM E1412 Standard Practice for Separation of Ignitable Liquid Residues from Fire Debris Samples by Passive Headspace Concentration With Activated Charcoal
- [22] ASTM E1413 Standard Practice for Separation of Ignitable Liquid Residues from Fire Debris Samples by Dynamic Headspace Concentration
- [23] Zhi-Feng C, Qin-Bao L, Xue-Chao S, Sheng C, Huai-Ning Z, Nerin C. 2020. Discrimination of Virgin and Recycled Polyethylene Based on Volatile Organic Compounds Using a Headspace GC-MS Coupled with Chemometrics Approach. Food Packaging and Shelf Life 26. DOI: [10.1016/j.fpsl.2020.100553](https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2020.100553)
- [24] ASTM. Standard Test Method for Ignitable Liquid Residues in Extracts from Fire Debris Samples by Gas Chromatography—Mass Spectrometry; ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2014
- [25] Hodálik M, Veľková V, Kačíková D. 2020. Analýza urýchľovača horenia vo vzorkách po hasení v laboratórnych podmienkach. Advances in Fire Safety Engineering, Trnava. roč.9:92-102. ISBN: 978-80-8096-272-2
- [26] Austin C.C, Wang D, Ecobichon D.J, Dussalut G. 2001. Characterization of volatile organic compounds in smoke at experimental fires. Journal of Toxicology and Environmental Health 63:191-206. DOI: [10.1080/15287390151101547](https://doi.org/10.1080/15287390151101547)
- [27] Barrefors G, Petersson G. 1995. Volatile hydrocarbons from domestic wood burning. Chemosphere 30:1551-1556. DOI: [10.1016/0045-6535\(95\)00048-D](https://doi.org/10.1016/0045-6535(95)00048-D)
- [28] De Flaviis R, Sacchetti G, Mastrocola D. 2021. Wheat classification according to its origin by an implemented volatile organic compounds analysis. Food Chemistry 341:128217. DOI: [10.1016/0045-6535\(95\)00048-D](https://doi.org/10.1016/0045-6535(95)00048-D)
- [29] Zhang L, Chen KL, Zhibin H, Peng L. 2018. Reinforcement of the bio-gas conversion from pyrolysis of wheat straw by hot caustic pre-extraction. Biotechnology for Biofuels, 11 (72). DOI: [10.1186/s13068-018-1072-5](https://doi.org/10.1186/s13068-018-1072-5)

- [30] Lazdovica K, Kampars V, Liepina L, Vilka M. 2017. Comparative study on thermal pyrolysis of buckwheat and wheat straws by using TGA-FTIR and Py-GC/MS methods. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 124:1-15. DOI: [10.1016/j.jaap.2017.03.010](https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.03.010)
- [31] Ramezani N, Sain M. 2018. Thermal and physicochemical characterization of lignin extracted from wheat straw by organosolv process. *Journal of Polymers and the Environment* 26:3109-3116. DOI: [10.1007/s10924-018-1199-2](https://doi.org/10.1007/s10924-018-1199-2)
- [32] Fernandes MS, Lau CM, Wong WC. 2002. The effect of volatile residues in burnt household items on the detection of fire accelerants. *Science & Justice* 42:7-15. DOI: [10.1016/S1355-0306\(02\)71791-7](https://doi.org/10.1016/S1355-0306(02)71791-7)
- [33] Marczewski M, Kamińska E, Marczevska H, Godek M, Rokicki G, Sokołowski J. 2013. Catalytic decomposition of polystyrene. The role of acid and basic active centers. *Applied Catalysis B: Environmental* 129:236-246. DOI: [10.1016/j.apcatb.2012.09.027](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.09.027)
- [34] Faravelli T, Pincioli M, Pisano F, Bozzano G, Dente M, Ranzi E. 2001. Thermal degradation of polystyrene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 60:103-121. DOI: [10.1016/S0165-2370\(00\)00159-5](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(00)00159-5)
- [35] Bodle ES, Hardy JK. 2007. Multivariate pattern recognition of petroleum-based accelerants by SPME GC–FID. *Analytica Chimica Acta* 589:247-254. DOI: [10.1016/j.aca.2007.03.006](https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.03.006)
- [36] Knowlton, B.E. The Effects of Using Fire-Fighting Foams: GC-MS Pattern Analysis of Fire Debris. Ph.D. Thesis, West Virginia University, Morgantown, WV, USA, 2012.
- [37] Coulson SA, Morgan-Smith RK, Noble D. 2000. The effect of compressed air foam on the detection of hydrocarbon fuels in fire debris samples. *Science & Justice* 40:257-260. DOI: [10.1016/S1355-0306\(00\)71995-2](https://doi.org/10.1016/S1355-0306(00)71995-2)
- [38] McGee E, Lang TL. 2002. A study of the effects of a miscelle encapsulator fire suppression agent on dynamic headspace analysis of fire debris samples. *Journal of Forensic Science* 47:267-274. DOI: [10.1520/JFS15243J](https://doi.org/10.1520/JFS15243J)
- [39] Jhaumeer-Laulloo S, Maclean J, Ramtoola Late L, Duyman K, Toofany, A. 2013. Characterisation of background and pyrolysis products that may interfere with forensic analysis of fire debris in Mauritius, *Pure and Applied Chemical Sciences* 1:51-61. DOI: [10.12988/pacs.2013.3413](https://doi.org/10.12988/pacs.2013.3413)
- [40] Pert AD, Baron MG, Birkett JW. 2006. Review of analytical techniques for arson residues. *Journal of Forensic Science* 51:1033-1049. DOI: [10.1111/j.1556-4029.2006.00229.x](https://doi.org/10.1111/j.1556-4029.2006.00229.x)
- [41] Krykorková J, Čapoun T. 2008. Příspěvek k využití techniky SPME při analýze těkavých organických látek metodou GC/MS. <http://www.population-protection.eu/prilohy/casopis/5/31.pdf> [online]
- [42] Chalmers D, Yan S.X, Cassista A, Hrynychuk R, Sandercock PML. 2001. Degradation of gasoline, barbecue starter fluid, and diesel fuel by microbial action in soil, *Journal of the Canadian Society of Forensic Science* 34:49-62. DOI: [10.1080/00085030.2001.10757517](https://doi.org/10.1080/00085030.2001.10757517)
- [43] Aliaño-González MJ, Ferreiro-González M, Barbero GF, Ayuso J, Palma M, Barroso GC. 2018. Study of the weathering process of gasoline by eNose. *Sensors* 18:139. DOI: [10.3390/s18010139](https://doi.org/10.3390/s18010139)
- [44] Ferreiro-González M, Aliaño-González MJ, Barbero GF, Palma M, Barroso CG. 2018. Characterization of petroleum based products in water samples by HS-MS. *Fuel* 222:506-512. DOI: [10.1016/j.fuel.2018.02.127](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.127)
- [45] Tankiewicz M, Morrison C, Biziuk M. 2013. Application and optimization of headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) coupled with gas chromatography–flame-ionization detector (GC–FID) to determine products of the petroleum industry in aqueous samples. *Microchemical Journal* 108:117-123. DOI: [10.1016/j.microc.2012.10.010](https://doi.org/10.1016/j.microc.2012.10.010)