

Projektnummer/Project no Uppdragsgivare/Client
A401023 Försvarsdepartementet

FoT-område
Inget FoT-område

Författare/Author
Tobias Tengel, Therese Mikaelsson, Anders Östin

Datum/Date
2023-10-25

Memo nummer/Number
FOI Memo 8413

Provtagning av tårgas i vintermiljö



Titel/Title
Provtagning av tårgas i vintermiljöMemo nummer/Number
FOI Memo 8413

1 Inledning

Tårgaser och pepparsprayer är irriterande ämnen som används för att avisa eller sätta en motståndare ur stridbart skick, och där verkan från verkansämnet upphör kort efter det att exponering avbryts. Dessa ämnen klassificeras som ”icke dödliga vapen” och syftar till att ersätta eldhandvapen i främst polisära uppdrag för att skingra kravaller, inkapacitera våldsverkare etc., för att minimera skador så långt det är möjligt [1]. De vanligaste produkterna i dagsläget är tårgasen 2-klorbensyliden-malonitril (CS) samt pepparspray (OC). Sedan 1993 omfattas tårgaser och pepparsprayer av kemvapenkonventionens (CWC) förbud mot användning av kemikaliebaserade vapen i krigföring [2]. Militära styrkor får endast använda tårgaser i övningssyfte, t.ex. vid test av skyddsmasker. De stater som ratificerat CWC måste till OPCW (Organisation for the Prohibition of Chemical Weapons) deklarerar de aktiva ämnen, i tårgaser och pepparsprayer, som används av medlemslandets polis och militär. I Sverige krävs vapenlicens för innehav av tårgas och pepparspray medan mindre självförsvarsprayer är tillåtna i vissa andra länder [3]. Vid en antagonistisk händelse med tårgas eller pepparspray sprids verkansämnet som en aerosol-spray eller med en pyroteknisk sats. De flesta dagsaktuella ämnen har låg flyktighet och kommer vara ett kvarliggande hotämne [4]. Motåtgärder mot kvarliggande hotämnen är olika beroende på om det är en dödlig nervgas, inkapaciterande fentanyl eller irriterande ämne som tårgas. För att lämpliga och proportionella motåtgärder ska kunna sättas in kan indikering, provtagning och analys genomföras.

Vintermiljö försvårar mycket av CBRNE-enhetens arbete då detekterbar avgasning från hotämnen minskar eller uteblir helt och indikeringsreaktioner på indikeringspapper och nervgasbricka för kvarliggande kemiska stridsmedel går långsamt eller avstannar. För indikering av kemiska stridsmedel samlas snö i en gastät påse och detekterbar avgasning och reaktion på indikeringspapper provoceras fram genom att varmt vatten tillsätts [5]. Tårgaser och pepparsprayer är med dagens fältutrustning i Svenska CBRNE-enheter inte möjliga att identifiera i fält utan tagna prover måste transporteras till laboratorium för analys.

Syftet med fältförsöket var att ta fram en metod för snöprovtagning, följt av laboratorieanalys för verifiering av påstådd användning av stridsmedel som blivit kvarliggande, i detta fall exemplifierat av 2-klorbensylidenmalonitril (CS), under vinterförhållanden. I synnerhet möjligheten att få en positiv verifikation en tid efter påstådd användning. Rekommenderade provtagningsvolymen för snö är enligt *Totalförsvarets Handbok i CBRN Provtagning och Fältanalys* 1000 ml eller 10 x 10 cm med 2 cm djup [5]. Inför analys i laboratorium testades två metoder för upparbetning, där den ena metoden bygger på vätskeextraktion och den andra bygger på fastfas-extraktion. SPE utvärderades för arbete i fält, där smält snö/vattenprover adsorberades på SPE genom att pumpa genom vatten och sedan transportera SPE-kolonnerna till laboratoriet för vidare analys. I den här studien utvärderas om det är en fördel att analysera prover med SPE istället för extraktion med lösningsmedel. Kan provtagning göras efter tid, t.ex. dagen efter och kan prover förvaras på SPE-kolonner under en längre tid, upp till en månad?

Titel/Title
Provtagning av tårgas i vintermiljöMemo nummer/Number
FOI Memo 8413

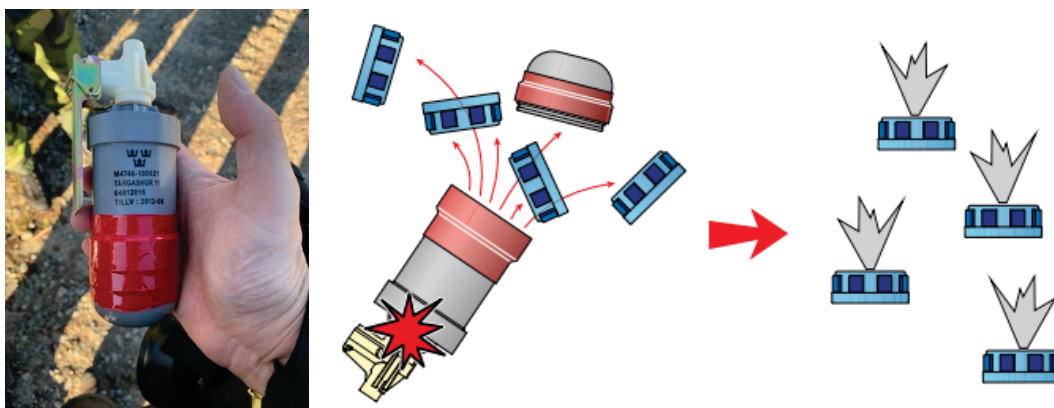
2 Försök med Tårgashandgranat 11 vid SkyddC

2.1 Tårgashandgranat 11

Tårgashandgranat 11 är designad för att ge en kortvarig och hög effekt samt konstruerad för att inte vara möjlig att kastas tillbaka.

Den aktiva substansen CS är inkapslad i fyra separata tårgassatser av plast, som kastas ut från granaten ca 2 sekunder efter att den armerats, figur 1. Därefter avges tårgas som en aerosol under 30 ± 10 sekunder från fyra mindre tårgassatser. Efter dessa 30 sekunder räknar man med att ett område på ca 500 m² (beroende på väderförhållande) är påverkat.

Granaten innehåller 4x15 gram (totalt 60 gram) CS, fungerar i temperaturintervallet -40 till +60 °C och oöppnad förpackning har en hållbarhet på fem år[6].



Figur 1. Tårgashandgranat 11 (vänster) samt illustration av tårgassatserna (höger).

2.2 Försöksuppställning

Försöket utfördes vid Körväg vid SkyddC i Umeå, 2022-03-03. Vädret var mestadels klart med sol, svag vind och en temperatur av -2 °C. Ingen nederbörd föll under tiden fältförsöket pågick. Tårgashandgranaten osäkrades av personal från SkyddC och kastades i en provtagningsruta som var 5x5 meter (provtagningsruta 1) klockan 09:30, figur 2. Provtagning genomfördes kring misstänkt nedslagsplats för handgranaten och två utvalda ytor, för att simulera provtagning i rutnät i misstänkt kontaminerat område där nedslagsplats är okänd.

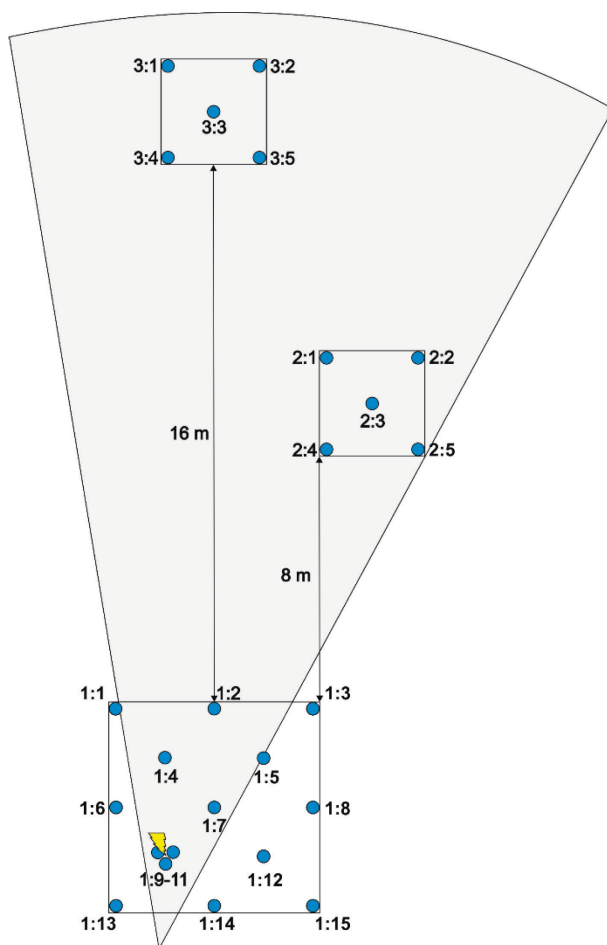
Titel/Title
Provtagning av tårgas i vintermiljöMemo nummer/Number
FOI Memo 8413


Figur 2. Provtagningsruta 1 på Körfältet, ytterkanter markerade med röda koner.

Provtagningsruta 2 och 3 (2,5×2,5 m) märktes efter kastet upp med koner i ytterkant nedvind provtagningsruta 1, på ett avstånd av 8 respektive 16 meter från nedre gräns av provtagningsruta 1, figur 3. Provtagningen startade en timme efter spridningen av tårgas, klockan 10:30, och slutfördes klockan 11:00. Provtagningen utfördes med 250 ml plastburkar och mellan 80-100 g snö per prov samlades in, beroende på varierande snökvalitet (mängd is) i de olika provtagningspunkterna. Det översta snölagret (ca 2 cm) om en yta av 10×10 cm samlades in i varje provtagningspunkt. Förutom provtagning efter en timme utfördes provtagning efter 4 respektive 24 timmar i provtagningsruta 1. Fem prover samlades dessutom in strax utanför provtagningsruta 1 (nära punkt 3:1) för lagringsförsök. Dessa prover förvarades med öppet lock i ett frysrum och analyserades efter 1, 2, 3, 4 och 5 veckor för att se om nedbrytning av CS är ett problem vid lagring av prover. Sammanlagt togs 42 prover (40 prover och 2 blankprov) för analys vid FOI och 37 prover för analys vid SkyddC (35 prover och 2 blankprov, lagringsförsöket utfördes endast vid FOI). En översikt av provtagningspunkterna presenteras i figur 4. Vattenprover bör transporteras kylda (+ 8°C) och analyseras direkt vid ankomst till laboratoriet. Analysen syftar till att se hur pass markant nedbrytningen av CS är.



Figur 3. Provtagningsrutor 2-3 på Körfältet, ytterkanter markerade med röda koner.

Titel/Title
Provtagning av tårgas i vintermiljöMemo nummer/Number
FOI Memo 8413

Figur 4. Översikt av provtagningsrutor 1-3 på Körfältet med provtagningspunkter utsatta. Positionen där granaten kastades är utmärkt med  och den huvudsakliga vindriktningen vid utsläppet illustreras med konen i grått.

2.3 Provupparbetning

2.3.1 Upparbetning med SPE

Proverna tinades vid ankomst till FOI och upparbetades för vidare analys med GC-MS. De prover som inte kunde upparbetas omedelbart på grund av mängden prov förvarades i frys (-18 °C) och tinades efterföljande dag. Provet delades inte utan hela provmängden upparbetades med hjälp av SPE (ENV+) enligt protokoll. Konditionering av SPE-kolonnen utfördes med 3 ml metanol följt av 3 ml MQ vatten. Prov tillsattes med pipett och därefter torkades SPE-kolonnen vid undertryck. SPE-kolonnen eluerades sedan med 1,8 ml diklormetan (DCM) direkt ner i en GC-vial (ingen slutkoncentrering utfördes). Till provet tillsattes en internstandard bestående av 2-klor-4-metylanilin (20 µL med koncentrationen 1000 µg/ml i DCM).

2.3.2 Upparbetning med vätske/vätske-extraktion (LLE)

Proverna förvarades i frys tills nästkommande dag då de tinades i rumstemperatur för vidare upparbetning i SkyddC:s fältanalyslaboratorium. Ca 20 g av vattenprovet vägdes upp, den exakta massan noterades. 5 ml DCM tillsattes och blandningen skakades under 1 minut för att sedan låta den separera under 20 minuter. Den undre fasen separerades och vägdes före indunstning. Provet

Titel/Title
Provtagning av tårgas i vintermiljö

Memo nummer/Number
FOI Memo 8413

indunstades till torrhet varefter 1 ml DCM tillsattes tillsammans med en internstandard bestående av 1-bromnaftalen (10 µL med koncentrationen 990 µg/ml).

2.4 GC-MS analys

För analys vid FOI användes en Agilent 7890A, kopplad till en Agilent 5975C MSD (Agilent Co., USA). Splitless-injektion användes vid analysen och med en injektortemperatur av 200 °C. Den kolonn som användes för separationen var av typen DB-5 MS (Agilent J&W Scientific, USA) med dimensionerna 30 m x 0,25 mm och en filmtjocklek på 0,25 µm. Masspektrometern avläste i massområdet 29-550 m/z och m/z 153, 188 i selective ion monitoring (SIM) för att identifiera och kvantifiera CS. Koncentration anges som ng CS/g snö eftersom proverna varierade i mängd mellan 80-100 g.

Vid SkyddC användes en Thermo Fisher Scientific Trace 1310 kopplad till en Thermo Fisher Scientific ISQ 7000 för analys. Den kolonn som användes var av typen DB-5 MS (Agilent Technologies) med dimensionerna 30 m x 0,25 mm med en filmtjocklek på 0,25 µm. Masspektrometern skannade av ett område 29-450 m/z i full scan och m/z 126, 153 samt 188 i selective ion monitoring, för att identifiera samt kvantifiera CS. Provmängden snö var 19,9-20,1 g, koncentration anges som ng CS/g snö för att matcha övriga resultat.

Titel/Title
Provtagning av tårgas i vintermiljöMemo nummer/Number
FOI Memo 8413

3 Resultat och diskussion

Inledande försök utfördes för att utvärdera om aktivering av SPE-kolonnerna enligt protokoll är nödvändigt. För de kolonner som aktiverades användes 3 ml MeOH + 3 ml H₂O samt 3 ml T-röd + 3 ml H₂O för att utvärdera om T-röd går att använda i fält (om lösningsmedel skulle saknas). Alla analyser utfördes i triplikat och presenteras i tabell 1.

Tabell 1. Kontroll av konditionering samt utbyte vid analys med SPE.

SPE	Utbyte (%)
SPE1 Aktiverad med MeOH	92,6
SPE2 Aktiverad med MeOH	90,7
SPE3 Aktiverad med MeOH	88,7
Medel	90,7 ± 2,1
SPE4 Aktiverad med T-röd	87,4
SPE5 Aktiverad med T-röd	91,3
SPE6 Aktiverad med T-röd	89,4
Medel	89,4 ± 1,9
SPE7 Ej aktiverad	64,4
SPE8 Ej aktiverad	67,4
SPE9 Ej aktiverad	67,1
Medel	68,7 ± 1,6

Utbytet för CS i upparbetningen var runt 91 % när SPE-kolonnerna konditionerades med metanol före appliceringen av prov. När T-röd användes istället för metanol blev utbytet i stort sett detsamma och hamnade på ca 89 %, vilket visar att det är möjligt att använda T-röd i fält. När prov applicerades utan konditionering av kolonnen registrerades en klar sänkning i utbytet, 69 %. I efterföljande analyser konditionerades SPE-kolonnerna med metanol före tillsats av prov. Utbytet för upparbetningen med LLE var 97 %.

Analysresultaten från provruta 1 presenteras i tabell 2. Högst halt uppvisas vid provtagning nära granaten (prov 9-11) även om vissa avvikelser finns. Prov 10 skiljer sig från de andra två vid analys med SPE och uppvisar lägre koncentration. Vid analys med LLE är prov 11 väldigt mycket högre än 9 och 10. De olika analysteknikerna kan inte jämföras rakt av då proverna inte är tagna på exakt samma position. Överlag stämmer proverna bra överens då högst koncentration återfinns vid granaten och de högsta koncentrationerna efter det återfinns i positioner i vindriktningen, t.ex. 1:2, 1:4 och 1:5. Analysen med LLE-uppvisar något lägre koncentrationer än analysen med SPE, men koncentrationen i de flesta prover (bortsett från prov 9-11) var låga, med några nanogram CS per gram snö.

Titel/Title
Provtagning av tårgas i vintermiljö

Memo nummer/Number
FOI Memo 8413

Tabell 2. Koncentration CS vid provruta 1 (ng/g snö).

Prov	SPE	LLE
	Koncentration (ng/g)	Koncentration (ng/g)
1:1	1,3	0,4
1:2	13	0,7
1:3	1,2	-
1:4	4,1	0,4
1:5	46	0,7
1:6	2,6	0,5
1:7	1,1	0,5
1:8	0	0,2
1:9	210	6,2
1:10	11	18
1:11	210	5980
1:12	0,6	0,8
1:13	0	1,0
1:14	0	0,7
1:15	0	0,5

Analysresultaten från provruta två och tre presenteras i tabell 3. Provresultaten överensstämmer bra mellan analyserna även om analysen med LLE registrerar något lägre koncentrationer. Koncentrationerna är i stort sett lika för punkterna i provtagningsruta två och tre, trots att den tredje rutan ligger på dubbla avståndet från brisaden.

Tabell 3. Koncentration CS vid provruta 2 och 3 (ng/g snö).

Prov	SPE	LLE
	Koncentration (ng/g)	Koncentration (ng/g)
2:1	1,0	0,3
2:2	0,8	0,3
2:3	0,7	0,4
2:4	0,9	0,4
2:5	0,9	0,1
3:1	0,8	0,2
3:2	1,0	0,3
3:3	0,9	0,3
3:4	1,0	0,4
3:5	1,0	0,3

Provtagning utfördes efter 4 respektive 24 timmar i provtagningsruta ett för att få ett mått på nedbrytning/avdunstning av CS. Provtagning skedde mellan punkterna 1:9-11 och 1:7 och fem prover togs vid varje tidpunkt. Analysresultaten visar att det är möjligt att analysera CS i fält efter 24 timmar, halterna har dock minskat med ca 75 % under tiden, från ett medelvärde på 17 ng CS/g snö vid 4 timmar till 4,3 ng/g efter 24 timmar, se tabell 4.

Titel/Title
Provtagning av tårgas i vintermiljö

Memo nummer/Number
FOI Memo 8413

Tabell 4. Koncentration CS vid provruta 1 vid 4 och 24 timmar (ng/g snö).

Prov	Koncentration (ng/g)
4tim:1	8,8
4tim:2	18
4tim:3	19
4tim:4	16
4tim:5	23
Medel	17
24tim:1	6,8
24tim:2	3,9
24tim:3	3,0
24tim:4	5,1
24tim:5	2,8
Medel	4,3

Lagringsförsök utfördes under fem veckor för att utreda stabiliteten för CS i snö. Fem prover togs från provtagningspunkt 1:3, se figur 4., Proven förvarades i provtagningsburkarna och upparbetades och analyserades sedan med en veckas mellanrum (vecka 1-vecka 5). Proverna förvarades i mörker i frysrum (-18 °C) med öppna lock. Analysen visar att CS är stabilt över fem veckor i snö, då de uppmätta koncentrationerna inte skiljer sig nämnvärt mellan de olika tidpunkterna.

Tabell 5. Koncentration CS vid lagringsförsök i frys.

Prov	Koncentration (ng/g)
1v	1,5
2v	0,9
3v	1,8
4v	1,4
5v	1,3

Lagringsförsök utfördes även med prover upparbetade på SPE-kolonner, för att utreda om det går att utföra upparbetningen i fält för att sedan skicka proverna till ett laboratorium. Vattenprover (50 ml) förbereddes på laboratoriet med koncentrationen 1 µg CS/ml och dessa upparbetades direkt på SPE-kolonner, utan att eluera provet. SPE-kolonnerna lagrades sedan i frys respektive rumstemperatur i falconrör och eluerades och analyserades efter en, två och fyra veckor. Alla provpunkter utfördes i triplikat. Adsorberat CS på SPE-kolonner är stabilt när förvaring sker i frys, då utbytet efter fyra veckor fortfarande är 80 %, tabell 6. Förvaras kolonnerna i rumstemperatur försämras utbytet men är dock fortfarande 49 % efter fyra veckor.

Tabell 6. Koncentration CS för lagringsförsök på SPE.

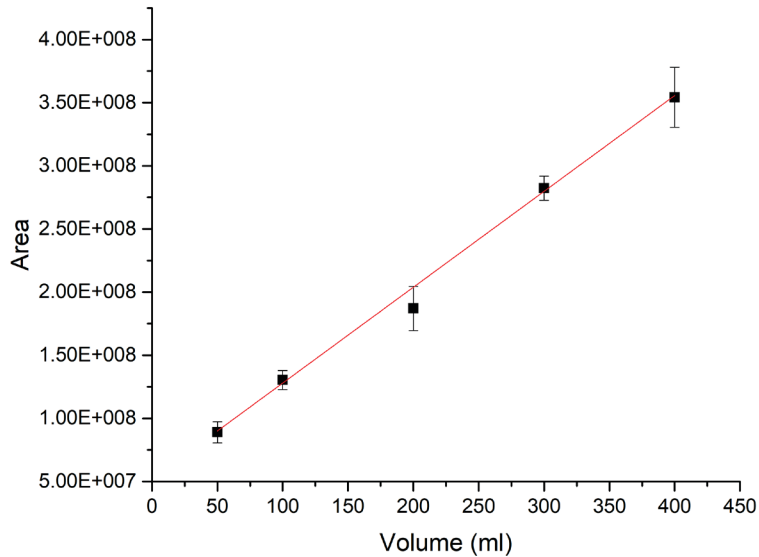
SPE	Utbyte %
SPE v1 -18 °C	85 ± 0,8
SPE v1 20 °C	66 ± 1,9
SPE v2 -18 °C	88 ± 1,9
SPE v2 20 °C	59 ± 1,5
SPE v4 -18 °C	80 ± 3,0
SPE v4 20 °C	49 ± 0,9

Provtagning i fält utfördes i den här studien med plastburkar (250 ml) vilket motsvarade mellan 80-120 g snö. Enligt handboken är rekommenderad provtagningsvolym 1000 ml snö, vilket då skulle

Titel/Title
Provtagning av tårgas i vintermiljö

Memo nummer/Number
FOI Memo 8413

motsvara cirka 400 ml vatten i analysen med SPE. Tester utfördes på laboratoriet för att utreda om det är möjligt att upparbeta dessa volymer med SPE samt om förhållandet volym/signal är linjärt upp till 400 ml. Vattenprover med koncentrationen 250 ng CS/ml i volymerna 50, 100, 200, 300 och 400 ml förbereddes. Dessa upparbetades på SPE med hjälp av en hävert för proverna där alla provpunkter utfördes i triplikat. SPE-upparbetningen är linjär upp till 400 ml vattenprov för CS (figur 5) vilket motsvarar den mängd vatten som erhålls vid provtagning av cirka 1 liter snö.



Figur 5. Respons CS mot volym prov.

Titel/Title
Provtagning av tårgas i vintermiljö

Memo nummer/Number
FOI Memo 8413

4 Slutsatser

Inledande försök visade att provtagning med SPE ger jämförbara resultat mot LLE med ett utbyte på strax över 90 %. Konditioneringen av SPE-kolonner visade sig även vara lika effektivt med T-röd som metanol. Provtagning i fält visade på högst koncentrationer vid objektet, vilket är ganska naturligt och det bästa stället att provta om man kan identifiera platsen. Provtagning på åtta respektive 16 meters avstånd från provtagningsrutan med granatnedslagsplatsen visar på något lägre, dock fullt mätbara, halter. Koncentrationerna överensstämmer i stort väl mellan analyserna även om analys med LLE gav något lägre halter.

De provtagningar som utfördes i provtagningsruta 1 efter 4 respektive 24 timmar indikerade att halterna minskat med ca 75 % under den tidsperioden, även om det inte går att ge ett exakt mått då proverna inte är tagna på exakt samma ställe.

Lagringsförsök på SPE-kolonner, för att utreda om det går uppbereta i fält för att sedan skicka proverna till ett laboratorium för eluering, visade på god stabilitet vid förvaring av kolonnerna i frysk. Resultaten visade på att 80 % av provinnehållet kvarstod efter fyra veckor. Vid förvaring i rumstemperatur var utbytet något lägre, ca 50 % efter fyra veckor. Upparbetning i fält skulle kunna fungera som en metod om man inte har tillgång till ett laboratorium i närheten.

Lagringsförsöken utförda under fem veckor visar att proverna är stabila under den tidsperioden. Det ska tilläggas att proverna förvarades i frysk (-18 °C) med öppna lock i mörker, d.v.s. utan påverkan av vind och sol. På en öppen yta med snö, med sol och vind närvarande är nedbrytningen med största sannolikhet betydligt snabbare. Försöket är förmodligen mer representativt för spridning av CS i utomhusmiljö där det deponerade ämnet täckts genom snöfall.

Tester utfördes på laboratoriet för att utreda möjligheten att uppbereta större volymer med SPE. Resultaten visade på ett linjärt förhållande för vattenprover upp till åtminstone 400 ml, vilket motsvarar ca 1 liter snö. Nackdelen med upplägget är att man behöver en hävert samt att det tar lite tid att hantera dessa volymer så mindre provmängder är förmodligen att föredra.

5 Referenser

1. World Health Organization, *Public health response to biological and chemical weapons : WHO guidance*. 2. ed. xvii, 340 s.
2. *Organisation for the Prohibition of Chemical Weapons (OPCW), Convention on the Prohibition of the Development, Production, Stockpiling and Use of Chemical Weapons and on their Destruction (Chemical Weapons Convention or CWC)*. 1993.
3. *Fact or fiction: owning pepper spray is illegal in most of europe*. 2019; Available from: <https://www.robertreeveslaw.com/blog/pepper-spray-europe/>.
4. *OPCW, Note by the technical secretariat, Declaration of riot control agents: advice from the scientific advisory board*. 2014.
5. Manuscript, *Totalförsvarets Handbok i CBRN Provtagning och Fältanalys*, ed. Försvarsmakten.
6. *TÅRGASHGR 11, M7786-042871*.