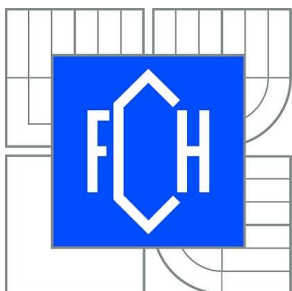


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
ENVIRONMENTAL PROTECTION

STANOVENÍ TENZIDŮ V PŮDĚ ODEBRANÉ Z POŽÁŘIŠŤ

DETERMINATION OF SURFACTANTS IN SOIL TAKEN FROM FIREPLACES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. BARBORA SVOBODOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. MILADA VÁVROVÁ, CSc.

BRNO 2011



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce: **FCH-DIP0541/2010** Akademický rok: **2010/2011**
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí
Student(ka): **Bc. Barbora Svobodová**
Studijní program: Chemie a technologie ochrany životního prostředí (N2805)
Studijní obor: Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805T002)
Vedoucí práce **prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.**
Konzultanti:

Název diplomové práce:

Stanovení tenzidů v půdě odebrané z požáříšť

Zadání diplomové práce:

1. Zpracování literární rešerše
2. Výběr vhodných environmentálních matric pocházejících z požáříšť
3. Optimalizace úpravy vzorků pevných matric před vlastním stanovením mobilní analytikou fy Merck
4. Stanovení aniontových, kationtových a neionogenních tenzidů v reálných vzorcích
5. Zhodnocení získaných výsledků a jejich interpretace

Termín odevzdání diplomové práce: 20.5.2011

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Barbora Svobodová
Student(ka)

prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.
Vedoucí práce

doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 15.1.2011

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tématem diplomové práce jsou tenzidy obsažené v hasicích pěnách. Vlastnosti hasicích pěn, jako pěnění, vodní toxicita a biodegradibilita, mají vliv na životní prostředí. Práce se zaměřuje na kontaminaci půdy velkým množstvím hasební vody. Experimentální část diplomové práce je věnována stanovení tenzidů methylenovou modří a mobilní analytikou.

ABSTRACT

The diploma thesis is focused on surfactants as compounds of fire fighting foams. Fire fighting foams have several characteristics including foaming, aquatic toxicity and biodegradability, which cause the environmental impact. This diploma thesis deals with the contamination of the soil by the large amount of the extinguishing water. The experimental part of the diploma thesis describes the determination of surfactants by the mobile analysis and the measurement of the methylene blue index.

KLÍČOVÁ SLOVA

hasicí pěny, tenzidy, mobilní analytika Merck, stanovení aniontových tenzidů methylenovou modří MBAS

KEYWORDS

fire fighting foams, surfactants, Merck mobile analysis, determination of anionic surfactants by the measurement of the methylene blue index MBAS

SVOBODOVÁ, B.: *Stanovení tenzidů v půdě odebrané z požáříšť*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta chemická, 2011. 56 s.

Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Mé poděkování za odborné vedení, cenné rady, připomínky a čas věnovaný konzultacím patří vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Miladě Vávrové, CSc. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Martě Skoumalové za pomoc při zpracování experimentální části a Ing. Petru Lacinovi za rady a připomínky.

OBSAH

| | | |
|---------|---|----|
| 1 | ÚVOD | 8 |
| 2 | TEORETICKÁ ČÁST..... | 9 |
| 2.1 | Tenzidy..... | 9 |
| 2.1.1 | Rozdělení tenzidů..... | 9 |
| 2.1.1.1 | Anionaktivní tenzidy | 9 |
| 2.1.1.2 | Kationaktivní tenzidy | 11 |
| 2.1.1.3 | Neionogenní tenzidy | 12 |
| 2.1.1.4 | Amfolytické tenzidy..... | 12 |
| 2.1.2 | Biodegradace tenzidů | 12 |
| 2.2 | Pěny..... | 14 |
| 2.2.1 | Pěnidla..... | 14 |
| 2.2.1.1 | Proteinová pěnidla..... | 15 |
| 2.2.1.2 | Fluoroproteinová pěnidla | 15 |
| 2.2.1.3 | Syntetická pěnidla | 15 |
| 2.2.1.4 | Pěnidla odolná vůči alkoholu | 15 |
| 2.2.1.5 | Pěnidla tvořící vodní film..... | 15 |
| 2.2.1.6 | Fluoroproteinová pěnidla tvořící film | 16 |
| 2.2.2 | Fyzikální a chemické vlastnosti hasicích pěn..... | 17 |
| 2.2.3 | Složení hasicích pěn | 17 |
| 2.2.3.1 | Organická rozpouštědla..... | 18 |
| 2.2.3.2 | Stabilizátory pěn..... | 18 |
| 2.2.3.3 | Hydrotropní látky | 18 |
| 2.2.3.4 | Inhibitory koroze | 19 |
| 2.2.3.5 | Konzervační přísady..... | 19 |
| 2.2.3.6 | Látky snižující teplotu tuhnutí..... | 19 |
| 2.2.4 | Hasicí účinky a použití hasicích pěn | 21 |
| 2.2.5 | Ekologické dopady hasicích pěn | 21 |
| 2.2.5.1 | Toxicita hasicích pěn..... | 23 |
| 2.2.5.2 | Bioakumulace | 25 |
| 2.2.5.3 | Biodergradabilita pěnidel | 25 |
| 2.2.5.4 | Čištění odpadních vod s přítomností tenzidů | 27 |
| 2.2.5.5 | Eutrofizace vod | 27 |
| 2.2.5.6 | Předcházení nepříznivým vlivům pěn na životní prostředí | 28 |
| 2.3 | Příprava vodného výluhu | 29 |
| 2.4 | Metody stanovení tenzidů | 30 |
| 2.4.1 | Stanovení aniontových tenzidů | 30 |
| 2.4.2 | Stanovení neiontových tenzidů | 31 |
| 2.4.3 | Stanovení kationtových tenzidů | 31 |

| | | |
|---------|--|----|
| 2.5 | Mobilní analytika | 32 |
| 3 | EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST | 33 |
| 3.1 | Odběr vzorků | 33 |
| 3.2 | Příprava vodného výluhu | 34 |
| 3.3 | Stanovení aniontových tenzidů methylenovou modří | 35 |
| 3.3.1 | Přístroje a pomůcky | 35 |
| 3.3.2 | Chemikálie | 35 |
| 3.3.3 | Rozsah měření | 35 |
| 3.3.4 | Kalibrace | 36 |
| 3.3.5 | Princip stanovení | 36 |
| 3.3.6 | Postup stanovení | 36 |
| 3.3.7 | Rušivé vlivy | 37 |
| 3.3.8 | Analýza vzorků | 37 |
| 3.4 | Stanovení tenzidů mobilní analytikou | 38 |
| 3.4.1 | Stanovení anionaktivních tenzidů mobilní analytikou (kyvetový test) | 38 |
| 3.4.1.1 | Princip metody | 38 |
| 3.4.1.2 | Rozsah měření | 38 |
| 3.4.1.3 | Rušivé vlivy | 38 |
| 3.4.1.4 | Přístroje, pomůcky a činidla | 38 |
| 3.4.1.5 | Postup | 38 |
| 3.4.2 | Stanovení kationaktivních tenzidů mobilní analytikou (kyvetový test) | 39 |
| 3.4.2.1 | Princip metody | 39 |
| 3.4.2.2 | Rozsah měření | 39 |
| 3.4.2.3 | Rušivé vlivy | 39 |
| 3.4.2.4 | Přístroje, pomůcky a činidla | 39 |
| 3.4.2.5 | Postup | 39 |
| 3.4.3 | Stanovení neionogenních tenzidů mobilní analytikou (kyvetový test) | 39 |
| 3.4.3.1 | Princip metody | 39 |
| 3.4.3.2 | Rozsah měření | 39 |
| 3.4.3.3 | Rušivé vlivy | 39 |
| 3.4.3.4 | Přístroje, pomůcky a činidla | 39 |
| 3.4.3.5 | Postup | 39 |
| 4 | VÝSLEDKY A DISKUZE | 40 |
| 4.1 | Stanovení aniontových tenzidů methylenovou modří | 40 |
| 4.2 | Stanovení tenzidů mobilní analytikou | 43 |
| 4.3 | Porovnání metod stanovení anionaktivních tenzidů | 46 |
| 5 | ZÁVĚR | 48 |

| | | |
|---|---|----|
| 6 | SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ | 49 |
| 7 | SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ..... | 53 |
| 8 | SEZNAM PŘÍLOH | 54 |
| 9 | PŘÍLOHY..... | 55 |

1 ÚVOD

Při posuzování prostředí, ve kterém žijeme, si musíme uvědomit, že lidská společnost dosáhla za posledních několik desetiletí vysokého stupně technického pokroku. Tento vývoj, zejména vývoj nových výrobních technologií však nestagnuje, ale jde neustále kupředu. Nové výrobky uváděné na trh se stávají nebezpečnými i proto, že se u nich zvyšuje riziko ovlivnění složek ekosystémů. Důsledkem lidské činnosti doprovázející tento pokrok je i zvýšené riziko vzniku požárů, protože se neustále zvyšuje počet nově syntetizovaných hořlavých látek.

Požáry patří v současné době k běžným jevům, které lze registrovat zejména ve velkých městech. Každým rokem dochází k nárůstu počtu těchto nenadálých událostí a to nejen u nás, ale na celém světě. V České republice došlo jen za první čtvrtletí roku 2010 k nárůstu požárů o 36 %, a to v porovnání s loňským rokem za stejné období. K těmto požárům došlo na různých místech, tj. v běžných cestovních prostředcích, letadlech, průmyslových podnicích, domácnostech i v pracovním prostředí. K ochraně proti požáru patří nejen vypracované protipožární krizové řízení, ale také vývoj nových látek, které jsou schopny vzniku požáru zabránit, případně ho alespoň zpomalit.

Při hoření často hoří i produkty a výrobky, které by vůbec neměly být umístěny v hořícím objektu. Z tohoto důvodu musí hasiči často přemýšlet o tom, kterou formu hašení zvolit. V současné době již mohou volit různé hasební prostředky, zejména takové, které pokud možno velmi rychle zamezí přístupu kyslíku. Mezi tyto prostředky lze zařadit také hasicí pěny.

Po mnoho století patřily k jediným prostředkům, používaným pro hašení požáru, pouze voda a písek. S rozvojem chemického průmyslu se však enormně zvýšilo riziko požárů hořlavých kapalin, které bylo velmi obtížné hasit vodou. Společně s vývojem nových chemických látek byly vyvíjeny i nové hasební prostředky. Úspěšným prostředkem pro boj s požáry paliv obsahujících uhlovodíky, tj. benzínů a nafty, se staly hasicí pěny. V dnešní době jsou hasicí pěny využívány při požárech ve výrobních provozech, skladech i přepravních zařízeních v petrochemickém průmyslu, v různých odvětvích chemického průmyslu, v letecké a silniční dopravě a při lesních požárech. Masivní využívání hasicích pěn však způsobuje i mnohé problémy. Požadované hasební účinky jednotlivých pěn zajišťují v nich obsažené tenzidy. Tyto látky se však mohou při hašení dostávat do půdy, čímž dochází k její kontaminaci těmito látkami, které mají rovněž negativní dopad na životní prostředí. Některé tenzidy a především produkty jejich degradace mohou být toxické; ve složkách životního prostředí jsou značně stabilní a mohou ohrozit faunu, flóru i zdraví lidí. Proto je nutné hasicí pěny používat s rozvahou a zejména hledat nové způsoby hašení, které jsou šetrné k životnímu prostředí.

Tato diplomová práce je zaměřena na posouzení možnosti kontaminace půdy z požářišť vybranou skupinou tenzidů obsažených v hasicích pěnách. Ke sledování úrovně kontaminace aniontových tenzidů budou použity dvě metody, a to metoda založená na využití methylenové modři a metoda využívající mobilní analytiku firmy Merck se spektrofotometrickou koncovkou. Tato druhá metoda bude také aplikována na stanovení kationtových a neionogenních tenzidů.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Tenzidy

Povrchově aktivní látky, známé také pod kratším názvem tenzidy, jsou organické látky, které mají schopnost se již při nízkých koncentracích adsorbovat na fázovém rozhraní a snižovat mezifázové, resp. povrchové napětí. Podstatou snižování povrchového napětí je molekulární struktura tenzidů. Molekula tenzidu se skládá ze dvou polárně rozlišených částí. Hydrofobní část molekuly, která je orientovaná směrem ven k molekule vody, je tvořena dlouhým uhlovodíkovým řetězcem (C₈ a více). Uhlíkaté řetězce mohou být fluorované, perfluorované a siloxanové; mohou být rozvětvené a také mohou být spojené s benzenovými jádry. S rostoucí délkou uhlíkatého řetězce se zvětšuje povrchová aktivita tenzidů, což je charakterizováno snižující se rozpustností látek ve vodě a směsi organického rozpouštědla a vody. Hydrofilní část je tvořena alespoň jednou funkční skupinou obsahující heteroatomy (COOH, SO₃H a další), která směřuje ke smáčenému povrchu [4, 5, 6, 24].

Charakteristickou vlastností tenzidů je tvorba micelárních roztoků. Schopnost vytvářet micely je podmíněna přítomností hydrofobní a hydrofilní skupiny v molekule tenzidu. V roztocích s nízkou koncentrací tenzidů se molekuly tenzidů vyskytují jako monomery. S rostoucí koncentrací se molekuly formují a vytvářejí micely. Koncentrace tenzidů ve vodě, kdy se začínají objevovat micely, se nazývá kritická micelární koncentrace. Molekuly tenzidů jsou v micelách uskupeny tak, že vnější vrstvu tvoří hydrofilní části monomerů a vnitřní vrstvu tvoří hydrofobní části. Díky této struktuře má micela hydrofilní vlastnosti a může se rozpouštět ve vodě [4, 29, 34].

Ve výrobě hasicích pěn se prozatím přednostně uplatnily hlavně anionaktivní tenzidy, a to alkylsírany, alkansulfonáty a alkensulfonáty a dnes už méně používané alkylarylsulfonáty, sírany oxyethylovaných alkoholů a alkylfenolů a také deriváty kyseliny sulfojantarové. Pro své smáčecí schopnosti jsou přidávány do hasicích pěn především tyto neiontové tenzidy: oxyethylované alkoholy, alkylfenoly a amidy. V některých druzích pěnidel se vyskytují i amfolytické tenzidy a kationaktivní tenzidy s perfluorovaným uhlíkovým řetězcem [4].

2.1.1 Rozdělení tenzidů

Rozdělení tenzidů souvisí s jejich chováním ve vodných roztocích. Pokud dochází ve vodném prostředí k jejich disociaci, jedná se o iontové tenzidy. V případě, že k disociaci nedochází, hovoříme o tenzidech neiontových. Iontové tenzidy dále dělíme na anionaktivní, kationaktivní a amfolytické [4].

2.1.1.1 Anionaktivní tenzidy

Na výrobu syntetických anionaktivních tenzidů se jako výchozí suroviny používají jednosytné alkoholy s delším uhlíkatým řetězcem, dále mastné kyseliny a nenasycené uhlovodíky C₈ – C₁₈, toluen, naftalen a fenol. Jako činidlo je používána koncentrovaná kyselina sírová, oleum, kyselina chlorsulfonová a oxid sírový [5].

Alkylbenzensulfonany (sulfofenylalkany)

Alkylbenzensulfonany jsou nejčastěji používané anionaktivní tenzidy a podílejí se na velkém rozšíření pěnotvorných hasicích prostředků. Jednalo se především o pěnidla obsahující dodecylbenzensulfonan sodný. Tato látka má výborné pěnotvorné i smáčivé vlastnosti a je velmi dobře rozpustná ve vodě. Její nevýhodou je však to, že pro přípravu kapalného koncentrátu je nezbytné používat organické rozpouštědlo. Alkylbenzensulfonany, připravované alkylací benzenu uhlovodíkovými frakcemi C₁₀ – C₁₈ z ropy, případně jejich sulfonací, mají obecný vzorec (R¹R²)=CH-C₆H₄-SO₃Na; strukturně obsahují aromatické jádro navázané na sekundární uhlíkový atom. Z důvodu špatného biologického rozkladu alkylbenzensulfonanů s rozvětvenými alkyly se pěnidla obsahující tyto látky v dnešní době už téměř nepoužívají [4, 6].

Alkylsířany (alkylsulfáty)

Alkylsířany, s obecným vzorcem R-CH₂-O-SO₃Na, jsou vyráběny sulfatací vyšších alifatických alkoholů C₁₀ – C₁₈. Charakteristické je pro ně postavení sulfátové skupiny -O-SO₃Na na konci řetězce. Nejčastěji používaným alkylsířanem při výrobě syntetických pěnidel je dodecylsířan sodný, který se přidává ve formě příměsí nebo doprovází tetradecylsířan sodný. Lineární alkylsířany jsou dobře biologicky rozložitelné [4,6].

Alkansulfonáty

Alkansulfonáty jsou méně častou složkou pěnidel. Příkladem těchto látek může být pentadekansulfonan sodný. Výhodou alkansulfonátů je výborná biodegradabilita a schopnost tvořit pěnu v kyselém i zásaditém prostředí [4].

Sířany oxyethylovaných alkoholů

Sířany oxyethylovaných alkoholů mají horší pěnotvorné vlastnosti než alkylsířany a alkylarylsulfonáty, ale jsou více odolné vůči tvrdé vodě. Jejich výhodou jsou výborné smáčecí a emulgační vlastnosti a dobrá biologická rozložitelnost. Nevýhodou je naopak teplota rozpadu kolem 40 °C, a proto se v hasicích pěnách vyskytují pouze jako přídatný tenzid. Příkladem této skupiny látek může být sířan oxyethylovaného dodekanolu [4].

Deriváty kyseliny sulfojantarové

Deriváty kyseliny sulfojantarové, například diizooktylsulfojantaran sodný, mají dobré pěnotvorné, čistící a smáčecí vlastnosti. Tyto látky jsou součástí tenzidového základu syntetických pěnidel. Rozvětvené alkylové řetězce derivátů kyseliny sulfojantarové snižují rychlost biologického rozkladu [4].

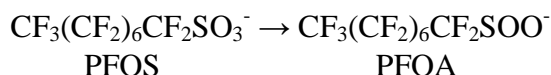
2.1.1.2 Kationaktivní tenzidy

Kationaktivní tenzidy s perfluorovanými uhlíkovými řetězci

Důležitou složkou pěnidel tvořících vodní film jsou tenzidy s perfluorovanými uhlíkovými řetězci, především sulfofluor perfluor-n-oktyl. Látky, které obsahují perfluorované uhlíkové řetězce jsou velmi špatně biologicky rozložitelné, mají vysokou stabilitu a kromě toho byla prokázána jejich bioakumulace v některých živých organismech [4].

Fluorované a perfluorované uhlovodíky jsou mimořádně stabilní, odolávají hydrolyze, fotolýze, mikrobiální degradaci, metabolismu obratlovců, vysokým teplotám i nukleární radiaci. Jejich výjimečné chemické, fyzikální a biologické vlastnosti jsou způsobeny vysokou elektronegativitou atomů fluoru, vysokou energií vazby C-F a malým rozměrem fluorových atomů [16].

Perfluorované tenzidy jsou získávány elektrochemickým fluorováním metodou telomerizace. Komerčně prováděná telomerizace tetrafluoroethylenu s pentafluorethyl jodidem byla zavedena firmou Du Pont. Dosud bylo patentováno několik modifikací této metody. První etapou výroby je polymerace za přítomnosti velkého množství regulátoru (ethylen), který je navázán ve struktuře polymeru. Ve druhé etapě jsou na šestiuhlíkový perfluorovaný řetězec připojeny zbývající části, které tvoří hydrofilní část tenzidu. Koncovými produkty tvorby fluorovaných tenzidů technologií firmy 3M jsou perfluoroktylsulfonát (PFOS), soli kyseliny perfluorooktanové (PFOA) a již zmíněný sulfofluor perfluor-n-oktyl (PFOF). Koncem 90. let 20. století byla provedena studie, v rámci které byla vyšetřována krev pracovníků, kteří se podíleli na výrobě. Výsledky prokázaly vysokou hladinu, a to v rozmezí 1,0 – 71 ppm, organického fluoru v jejich krevním séru. Krátce na to byla tato látka identifikována rovněž v konzervované krvi uložené v krevních bankách a také v suchozemských a mořských organismech na celém světě. Zjistilo se také, že PFOS narušuje metabolismus lipidů a steroidů a byl prokázán i jeho podíl na rakovině močového měchýře a prostaty. Na základě dalšího výzkumu byl PFOS zařazen mezi perzistentní, toxické a bioakumulující látky (PTBs). V menších koncentracích byla v rostlinných i živočišných organismech detekována PFOA, přičemž se ukázalo, že PFOS se může biodegradovat na PFOA [4, 16, 28]. Biodegradaci PFOS na PFOA znázorňuje následující rovnice:



Kationaktivní smáčedla

Kationaktivní tenzidy mají především desinfekční, změkčovací a antistatické účinky, a proto nejsou jako hasicí prostředky příliš používány. Využívaným kationaktivním smáčedlem je laurylamidoethylpyridinium chlorid, který je distribuovaný pod názvem „Katexol“. Tenzidy této skupiny jsou kvarterní amoniové a pyridinové sloučeniny, což znamená, že hydrofilní částí je kvarterní dusík ve formě amoniového kationu nebo dusík obsažený v pyridinu. Hydrofobní částí je dlouhý uhlovodíkový řetězec [2, 6].

2.1.1.3 Neionogenní tenzidy

Neiontové povrchově aktivní látky se vyznačují dobrými pěnotvornými vlastnostmi, do pěnidel se však přidávají zejména pro své smáčecí schopnosti. S výhodou se potom využívají ve směsích s anionaktivními tenzidy, se kterými vykazují synergetické efekty v oblasti povrchového napětí roztoků a pěnotvorných schopností, a kterým také zabraňují ve srážení nerozpustných vápenatých solí. Do skupiny neionogenních tenzidů patří hlavně adukty alkylenoxidů (ethylenoxidu) s etherovým, aminovým, amidovým nebo esterovým můstkem, který spojuje hydrofilní polyalkylenoxidovou část molekuly s hydrofobní částí tvořenou alifatickým nebo alkylfenolovým uhlovodíkovým řetězcem. Počtem molekul ethoxylových skupin, adovaných na hydrofobní část molekuly, je možné měnit vlastnosti tenzidu. Zástupcem neionogenních tenzidů, využívaným při výrobě hasicích pěn, je ether dodecylglykol polyethylenový ze skupiny ethoxylovaných alkylfenolů. Tato látka má velmi dobré pěnotvorné, prací i smáčecí schopnosti a je odolná proti kyselinám, zředěným zásadám a koncentrovaným elektrolytům. Přítomnost benzenového jádra u ethoxylovaných alkylfenolů zapříčiňuje jejich sníženou schopnost biodegradace [4, 6, 32].

2.1.1.4 Amfolytické tenzidy

Amfolytické (amfoterní) tenzidy jsou součástí mnoha patentovaných receptur hasicích pěn, avšak pro jejich náročnou technologii výroby a s tím spojenou vysokou cenou, se v praxi používají jen zřídka. Jsou dobře kombinovatelné s ostatními druhy tenzidů, a proto se přidávají jako zušlechťující přísady do nové generace pěnidel. Amfoterní charakter molekuly je dán přítomností dvou hydrofilních skupin, kyselá (karboxylová skupina, sulfoskupina) a zásaditá (amoniová skupina a aminoskupina). To způsobuje, že amfolytické tenzidy se v alkalickém prostředí chovají jako aniontové a v kyselém prostředí jako kationtové tenzidy. Nejvýznamnějším zástupcem této skupiny jsou alkylbetainy. Betainy karboxylové nebo sulfonátové sloučeniny mají dobré pěnotvorné vlastnosti; kromě toho vykazují i výborné smáčecí, baktericidní a stabilizační schopnosti [4, 6].

Charakter amfolytických látek mají také polypeptidy, které jsou součástí pěnidel s proteinovým základem. Polypeptidy se získávají hydrolýzou přírodních bílkovin, jakými jsou například keratin, kasein nebo albumin. Nevýhodou hydrolyzátů bílkovin je jejich nízká povrchová aktivita, hlavní výhodou je jejich přírodní původ, díky kterému jsou snadno biologicky rozložitelné. Roztoky proteinových pěnidel nezpůsobují významné znečištění životního prostředí, což však neplatí pro proteinová pěnidla obsahující fluorované tenzidy (FP a FFFP) [4].

2.1.2 Biodegradace tenzidů

Pojem biodegradace označuje biochemický rozklad látek působením mikroorganismů. Určité druhy bakterií jsou schopné metabolizovat tenzidy a využívat je jako zdroj energie a jako stavební látky na biosyntézu vlastního těla. Výsledkem první fáze metabolického rozkladu tenzidů je ztráta povrchové aktivity. Z ekologického hlediska však primární rozklad není dostačující a proto je nutné, aby se tenzidy úplně rozložily na konečné produkty látkové přeměny, tj. CO_2 , H_2O , NO_3^- , SO_4^{2-} . Biochemické reakce probíhající při rozkladu tenzidů jsou stejné jako reakce probíhající při rozkladu ostatních organických látek. Všechny rozkladné reakce tenzidů jsou katalyzovány enzymy a probíhají buď samovolně v odpadních vodách nebo ve vodních tocích, případně jsou vyvolány uměle v čistírnách odpadních vod pomocí aktivovaného kalu.

Při biochemickém rozkladu tenzidů se uplatňují především tyto tři obecně platné oxidační mechanismy: β – oxidace, ω – oxidace a oxidace aromatického jádra.

β – oxidace je typická pro rozklad lineárních uhlovodíků s karboxylovou skupinou. V průběhu rozkladu dochází k postupnému zkracování řetězce o dva atomy uhlíku a také k degradaci uhlovodíkového řetězce mastné kyseliny. Při aerobních podmínkách je vodík přenášen na atmosférický kyslík za vzniku vody, v anaerobním prostředí jsou akceptory vodíku uhlíkaté sloučeniny nebo sulfáty.

ω – oxidace je prvním stupněm rozkladu tenzidů a probíhá na koncové methylové skupině hydrofobního řetězce, kterou převádí na skupinu karboxylovou. Další rozklad probíhá potom β – oxidací.

Oxidace aromatického jádra probíhá podle mechanismu degradace aromatického jádra, které je přítomné ve všech organismech. Jako příklad jsou uváděny dva mechanismy biodegradace pyrokatecholového jádra, které mají obecnou platnost pro benzenové jádro a deriváty benzenu. Štěpení benzenového jádra probíhá oxidací molekulovým kyslíkem a je katalyzováno enzymy. Při biodegradaci pyrokatecholového jádra se kruh rozštěpí vedle hydroxylové skupiny. Vzniklá kyselina dikarboxylová se mění molekulovými přesmyky na kyselinu β –ketoadipovou, která se mechanismem β – oxidace odbourává na octan a jantaran. Při druhém mechanismu rozkladu vznikne štěpením aromatického jádra mravenčan, acetaldehyd a pyrohroznan. Všechny uvedené metabolity jsou metabolity nejrozšířenějších typů buněk [10, 11, 34, 35].

Mechanismus a kinetiku biodegradace tenzidu ovlivňuje jeho chemická struktura. Rychlost biodegradace alkylbenzensulfonanů je dána rozměrem a strukturou alkylového řetězce, polohou fenylové skupiny a vlastním rozkladem aromatického jádra. K biodegradaci dochází snáze, pokud je alkylový řetězec delší a méně rozvětvený a zvětšuje-li se vzdálenost mezi sulfoskupinou a methylovou skupinou. Stupeň biodegradace ovlivňuje poloha fenylové skupiny. Před rozkladem benzenového jádra probíhá oxidace alkylového řetězce a jeho terminální skupiny; tato oxidace se zastaví na uhlíkovém atomu, na kterém je navázaná fenylová skupina. Posuzujeme-li stupeň rozkladu alkylbenzensulfonanů na základě ztráty povrchové aktivity, potom stupeň rozkladu, který je spojený s posunem fenylové skupiny do středu alkylového řetězce, klesá. Rozvětvené alkylbenzensulfonany jsou velmi těžko biologicky rozložitelné. Jejich rozklad je závislý na počtu, poloze a druhu vázaných substituentů a je potlačen v případě, pokud je na konci alkylového řetězce přítomen kvarterní uhlík. Rozkladem alkylového řetězce sice dochází ke ztrátě povrchové aktivity, avšak produkty tohoto rozkladu jsou přechodně odolné vůči působení mikroorganismů a další rozklad nastává až po jejich adaptaci na novou živinu [11, 33].

Během první fáze biologického rozkladu alkylsulfátů probíhá hydrolýza sulfoesterové vazby na síran a alkohol. Alkohol se dále oxiduje na mastnou kyselinu, která se rozkládá β – oxidací. Lineární alkylsulfáty se rozkládají poměrně rychle, rozvětvené jsou ale značně rezistentní [10, 11, 34, 35].

Biodegradace neionogenních tenzidů na bázi ethylenoxidových aduktů probíhá na hydrofobní i hydrofilní části molekuly. Hydrofobní část má stejné složení jako u aniontových tenzidů a její rozklad probíhá podle výše popsaných mechanismů. Biodegradace hydrofilního polyethylenglykoetherového řetězce probíhá postupným odštěpováním ethylenglykolu. Ten se dále oxiduje přes kyselinu hydroxyoctovou a glyoxylovou až na CO_2 a H_2O . Rychlost biodegradace klesá s rostoucí délkou polyethylenglykoetherového řetězce. Tenzidy s řetězcem, který obsahuje 5 – 20 molekul vázaného ethylenoxidu, jsou dobře biologicky rozložitelné, naopak tenzidy s více jak 70 vázanými skupinami ethylenoxidu jsou prakticky biochemicky nerozložitelné [10, 11, 34, 35].

2.2 Pěny

Hasicí pěna je disperze plynu (nejčastěji vzduchu) v kapalném disperzním prostředí. Podle způsobu přípravy se hasicí pěny dělí na chemické a mechanické. Chemické pěna je připravována chemickou reakcí kyselých a zásaditých složek v roztoku za přítomnosti stabilizátoru pěny (mokrý způsob), případně smícháním práškové směsi s vodou (suchý způsob). Mechanická pěna se připravuje mechanickým smícháním roztoku vody a pěnotvorné přísady s atmosférickým vzduchem v pěnotvorném zařízení [1, 3, 29, 30].

Běžným způsobem dělení hasicích pěn je jejich třídění podle stupně napěnění. Hasicí účinek pěn stoupá s rostoucím číslem napěnění, avšak klesá s rostoucím napěněním. Číslo napěnění je definováno jako poměr objemu pěny k objemu pěnotvorného roztoku, ze kterého pěna vznikla.

Podle tohoto kritéria dělíme hasicí pěny na:

- těžké pěny (číslo napěnění do 20) – obsahují málo vzduchu a hodně vody, rychle přilnou k hořlavým materiálům – rozprostřou se na povrch a vytvoří pokrývku, tím zamezí přístupu kyslíku k hořlavé látce a zároveň ji ochlazují;
- střední pěny (číslo napěnění od 20 do 200) – jejich aplikace je omezena krátkým dosahem, obsahují méně vody než těžké pěny; jejich hlavní účinek spočívá v zamezení přístupu plynného oxidovaadla;
- lehké pěny (číslo napěnění více jak 200) – jejich hlavní efekt je dusivý, nemají žádný dostřik, musí se dopravovat speciálními rukávy do maximální vzdálenosti 250 m [1, 3].

2.2.1 Pěnidla

Pěna jako hasební látka je připravována na místě v okamžiku zásahu, a to smícháním pěnidla s vodou v poměru vytvářejícím pěnotvorný roztok. Vlastnosti připravované hasicí pěny a její kvalitu významně ovlivňují vlastnosti a čistota látek použitých na její přípravu. Pro přípravu hasicí pěny je nejvhodnější použít vodu pitnou, lze však použít i povrchovou vodu z řek a jezer, případně i vodu mořskou nebo upravenou odpadní vodu. Povrchové vody však mohou obsahovat látky snižující kvalitu připravované pěny (oleje, soli, aj.). Přidáním většího množství pěnidla je možné pozitivně ovlivnit kvalitu připravované pěny. Nezanedbatelná je také kvalita vzduchu, bylo prokázáno, že například kouřové plyny silně tlumí vznik pěny. Přidáním většího množství pěnotvorného přípravku však nepříznivý vliv kouřových plynů eliminovat nelze [1, 2].

Pěnidla podle jejich vlastností a složení dělíme na proteinová, flouroproteinová, syntetická, pěnidla odolná alkoholu a pěnidla tvořící vodní film.

2.2.1.1 Proteinová pěnidla

Proteinová pěnidla (P) jsou kapaliny vyrobené hydrolyzou granulovaného keratinového proteinu bez přidání fluorovaných povrchově aktivních látek. Kromě toho obsahují stabilizátory pěny, konzervační přísady, antikorozivní látky a mrazuvzdorné přísady. Jsou dobře rozpustné ve vodě. K jejich výhodám patří tvorba homogenní pěnové pokrývky a odolnost vůči tepelnému sálání a kyselému prostředí. Nevýhodou je jejich omezená životnost skladování a nepříjemný zápach způsobený rozkládajícími se proteiny. Proteinová pěnidla slouží pouze k přípravě těžké pěny na uhlovodíková paliva. Pěnotvorný roztok obsahuje 4 až 6 % pěnidla ve vodě, číslo napěnění se pohybuje v rozmezí od 6 do 10. Příkladem proteinového pěnidla pro nepolární hořlavé látky je Tutogen F, pro polární hořlavé kapaliny jsou to Tutogen L a Polydol [1, 2, 3].

2.2.1.2 Fluoroproteinová pěnidla

Fluoroproteinová pěnidla (FP) jsou proteinová pěnidla s přídavkem fluorovaných povrchově aktivních látek. Připravují se přimícháním fluorovaných látek rozpustných ve vodě k proteinovým pěnotvorným přísadám. Vytvářejí tužší pěnovou pokrývku, pěna se přichytává ke kovovým povrchům a je kompatibilní s hasicím práškem. Rozpadává se pomalu a je velmi odolná vůči zpětnému rozhoření. Použití fluoroproteinových pěnidel výrazně snižuje dobu hašení, a to v porovnání s obyčejnými proteinovými pěnidly [1, 2, 3].

2.2.1.3 Syntetická pěnidla

Syntetická pěnidla (S) jsou látky na bázi syntetických povrchově aktivních uhlovodíků. Jejich základní složkou jsou sulfáty nebo sulfonáty vysokomolekulárních alkoholů, dále mohou obsahovat fluorované povrchově aktivní látky, stabilizátory pěny, látky zlepšující mísitelnost a mrazuvzdorné přísady. Mají široké spektrum použití, protože slouží k výrobě lehké, střední i těžké pěny. Lehká pěna má své využití při požárech v rozlehlých halách, střední pěna se využívá k hašení hořlavých kapalin [1, 2, 3].

2.2.1.4 Pěnidla odolná vůči alkoholu

Pěnidla odolná vůči alkoholu (AR – Alcohol Resistant) jsou kombinací syntetických stabilizátorů, pěnotvorných činidel, fluorovaných látek a přísad tvořících rezistentní membránu. Tyto přísady zůstávají v pění až do té doby, než se vzniklá pěna dostane do kontaktu s polárním rozpouštědlem. Polární rozpouštědlo se při reakci s pěnovou pokrývkou spojí s přísadami a vytvoří polymerní membránu, která zabraňuje destrukci pěnové pokrývky [3].

2.2.1.5 Pěnidla tvořící vodní film

Pěnidla tvořící vodní film (AFFF – Aqueous Film Forming Foam) jsou kombinací vysoce fluorovaných povrchově aktivních látek a syntetických pěnotvorných činidel. Pěnotvorné přísady tvořící vodní film objevila a začala vyrábět firma 3M™ po názvem „Light Water“ (Lehká voda). Dne 6. 5. 2000 však společnost ohlásila, že se souhlasem US Environmental Protection Agency výrobu Lehké pěny ukončuje. Rozhodnutí bylo odůvodněno potenciálním dlouhodobým vlivem perfluorované sloučeniny PFOS na životní prostředí [2, 12].

Pojmenování „Light Water“ získal výrobek na základě svých vlastností. Koncentrát má sice hustotu mírně vyšší než 1, přesto však roztoky „Light Water“ plavou na hladině hořlavých kapalin lehčích než voda. Při hašení způsobují vytvoření vodního filmu. Tenká vrstva pěnnotvorného roztoku se rozprostře na povrch hašené kapaliny a vytvoří ochrannou monomolekulární blánu. Díky tomu se hořlavá kapalina nemůže odpařovat a zároveň vodní film brání přístupu kyslíku k hořlavému souboru. Blána zároveň brání znovuvznícení, ke kterému nedojde ani ponořením hořícího předmětu do hořlavé kapaliny. Vodní film je tvořen pouze v případě, pokud je rozdíl povrchového napětí ropných produktů a hasicí pěny větší než mezifázové napětí těchto kapalin [2, 16]:

$$\gamma_1 - \gamma_2 > \gamma_3$$

γ_1 je povrchové napětí ropného produktu

γ_2 povrchové napětí hasicí pěny

γ_3 je mezifázové napětí ropného produktu a hasicí pěny

Roztoky „Light Water“ se používají pro hašení požárů nepolárních kapalin požární třídy B v petrochemickém průmyslu, dále na letištích a v námořní dopravě. Lehká voda zlepšuje smáčecí vlastnosti sladké i mořské vody, a proto je s úspěchem využívána k hašení skladů papíru, dřeva, gumy, plastických hmot a dalších látek požární třídy A. Pro hašení organických polárních kapalin je však naprosto nevhodná. Bylo zjištěno, že polární kapalina vodní film pod pěnou naruší a pěnu tak likviduje. Pro hašení polárních hořlavých kapalin byla vyvinuta modifikace Lehké vody. Pokud použijeme tuto modifikaci, tak se na povrchu hořící polární kapaliny vytvoří kompaktní polymerní film, který chrání pěnu a vodní film před porušením. Při mechanickém narušení se polymerní film regeneruje samozacelením [2, 26].

K největším výhodám Lehké vody patří rychlý účinek při zásahu, který omezuje tvorbu kouře a toxických zplodin. Další výhodou je chemická stabilita, která umožňuje použití při hašení chemikálií, rozpouštědel a dalších látek v chemickém a petrochemickém průmyslu. Chemická a tepelná stabilita předurčuje Lehkou vodu k použití při dlouhotrvajících požárech s vysokými teplotami. Lehká voda je kompatibilní s hasicími prášky, ale nedoporučuje se míchat s dalšími tenzidy. Nespornou výhodou je také odolnost proti stárnutí a rozkladu, což umožňuje dlouhodobé skladování [2].

Hlavními složkami pěnidel tvořících vodní film jsou perfluoroktylsulfonát (PFOS) a soli kyseliny perfluoroktanové (PFOA). Obě tyto látky jsou významnými kontaminanty životního prostředí, protože jsou velmi stabilní po dlouhou dobu a mají schopnost bioakumulace. Zjistilo se, že jsou toxické pro vodní organismy, velmi toxické pro včely a jsou potenciálními karcinogeny. Ačkoli je jejich osud v životním prostředí stále studován, objevily se již hlasy volající po zákazu jejich výroby [15, 41].

2.2.1.6 Fluoroproteinová pěnídla tvořící film

Fluoroproteinová pěnídla tvořící film (FFFP) jsou kombinací fluorovaných povrchově aktivních látek s proteinovou pěnou. Jsou odolná vůči zpětnému zahoření a mají zvýšenou hasicí sílu. Na povrchu některých uhlovodíkových paliv vytváří vodní film [1, 3].

2.2.2 Fyzikální a chemické vlastnosti hasicích pěn

- hustota;
- pH – záporný dekadický logaritmus aktivity vodíkových iontů, hodnoty pH jsou u pěnidel indikátorem kvality; pH nesmí být při teplotě 20°C +/- 1°C menší jako 6,0 a větší jako 9,5;
- viskozita – vyjádření tekutosti kapaliny, je závislá na teplotě (s rostoucí teplotou klesá); je indikátorem schopnosti rozprostření a přilnavosti pěny;
- povrchové napětí – napětí rozhraní mezi pěnotvorným roztokem a vzduchem;
- číslo napěnění – poměr objemu hotové pěny k objemu původního pěnotvorného roztoku před dodáním vzduchu; závisí na použití různých aspiračních zařízení nebo na dodávce energie. Podle čísla napěnění rozdělujeme pěny na lehké, střední a těžké;
- stabilita pěny – relativní schopnost hotové pěny odolávat přirozenému splasknutí a rozpadu venkovními vlivy. Je ovlivněná vylučováním vody z pěny. Definuje se poločasem (čtvrtčasem) rozpadu;
- poločas (čtvrtčas) rozpadu – čas potřebný na vyloučení poloviny (čtvrtiny) vody obsažené v pění; je mírou stability pěny a označuje se jako rychlost rozpadu; tj. rychlost, při které bubliny hotové pěnové pokrývky praskají a uvolňují svůj roztok; ovlivňuje chemické složení pěny;
- mrazuvzdornost pěnidel – teplota, při které je látka kapalná a nezačíná vylučovat tuhé části;
- obsah sedimentu představuje procentuální podíl tuhých částic, které mohou být odstředěné z pěnotvorného roztoku;
- součinitel rozprostření pěnotvorného roztoku – je definován jako rozdíl povrchového napětí cyklohexanu, povrchového napětí pěnotvorného roztoku a mezipovrchového napětí cyklohexanu a pěnotvorného roztoku. Pěnotvorný roztok, který má součinitel rozprostření větší než nula je filmotvorný. Vyjadřuje možnost vytvoření filmu, ale není ukazatelem jeho kvality;
- tepelná odolnost – schopnost pěnové pokrývky odolávat účinkům tepla;
- odolnost vůči zpětnému rozhoření – schopnost pěnové pokrývky odolávat plameni a tepelným vlivům, jaké jsou vidět u částečně uhašených požárů [1, 3].

2.2.3 Složení hasicích pěn

Pěnidla jsou vícesložkové kapalné koncentráty, jejichž specifické použití klade určité nároky na jejich složení. Protože jsou pěnidla do vody dávkována pomocí injektorových přiměšovačů, musí se jejich viskozita pohybovat od několika desítek mPa.s při teplotě 20 °C do 200 mPa.s při minimální teplotě použití. Výrobci garantovaná minimální teplota použití se pohybuje kolem -15°C, teplota tuhnutí bude v tomto případě -17 až -18 °C [4].

Důležitou složkou pěnidel jsou inhibitory koroze. Pěnidla by neměla mít korozivní účinek na kovové části armatur používané při přípravě hasicích pěn a neměla by způsobovat korozi oceli, mosazi a slitin hliníku [4].

Během skladování nesmí pěnidla podléhat nežádoucím změnám, a proto pěnidla obsahují konzervační a baktericidní přísady. Nejnáchylnější k nežádoucím změnám jsou pěnidla proteinová, a to z důvodu přírodního původu obsažených tenzidů [4].

Stabilitu pH pěnidel v rozmezí 6,5 – 8,0 zajišťuje stabilita všech složek koncentráту při teplotě uskladnění. Pro udržení hodnot pH požadovaného rozmezí se k pěnidlům přidávají příměsy pufrů [4].

Kromě tenzidů uvedených v kapitole tenzidy, obsahují pěnidla následující složky:

2.2.3.1 Organická rozpouštědla

Použití organických rozpouštědel v pěnidlech je nezbytné pro udržení jejich nízké viskozity při obsahu tenzidů 20 %. U prvních syntetických pěnidel byl používán ethanol, n-propylalkohol nebo isopropylalkohol, avšak pěny obsahující tato rozpouštědla byly málo stabilní. V letech 1960 až 1970 byly nejčastěji používanými rozpouštědly v pěnidlech 1-butanol a isobutanol; tato rozpouštědla se však neosvědčila pro svou nízkou stabilitu a citlivost na vody s vysokým obsahem solí. V dnešní době se používají glykoethery, a to karbitol (diethylenglykolmonoethylether), butylkarbitol a butylcelosolv [4].

Butylkarbitol (diethylenglykolmonobutylether) je kromě rozpouštědla i povrchově aktivní látkou a vykazuje synergický efekt v oblasti pěnotvorných vlastností [4].

Butylcelosolv (ethylenglykolmonobutylether) má nižší povrchovou aktivitu než butylkarbitol a působí dráždivě na kůži a sliznice. S anionaktivními tenzidy také vykazuje synergický efekt v oblasti pěnotvorných vlastností [4].

2.2.3.2 Stabilizátory pěn

Optimální stabilitu pěn zajišťuje přídavek stabilizátorů. Stabilizátory zabraňují především vytékání roztoku z pěn, takzvané synkrezi. Stabilita pěny musí být taková, aby se polovina roztoku vyloučila v průběhu 15 – 20 minut od jejího vytvoření [4].

V proteinových pěnidlech se jako stabilizátory pěn využívaly soli železa, které však ovlivňují stabilitu koncentráту, a proto se dnes využívá převážně hexylen glykol [4].

V koncentrátech pěnidel rezistentních vůči alkoholu jsou obsaženy soli mastných kyselin frakce C₆ – C₁₂ (převážně kyselina kaprylová), dále ochranné koloidy (ligninsulfonáty), albuminy, pektiny a amoniakát zinku. Zinek se v koncentráту nachází ve formě komplexu Zn(NH₃)₄²⁺ stabilizovaného přebytkem amoniaku; k hydrolýze komplexu a vysrážení zinkových mýdel dochází až zředěním v roztoku. Zinková mýdla chrání pěnu před destrukcí polárními kapalinami [4].

Nejvíce používanými stabilizátory syntetických pěnidel jsou dodekanol nebo směs 1-dodekanolu a 1-tetradekanolu. Dodekanol má stabilizující účinky pouze při koncentraci 2 – 3 % v koncentráту, při 4 – 5 % má protipěnicí účinek. Jako stabilizátory se používají i další chemické látky, například kondenzační produkty ethylenoxidu a ethanolamidů mastných kyselin, polysacharidy (pektiny, alginany, deriváty celulózy) a ve vodě rozpustné polymery (polyglykoly, kopolymery metakrylátu sodného a karbamidové pryskyřice modifikované maleinanhydridem) [4].

2.2.3.3 Hydrotropní látky

Hydrotropní látky zvyšují vzájemnou rozpustnost složek a tím snižují viskozitu soustavy. Jako hydrotropní látka se v pěnidlech nejčastěji používá močovina, u které je velkou výhodou její úplná recyklovatelnost v životním prostředí. Obvyklá koncentrace močoviny v pěnidlech je 3 %, při vyšší koncentraci (do 5%) snižuje močovina teplotu tuhnutí [4].

Dalšími používanými hydrotropními látkami jsou benzensulfonát sodný a jeho deriváty, toluen a xylensulfonát sodný. Z důvodu přítomnosti benzenového jádra se jedná o látky špatně biologicky rozložitelné, avšak protože jejich koncentrace ve vodných roztocích nepřesahuje 0,1 %, neměly by významně ohrozit životní prostředí [4].

2.2.3.4 Inhibitory koroze

Povrchově aktivní látky sami o sobě nemají korozivní účinky, obsahují však anorganické ionty, které korozi urychlují. Mezi tyto ionty patří například amoniové soli nebo síranové aniony obsažené v alkylsíranech nebo alkansulfonátech. Nejpoužívanějším inhibitorem koroze je benzoát sodný, který má také baktericidní účinky. Jako inhibitory koroze lze rovněž využít organické deriváty kyseliny fosforečné nebo benzotriazol a jeho směs s chromanem cyklohexylaminu [4].

2.2.3.5 Konzervační přísady

Konzervační přísady se přidávají především k proteinovým pěnidlům náchylným k rychlému rozkladu. Mezi nejpoužívanější konzervační přísady patří benzoát sodný, který se rovněž využívá v konzervaci potravin; dále se využívají soli zinku nebo mědi, organické látky (fenol, krezol a jejich deriváty), chromany a dichromany alkalických kovů, dusitany, chroman cyklohexylamin, benzotriazol, aminy a alkylamidy [4].

2.2.3.6 Látky snižující teplotu tuhnutí

Pro pěnidla používaná v našich klimatických podmínkách je nezbytná nízká teplota tuhnutí, a to v rozmezí od -5°C do -15°C ; některá pěnidla mají teplotu tuhnutí dokonce -30°C . Nejčastěji používanými látkami snižujícími teplotu tuhnutí jsou ethylenglykol, propylenglykol a ethylendiamin [4].

Složení jednotlivých druhů hasicích pěn je uvedeno v následující tabulce č. 1.

Tabulka č. 1 Složení pěnidel

| Typ | Složka | Podíl [%] |
|---|-------------------------|------------------|
| Syntetické S | uhlovodíkové tenzidy | 10 - 20 |
| | organická rozpouštědla | 15 - 30 |
| | hydrotropní přísady | 3 - 5 |
| | inhibitory koroze | 1 - 3 |
| | stabilizátory pěny | < 2 |
| | barviva | < 0,1 |
| | voda | zůstatek |
| Syntetické třídy A | uhlovodíkové tenzidy | < 20 |
| | organická rozpouštědla | < 40 |
| | alkoholy | 0,1 - 1 |
| | voda | < 50 |
| Syntetické AFFF | uhlovodíkové tenzidy | 1 - 10 |
| | perfluorované tenzidy | 1 - 5 |
| | organická rozpouštědla | 15 - 40 |
| | síran hořečnatý | < 5 |
| | ethylenglykol | < 20 |
| | voda | zůstatek |
| Proteinové P | hydrolyzované bílkoviny | < 20 |
| | hexylenglykol | < 10 |
| | ethylenglykol | < 10 |
| | chlorid sodný | 5 - 10 |
| | jiné soli kovů | 1 - 5 |
| | oxid zinečnatý | < 1 |
| | konzervanty | < 2 |
| | voda | zůstatek |
| Fluoroproteinová FP | hydrolyzované bílkoviny | 10 - 50 |
| | fluorované tenzidy | < 5 |
| | hexylenglykol | 1 - 10 |
| | ethylenglykol | < 10 |
| | chlorid sodný | 5 - 10 |
| | jiné soli kovů | < 5 |
| | konzervanty | < 2 |
| | voda | zůstatek |
| Fluoroproteinové tvořící vodní film FFFP | hydrolyzované bílkoviny | 10 - 50 |
| | perfluorované tenzidy | < 5 |
| | hexylenglykol | 1 - 10 |
| | ethylenglykol | < 10 |
| | chlorid sodný | 5 - 10 |
| | jiné soli kovů | < 5 |
| | konzervanty | < 2 |
| | voda | zůstatek |

2.2.4 Hasicí účinky a použití hasicích pěn

Hasební efekt pěny je dusivý, převážně založený na fyzikálním mechanismu pokrytí hořící látky pěnou po celé ploše. Tím se zamezí přístupu kyslíku k hořící látce a hoření se zpomalí až zcela ustane. Chladicí účinek závisí na druhu použité pěny a je přímo úměrný obsahu vody v pěně. Nejlepší chladicí efekt má těžká pěna, která má i největší obsah vody. U střední nebo lehké pěny je chladicí efekt zanedbatelný [2].

Hasicí mechanismus těžké pěny spočívá v chladícím účinku a schopnosti izolovat hořící látku od kyslíku. Po pokrytí hořící kapaliny těžkou pěnou se vytvoří vrstva mezi kapalinou a pásmem hoření, která brání odpařování hořlavých par. Chladicí účinek zároveň snižuje tlak nasycených par. Těžká pěna se používá na hašení hořlavých kapalin a pevných žíravých látek. Také chrání při zásahu stěny budov a skladů nebo nádrže rafinérií a tankových lodí před sálavým teplem. Používá se rovněž k zapěnění přistávací plochy letiště při nouzovém přistání [1, 2].

Střední a lehké pěny mají pouze dusivý efekt, chladicí efekt je minimální. Střední a lehké pěny byly s výhodou použity při požárech sirouhlíku a juty nebo při požárech v dolech, archivech a rozlehlých halách [2].

Všechny typy pěn je pro jejich dobrou vodivost zakázáno používat při požárech elektrických zařízení. Rovněž se nesmí používat při hašení požárů lehkých kovů, protože voda obsažená v pěně může s kovy reagovat za vzniku výbušného prostředí [2].

2.2.5 Ekologické dopady hasicích pěn

Ekologická rizika spojená s používáním hasicích pěn spočívají především v použití velkého množství pěnidel při hašení rozsáhlých požárů a následném znečištění vody a půdy. Příkladem vážného znečištění životního prostředí byl požár skladu chemických látek firmy Sandoz ve švýcarském Schweizerhalle dne 1. listopadu 1986. Při požáru a následném zásahu uniklo obrovské množství kontaminovaných hasebních vod, které znečistily okolní vodní toky. Následkem tohoto znečištění vyhylnula téměř celá vodní fauna řeky Rýn v úseku několika stovek kilometrů. Protože je Rýn významný evropský veletok, ovlivnilo jeho znečištění nejen Švýcarsko, ale také Německo, Francii a Nizozemsko a v Evropě se tak začalo poprvé diskutovat o vlivu požárů na životní prostředí. V Německu byla například legislativně ošetřena povinná instalace záchytných nádrží na možnou unikající vodu v okolí velkých chemických podniků. Několik evropských výzkumných projektů se také začalo věnovat výzkumu produktů nekontrolovaného hoření chemických látek a jejich škodlivosti pro životní prostředí. Pozitivním důsledkem požáru byla celosvětová pozornost, která začala být věnovaná požárům, jako možným zdrojům znečištění vody, vzduchu a půdy. Tento zájem odborníků a také ostatní veřejnosti vyústil v mnoha zemích k legislativním omezením množství a druhů společně skladovaných chemikálií a požadavkem na záchyt použité hasební vody [4, 12, 40].

Příkladem rozsáhlého požáru, který negativně ovlivnil životní prostředí, je i požár podniku na zpracování plastů v Chropyni, který vypukl dne 8. 4. 2011. Při požáru uskladněného plastového materiálu uniklo nejenom obrovské množství toxických zplodin do ovzduší, avšak problém nastal i se znečištěnou hasební vodou. Velké množství hasební vody s pěnidly a se smáčedly se dostalo do kanalizace a způsobilo problém na čistírně odpadních vod. Ve snaze zabránit ekologické havárii a znečištění řeky Moravy byla hasební voda s pěnou v průběhu požáru jímána do vyprázdněných kalových nádrží na ČOV Chropyně. Tato voda obsahuje, kromě hasicích pěn, a to podle šetření České inspekce životního prostředí (ČIŽP), i velké

množství polyaromatických uhlovodíků, a proto je na ČOV nečistitelná. Likvidace takto znečištěné vody musí být zajištěna ve spalovně nebezpečných odpadů [42, 43, 44, 45, 46].



Obrázek č. 1 Použití hasicí pěny při požáru v Chropyní [45]

S ohledem na rozsah použití a reálnou možnost znečištění životního prostředí je zapotřebí při každé aplikaci hasicí pěny analyzovat, zda zásah s použitím pěny neudělá více škody než při použití vody, případně v případě, kdy se látka nechá vyhořet. V situacích, kdy druh nebo rozsah rizika jsou prvořadým kritériem, je použití pěn při zásahu naprosto nezbytné a ekologické dopady hasiv jsou vždy až na druhém místě. Při rozhodování o použití hasicích pěn je však nutné mít na paměti, že jejich použití způsobuje vždy, a to v malé nebo větší míře, kontaminaci životního prostředí. Na druhou stranu produkty hoření některých látek jsou škodlivější než hasicí pěny. Při hašení vodou odeče velké množství znečištěné vody do ekosystémů, protože hašení většinou potrvá déle. Při použití pěnidla se doba hašení zkrátí a zmenší se únik zplodin hoření. Rychle uhašený požár tak vyváží negativní dopady použití hasicí pěny [1, 4].

Největší hrozbou pro vodní prostředí je únik znečištěné hasební vody. Nejvíce ohroženo je bezprostřední okolí požáru, kde lze předpokládat, že je koncentrace potenciálně toxických látek největší. Prostřednictvím hasební vody vstupují do životního prostředí i hasicí pěny. Procentuální hodnota pěnového koncentrátu, potřebná na vytvoření pěnotvorných roztoků je zpravidla jen v rozmezí od 2 do 6 % a většina pěn, která se dostane do životního prostředí, se nachází ve velkých masách vody, jako jsou kanalizace, řeky, vodní toky, jezera, a proto je někdy tendence předpokládat, že se pěna výrazně zředí a nepředstavuje vážné environmentální riziko. Vypouštění většiny umělých látek do vodního prostředí se dá předvídat, a v důsledku toho následně kontrolovat; hasicí pěna se však může do okolí dostávat za nepředvídatelných a nekontrolovatelných okolností. Velké vodní kapacity moderních hasicích zařízení mohou vytvářet velké průtokové rychlosti a pěna tak může odtékat z místa požáru v množství podstatně větším, než jsou množství běžně předvídaná vodní správou. Kromě kontaminace povrchové a podzemní vody, způsobují pěny také problémy na čistírnách odpadních vod [3, 12, 13].

Únikem kontaminované hasební vody není ohroženo pouze vodní prostředí, ale také půda v místě a okolí zásahu. Z půdy mohou být tenzidy vymývány zpět do vody a mohou tak znovu kontaminovat povrchové nebo podzemní vody. Tenzidy v půdě rovněž ovlivňují mobilitu a degradabilitu hydrofobních organických látek a dostupnost mikronutrientů. Dostupnost mikronutrientů v půdě po požáru ovlivňuje růst vegetace, která chrání spálená místa proti erozi. Vliv tenzidů na půdu byl zkoumán u půd hnojených stabilizovanými čistírenskými kaly. Při stabilizaci kalů nedochází k biodegradaci tenzidů, protože stabilizace kalů je prováděna v anaerobních reaktorech, avšak většina tenzidů se rozkládá pouze v aerobním prostředí. Anaerobně stabilizovaný čistírenský kal je proto potencionálním zdrojem tenzidů pro půdní prostředí. V půdě mohou tenzidy dále degradovat nebo mohou být transportovány do povrchové a podzemní vody [34, 35, 36, 37, 38].

S ohledem na rozsah používání mají největší vliv na životní prostředí pěnidla syntetická, fluorosyntetická (AFFF) a pěnidla pro tvorbu pěny A. Pěnidla s proteinovým základem jsou používána méně a teoreticky by díky obsahu hydrolyzátu bílkovin měla být lehce rozložitelná. Problém pro životní prostředí představují fluorovaná pěnidla a také glykoly, které jsou součástí většiny pěnidel a jsou považovány za špatně odbouratelné. Negativní vliv na životní prostředí mají dvě hlavní složky pěnidel, tenzidy a organická rozpouštědla [4, 41].

Vliv hasicích pěn na životní prostředí je možné posuzovat z hlediska následujících vlastností: toxicita, bioakumulace, biodegradabilita, zpracovatelnost v čistírnách odpadních vod a eutrofizace [13].

2.2.5.1 Toxicita hasicích pěn

Nová enviromentálně akceptovatelná pěnidla by měla splňovat dvě základní podmínky. Měla by mít takovou hasicí schopnost jako tradiční pěnidla a současně by měla mít minimální dopad na životní prostředí. V porovnání s jinými skupinami chemických látek jsou tenzidy málo toxické pro terestrické organismy. Problémy jsou způsobené sekundární toxicitou rozkladných produktů. U člověka nevyvolá požití vody obsahující tenzidy do 100 mg·dm⁻³ symptomy nemoci. Chronické následky nezpůsobí ani náhodné pozření koncentrovaných tenzidů. Největší toxicitu mezi hasicími prostředky vykazují pěnidla syntetická, pěnidla typu S a AFFF, pro které smrtelnou dávkou LD₅₀¹⁰ je koncentrace 2000 – 5000 mg·kg⁻¹. Pěnidla, potažmo v nich obsažené tenzidy, představují pro člověka největší nebezpečí jako iritanty očí a kůže. U citlivého člověka může styk koncentrovaného smáčedla s kůží vyvolat vyrážku. Aniontové tenzidy mají schopnost vázat se na nejrůznější makromolekuly, například proteiny, a modifikovat jejich strukturu. O tom, jaký vliv budou mít aniontové tenzidy na kůži, rozhoduje délka alkylového řetězce. Řetězce s počtem uhlíků C₁₈ způsobují porušení buněk, kdežto řetězce s počtem uhlíků C₁₀ a C₁₆ způsobují destrukci membrán a denaturaci proteinů [1, 4, 18, 25].

Vliv hasicích pěn na rostliny je různý. Výzkum vlivu roztoků syntetických tenzidů na préríjní rostliny ukázal, že část rostlin reaguje zpomalením nebo zastavením růstu a část naopak zrychlením růstu. Rozdíly byly také v počtu a druhu spálených oblastí zvlhčených roztoky a nespálených oblastí, na které se aplikovaly roztoky pěnidel. Při výzkumu byly na rostliny aplikovány roztoky o koncentraci 0,5 %, avšak koncentrace syntetického pěnidla pro výrobu těžké pěny je vyšší, a to 2 – 6 %. Při takových koncentracích je negativní působení pěn kontaktní, projevující se vadnutím a usycháním rostlin, tak také systémové, které má za následek zpomalování a omezování jejich růstu [4].

Analýza toxicity hasicích pěn se zaměřuje na vodní rostliny a živočichy, kteří jsou nejvíce exponováni prostřednictvím dýchání a přijímání potravy. Expozice vodních organismů je také závislá na teplotě vody a na rychlosti toku. Byl zaznamenán případ úhynu téměř kompletní populace pstruha v části řeky Little Firehole, kontaminované znečištěnou hasební vodou během požáru v Yellowstone National Park v roce 1988. Akutní toxicita různých druhů hasicích pěn byla popsána u různých životních stádií ryb *Pimephales promelas*, *Oncorhynchus mykiss* a *Oncorhynchus tshawytscha*. Vodní toxicita je indikátorem relativní jedovatosti chemických látek nebo sloučenin přítomných ve vodě a lze ji vyjádřit pomocí letální koncentrace LC₅₀ (Lethal Concentration). LC₅₀ vyjadřuje koncentraci pěnidla ve vodě, která vyvolá 50 % úmrtnost vodních organismů za určitý čas (24 – 69 hodin). Vodní toxicitu lze také vyjádřit pomocí EC₅₀ (Effective Concentration), což je účinná koncentrace, která vyvolá u 50 % organismů okamžitou nadměrnou reakci nebo 50 % redukci životních funkcí. Čím je hodnota LC₅₀ nebo EC₅₀ vyšší, tím méně je pěna toxická. Pěna, která má vysokou letální koncentraci, je méně toxická jako pěna, která způsobí smrt při nízké koncentraci. Všechny povrchově aktivní látky působí tak, že snižují povrchové napětí vody, čímž významně ovlivňují život vodních organismů, kteří pro svůj život naopak potřebují vysoké povrchové napětí vody. Udává se, že snížení povrchového napětí na 50 mN.m⁻¹ vyvolá u vodních organismů smrt [1, 4, 13, 14, 23].

Hasicí pěny také mohou emulgovat tuk v peří vodního ptactva. Ptáci tak ztratí svoji izolaci a vztlak ve vodě, což může skončit až jejich úhynem. Pěny rovněž způsobují nedostatečný styk na rozhraní fází povrchu vody a vzduchu. Tím se sníží obsah kyslíku rozpuštěného ve vodě, což může vést k úhynu vodních živočichů [10, 13].

Vysoká toxicita pěnidel typu S a A pro vodní organismy je způsobena přítomností tenzidů, které snižují schopnost vody absorbovat atmosférický kyslík. Pěnidla typu S se používají v koncentracích 2 – 7 %, v závislosti na použitém druhu pěnidla. Tyto koncentrace jsou značně vyšší než koncentrace toxické pro vodní organismy. Podle předpokladů by se pěnidlo o koncentraci 1 % mělo zředit 5000 krát, aby nepředstavovalo nebezpečí pro vodní organismy. K takovému zředění může dojít pouze tehdy, když se roztok pěnidla dostane do rychle plynoucího vodního toku. V případě kontaminace klidných toků může být toxická koncentrace tenzidů dlouhodobá. Schopnost tenzidů snadno se absorbovat na površích pevných látek může také vést ke změně propustnosti biologických membrán a tím ke změně osmotických procesů [4].

Proteinová pěnidla jsou všeobecně méně toxická než pěnidla syntetická. Hydrolyzovaný protein se přirozeně vyskytuje v prostředí jako důsledek rozkladu živočišných a rostlinných proteinů a jeho toxicita je tak nízká, že se běžně používá v potravinách. Toxicky však mohou působit rozkladné produkty pěnidel, a to především amoniak ve vysokých koncentracích nebo velmi stabilní sloučeniny zinku [1, 3].

Pěnidla obsahující perfluorované tenzidy se těžko rozkládají, některé jsou dokonce téměř nerozložitelné a jejich toxicita je spojena s produkty jejich degradace. Fluorované tenzidy mají tak velkou molekulovou hmotnost, že jsou sami o sobě pro biologické systémy virtuálně netoxické, a proto výrobci často prohlašují, že jejich výrobky podléhají téměř 100 % biologickému rozpadu. Takové příznivé hodnoty však platí pouze pro krátkodobé působení na životní prostředí a jsou určeny celkovým organickým obsahem pěny. Problémem jsou dlouhodobé vlivy produktů rozpadu, které kontaminují spodní vodu. Kromě biologické toxicity vykazují i karcinogenní vlastnosti a v biosféře jsou značně rozšířené. Vlastní pěna se

sice může z více jak 95 % rozložit, ale perfluorované tenzidy degradují na chemicky stabilní produkt, přetrvávající v životním prostředí i desítky let [1, 40].

Výzkum vlivu perfluorovaných pěnidel na vodní prostředí byl proveden po havárii v kanadském Torontu. Dne 2. srpna 2005 na místním letišti sjelo z přistávací dráhy letadlo Airbus A340-313 a začalo hořet. Na jeho uhašení bylo použito téměř 48 000 l pěnidla tvořícího vodní film. Většina hasební vody vytekla do nedaleké řeky Etobicoke Creek, k čemuž dopomohl i silný déšť. Vliv pěnidla na životní prostředí byl zkoumán na vzorcích několika místních druhů ryb 9 dní po incidentu (předpokládaný největší efekt) a 120 dní po incidentu (předpokládaná doba přírodního vyčištění řeky). U jater ryb, hodnocených 9 dní po incidentu, byly prokázány známky oxidativního stresu, demonstrující krátkodobý vliv AFFF na exponované ryby. Po 120 dnech od incidentu již známky expozice pěnidly nebyly patrné. Tato studie prokázala překvapivě malou toxicitu AFFF pro ryby při reálné události znečištění vodního toku pěnidly [19].

2.2.5.2 Bioakumulace

Schopnost bioakumulace určuje absorpci a koncentraci chemických látek v živých organismech. Tradiční stanovení bioakumulace se zaměřuje na ukládání chemických látek v tukových tkáních organismů. Bioakumulační schopnost hasicích pěn je závislá na složkách a jejich rozkladných produktech v životním prostředí. Hasicí pěny s obsahem fluorovaných smáčedel mohou mít bioakumulační význam. Produkty degradace některých fluorovaných povrchově aktivních látek byly zjištěny v krvi a játrech lidí a zvířat [13].

2.2.5.3 Biodegradabilita pěnidel

Biodegradabilita pěnidel je definována jako jejich schopnost, a to chemickou nebo biologickou cestou, odbourávat původní látky na rozkladné produkty, které jsou přijatelné pro životní prostředí. Na rychlost rozkladu pěnidel má velký vliv jejich typ, ale také další faktory, například koncentrace nebo teplota okolí. Na rozkladu organických látek v životním prostředí se podílejí především mikroorganismy. Rychlost rozkladu látek proto závisí na tom, jak se daná látka liší od látky typicky rozkládané. Nejlépe rozložitelné jsou organické látky obsahující funkční skupiny s polárními heteroatomy (O, S, N), hůře se naopak rozkládají alifatické uhlovodíky bez funkčních skupin a alifatické polymery, špatně rozložitelné jsou perfluorované polymery [1, 4].

Existuje několik metod pro určení biodegradability. Pro měření biodegradability průmyslových chemických látek ve vodě zavedla Organizace spojených národů pro ekonomickou spolupráci a rozvoj (OECD) metodu měření poměru biochemické spotřeby kyslíku (BSK) k chemické spotřebě kyslíku (CHSK). Poměr BSK ku CHSK určuje teoretickou biodegradabilitu chemické látky nebo směsi. V případě, že je poměr BSK/CHSK větší jako 0,50 (50 %), chemická látka nebo směs je pokládána za lehce biodegradovatelnou [1, 3, 4, 13].

Biologická odbouratelnost [%] pěnidla nebo pěnotvorného roztoku se vyjadřuje pomocí BSK₅ vyjádřené v procentech z CHSK ze vztahu:

$$\% \text{ biologické odbouratelnosti} = \text{BSK}_5 / \text{CHSK} \cdot 100$$

Biochemická spotřeba kyslíku (BSK)

Biochemická spotřeba kyslíku je množství rozpuštěného kyslíku spotřebovaného mikroorganismy za určitý čas (např. 5 dní BSK₅) při biochemických procesech na rozklad organických látek ve vodě, a to při aerobních podmínkách. Toto množství kyslíku je úměrné množství přítomných rozložitelných organických látek, a proto je možné z hodnoty BSK odhadnout stupeň znečištění vody hasicí pěnou. BSK se stanovuje v původním nebo vhodně zředěném roztoku pěnidla. Celosvětově používanou metodou je standardizovaná metoda na stanovení 5-ti denní BSK, která se zakládá na stanovení obsahu rozpuštěného kyslíku v předem upraveném vzorku pěnotvorného roztoku nebo koncentrátu pěnidla nultého nebo pátého dne inkubace. Obvykle se testy BSK vykonávají v průběhu 5 dní. Pro AFFF roztoky se toto období prodlužuje na 20 dní. Příčinou je lag fáze v růstové křivce bakteriální populace, kdy se bakterie přizpůsobují chemickým látkám přítomným v AFFF. Po jejich aklimatizaci vykazuje cyklus logaritmický růst, ve kterém bakterie degradují látky přítomné v AFFF. BSK₅ je měřítkem momentálního zatížení odpadních vod a BSK₂₀ je měřítkem schopnosti a stupně biologického rozpadu [1, 3, 4].

Chemická spotřeba kyslíku (CHSK)

Chemická spotřeba kyslíku vyjadřuje množství kyslíku potřebného na oxidaci organických látek ve vodě použitím silných oxidačních činidel za určitý čas (nejčastěji 2 hodiny). Je mírou celkového obsahu organických látek ve vodě a proto také ukazatelem organického znečištění vody. Hodnota CHSK je vyšší jako hodnoty BSK, protože CHSK zahrnuje úplnou chemickou oxidaci organických látek jako i dalších oxidovatelných látek (kovové ionty, které se při BSK neoxidují) [1].

Poměr BSK/CHSK popisuje míru biologické rozložitelnosti chemických látek, ale nepopisuje rychlost biodegradace nebo množství kyslíku spotřebovaného danou chemickou látkou. V některých případech je spotřeba kyslíku velmi vysoká a látky se rozkládají rychle. Snadná a rychlá degradace nemá jenom pozitivní důsledky v podobě rychle odstraněných škodlivin, avšak taky důsledky negativní. Rychlý rozklad organických látek v povrchové stojaté vodě může odstranit veškerý kyslík z vody a zapříčinit úhyn ryb a rostlin. V případě, že se složka hasicí pěny rozkládá příliš rychle, kyslík rozpuštěný ve vodě bude mikroorganismy spotřebován rychleji než může být nahrazen. Na druhé straně, pokud se látka rychle nerozloží, hladina rozpuštěného kyslíku ve vodě zůstane vysoká, avšak složka zůstane v přírodě delší dobu, což může vést k bioakumulaci ve vodních organismech. V ideálním případě by pěnidla měla být schopná se 100 % rozložit ve vodních i terestrických ekosystémech. Ve skutečnosti se však jen těžko několik chemických látek biodegraduje na 100 %. Naměřená biodegradace neboli poměr BSK/CHSK se může rovnat 100 %, ale v roztoku mohou zůstat ještě nerozložené chemické látky. To se týká především pěnidel typu AFFF, která obsahují špatně rozložitelné tenzidy s perfluorovanými uhlovodíkovými řetězci. Tenzidy částečně fluorované metodou telomerizace jsou v životním prostředí rozložitelné a zatím se neobjevily žádné údaje o jejich toxicitě a schopnosti bioakumulace. Obecně se hasicí pěny dobře rozkládají v životním prostředí, výjimkou jsou pěnidla na proteinové bázi, jejichž stupeň rozkladu nepřesahuje 60 %. Jejich nízká schopnost rozkladu ovšem nemusí nutně znamenat, že se pěnidla obsahující hydrolyzáty bílkovin nemohou úplně rozložit. Při stanovení BSK se úmyslně zpomalují procesy nitrifikace, které při rozkladu hydrolyzátů bílkovin v životním prostředí hrají důležitou roli. Rozdílná rychlost rozkladu u různých pěnidel vyplývá z rozdílu jejich chemického složení a z rozdílného obsahu tenzidů a ostatních

složek. Velmi pomalu se rozkládají pěnidla, která se s roztokem vytékajícím z pěny dostanou do půdy, kde mohou kontaminovat zásoby podzemní vody. Rychlost rozkladu bude tím menší, čím větší bude koncentrace prostředků v pěnidle a zároveň poroste rozsah znečištění podzemních vod [4, 13].

2.2.5.4 Čištění odpadních vod s přítomností tenzidů

Výskyt tenzidů v odpadní vodě je vodohospodářským problémem již od 50. let 20. století. Prvotním problémem byla tvorba pěny na turbulentních místech toků a v čistírnách odpadních vod, které používají proces aktivovaného kalu. Tvorba pěny v čistírnách při intenzivním provzdušňování vede k přenosu pevných látek a ke zvyšování stupně znečišťující látky na odtoku. Hasicí pěny se navíc díky svému charakteru snadno napění a po napěnění jsou relativně stabilní. Dalším problémem výskytu tenzidů ve vodě je eutrofizace vod polyfosforečnanů obsaženými v pracích prostředcích. Tento problém lze vyřešit nahrazením polyfosforečnanů jinými látkami, například zeolity nebo křemičitany. Současným problémem je tvorba rezistentních a někdy i toxických meziproductů biodegradace [3,6].

V současnosti používané technologie v čistírnách odpadních vod jsou schopné zpracovávat pěny do koncentrace 250 ppm. Pokud je koncentrace pěny vyšší, lze použít odpěňovací činidlo, které je kompatibilní s čistírenskými mikroorganismy. Přítomnost tenzidů v odpadní vodě má negativní vliv na mikroorganismy aktivovaného kalu a snižuje efektivnost čistícího procesu. Díky schopnosti tenzidů snižovat povrchové napětí vody dojde k neúměrné hydrataci aktivovaného kalu. Tenzidy dále zabraňují flokulaci, ovlivňují biochemické procesy při metabolismu organických rozpuštěných látek a zabraňují sedimentaci aktivovaného kalu [3, 10].

Po požáru ve firmě Sandoz a následné kontaminaci řeky Rýn přijala většina evropských zemí opatření, aby zabránili případným dalším nehodám. Právními regulacemi byla zavedena povinnost stavebně upravit areály, ve kterých se skladují chemické látky tak, aby bylo zabráněno úniku kontaminované vody. Tyto úpravy zahrnují i výstavbu záchytných nádrží vody, kontaminované například hasicími pěny. U zachycené hasební vody ovšem nastává problém, jakým způsobem ji následně zbavit obsažených fluorovaných tenzidů. Fluorované tenzidy mohou být spalovány za vysokých teplot ve spalovnách rezistentních vůči halogenům, avšak spalování vody je neekonomické, a proto je zapotřebí tenzidy z vody nejprve vyextrahovat, zakoncentrovat a teprve potom spálit. Jedním z možných procesů je elektrokoagulace a filtrace, následovaná reverzní osmózou. Další z možností jejich odstranění je také aplikace aktivovaného uhlí, které je běžně používáno v úpravných vod k odstranění pesticidů. Možnost čištění vody obsahující fluorované tenzidy byla ověřována v laboratorních podmínkách. Studie prokázala, že tenzidy a další složky obsažené v hasicích pěnach, lze odstranit použitím cartridge obsahující aktivované uhlí. Poté, co je aktivní uhlí saturováno fluorovanými tenzidy, může být zlikvidováno ve spalovnách zařízených ke spalování těchto typů látek [17, 20].

2.2.5.5 Eutrofizace vod

Eutrofizace je obohacování vody živinami, hlavně sloučeninami dusíku a fosforu, které má za následek zvýšený růst sinic, řas a vyšších rostlinných forem. V důsledku toho může docházet k nežádoucímu zhoršení biologické rovnováhy a kvality vody. Zvýšený obsah nutričních a vhodné klimatické podmínky podporují, a to hlavně ve stojatých a pomalu

tekoucích vodách, nadměrný rozvoj sinic, řas a makrofytů. Zvýšená intenzita biologických procesů a následný rozklad odumřelé fytohmoty jsou spojené se spotřebou kyslíku, s produkcí látek toxických pro vodní organismy a látek způsobujících zdravotní problémy u člověka. Mezi ukazatele, které podmiňují eutrofizaci povrchových vod, patří $N-NH_4$, $N-NO_2$, N_{org} , N_{celk} , P_{celk} , přičemž prioritní postavení má fosfor. Zdrojem antropogenních emisí uvedených látek je zemědělská činnost (aplikace hnojiv do půdy, produkce odpadních látek z chovu zvířat), produkce splaškových odpadních vod a průmyslová činnost, tj. také pěnотvorné roztoky s přítomností různých forem dusíku a fosforu. Eutrofizace jako proces nezávisí jenom na přítomnosti živin ve vodě. Na její rozvoj mají významný vliv i další faktory, jako jsou například kyslíkové poměry, obsah CO_2 , promíchávání vody, hydrologické charakteristiky toku, osvětlení, teplota a podobně. Ve velmi vzácných případech může jako limitující nutrient působit i organický uhlík. Při porovnávání s dalšími druhy pěnidel, AFFF neobsahují žádné stopy dusičnanů ani fosforečnanů a jsou chudé i na celkový organický uhlík. Na druhou stranu proteinové pěny se chovají jako hnojiva, protože proteinový základ lze posuzovat jako nutrient. Pokud by se čistý proteinový koncentrát dostal do stojaté vody, došlo by ke zvyšování BSK a dalšího organického zatížení, dokud by se biodegradace nestala anaerobní [3].

2.2.5.6 Předcházení nepříznivým vlivům pěn na životní prostředí

Předejít nepříznivým vlivům hasicích pěn na životní prostředí můžeme výrobou nové generace pěnidel bez perfluorovaných povrchově aktivních látek, modifikací fluorotelomerového typu pěn nebo snížením množství použitého pěnidla a vody. Za ekologicky šetrnou hasicí technologii lze považovat tlakové pěnотvorné zařízení se stlačeným vzduchem (CAFS – Compressed Air Foam System). Vodný roztok pěnidla je stlačován čerpadlem a je smíchán se vzduchem vháněným kompresorem. Podmínkou je, aby tlak roztoku i vzduchu byl stejný. Zařízení CAFS může být použito k hašení různých typů požárů, a to v závislosti na použitém pěnidle. Stlačený vzduch přidaný do proudu roztoku pěnidla snižuje jeho spotřebu a umožňuje větší dostřik pěny. Pěna je také hustší a lépe přilne k hořícím materiálům. Stejná velikost bublin pěny vytvořené technikou CAFS zlepšuje její stabilitu. Delší čas rozpadu pěny připravené technikou CAFS umožňuje lepší navlhčení a ochlazení hořících materiálů. CAFS také umožňuje regulaci čísla napěnění [1, 22, 27].

2.3 Příprava vodného výluhu

Pro stanovení tenzidů v půdě odebrané z požářišť bylo nutné nejprve tenzidy převést z půdy do vody. Tenzidy v půdě se běžně nestanovují, metoda pro úpravu vzorku půdy pro stanovení tenzidů proto není vypracována. Vzorky byly upraveny podle metody pro přípravu vodného výluhu, která se využívá při hodnocení nebezpečných vlastností odpadů. Příprava vodného výluhu je popsána Metodickým pokynem Ministerstva životního prostředí ZP 28/2008 k hodnocení vyluhovatelnosti odpadů nebo normou ČSN EN 12457-4 (2003): Charakterizace odpadů – Vyluhování – Ověřovací zkouška vyluhovatelnosti zrnitých odpadů kalů – Část 4: Jednostupňová vsádková zkouška při poměru kapalné a pevné fáze 10 l/kg pro materiály se zrnitostí menší než 10 mm (bez zmenšení velikosti částic, nebo s ním).

Vzorek odpadu je nutné nejprve prosít sítem s velikostí oka 4 mm a případný nadsítný podíl větší než 5 % hmotnosti vzorku je potřeba rozdrtit a znovu prosít. Před vlastní přípravou výluhu je potřeba stanovit podíl sušiny (DR) v analytickém vzorku. Stanovení podílu sušiny se provádí podle postupu stanoveného normou ČSN ISO 11465 při teplotě 105 ± 5 °C a podíl sušiny ve vzorku se vypočte rovnicí:

$$DR = \frac{M_D}{M_w},$$

DR je podíl sušiny v analytickém vzorku v [%],

M_D je hmotnost vysušeného analytického vzorku v [kg],

M_w je navážka analytického vzorku odpadu pro stanovení podílu sušiny v [kg].

Pro přípravu 200 ml vodného výluhu bylo třeba vypočítat množství potřebného analytického vzorku:

$$M = 100 \frac{M_T}{DR},$$

M je hmotnost analytického vzorku odpadu pro přípravu vodného výluhu v [kg],

M_T je teoretická navážka sušiny analytického vzorku v [kg], v daném případě pro 1 l vody je $M_T = 0,100$ kg,

DR je podíl sušiny v analytickém vzorku v [%].

Analytický vzorek o vypočtené hmotnosti M se vloží do vzorkovnice a přidá se k němu množství L_A destilované vody vypočítané dle rovnice:

$$L_A = M_T \frac{11 - \frac{100}{DR}}{\rho_{H_2O}}$$

L_A je množství přidané vody v [l],

M_T je teoretická navážka sušiny analytického vzorku v [kg] (pro cca 1 l výluhu je $M_T = 0,100$ kg),

DR je podíl sušiny v analytickém vzorku v [%],

ρ_{H_2O} je hustota vody (pro účely stanovení je rovna 1 kg/l).

Vyluhování se provádí na třepačce 24 hodin \pm 0,5 hodiny. Po uplynutí 24 hodin se vzorky vyjmou z třepačky a nechají se 15 minut \pm 5 minut sedimentovat. Výluh se následně zfiltruje přes filtrační papír o velikosti pórů 5 μ m. Na vodný výluh je při dalších analýzách nahlíženo jako na vzorek vody [9].

2.4 Metody stanovení tenzidů

Hlavním problémem analytického stanovení tenzidů je rozsáhlé spektrum vyráběných a používaných tenzidů. Jednotlivé tenzidy prakticky nelze stanovovat, provádí se pouze sumární stanovení jednotlivých skupin tenzidů. Běžně se stanovují aniontové tenzidy, méně časté je stanovení neiontových tenzidů. Sumární stanovení kationaktivních tenzidů se pro velký počet rušivých vlivů nepoužívá a pro amfolytické tenzidy není metoda sumárního stanovení k dispozici. Výsledky analytického stanovení všech druhů tenzidů se udávají jako hmotnostní koncentrace zvoleného standardu v $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, hodnota výsledku proto závisí na zvoleném standardu. Výsledky sumárního stanovení tenzidů je nutné brát pouze jako orientační, protože některé tenzidy nelze uvedenými metodami stanovit, zatímco jiné látky, které nejsou tenzidového charakteru, reagují pozitivně. V současnosti jsou vypracovávány postupy specifického stanovení jednotlivých tenzidů, ty jsou ovšem pro běžnou praxi složité a časově i finančně náročné [6, 7].

2.4.1 Stanovení aniontových tenzidů

Spektrofotometrická metoda stanovení aniontových tenzidů s methylenovou modří, popsána normou ČSN EN 903 (75 7534), je dobře propracovaná, jednoduchá metoda, používaná k rutinnímu stanovení aniontových tenzidů na celém světě.

Metoda sumárního stanovení sulfatovaných a sulfonovaných aniontových tenzidů (metoda dle Longwella a Maniece) je rovněž založena na jejich reakci s methylenovou modří. Vzniklý iontový asociát se extrahuje trichlormethanem. Hodnota výsledku závisí na zvoleném standardu, nejčastěji se používá dodecylsulfát sodný nebo dodecylbenzensulfonan sodný. Výsledky se převážně vyjadřují v $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ jako MBAS (Methylene Blue Active Substance). Nevýhodou této metody je nejednotnost preparátů methylenové modří a jejich snadná oxidovatelnost v alkalickém prostředí. Hlavní nevýhodou ovšem je použití karcinogenního trichlormethanu [6, 7].

2.4.2 Stanovení neiontových tenzidů

Neiontové tenzidy polyoxyalkylenového typu se stanovují metodou založenou na reakci hydrofilního polyoxyalkylenového řetězce. Etherově vázané atomy kyslíku reagují za daných podmínek jako polyoxoniové soli, které tvoří s některými anionty komplexní sloučeniny. Jako srážecí anionty je možné použít některé heteropolykyseliny (wolframátofosforečná, wolframátokřemičitá, molybdátofosforečná), tetrajodortuťnatany, tetrathiokyanatokobalt-natany a tetrajodobismutitany. Tyto metody se od sebe liší způsobem provedení, použitou analytickou koncovkou a citlivostí. Reaktivita závisí na délce alkylenoxidového řetězce a zmenšuje se s jeho délkou, jako standart se obvykle používá adukt obsahující 10 adovaných molekul ethylenoxidu. V současné době se používají převážně dvě srážecí činidla, v USA je to tetrathiokyanatokobalt-natan a v Evropě tetrajodobismutitan neboli Dragendorffovo činidlo (ČSN ISO 7875-2). Výsledky se vyjadřují v mg.l^{-1} jako BiAS (Bismuth Active Substance). Toto stanovení je zatíženo velkým počtem rušivých vlivů, protože probíhající reakce nejsou zcela specifické. Stejně reagují kationtové tenzidy, třísloviny, alkaloidy a látky bílkovinné povahy. Proto je nutné ze vzorku vody předem separovat neiontové tenzidy. K tomu se využívají extrakční, sublatační a chromatografické postupy. I přes toto opatření mohou být výsledky zatíženy značnou chybou. Kromě normované metody stanovení neiontových tenzidů se nejčastěji používají metody chromatografické [6, 7, 21].

2.4.3 Stanovení kationtových tenzidů

Pro sumární stanovení kationtových tenzidů na bázi kvarterních existují různé spektrofotometrické metody. Tyto metody jsou založené na principu reakce kationtového tenzidu s aniontovým barvivem. Při této reakci se tvoří barevný iontový asociát extrahovatelný trichlormethanem. Nejpoužívanějšími metodami jsou metoda s bromfenolovou modří a metoda s disulfínovou modří; obě jsou však ovlivňovány množstvím rušivých vlivů. Nejvíce rušivý vliv mají aniontové tenzidy, které reagují s kationaktivními tenzidy za vzniku komplexů inaktivních k aniontovému barvivu. Ve většině přírodních i odpadních vod je koncentrace kationaktivních tenzidů ve srovnání s anionaktivními tak malá, že kationtové tenzidy nejsou uvedenými metodami prakticky stanovitelné. Obě metody se však používají pro stanovení primární biologické rozložitelnosti kationaktivních tenzidů v přirozených nebo syntetických biologických médiích [7].

2.5 Mobilní analytika

Mobilní analytika je založená na principu chemické reakce mezi stanovovanou látkou a chemickým činidlem. Při této reakci vzniká barevný komplex a podle stupně jeho zbarvení se pak různými metodami stanovuje koncentrace sledované látky ve vzorku. Při řešení experimentální části této diplomové práce byla použita mobilní analytika firmy Merck.

Stanovení tenzidů bylo provedeno na systému Spectroquant® Merck. Tento vyšetřovací systém umožňuje kontrolu vodných roztoků, vzorků výluhů půd, potravin a dalších. Měření probíhala na fotometru Spectroquant® NOVA 60. Testy Spectroquant® se vyznačují vysokou přesností a kvalitou výsledků, stejně jako širokou škálou použití. Z hlediska provedení se testy rozdělují na kyvetové a reagenční. Principem reagenčních testů je sestavení potřebných chemikálií do soupravy, činidla se pak ke vzorku přidávají podle návodu. Použitím koncentrovaných reagensů nedochází k žádnému významnějšímu ředění vzorku a tím se zvyšuje citlivost stanovení.

Při řešení diplomové práce byly použity testy kyvetové. Při těchto testech reakce i fotometrické stanovení probíhá přímo v kyvetě, ve které je již předem přítomna minimálně jedna látka. K té se dává vzorek a případně další činidla. Činidla jsou součástí balení testu a jejich dávkování je díky integrovaným dávkovačům a kapátkům snadné a velmi přesné. Dávkování vzorku i činidel se provádí přesně podle přiložených návodů a po uplynutí reakční doby se provede fotometrické stanovení [47, 48].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Odběr vzorků

Z požáříšť byly odebrány vzorky půdy se zbytky materiálů po požáru. Půda je heterogenní soubor s převládající pevnou částí, nalézající se na pevném povrchu Země. Zvláštností půdy je omezená migrace látek v ní obsažených, a proto se každé lokální znečištění projeví ve větším měřítku až po dlouhé době. Vzorkování půdy je jedna z nejproblematictějších částí celé analýzy, protože cílem je stanovení stopového množství analytu v heterogenní matici. Analyt může být ve vzorkovaném místě distribuován nepravidelně horizontálně i vertikálně. Koncentrace analytu závisí na typu půdy a na jeho rozpustnosti. Důležitým faktorem při stanovení kontaminantů v půdě je množství látek, které jsou standardní součástí půdy. Při izolaci kontaminantů z půdy extrakcí jsou tyto látky z půdy uvolněny a přecházejí do extraktu obsahujícího kontaminant. Tyto balastní látky mohou významně ovlivnit přesnost stanovení kontaminantu [39].

Vzorky environmentálních matic byly z požáříšť odebrány příslušníkem HZS ČR. Vzorky z požáříště č. 1 byly odebrány po požáru nelegální skládky odpadu na ulici Nad Pisárkami v Brně. Vzorky z požáříště č. 2 pocházely z požáru dřevěné zahradní budovy na ulici Havránkova v Brně. Vzorky z požáříště č. 3 byly odebrány po požáru opuštěné budovy bývalé vojenské jídelny určené k demolici, situované na ulici Žižkova v Brně. Vzorky z požáříště č. 4 byly odebrány po požáru chaty nacházející se na ulici Vinohrady v Brně. Z každého požáříště byly odebrány 2 vzorky. Při hašení všech uvedených požárů byly použity blíže nespecifikované hasicí pěny.

3.2 Příprava vodného výluhu

Vzorky odebrané z požáříšť bylo nutné nejprve prosít a část vzorku, spečenou vlivem vysokých teplot v požáříšti, rozdrtit a znovu prosít. Potom byly vzorky sušeny nejprve při laboratorní teplotě a následně v sušárně při teplotě $105 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ do konstantní hmotnosti, kdy podíl sušiny ve vzorku byl 100 %. Pro přípravu 200 ml vodného výluhu bylo naváženo 20 g analytického vzorku, navážka byla vložena do vzorkovnice a bylo přidáno 200 ml destilované vody. Extrakce byla prováděna kontinuálně na třepačce, a to po dobu cca 24 hodin. Po uplynutí této doby se vzorky nechaly 15 minut sedimentovat. Výluh byl následně zfiltrován přes filtrační papír s plošnou hmotností 84 gm^2 , s filtrační rychlostí 10 s.



Obrázek č. 2 Příprava vodného výluhu

3.3 Stanovení aniontových tenzidů methylenovou modří

Pro stanovení aniontových tenzidů byla použita metoda podle ČSN EN 903 (75 7534).

3.3.1 Přístroje a pomůcky

UV-VIS spektrofotometr Spectronic Helios Gamma, Thermo Fisher Scientific

Fotometr Spectroquant® NOVA 60 Merck KGaA, Darmstadt, Německo

Analytické váhy (Denver Instrument, Německo)

Třepačka LT2 (Laboratorní přístroje, ČR)

Sušárna (model 500, Memmert, Německo)

Běžné vybavení laboratoře

3.3.2 Chemikálie

1. Chloroform (CHCl_3)

2. Kyselina sírová (H_2SO_4), roztok, 0,5 mol/l

3. Methylenová modř, neutrální roztok

V odměrné baňce o objemu 1000 ml se rozpustí 0,350 g methylenové modři v destilované vodě a destilovanou vodou se doplní po rysku. Roztok se připraví alespoň 24 hodin před použitím.

4. Methylenová modř, kyselý roztok

V odměrné baňce o objemu 1000 ml se asi v 500 ml destilované vody rozpustí 0,350 g methylenové modři, přidá se 6,50 ml kyseliny sírové ($\rho = 1,84 \text{ g/ml}$) a po promíchání se roztok doplní destilovanou vodou po rysku. Roztok se připraví alespoň 24 hodin před použitím.

5. Tlumivý roztok, pH 10

Jako tlumivý roztok byl použit roztok 0,05 mol/l tetraboritanu sodného ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). V odměrné baňce o objemu 1000 ml se v destilované vodě rozpustí 19 g dekahydrátu tetraboritanu sodného a doplní se destilovanou vodou po rysku.

6. n-dodecylsírán sodný, standardní roztok

Zásobní roztok – 0,1 mg v 1 ml.

0,100 g n-dodecylsírán sodného se rozpustí v destilované vodě a po přidavku 1 ml chloroformu se doplní na 1000 ml. Zásobní roztok se uchovává v chladničce a vydrží stálý asi 1 měsíc.

Pracovní roztok – 0,001 mg v 1 ml.

10,0 ml zásobního roztoku se zředí na 500 ml destilovanou vodu. Připravuje se vždy čerstvý [7, 8].

3.3.3 Rozsah měření

Metoda je použitelná pro koncentrační rozmezí od 0,1 mg/l do 5,0 mg/l. Mez detekce pro roztok standardu v destilované vodě je 0,05 mg/l.

3.3.4 Kalibrace

Ze zásobního roztoku se nejprve připraví roztok pracovní a z něho dále řada kalibračních roztoků. Kalibrační roztoky se připravují pipetováním pracovního roztoku do odměrných baněk o objemu 100 ml a doplní se destilovanou vodou po rysku. Příprava kalibračních roztoků je znázorněna v následující tabulce č. 2 [7, 8].

Tabulka č. 2 Příprava kalibračních roztoků

| Příprava kalibračních roztoků | | | | | | |
|--|---|-----|-----|-----|-----|-----|
| objem pracovního roztoku v ml ve 100ml | 0 | 5 | 20 | 40 | 60 | 80 |
| obsah n-dodecylsíranu sodného v mg/l | 0 | 0,1 | 0,4 | 0,8 | 1,2 | 1,6 |

Absorbance každého roztoku kalibrační řady se změří při 650 nm v kyvetách optické dráhy 10 mm. Kalibrační graf se připraví vynesemím absorbance kalibračních roztoků proti koncentraci n-dodecylsíranu sodného v mg/l.

3.3.5 Princip stanovení

Sulfatované a sulfonované aniontové tenzidy tvoří ve vodných roztocích s methylenovou modří barevný iontový asociát. Barevný iontový asociát je extrahovatelný chloroformem. Účinnost extrakce závisí na délce přímého acyklického uhlovodíkového řetězce aniontového tenzidu. V řetězci musí být minimálně deset atomů uhlíku, s klesajícím počtem atomů uhlíku se účinnost extrakce barevného asociátu snižuje. Z důvodu omezení rušivého vlivu látek bílkovinného charakteru, které mohou konkurovat methylenové modři při reakci s aniontovými tenzidy v kyselém prostředí, se extrakce nejprve provádí v prostředí alkalickém (pH 10) a potom teprve v prostředí kyselém. Intenzita zbarvení modrého asociátu závisí na struktuře tenzidu a je úměrná jeho obsahu. Absorbance separované organické fáze se stanovuje při 650 nm spektrofotometricky. Vyhodnocení se provádí metodou kalibrační křivky. Výsledky stanovení se uvádí jako MBAS v mg.l^{-1} použitého standardu [7, 8].

3.3.6 Postup stanovení

Do první dělicí nálevky se převede 100,0 ml vzorku, přidá se 10 ml tlumivého roztoku a obsah dělicí nálevky se promíchá. Potom se přidá 5 ml neutrálního roztoku methylenové modří a 10 ml chloroformu. Do druhé dělicí nálevky se odměří 100 ml destilované vody a 5 ml kyselého roztoku methylenové modří a obsah dělicí nálevky se znovu promíchá. Směs v první dělicí nálevce se protřepává asi 1 minutu. Po oddělení fází se chloroformová vrstva vypustí do druhé dělicí nálevky. Do první dělicí nálevky se přidá dalších 10 ml chloroformu a třepe se opět cca 1 minutu. Chloroformová fáze se opět vypustí do druhé dělicí nálevky a tento postup se opakuje ještě jednou. Obsah druhé dělicí nálevky se protřepává asi 1 minutu a po oddělení fází se chloroformová vrstva zfiltruje přes vatou do odměrné baňky o objemu 50 ml. Do druhé dělicí nálevky se přidá 5 ml chloroformu, třepe se 1 minutu a po oddělení vrstev se chloroformová vrstva vypustí přes vatou do odměrné baňky. Tento postup se opakuje ještě jednou. Chloroformový extrakt se doplní chloroformem na 50 ml a změří se jeho absorbance při 650 nm v kyvetě o tloušťce vrstvy 10 mm [7, 8].



Obrázek č. 3 Stanovení tenzidů methylenovou modří

3.3.7 Rušivé vlivy

Nižší výsledky MBAS, které neodpovídají skutečnosti, mohou být způsobeny přítomností kationaktivních látek, které s anionaktivními tenzidy mohou tvořit různé sloučeniny. Vyšší výsledky MBAS, které neodpovídají skutečnosti, mohou být způsobeny také jinými balastními látkami než aniontovými tenzidy, které mohou reagovat s methylenovou modří a tvořit sloučeniny rozpustné v chloroformu. Jsou to například léčiva typu analgetik a antibiotik. Teoreticky může každá sloučenina, která obsahuje silnou aniontovou skupinu a hydrofobní část, tvořit aniontový asociát s kationem methylenové modří. Reagovat s methylenovou modří mohou rovněž organické sulfáty a sulfonany, karboxyláty, fenoly a anorganické látky jakými jsou kyanidy, dusičnany, thiokyanatany a sulfidy. Vliv některých rušivých složek lze minimalizovat Wickboldovou separační metodou, která umožňuje kvantitativní převedení stopových koncentrací tenzidů z kyselého prostředí do vrstvy ethylacetátu. Všechny rušivé vlivy nemohou však být odstraněny, a proto se výsledky stanovení aniontových tenzidů uvádějí jako MBAS, neboli aktivní látky reagující s methylenovou modří, a ne jako aniontové tenzidy [7, 8, 31].

3.3.8 Analýza vzorků

Chloroformový extrakt byl analyzován na spektrometru Helios. Absorbance byly měřeny při 650 nm v kyvetě o tloušťce vrstvy 10 mm. Výsledné absorbance a koncentrace jsou prezentovány v kapitole výsledky a diskuze.

3.4 Stanovení tenzidů mobilní analytikou

3.4.1 Stanovení anionaktivních tenzidů mobilní analytikou (kyvetový test)

3.4.1.1 Princip metody

Kyvetový test pro stanovení aniontových tenzorů pomocí mobilní analytiky je rovněž založen na principu reakce s methylenovou modří. Modré zbarvení organické fáze se stanovuje fotometricky.

3.4.1.2 Rozsah měření

Rozsah měření se pomocí mobilní analytiky se pohybuje v rozmezí koncentrací od 0,05 do 2,00 mg/l.

3.4.1.3 Rušivé vlivy

Negativní chybu tohoto stanovení způsobují látky, které reagují s anionaktivními tenzory, místo s methylenovou modří. Látky, které s methylenovou modří tvoří sloučeniny rozpustné v chloroformu, způsobují naopak chybu pozitivní.

3.4.1.4 Přístroje, pomůcky a činidla

Fotometr Spectroquant® NOVA 60; souprava pro stanovení aniontových tenzidů: činidlo T-1K, činidlo T-2K, reakční kyvety, kyveta se slepým vzorkem; pipeta.

3.4.1.5 Postup

Do reakční kyvety se napipetuje 5,0 ml vzorku a obsah kyvety se nemíchá. Přidají se 3 kapky činidla T-1K a obsah reakční kyvety se stále nemíchá. Nakonec se přidají 2 kapky činidla T-2K, kyveta se uzavře a 30 sekund se celý obsah protřepává. Poté se nechá stát po dobu 10 minut. Po uplynutí reakční doby se vzorek změří ve fotometru [47].



Obrázek č. 3 Stanovení aniontových tenzidů mobilní analytikou

3.4.2 Stanovení kationaktivních tenzidů mobilní analytikou (kyvetový test)

3.4.2.1 Princip metody

Kationaktivní tenzidy (tj. zejména kvarterní sloučeniny amoniaku a imidazolinového, případně aminového typu) reagují s disulfitovou modří a vytvářejí iontový pár extrahovatelný organickým rozpouštědlem. Modré zbarvení organické fáze se také stanovuje fotometricky.

3.4.2.2 Rozsah měření

Rozsah měření se pohybuje v rozmezí koncentrací od 0,05 do 1,5 mg/l CTAB. Výsledek se vyjadřuje jako N-cetyl-N,N,N-trimethylamoniumbromid (CTAB).

3.4.2.3 Rušivé vlivy

Negativní chybu způsobují anionaktivní tenzidy, které mohou reagovat s kationaktivními tenzidy za vzniku komplexů, které jsou inaktivní k aniontovému barvivu.

3.4.2.4 Přístroje, pomůcky a činidla

Fotometr Spectroquant® NOVA 60; souprava pro stanovení kationaktivních tenzidů: činidlo T-1K, reakční kyvety, kyveta se slepým vzorkem; pipety.

3.4.2.5 Postup

Do reakční kyvety se napipetuje 5,0 ml vzorku a obsah se nemíchá. Potom se přidá 0,50 ml činidla T-1K, kyveta se uzavře a 30 sekund se obsah v kyvetě promíchává. Potom se nechá kyveta stát cca 5 minut, aby mohla kvantitativně proběhnout reakce. Po uplynutí reakční doby se vzorek změří ve fotometru [47].

3.4.3 Stanovení neionogenních tenzidů mobilní analytikou (kyvetový test)

3.4.3.1 Princip metody

Neionogenní tenzidy (tj. především ethoxyláty s 3 až 20 etherovými vazbami) reagují s indikátorem TBPE a vytvářejí komplex extrahovatelný dichlormethanem. Zelené zbarvení organické fáze se stanovuje fotometricky.

3.4.3.2 Rozsah měření

Rozsah měření se pohybuje v rozmezí koncentrací od 0,10 do 7,5 mg/l Triton® X-100. Výsledek se vyjadřuje jako Triton® X-100.

3.4.3.3 Rušivé vlivy

Rušivě působí přítomnost kationaktivních tenzidů.

3.4.3.4 Přístroje, pomůcky a činidla

Fotometr Spectroquant® NOVA 60; souprava pro stanovení neionogenních tenzidů: reakční kyvety; pipeta.

3.4.3.5 Postup

Do reakční kyvety se pipetuje 4,0 ml vzorku, kyveta se uzavře a 1 minutu se intenzivně protřepává. Potom se nechá stát po dobu 2 minut. Po uplynutí reakční doby se vzorek změří fotometricky [47].

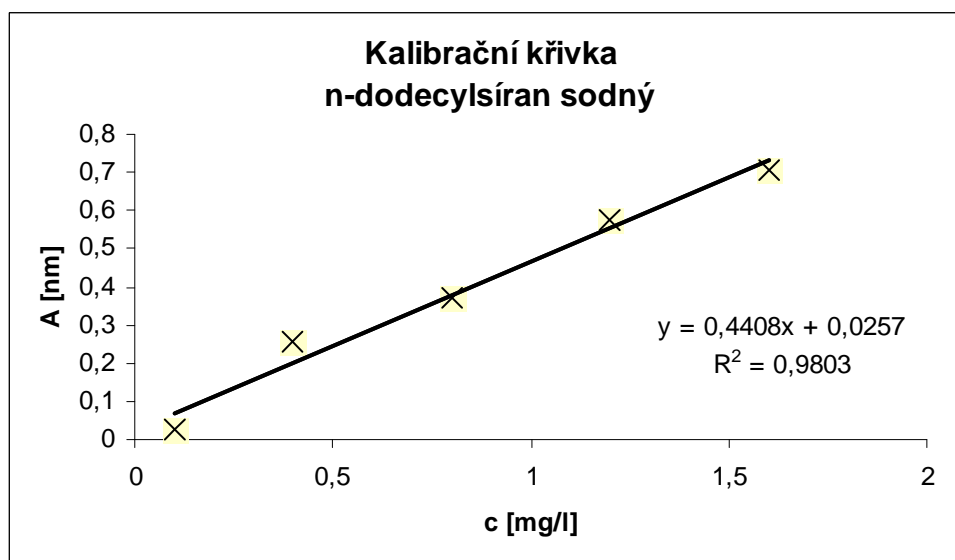
4 VÝSLEDKY A DISKUZE

V této kapitole jsou uvedeny a diskutovány výsledky stanovení, která byla podrobně popsána v předešlé kapitole. Bylo provedeno stanovení aniontových tenzidů methylenovou modří a mobilní analytikou a získané výsledky byly porovnány. Mobilní analytikou bylo provedeno také stanovení kationtových a neionogenních tenzidů a byl porovnán obsah jednotlivých druhů tenzidů ve vzorcích odebraných z požáříšť.

4.1 Stanovení aniontových tenzidů methylenovou modří

Stanovení aniontových tenzidů methylenovou modří bylo provedeno metodou podle ČSN EN 903 (75 7534).

Prvním krokem tohoto stanovení bylo provedení kalibrace. Zjištěné absorbance kalibračních roztoků sloužily k sestrojení kalibračních křivek; do grafu byly vyneseny absorbance proti koncentraci n-dodecylsíranu sodného. Kalibrační křivka vynesená do grafu č. 1 byla použita pro výpočet koncentrací analytických vzorků.



Graf č. 1 Kalibrační křivka

Naměřené koncentrace aniontových tenzidů jsou prezentovány v tabulce č. 3. Cílem práce bylo stanovení tenzidů v půdě odebrané z požáříšť, a proto byly koncentrace tenzidů přepočítány na množství tenzidů v 1 kg sušiny vzorku; viz tabulka č.4.

Tabulka č. 3 Koncentrace aniontových tenzidů – stanovení methylenovou modří

| Koncentrace aniontových tenzidů | | | |
|--|---------------|---------------|-----------------|
| požáříště | vzorek | A [nm] | c [mg/l] |
| 1 | 1A | 0,077 | 0,165 |
| | 1B | 0,049 | 0,106 |
| 2 | 2A | 0,080 | 0,173 |
| | 2B | ND | ND |
| 3 | 3A | 0,049 | 0,106 |
| | 3B | ND | ND |
| 4 | 4A | 0,127 | 0,274 |
| | 4B | 0,313 | 0,113 |

Výsledky stanovení jsou uvedeny jako MBAS, použitým standardem je n-dodecylsírán sodný.

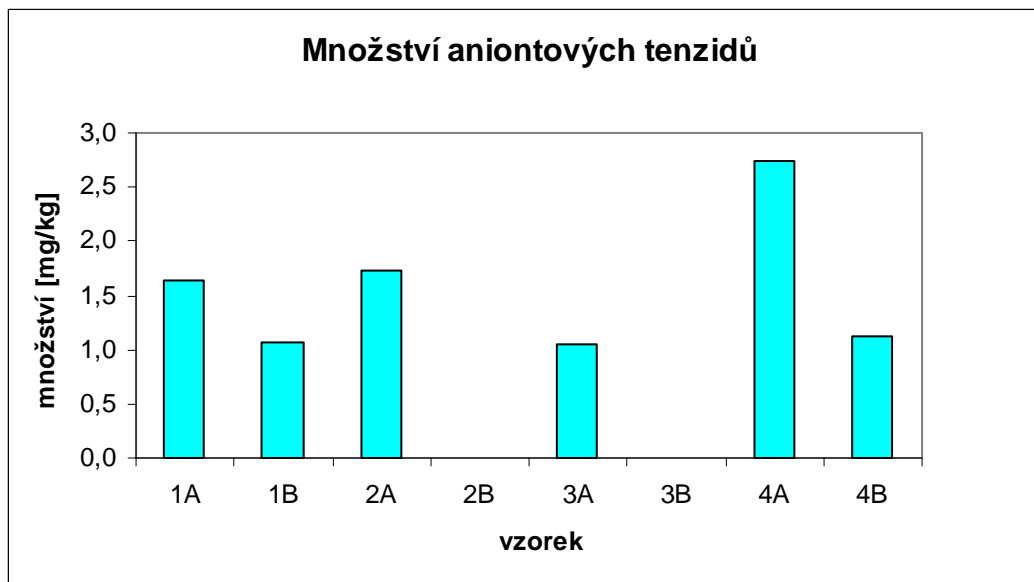
ND – nebylo detekováno, hodnoty koncentrací byly pod mezí detekce

Tabulka č. 4 Množství aniontových tenzidů – stanovení methylenovou modří

| Množství aniontových tenzidů | | | |
|-------------------------------------|---------------|-----------------|-------------------------|
| požáříště | vzorek | c [mg/l] | množství [mg/kg] |
| 1 | 1A | 0,165 | 1,65 |
| | 1B | 0,106 | 1,06 |
| 2 | 2A | 0,173 | 1,73 |
| | 2B | ND | ND |
| 3 | 3A | 0,106 | 1,06 |
| | 3B | ND | ND |
| 4 | 4A | 0,274 | 2,74 |
| | 4B | 0,113 | 1,13 |

ND – nebylo detekováno, hodnoty koncentrací byly pod mezí detekce

Z grafu č. 2 jsou patrné rozdíly v množství tenzidů ve vzorcích odebraných ze stejného požářiště. Nutno však upozornit na to, že tyto rozdíly mohou být způsobeny rozdílnou distribucí tenzidů v půdě po požáru, dále různým množstvím hasebních prostředků používaných na hašení celého požářiště a značnou heterogenitou odebraných vzorků, ve kterých v některých případech převládá zemina, v jiných naopak popel po spálených matricích. Také celé požářiště není homogenní.



Graf č. 2 Množství aniontových tenzidů – stanovení methylenovou modří

4.2 Stanovení tenzidů mobilní analytikou

Naměřené koncentrace neionogenních, kationaktivních a anionaktivních tenzidů jsou prezentovány v tabulkách č. 5, 6 a 7. Stejně jako v případě stanovení methylenovou modří, byly koncentrace tenzidů přepočítány na množství tenzidů v 1 kg sušiny vzorku; viz tabulka č. 8.

Tabulka č. 5 Koncentrace neionogenních tenzidů – mobilní analytika

| Koncentrace neionogenních tenzidů | | |
|--|---------------|-----------------|
| požářiště | vzorek | c [mg/l] |
| 1 | 1A | 0,23 |
| | 1B | 0,19 |
| 2 | 2A | 0,33 |
| | 2B | 0,41 |
| 3 | 3A | ND |
| | 3B | 0,50 |
| 4 | 4A | 0,50 |
| | 4B | 0,57 |

Výsledky stanovení jsou uvedeny jako Triton[®] X-100, užitým standardem je Triton[®] X-100
ND – nebylo detekováno, hodnoty koncentrací byly pod mezí detekce

Tabulka č. 6 Koncentrace kationaktivních tenzidů – mobilní analytika

| Koncentrace kationaktivních tenzidů | | |
|--|---------------|-----------------|
| požářiště | vzorek | c [mg/l] |
| 1 | 1A | 0,63 |
| | 1B | 0,62 |
| 2 | 2A | 0,63 |
| | 2B | 0,59 |
| 3 | 3A | 0,52 |
| | 3B | 0,43 |
| 4 | 4A | 0,97 |
| | 4B | 0,87 |

Výsledky stanovení jsou uvedeny jako CTAB, užitým standardem je
N-cetyl-N,N,N-trimethylamoniumbromid.

Tabulka č. 7 Koncentrace anionaktivních tenzidů – mobilní analytika

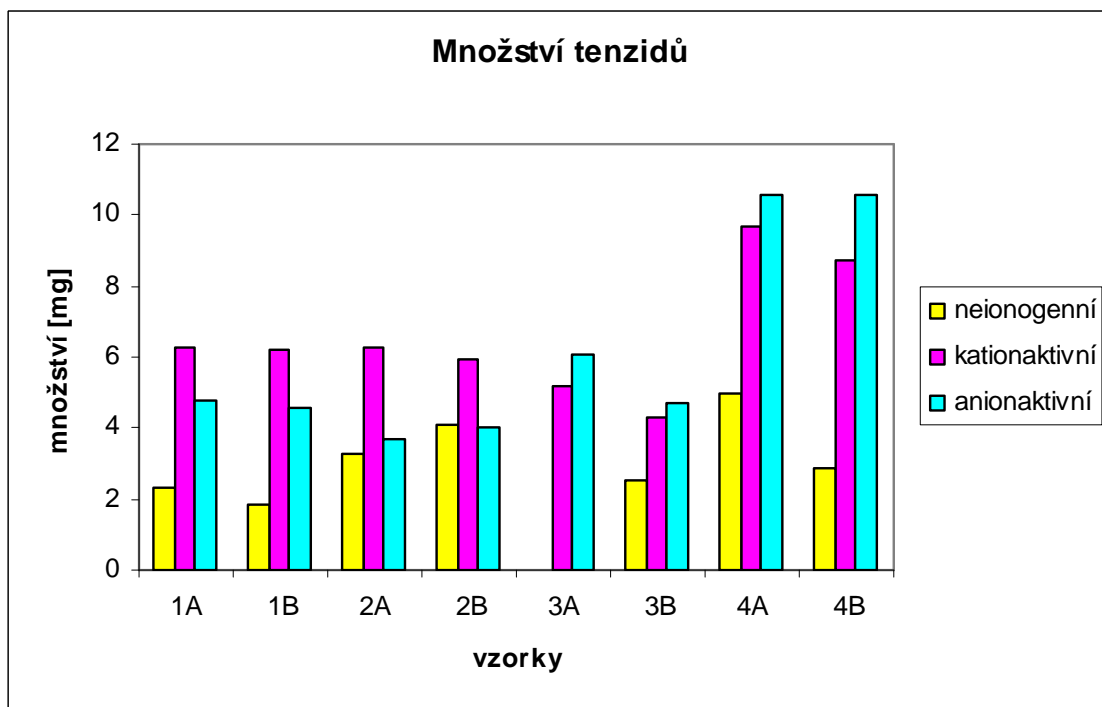
| Koncentrace anionaktivních tenzidů | | |
|---|---------------|---------------------------|
| požářiště | vzorek | koncentrace [mg/l] |
| 1 | 1A | 0,48 |
| | 1B | 0,46 |
| 2 | 2A | 0,37 |
| | 2B | 0,40 |
| 3 | 3A | 0,61 |
| | 3B | 0,47 |
| 4 | 4A | 1,06 |
| | 4B | 1,06 |

Výsledky stanovení jsou uvedeny jako MBAS, užitým standardem je n-dodecylsírán sodný.

Tabulka č. 8 Množství tenzidů v 1kg sušiny – mobilní analytika

| Množství tenzidů | | | | |
|-------------------------|---------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| požářiště | vzorek | neionogenní | kationaktivní | anionaktivní |
| | | množství [mg] | množství [mg] | množství [mg] |
| 1 | 1A | 2,30 | 6,30 | 4,80 |
| | 1B | 1,85 | 6,20 | 4,55 |
| 2 | 2A | 3,28 | 6,30 | 3,65 |
| | 2B | 4,07 | 5,90 | 4,00 |
| 3 | 3A | ND | 5,15 | 6,10 |
| | 3B | 2,50 | 4,30 | 4,70 |
| 4 | 4A | 5,00 | 9,70 | 10,60 |
| | 4B | 2,85 | 8,70 | 10,55 |

Z tabulky č. 8 i grafu č. 3 vyplývá, že v hasicích pěnách, které byly aplikovány na příslušná požářiště, jsou převážně zastoupeny anionaktivní a kationaktivní tenzidy, v menší míře tenzidy neionogenní.



Graf č. 3 Množství tenzidů v 1 kg sušiny – mobilní analytika

4.3 Porovnání metod stanovení anionaktivních tenzidů

Množství anionaktivních tenzidů, obsažených v odebraných matricích z požáříšť, bylo zjišťováno dvěma postupy, v rámci kterých bylo použito jedno reagenční činidlo, tj. methylenová modř. Přesto však se výsledky, získané prostřednictvím těchto metod, od sebe liší.

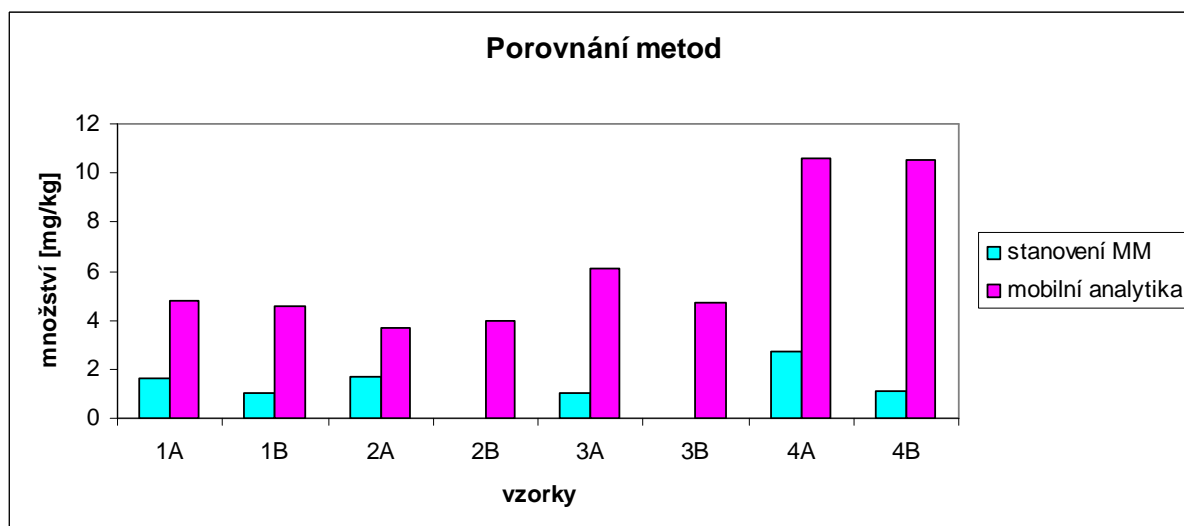
Z porovnání hodnot obsahu zjištěných při stanovení aniontových tenzidů methylenovou modří a při stanovení aniontových tenzidů mobilní analytikou vyplývá, že při mobilní analytice byly naměřeny podstatně vyšší množství anionaktivních tenzidů; viz graf č. 4. Pro obě stanovení byly použity stejné vzorky, upravené jako vodný výluh. Pro mobilní analytiku byl použit přímo vodný výluh bez další úpravy, tzn. že nebylo uvažováno o tom, že by výsledky tohoto stanovení mohla ovlivňovat i přítomnost jiných tenzidů. Pro stanovení methylenovou modří byl vodný výluh dále upravován převodem aniontových tenzidů do chloroformu. Je proto možné, že při této úpravě vzorků nedošlo k převedení všech tenzidů z vodného výluhu do chloroformového extraktu. Z tohoto hlediska je při analýze tenzidů, a to především screeningovou metodou, výhodnější použít mobilní analytiku, při které nedochází ke ztrátám tenzidů v rámci další úpravy vzorků.

Lze se domnívat, že pro rychlá screeningová stanovení, pro která byla metoda mobilní analytiky vyvinuta, je proto výhodnější použití mobilní analytiky, a to nejen z důvodů rychlosti stanovení. V případě, kdy zjišťujeme všechny druhy tenzidů, tj. aniontové, kationtové i neionogenní, lze předpokládat, že výsledky při všech třech stanoveních budou vykazovat stejnou systematickou chybu a pokud dojde k částečnému vygenerování falešně pozitivních výsledků, budou touto chybou zatížena všechna stanovení.

Tabulka č. 9 Množství aniontových tenzidů – stanovení methylenovou modří

| Porovnání metod | | | |
|-----------------|--------|------------------------------|-------------------|
| požáříště | vzorek | stanovení methylenovou modří | mobilní analytika |
| | | množství [mg] | množství [mg] |
| 1 | 1A | 1,64 | 4,80 |
| | 1B | 1,06 | 4,55 |
| 2 | 2A | 1,73 | 3,65 |
| | 2B | ND | 4,00 |
| 3 | 3A | 1,05 | 6,10 |
| | 3B | ND | 4,70 |
| 4 | 4A | 2,74 | 10,60 |
| | 4B | 1,13 | 10,55 |

ND – nebylo detekováno, hodnoty koncentrací byly pod mezí detekce



Graf č. 4 Množství aniontových tenzidů – porovnání metod

Z uvedených výsledků prezentovaných v tabulkách a grafech vyplývá, že ve vzorcích odebraných z požáříšť se tenzidy vyskytují v množství jednotek mg na kg sušiny, a to podle druhu tenzidů. Nejvíce jsou zastoupeny tenzidy anionaktivní a kationaktivní, méně tenzidy neionogenní. Naměřené koncentrace tenzidů bohužel nelze srovnat s koncentracemi tenzidů přímo ve komerčních přípravcích, tj. v pěnidlech. Výrobci přesné koncentrace jednotlivých druhů tenzidů v pěnidlech neuvádějí, pouze dokladují procentuální zastoupení všech tenzidů přidávaných do pěnidla.

Problematku stanovení anionaktivních, kationaktivních a neionogenních tenzidů, běžně používaných v pěnidlech v ČR, řešila ve své diplomové práci zpracované na téma „Stanovení tenzidů v hasebních prostředcích“ Bc. B. Janebová [49].

Na základě předložených výsledků je možné konstatovat, že používání hasebních prostředků s obsahem pěnidel nese s sebou velké environmentální riziko, protože celá škála škodlivin, obsažená v hasebních prostředcích, tj. tenzidy, perfluorované sloučeniny a polybromované difenyletery, mohou mít negativní dopad na všechny abiotické složky životního prostředí, některé z nich dokonce i na biotické složky životního prostředí. Proto je zapotřebí všechny tyto situace důkladně posoudit a otázku požárů, s následným hašením hasebními prostředky obsahujícími tenzidy, perfluorované sloučeniny a polybromované difenyletery, zařadit mezi události ohrožující životní prostředí, kterými se z hlediska ochrany životního prostředí musíme zabývat.

5 ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo posouzení vlivu hašení, prováděné pomocí hasebních prostředků obsahujících tenzidy, na některé abiotické složky životního prostředí. stanovení tenzidů mobilní analytikou.

Tenzidy byly zjišťovány ve vzorcích půdy odebraných ze čtyř požáříšť situovaných na území Brna. V rámci řešení diplomové práce byly získány tyto výsledky:

- Byla zpracována literární rešerše na danou problematiku
- Pro přípravu vodného výluhu vybrána metoda stanovená Metodickým pokynem Ministerstva životního prostředí ZP 28/2008 k hodnocení vyluhovatelnosti odpadů
- Ve vzorcích půdy odebraných ze 4 požáříšť byly zjišťovány anionaktivní, kationaktivní a neionogenních tenzidy
- Anionaktivní tenzidy byly stanoveny dvěma postupy, a to podle ČSN EN 903 (75 7534) a pomocí mobilní analytiky; v obou případech byly reakce založeny na vytvoření modrého zbarvení s reagenčním činidlem methylenovou modří
- Stanovení tenzidů mobilní analytikou je časově málo náročné, v porovnání s metodou podle ČSN EN 903 (75 7534) nemohlo docházet ke ztrátě analytů během preanalytické úpravy vzorků
- Za objektivní lze považovat výsledky stanovení anionaktivních a neionogenních tenzidů mobilní analytikou; výsledky stanovení kationtových tenzidů mohly být ovlivněny přítomností aniontových tenzidů ve vzorku environmentální matrice odebrané na požáříštích
- Z předložených výsledků vyplývá, že používání hasebních prostředků nese s sebou značné environmentální riziko, protože škodliviny obsažené v hasebních prostředcích mohou mít negativní dopad na všechny abiotické složky životního prostředí, některé z nich také na biotické složky životního prostředí
- Proto je zapotřebí tyto krizové situace, související s hašením a používanými hasebními prostředky obsahujícími tenzidy, perfluorované sloučeniny a polybromované difenylethery posoudit a otázku požárů zařadit mezi události ohrožující životní prostředí.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Balog, K.: *Hasiace látky a jejich technologie*. 1. vyd. Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 2004. 171 s. ISBN 80-86634-49-3
- [2] Orlíková, K., Štroch, P.: *Hasiva klasická a moderní*. 1. vyd. Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 2002. 92 s. ISBN 80-86111-93-8
- [3] Šenovský, M., Balog, K.: *Integrovaná bezpečnost*. 1. vyd. Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 2009. 109 s. ISBN 978-80-7385-076-0
- [4] Mizerski, A., Sobolewski, M., Król, B.: *Hasicí pěny*. 1. vyd. Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 2009. 109 s. ISBN 978-80-7385-076-0
- [5] Kizlink, J.: *Technologie chemických látek*. 3. vyd. Brno: Vysoké učení technické, 2005. 282 s. ISBN 80-214-2913-5
- [6] Pitter, P.: *Hydrochemie*. 3. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 1999. 568 s. ISBN 80-7080-340-1
- [7] Horáková, M.: *Analytika vody*. 1. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2000. 283 s. ISBN 80-7080-391-6
- [8] ČSN EN 903 (75 7534): 1996. Jakost vod . Stanovení aniontových tenzidů methylenovou modří (MBAS) (ISO 7875 - 1:1984 modifikovaná). Praha: Český normalizační úřad, 1996. 12 s.
- [9] Metodický pokyn Ministerstva životního prostředí ZP 28/2008 k hodnocení vyluhovatelnosti odpadů
- [10] Blažej, A., a kol.: *Tenzidy*. 1. vyd. Bratislava: Alfa, 1977. 481 s.
- [11] Bareš, M., Zajíc, J.: *Chemie a technologie tenzidů a detergentů*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1982. 270 s.
- [12] Marlair, G., Simonson, M., Gann, R.: *Environmental Concerns of Fire: Facts, Figures, Questions and New Challenges for the Future* [online]. 2001. [cit. 5. 3. 2011]. Dostupné z www: <http://www.fire.nist.gov/bfrlpubs/fire04/art038.html>
- [13] Ruppert, W. H., Verdonik, D. P., Hanauska, C.: *Environmental Impacts of Firefighting Foams* [online]. 2003. [cit. 5. 3. 2011]. Dostupné z www: http://www.haifire.com/publications/Environmental_Impacts_of_Firefighting_Foams.pdf
- [14] Backer, D. M., Jensen, S. E., McPherson, G. R.: Impacts of Fire-Suppression Activities on Natural Communities. *Conservation Biology* [online]. 2004, vol.18, pp. 937–946. [cit. 5. 3. 2011]. Dostupné z www: <http://onlinelibrary.wiley.com/>
- [15] Takahiro, K., Mitsuru, A.: Study on the generation of perfluorooctane sulfonate from the aqueous film-forming foam. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2007, vol.159, pp. 81–86. cit. 5. 3. 2011]. Dostupné na www: <http://www.sciencedirect.com/locate/jhazmat>
- [16] Lewandowski, G., Meissner, E., Milchert, E.: Special applications of fluorinated organic compounds. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2006, vol.136, pp. 385–391. [cit. 5. 3. 2011]. Dostupné na www: <http://www.sciencedirect.com/locate/jhazmat>

- [17] Pabon, M., Corpart, J. M.: Fluorinated surfactants: synthesis, properties, effluent treatment. *Journal of Fluorine Chemistry* [online]. 2002, vol. 114, pp. 149–156. [cit. 5. 3. 2011]. Dostupné na www: <http://www.sciencedirect.com/locate/jfluchem>
- [18] Cserháti, T., Forgács, E., Oros, G.: Biological activity and environmental impact of anionic surfactants. *Environment International* [online]. 2002, vol. 28, pp. 337–348. [cit. 26. 3. 2011]. Dostupné na www: <http://www.elsevier.com/locate/envint>
- [19] Oakes, K. D., Benskin, J. P., Martin, J. W., Ings, J. S., Heinrichs, J. Y., Dixon, D. G., Servos, M. R.: Biomonitoring of perfluorochemicals and toxicity to the downstream fish community of Etobicoke Creek following deployment of aqueous film-forming foam. *Aquatic Toxicology* [online]. 2010, vol. 98, pp. 120–129. [cit. 26. 3. 2011]. Dostupné na www: <http://www.elsevier.com/locate/aquatox>
- [20] Baudequin, C., Couallier, E., Rakib, M., Deguerry, I., Severac, R., Martial, P.: Purification of firefighting water containing a fluorinated surfactant by reverse osmosis coupled to electrocoagulation-filtration. *Separation and Purification Technology* [online]. 2011, vol. 76, pp. 275–282. [cit. 26. 3. 2011]. Dostupné na www: <http://www.elsevier.com/locate/seppur>
- [21] Jandová, J., Schejbal, P.: Přehled metod stanovení neiontových tenzidů v povrchových a odpadních vodách. *Chemické listy*, 2001, roč. 95, č. 7, s. 387 - 391. ISSN 1213-7103.
- [22] Magrabi, S. A., Dlugogorski, B. Z., Jameson, G. J.: A comparative study of drainage characteristics in AFFF and FFFP compressed-air fire-fighting foams. *Fire Safety Journal* [online]. 2002, vol. 37, pp. 21–52. [cit. 9. 4. 2011]. Dostupné na www: <http://www.sciencedirect.com>
- [23] Gaikowski, M. P., Hamilton, S. J., Buhl, K. J., McDonald, S. F., Summers, C. H.: Acute Toxicity of Firefighting Chemical Formulations to Four Life Stages of Fathead Minnow. *Ecotoxicology and Environmental Safety* [online]. 1996, vol. 34, pp. 252–263. [cit. 9. 4. 2011]. Dostupné na www: <http://www.sciencedirect.com>
- [24] Šmidrkal, J.: Tenzidy a detergenty dnes. *Chemické listy*, 1999, roč. 93, č. 7, s. 421 - 427. ISSN 1213-7103.
- [25] Orlicková, K., Hrinko, M.: Vliv použitého hasiva na skladbu a množství toxikantů. *Časopis I12*, 2004, č. 1, s. 9-11.
- [26] Kmoch, V.: Hasicí pěny s fluorovanými smáčedly. *Časopis I12*, 2004, č. 11, s. 29.
- [27] Kmoch, V.: Pěnové systémy se stlačeným vzduchem. *Časopis I12*, 2004, č. 12, s. 32.
- [28] Kmoch, V.: Hasicí pěny – snížení rizika. *Časopis I12*, 2006, č. 2, s. 27.
- [29] Bartovská, L., Šišková, M.: *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. 4. vyd. VŠCHT, 2002. 192 s. ISBN 80-7080-475-0
- [30] Schroll, C. R.: *Industrial Fire Protection Handbook*. 2nd ed. Boca Raton : CRC Press, 2002. 252 p. ISBN 15-871-6058-7.
- [31] Rump, H. H.: *Laboratory manual for the examination of water, waste water and soil*. 3rd ed. Weinheim: Wiley-VCH, 1999. 225 p. ISBN 3-527-29825-8.

- [32] Fainerman, V. B., Möbius, D., Miller, R.: *Surfactants: Chemistry, Interfacial Properties, Applications*. 1st ed. Amsterdam: Elsevier Science, 2001. 661 p. ISBN 0444509623.
- [33] García, M. T., Campos, E., Marsal, A., Ribosa, I.: Biodegradability and toxicity of sulphonate-based surfactants in aerobic and anaerobic aquatic environments. *Water Research* [online]. 2008, vol. 43, pp. 295-302. [cit. 13. 4. 2011]. Dostupné na www: <http://www.sciencedirect.com>
- [34] Ying, G. G.: Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment. *Environment International* [online]. 2006, vol. 32, pp. 417-431. [cit. 13. 4. 2011]. Dostupné na www: <http://www.elsevier.com/locate/envint>
- [35] Scott, M. J., Jones, M. N.: The biodegradation of surfactants in the environment. *Biochimica et Biophysica Acta* [online]. 2000, vol. 1508, pp. 235-251. [cit. 13. 4. 2011]. Dostupné na www: <http://www.sciencedirect.com>
- [36] Dohányos, M., Koller, J., Strnadová, N.: *Čištění odpadních vod*. 2. vyd. VŠCHT, 1998. 177 s. ISBN 80-7080-316-9
- [37] Petrović, M., Barceló, D.: Analysis and fate of surfactants in sludge and sludge-amended soils. *Trends in Analytical Chemistry* [online]. 2004, vol. 23, pp. 762-771. [cit. 13. 4. 2011]. Dostupné na www: <http://www.sciencedirect.com>
- [38] García-Marco, S., González-Prieto, S.: Short- and medium-term effects of fire and fire-fighting chemicals on soil micronutrient availability. *Science of the Total Environment* [online]. 2008, vol. 407, pp. 297-303. [cit. 17. 4. 2011]. Dostupné na www: <http://www.sciencedirect.com>
- [39] Popl, M., Fährnich, J.: *Analytická chemie životního prostředí*. 4. vyd. VŠCHT, 1999. 218 s. ISBN 80-7080-336-3
- [40] Fowles, J., Person, M., Noiton, D. *The Ecotoxicity of Fire-Water Runoff*. [online] Fire Service Commission Research Report. No. 17, 2001, 31 p. [cit. 17. 4. 2011] Dostupné z www: <http://www.fire.org.nz/Research/Publishsed-Reports/Pages/Publishsed-Reports.aspx>
- [41] Moody, C. A., Field, J. A.: Perfluorinated Surfactants and the Environmental Implications of Their Use in Fire-Fighting Foams. *Environmental Science and Technology* [online]. 2000, vol. 34, pp. 3864-3870. [cit. 2. 5. 2011]. Dostupné na www: <http://www.sciencedirect.com>
- [42] Mitáček, I.: *Mimořádně rozsáhlý požár firmy na zpracování plastů v Chropyni*. [online] 2011, [cit. 3. 5. 2011]. Dostupné z: <http://www.hzs-zlkraje.cz/clanek/1519/s-pozarem-stale-bojuji-desitky-jednotek-hasicu-ze-tri-kraju/>
- [43] Mitáček, I.: *Druhý den hasebních prací na rozsáhlém požářišti v Chropyni*. [online] 2011, [cit. 3. 5. 2011]. Dostupné z: <http://www.hzs-zlkraje.cz/clanek/1520/intenzita-pozaru-dal-klesa-klesaji-take-hodnoty-latek-v-ovzdusi/>
- [44] Mitáček, I.: *Třetí den hasebních prací u mimořádného požáru v Chropyni*. [online] 2011, [cit. 3. 5. 2011]. Dostupné z: <http://www.hzs-zlkraje.cz/clanek/1522/frontalnim-utokem-se-podarilo-problemove-misto-zavalit-penou/>
- [45] Mitáček, I.: *Čtvrtý den pokračujících hasebních prací v Chropyni*. [online] 2011, cit. 3. 5. 2011]. Dostupné z: <http://www.hzs-zlkraje.cz/clanek/1524/po-devadesati-hodinach-zasahu-hasici-konci/>

[46] Urc, A.: *Požár v Chropyni*. [online] 2011, [cit. 3. 5. 2011]. Dostupné z: <https://www.kr-zlinsky.cz/docDetail.aspx?docid=162904&doctype=ART&nid=3008&cpi=1>

[47] Manuál společnosti Merck – Návod k obsluze fotometru Spectroquant® NOVA 60.

[48] Oficiální webové stránky firmy Merck. http://www.merck-chemicals.com/czech-republic/spectroquant-fotometr-nova-60/MDA_CHEM-109751/p_DM2b.s1LNhQAAAEWnOIfVhTI

[49] Janebová, B. *Stanovení tenzidů v hasebních prostředcích*. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011, 61 s. Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

- AFFF – pěnidla tvořící vodní film (z angl. aqueous film forming foam)
AR – pěnidla odolná vůči alkoholu (z angl. alcohol resistant)
BSK – biochemická spotřeba kyslíku
CAFS – pěnotvorné zařízení se stlačeným vzduchem (z angl. compressed air foam system)
CHSK – chemická spotřeba kyslíku
CTAB – N-cetyl-N,N,N-trimethylamoniumbromid
ČIŽP – Česká inspekce životního prostředí
ČOV – čistírna odpadních vod
ČSN – označení českých technických norem
EC – efektivní koncentrace (z angl. effective concentration)
FF – pěnidla tvořící film (z angl. film forming)
FFFP – fluoroproteinová pěnidla tvořící film (z angl. fluoroprotein film forming foam)
FP – fluoroproteinová pěnidla
HZS ČR – Hasičský záchranný sbor České republiky
LC – letální koncentrace (z angl. lethal concentration)
LD – letální dávka (z angl. lethal dose)
MBAS – methylene blue active substance
OECD – Organizace spojených národů pro ekonomickou spolupráci a rozvoj
P – proteinová pěnidla
PFOA – sůl kyseliny perfluorooktanové
PFOF – sulfofluor perfluor-n-oktyl
PFOS – perfluoroktylsulfonát
PTBs – perzistentní, toxické a bioakumulativní látky
S – syntetická pěnidla
UV – ultrafialové záření
VIS – viditelné záření

8 SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1 spektrofotometr Spectroquant® NOVA 60

Příloha 2 souprava pro stanovení anionaktivních tenzidů

9 PŘÍLOHY

Příloha 1



Příloha 2

