

STANOVENÍ PFAS V HASICÍCH PĚNÁCH

PFAS Section, ALS Czech Republic, s.r.o., Praha, jana.kovacova@alsglobal.com

PFAS, tedy per- a polyfluoralkylové sloučeniny, představují dnes celosvětově intenzivně diskutovanou skupinu chemických látek, které jsou díky svým unikátním vlastnostem široce používány v průmyslových aplikacích i spotřebitelských produktech. Hlavním důvodem zájmu o tyto látky jsou závažná environmentální a zdravotní rizika, která PFAS představují v důsledku své dlouhodobé stability, tendence k bioakumulaci a schopnosti snadného šíření v prostředí. Jedním z hlavních zdrojů PFAS v životním prostředí jsou hasicí pěny. Následující text shrnuje význam, metody a aktuální výzvy spojené s analýzou PFAS v hasicích pěnách, která analyticky představuje velmi složitou matici.

Úvod

Hasicí pěny jsou nepostradatelnou složkou moderní požární ochrany, zejména při zvládání požárů hořlavých kapalin v průmyslových areálech, na letištích nebo v rafineriích. Tyto pěny vynikají svým silným izolačním i chladicím účinkem, přičemž některé pěnové koncentráty (pěnidla) se využívají i jako smáčedla při hašení požárů pevných látek. Pro zajištění těchto vlastností se do pěnidel již po desetiletí přidávají diskutované PFAS. Tyto látky propůjčují pěnám výjimečnou stabilitu, účinnost a odolnost, což významně zvyšuje jejich hasební efektivitu.

PFAS však zároveň představují z environmentálního i zdravotního hlediska značný problém. Jejich výrazná chemická stálost způsobuje, že zůstávají v přírodě po velmi dlouhou dobu – jsou vysoce perzistentní a odolávají obvyklým rozkladným procesům. Kromě toho mají schopnost bioakumulace, což znamená, že se hromadí v organismech i potravních řetězcích. Výsledkem je celosvětově stoupající znepokojení a diskuse nejen odborné veřejnosti, ale i zákonodárců a běžných uživatelů těchto produktů. Řada studií upozorňuje, že některé PFAS mohou negativně ovlivňovat reprodukci, způsobovat toxicitu pro vodní organismy, zvyšovat riziko karcinogenity a působit dráždivě na pokožku či další tkáň. Jejich přítomnost v půdě a zejména ve zdrojích pitné vody se proto stává vážným rizikem pro ekosystémy i lidské zdraví.

Hasicí pěny se uvádějí jako jeden z nejvýznamnějších zdrojů uvolňování PFAS do životního prostředí celosvětově. Po jejich použití dochází často k pronikání fluorovaných látek do půdy a podzemní vody, kde mohou setrávat po celá desetiletí. S ohledem na tento fakt začaly evropské i světové instituce přijímat kroky směřující k omezení a postupnému zákazu používání pěnidel obsahujících PFAS. Evropská unie v současné době připravuje rozsáhlou legislativu, která má za cíl nahradit fluorovaná pěnidla jejich bezfluorovými alternativami nové generace. Tyto změny se dotknou nejen hasičských sborů, ale i celé řady průmyslových podniků a dalších uživatelů požárně bezpečnostní techniky [1].

Legislativa PFAS v pěnidlech

Legislativní regulace PFAS v hasicích pěnách se v posledních letech stává středem pozornosti odborné i laické veřejnosti, přičemž Evropská unie i jednotlivé státy přijímají stále přísnější opatření směřující k omezení a náhradě těchto chemických látek. Omezení a zákaz vybraných PFAS v pěnidlech jsou na globální úrovni zakotveny ve Stockholmské úmluvě o perzistentních organických polutantech [2]. Tato úmluva je následně implementována do legislativ jednotlivých zemí, které se k ní připojily.

Regulace pěnidel obsahujících PFAS v Evropské unii je založena na několika klíčových právních předpisech. Nařízení o perzistentních organických znečišťujících látkách (POPs, EU 2019/1021) upravuje celý životní cyklus těchto látek [3], zatímco Nařízení o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek (REACH, ES č. 1907/2006) stanovuje podmínky pro jejich uvádění na trh a použití [4]. Konkrétní omezení pro látky jako PFOA, PFHxS či C9-C14 PFCA vycházejí z nařízení Komise (EU) 2020/784, 2023/1608 a 2021/1297 [5, 6, 7].

V České republice jsou tato pravidla implementována prostřednictvím chemického zákona (zákon č. 350/2011 Sb.) a zákona o odpadech (zákon č. 541/2020 Sb.) [8, 9]. Jiná Nařízení EU stanovují limity pro PFAS v pěnidlech a upravují jejich používání, například zákaz při výcviku a testování nebo povinnost zabránit unikům. Cílem je přechod na bezfluorové alternativy v souladu s přísnější regulací PFAS.

Přehled limitů pro jednotlivé PFAS v pěnidlech uvádí tabulka.

Tab.: Přehled aktuální legislativy PFAS v pěnidlech.

Název sloučeniny nebo název skupiny sloučenin	Zkratka	Legislativní limit
Perfluoroktansulfonová kyselina, její soli a perfluoroktansulfonylfluorid	PFOS	10 mg/kg, (0,001 %)
Perfluoroktanová kyselina (PFOA) a její soli	PFOA	0,025 mg/kg, (0,0000025 %)
Sloučeniny příbuzné PFOA	-	1 mg/kg, (0,0001 %)
Perfluorhexansulfonová kyselina (PFHxS), její soli a sloučeniny příbuzné PFHxS	PFHxS	0,1 mg/kg, (0,00001 %)
Perfluorkarboxylové kyseliny obsahující 9 až 14 atomů uhlíku v řetězci (C9-C14 PFCA) a jejich soli	C9-C14 PFCA	25 ppb
Látky příbuzné C9-C14 PFCA	-	260 ppb
Undekafluorhexanová kyselina (PFHxA) a její soli	PFHxA	25 ppb
Látky příbuzné PFHxA	--	1 000 ppb
Všechna PFAS	PFAS	1 ppm (očekává se)

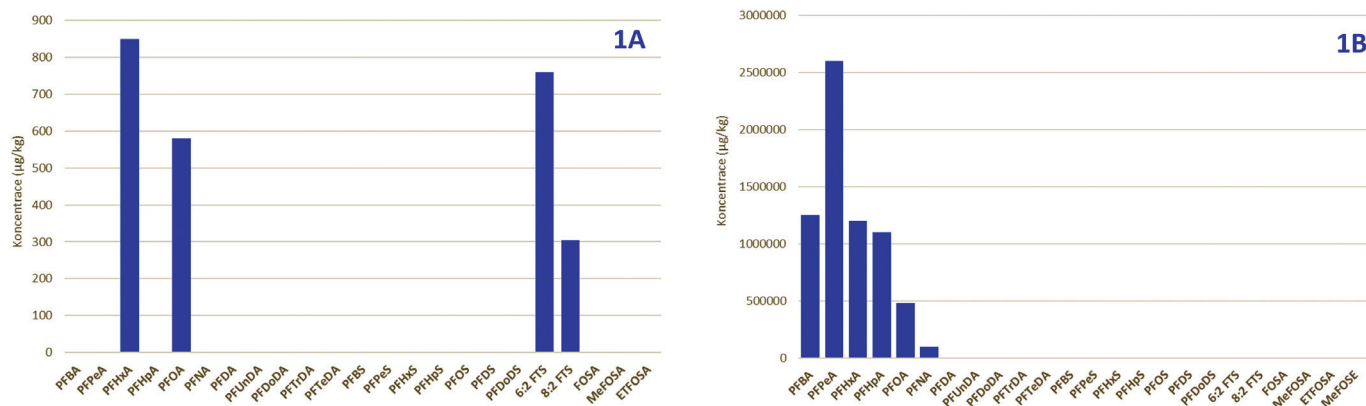
Stanovení PFAS v pěnidlech

Klíčovým bodem v procesu regulace PFAS je schopnost spolehlivě detekovat a analyzovat jejich přítomnost v hasicích pěnách nebo jiných industriálních kapalinách. PFAS zahrnují stovky až tisíce různých chemických látek, avšak akreditované laboratoře dnes běžně stanovují přibližně 50 až 60 konkrétních sloučenin z této skupiny. Ve většině hasicích pěn a jiných produktech obsahujících PFAS je však podstatná část těchto látek vázána ve složitějších polymerních strukturách. Analýza PFAS v různých maticích, včetně hasicích pěn, pitné vody nebo životního prostředí, může probíhat dvěma základními přístupy – cílovou a necílovou analýzou.

1) Cílová analýza PFAS

Rutinní laboratorní analýzy se zpravidla zaměřují na PFAS ve formě karboxylových a sulfonových kyselin, případně sulfonamidů, ale i dalších. Analýza samotná probíhá prakticky výhradně metodou

Obr. 1: PFAS detekované ve vzorku pěnidla (1A cílová analýza; 1B necílová TOPA analýza).



kapalinové chromatografie ve spojení s hmotnostní detekcí (LC-MS), a to buď pomocí přímého nástřiku vzorku v případě pitných vod nebo bývají vzorky přečištěny pomocí kolonek SPE (Solid-Phase-Extraction). Cílová analýza PFAS tak pokrývá pouze klíčové cílové analyty a může proto přítomnost PFAS v testovaných vzorcích, včetně pěnidel, výrazně podhodnotit. V praxi to znamená, že značné množství PFAS nemusí být vůbec detekováno.

2) Necílová analýza PFAS

Necílová analýza je přístup, který umožňuje detekci a často i identifikaci širokého spektra známých i neznámých PFAS, včetně jejich degradačních produktů nebo nově vznikajících sloučenin. Pro odhalení těchto „skrytých“ PFAS byly navrženy doplňkové analytické přístupy, například metoda **Total Oxidisable Precursor Assay (TOPA)**. Metoda TOPA představuje standardizovaný „před-přípravný“ krok analytického procesu, při kterém jsou vzorky vody (případně extrakty půdy nebo kalů) vystaveny oxidaci. Tento proces rozkládá komplexnější prekurzory PFAS na měřitelné cílové látky, které je pak možné běžnými analytickými metodami detekovat. Díky tomu lze lépe odhalit celkové množství PFAS přítomných v pěnidlech, včetně těch, které by rutinní cílová analýza nepostihla.

Pro stanovení komplexního rozsahu PFAS v hasicích pěních nebo industriálních kapalinách je kombinace cílové LC-MS i necílové analýzy TOPA (+LC-MS) dokonce naprostou nutností

Jako příklad nutnosti současné cílové i necílové analýzy PFAS v industriálních kapalinách nebo hasicích pěních je možné uvést následující příklad analýzy provedené v ALS laboratořích.

Cílová analýza jednotlivých sloučenin PFAS ve vzorku industriální kapaliny probíhala pomocí klasické metody LC-MS. Analýza byla provedena na 1000x zředěném vzorku pěnidla, limit kvantifikace PFAS byl 10 µg/kg. Ve vzorcích byly detekovány také pozitivní nálezy neregulovaných PFAS, například 6:2 FTS nebo 8:2 FTS. Výsledky analýz jsou uvedeny v grafu na obr. 1A.

Doplňková a paralelně probíhající necílová analýza téhož vzorku byla zaměřena na detekci a kvantifikaci všech PFAS látek (obr. 1B), zahrnuje tedy výsledky i pro látky, které nebyly v rozsahu standardní cílové analýzy. V tomto případě dochází během přípravy vzorku ke konverzi PFAS na perfluorokarboxylové kyseliny (PFCAs), které jsou následně kvantifikovány jako prekurzory PFAS. Limity kvantifikace pro PFCA touto metodou dosahují 20 µg/kg, za předpokladu, že se analyzuje 1000x zředěný vzorek. Účinnost oxidace metody TOPA byla kontrolována pomocí přidavky izotopicky značeného standardu 6:2 FTS. Pro provedení oxidačního testu nebyla ve vzorku detekována ani značená, ani nativní forma 6:2 FTS, což potvrzuje účinnost oxidace a naznačuje přeměnu těchto prekurzorů na měřitelné PFCA. S ohledem na vysoké koncentrace PFAS bylo nezbytné vzorky výrazně ředit, aby se předešlo kontaminaci analytického přístroje a umožnilo spolehlivé vyhodnocení výsledků. Je zřejmé, že pouze kombinace obou metod umožňuje komplexní pohled na celkové zastoupení PFAS v analyzovaném vzorku.

Závěr

Analýza PFAS ve vodách, hasicích pěních i v dalších typech vzorků je nezbytná pro důsledné monitorování těchto nebezpečných kontaminantů životního prostředí. Výskyt PFAS v hasicích pěních představuje významný zdroj potenciální kontaminace, a proto je jejich sledování a analýza klíčová jak pro prevenci, tak pro efektivní řízení environmentálních rizik. Stále však chybí komplexní informace o rozsahu kontaminace PFAS v různých lokalitách, přičemž Česká republika v tomto ohledu není výjimkou. Dostupná data jsou navíc často omezena pouze na omezený počet sledovaných analytů, což může vést k podhodnocení skutečného rozsahu problému. Z těchto důvodů je nutné v monitoringu životního prostředí pokračovat a rozšiřovat jej, a to jak využitím cílených analytických metod, tak i metod umožňujících stanovení celkového obsahu PFAS. Pouze kombinací těchto přístupů lze získat komplexní přehled o výskytu a šíření PFAS.

Literatura

- [1] Matějka, J., Buřičová, H. Legislativa pěnových hasicích koncentrátů. Časopis 112. 2024, roč. XXIII, č. 4, s. 17–21. ISSN 1213-7057.
- [2] Stockholmská úmluva o perzistentních organických polutantech.
- [3] Nařízení Evropského parlamentu a Rady (EU) 2019/1021 ze dne 20. června 2019 o perzistentních organických znečišťujících látkách, v přepracovaném znění.
- [4] Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1907/2006 ze dne 18. prosince 2006 o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek, o zřízení Evropské agentury pro chemické látky a o změně směrnice 1999/45/ES a o zrušení nařízení Rady (EHS) č. 793/93, nařízení Komise (ES) č. 1488/94, směrnice Rady 76/769/EHS a směrnic Komise 91/155/EHS, 93/67/EHS, 93/105/ES a 2000/21/ES.
- [5] Nařízení Komise v přenesené pravomoci (EU) 2020/784 ze dne 8. dubna 2020, kterým se mění příloha I nařízení Evropského parlamentu a Rady (EU) 2019/1021, pokud jde o zařazení perfluoroktanové kyseliny (PFOA), jejich solí a sloučenin příbuzných PFOA.
- [6] Nařízení Komise v přenesené pravomoci (EU) 2023/1608 ze dne 30. května 2023, kterým se mění příloha I nařízení Evropského parlamentu a Rady (EU) 2019/1021, pokud jde o zařazení perfluorhexansulfonové kyseliny (PFHxS), jejich solí a sloučenin příbuzných PFHxS.
- [7] Nařízení Komise (EU) 2021/1297 ze dne 4. srpna 2021, kterým se mění příloha XVII nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1907/2006, pokud jde o perfluorokarboxylové kyseliny obsahující 9 až 14 atomů uhlíku v řetězci (C9-C14 PFCA), jejich solí a látky příbuzné C9-C14 PFCA.
- [8] Zákon č. 350/2011 Sb., o chemických látkách a chemických směsích a o změně některých zákonů (chemický zákon), ve znění pozdějších předpisů.
- [9] Zákon č. 541/2020 Sb., o odpadech.