

A. Regent*

FLUOROTENZIDI U PJENAMA – BLAGODAT ILI RIZIK ZA VATROGASCE I OKOLIŠ

UDK 614.844:547.67]:504.054

PRIMLJENO: 17.5.2007.

PRIHVAĆENO: 2.1.2008.

SAŽETAK: Zbog PBT (perzistentnost, bioakumulacija i toksičnost) obilježja perfluoroktan sulfonata (PFOS), 3M je koncem 2002. godine potpuno obustavio proizvodnju fluorotenzida s PFOS-ima, a EU je u prosincu 2006. prihvatila Direktivu 2006/122/EC kojom se bitno ograničava/zabranjuje uporaba PFOS-a u gotovo svim proizvodima, pa i u vatrogasnim pjenilima. Analiziraju se razlozi i opseg prisutnosti fluorotenzida u pjenilima i okolišu, te pokazatelji njihove toksičnosti. Umjesto pjenila s PFOS-ima, danas se proizvode pjenila s fluorotelomerima, pjenila bez fluorotelomera (3F pjenila) i vježbovna (TF) pjenila. Na osnovi kratkotrajne i dugotrajne toksičnosti analiziraju se štete na okolišu izazvane različitim pjenilima, metode za smanjivanje utjecaja na okoliš, kao i karakteristike suvremenih pjenila u ovisnosti o njihovom kemijskom sastavu. Temeljem novih europskih direktiva o PFOS-ima i podzemnim vodama daju se prijedlozi i preporuke za nove, ekološki prihvatljivije, postupke za prevenciju i gašenje požara primjenom vatrogasnih pjena, u ovisnosti o njihovom kemijskom sastavu i učinkovitosti.

Ključne riječi: Direktiva 2006/122/EC o perfluoroktan sulfonatu, vatrogasna pjenila, kratkotrajno i dugotrajno zagađivanje okoliša, pjenila s fluorotelomerima, pjenila bez fluora, prijedlozi za smanjenje utjecaja na okoliš

UVOD

Problematika perfluorotenzida u okolišu izašla je u javnost prošle godine kada su znanstvenici Instituta za higijenu i javno zdravstvo Univerziteta u Bonnu pronašli neočekivano visoke koncentracije 12 perfluorotenzida¹ u rijeci Ruhr. Iznenađeni nalazima, pokušali su otkriti uzrok zagađenja, te su konačno utvrdili da je uzrok visokim koncentracijama navedenih spojeva oborinsko ispiranje s

poljoprivrednih površina uz rijeku Möhne, pritoku rijeke Ruhr. Koncentracije perfluorotenzida u rijeci Möhne iznosile su do 4,385 µg/L. Analiza uzoraka lokalne vode za piće dokazala je koncentracije perfluorotenzida do 0,598 µg/L (*Skutlarek et al., 2006.*), s najizraženijom komponentom perfluoroktanata (PFOA)². Da bi spriječili negativan učinak na ljudsko zdravlje, lokalne vlasti distribuirale su flaširanu pitku vodu obiteljima s djecom i trudnim ženama u ugroženom području

*Aleksandar Regent, dipl. ing., viši predavač na Veleučilištu u Rijeci, Odjel sigurnosti na radu, direktor Teh-projekt Inženjering d.o.o., Rijeka, predsjednik HZN/TO21 Protupožarna i vatrogasna oprema, član HZN/TO94 Osobna zaštitna oprema, član NFPA od 1983., te aktivni član SZPV od 1996.

¹Fluorotenzid: Fluorovodikova površinski aktivna tvar u nekim pjenilima, poboljšava fluidnost i toleranciju na gorivo (oleofobnost).

²Inspektorat za pitku vodu V. Britanije (Drinking Water Inspectorate) određuje graničnu kvalitetu pitke vode s 3 µg/L (*Willson, 2007.*). HBV (Health-Based Value) koju daje Odjel za zdravstvo države Minnesota iznosi 1 µg/L za PFOS i 7 µg/L za PFOA. HBV je koncentracija kontaminanata u podzemnoj vodi koja izaziva mali ili nikakav rizik za zdravlje potrošača (odrasle osobe) ako vodu pije čitav život (*Lange et al., 2006., Oliaei et al., 2006.*).

i zatražile od njemačke Komisije za pitku vodu da hitno dopuni nacionalne preporuke za pitku vodu. Naknadna istraživanja pokazala su da zagađenje njemačkih rijeka najvjerojatnije potječe od legalno nanesenog otpadnog materijala, odnosno mulja (tzv. Abfallgemisch), u koji je, vjerojatno zabunom, dospio i industrijski otpad.

Ovaj incident u ekološki svjesnoj Njemačkoj medijski je "popularizirao" znanstvenicima već dugo poznati problem sve veće prisutnosti perfluorotenzida u okolišu i ljudskom tkivu, pa i vjerojatno ubrzao proces donošenja europske direktive kojom se zabranjuje, odnosno bitno ograničava, uporaba različitih proizvoda koji sadrže perfluoroktan sulfonate (PFOS-e). Pod proizvodima "koji sadrže PFOS-e" ili "koji su zasnovani na PFOS-ima" smatraju se i proizvodi čijom razgradnjom u prirodi mogu nastati PFOS-³.

Europski parlament je 25. listopada 2006. gotovo jednoglasno izglasao rezoluciju, prihvativši time prijedlog nove Direktive kojom se ukida, odnosno bitno ograničava, uporaba tenzida zasnovanih na PFOS-ima. Iako originalno predložena, u parlamentarnoj je proceduri odbačena iznimka koja se odnosila na vatrogasna pjenila (*Proposal for a Directive...*, 2005.). Direktiva 2006/122/EC stupila je na snagu 27.12.2006. godine. Sukladno Direktivi, nova vatrogasna pjenila ne smiju više sadržavati PFOS-e, a ona u uporabi smjet će se upotrebljavati još najviše 4,5 godine nakon njezinog stupanja na snagu.

RAZLOG UPORABE FLUOROTENZIDA

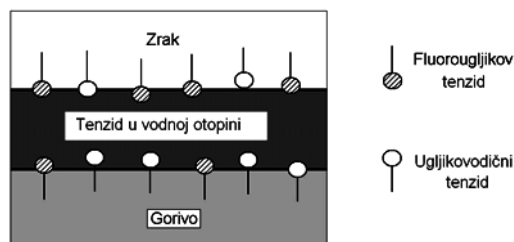
Fluorotenzidi su najskuplji sastojak vatrogasnih pjenila, a nezamjenjivi su ako se želi dobiti sposobnost stvaranja filma koji onemogućava isparavanje i paljenje goriva, te čini pjenu otpornom na miješanje s ugljikovodicima. Dok ugljikovodični tenzidi imaju samo svojstvo hidrofobnosti, fluorotenzide odlikuju i hidrofobnost i oleofobnost (*Mody, Field, 2000.*). No, ova svojstva "fobnosti", tj. odbijanja, koja su na visokoj cijeni pri gašenju

požara, postaju problem u prirodnom okolišu, jer praktički onemogućavaju njihovu razgradnju (*Lange et al., 2006., Swedish Chemicals...*, 2006.).

Sposobnost stvaranja vodenastog filma na površini goriva određuje koeficijent širenja koji treba biti pozitivan prema EN 1568 (≥ 3 prema MIL-F-24385F). Koeficijent širenja (SC) računa se kao razlika između površinske napetosti goriva (u testovima uobičajen cikloheksan, $T_{\text{cikloheksan}} = 25$ mN/m), te površinske napetosti otopine pjene (T_{otopine}) i međufazne napetosti između otopine pjene i ugljikovodika ($T_{\text{međufazni}}$):

$$SC_{\text{otopina/cikloheksan}} = T_{\text{cikloheksan}} - T_{\text{otopina}} - T_{\text{međufazni}}$$

Fluorotenzid u filmu vodene otopine smanjuje njezinu površinsku napetost na 15-20 mN/m (*Fire Fighting Foam...*, 2003.), a ugljikovodični tenzid smanjuje međufaznu napetost između gorućeg ugljikovodika i vode na 0-2 mN/m⁴.



Slika 1. Vodenasti film pjene na tekućem gorivu
Figure 1. Watery film of foam on liquid fuel

Nastali film debljine 10-30 μm (*Fire Fighting Foam...*, 2003.) sastoji se od dva monosloja tenzida gdje na granici zrak/vodeni film prevladava fluorougljikov tenzid, a na granici film/gorivo prevladava ugljikovodični tenzid (slika 1).

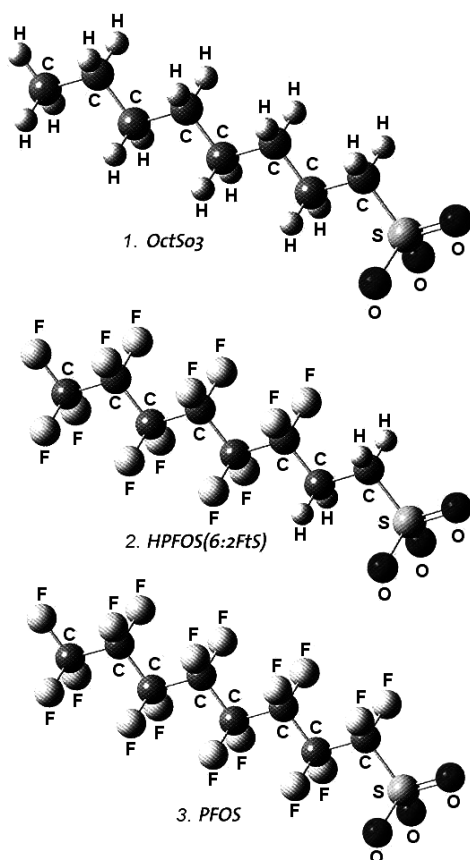
Od velike skupine perfluoroalkil sulfonata (PFAS), za vatrogastvo i zaštitu od požara posebno su značajne dvije skupine spojeva koji se upotrebljavaju pri proizvodnji pjenila, odnosno koji mogu nastati raspalom fluorotenzida u prirodnom okolišu:

³Takvih proizvoda ima 96 (*RPA i BRE Environment...*, 2004., *Brooke et al., 2004.*).

⁴Tipične vrijednosti površinske napetosti: voda 72 mN/m; proteinska pjena 40 mN/m; fluoroproteinska pjena 20-30 mN/m; FFFF/AFFF < 20 mN/m (1 mN/m = 1 din/cm).

1. Perfluoroktan sulfonati (PFOS), kemijski spoj $C_8F_{17}SO_2X$ ($X=OH$, sol metala, halid, amid itd. uključujući polimere)
2. Fluorotelomer sulfonati (H-PFOS ili 6:2 FtS), kemijski spoj $C_6F_{13}CH_2CH_2SO_3$.
3. Treći spoj koji se često spominje kao ekološki problematičan je perfluoroktanska kiselina, odnosno perfluoroktanati (PFOA), s kemijskom formulom $C_8HF_{15}O_2$.

Iako se radi o kemijski sličnim proizvodima, među njima postoji i značajna razlika. U molekuli 6:2 FtS-a ostala su 4 atoma vodika koji su kod PFOS-a supstituirani atomima fluora (slika 2).



Slika 2. Prikaz molekularne strukture fluorotenzida:

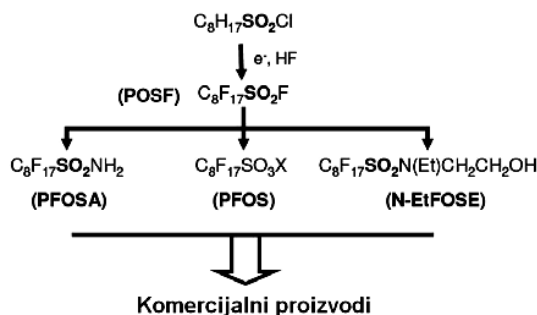
1. $OctSO_3$ – oktil sulfonat, za usporedbu
2. H-PFOS – fluorotelomer sulfonat
3. PFOS – perfluoroktan sulfonat

Figure 2. Molecular structure of fluorosurfactant:

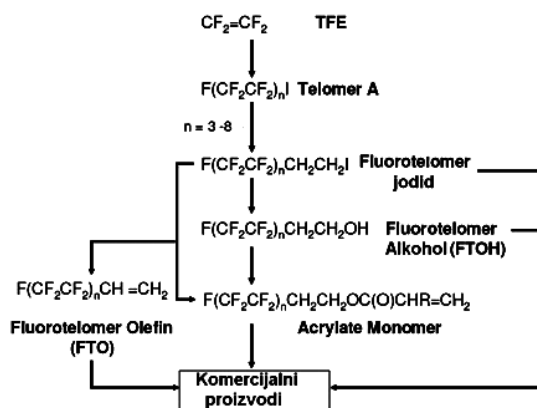
1. $OctSO_3$ – octyle sulphonate, as compared to
2. H-PFOS – fluorotelomer sulphonate
3. PFOS – perfluorooctane sulphonate

Kemijski spojevi koji sadrže perfluorirane lance (tj. 4 ili više atoma ugljika) komercijalno se proizvode pomoću dva različita postupka sinteze:

1. elektrokemijskim fluoriranjem (ECF), tzv. Simon procesom i
2. telomerizacijom.



Slika 3. Elektrokemijsko fluoriranje (ECF)
Figure 3. Electro-chemical fluorination (ECF)



Slika 4. Telomerizacija
Figure 4. Telomerisation

Povijesno gledano, kemikalije koje sadrže PFOS-e, upotrebljavale su se (*RPA i BRE Environment...*, 2004., *Lange et al.*, 2006.):

- za postizanje otpornosti (odbojnosti) na masti, ulja i vodu, proizvoda kao što su tekstil, tepisi, tapete, koža, papir i općenito pri izradi prevlaka
- pri fotografiji i fotolitografiji
- u vatrogasnim pjenilima i hidrauličkim uljima za zrakoplovstvo
- u herbicidima, insekticidima i kozmetici
- u mastima, mazivima, bojama, politurama i ljepilima.

Dana 16. svibnja 2000. godine je 3M, najveći svjetski proizvođač PFOS-a, pod pritiskom EPA⁵, objavio da će postupno ukinuti proizvodnju i uporabu PFOS-a⁶. To je obuhvaćalo i najavu da će prestati proizvodnja svih pjenila koja sadrže PFOS-e, tj. različitih gradacija Light Watera, ATC (Alcohol Type Concentrate), itd. (*RPA i BRE Environment...*, 2004.). Do kraja 2002. godine, 3M je svoju najavu i realizirao (*Lange, 2006.*). Bitni razlozi za povlačenje proizvoda koji sadrže PFOS-e bili su ekološke prirode, tj. da je za PFOS-e potvrđena karakteristika PBT⁷.

U uzorcima ljudskog seruma danas se može detektirati prisutnost PFOS-a⁸. No, do početka proizvodnje fluorotenzida (1940-ih, 1950-ih godina) oni nisu sadržavali detektabilnu koncentraciju organskog fluora (*Firefighting foams...*, 2006., *Klein, 2005.*, *Klein, 2006.*). Pri tzv. Etobicoke incidentu na Toronto International Airportu, lipnja 2000. godine, dokazan je bioakumulacijski omjer PFOS-a u ljudskim tkivima u rasponu od 6.000 do 120.000 puta (*Firefighting foams...*, 2006., *Klein, 2005.*, *Klein, 2006.*, *Moody et al., 2002.*). Za PFOS-e je, također, dokazano da (*Klein, 2006.*, *OECD, 2002.*):

- su toksični za biološke sustave
- je litijeva sol (PFOS) insekticid (*Firefighting foams...*, 2006.)
- PFOS remeti metabolizam lipida i sterida
- je pronađena statistički značajna veza između razine PFOS-a u tkivima i karcinoma mjehura i prostate kod ljudi (*RPA i BRE Environment...*, 2004., *Klein, 2005.*, *WWF Detox...*, dostupno na: <http://www.worldwildlife.org/toxics/pubs.cfm>).

⁵EPA-Environmental Protection Agency-Američka Agencija za zaštitu okoliša, najutjecajnija služba toga tipa u svijetu.

⁶Pjenila i otopina pjene ne sadrže slobodne PFOS-e, već derivate s PFOS-ima. Slobodni PFOS-i nastaju raspadom fluorotenzida u okolišu (*Firefighting foams...*, 2006., *Klein, 2005.*).

⁷Znanstveni savjet za zdravstvene i ekološke rizike Velike Britanije (The Scientific Committee on Health and Environmental Risks – SCHER) naveo je u svojoj procjeni utjecaja, potvrđenoj 18.3.2005., da podaci ukazuju na to da su PFOS-i vrlo postojani, vrlo bioakumulativni i toksični (vPBT).

⁸Razina PFCA u ljudskoj krvi danas iznosi 2-20 µg/L s tendencijom porasta (*Swedish Chemicals...*, 2006.).

ALTERNATIVE I RAZLOZI RAZVOJA

Povlačenje 3M-a s tržišta, tada najvećeg svjetskog proizvođača vatrogasnih pjenila, unijelo je pomutnju kako kod korisnika, tako i kod ostalih proizvođača. Korisnici pjenila sa sadržajem PFOS-a odjednom su ostali bez dobavljača, a ostali proizvođači shvatili su to kao priliku za vlastitu promociju i daljnji razvoj.

Sukladno tome, razvoj je krenuo u dva smjera:

- razvoj pjenila sa što nižim sadržajem fluorotenzida, ali koja ne sadrže PFOS-e, već fluorotelomere
- razvoj pjenila koja uopće ne sadrže fluor.

U Europi se već nekoliko godina ne proizvode vatrogasna pjenila koja sadrže PFOS-e, ali različiti korisnici na svojim skladištima još drže značajne količine starih pjenila. Procjena u Velikoj Britaniji pokazuje da se u pričuvi ukupno nalazi cca 4.000.000 L pjenila, od toga je cca 2.400.000 L starijih pjenila u kojima se sadržaj PFOS-a i sličnih kemikalija s različitim brojem C-atoma procjenjuje na cca 24.000 kg, tj. na oko 1% mase (*RPA i BRE Environment...*, 2004., *Lange et al., 2006.*). Uz pretpostavku da Velika Britanija čini cca 20% ekonomske moći EU-a, količina pjenila u EU koje sadrži PFOS-e mogla bi se grubo procijeniti na 12 milijuna L (*RPA i BRE Environment...*, 2004.). Uz prosječnu trajnost od cca 15 godina, moglo bi se očekivati da će takva pjenila u uporabi ostati još najmanje 10 godina ako se ne poduzme nikakva akcija.

Pjenila koja sadrže fluorotelomere (ali ne i PFOS-e) bila su na tržištu prisutna i prije povlačenja 3M-a. Takva pjenila imala su tada, a i danas, sve pozitivne karakteristike koje donosi prisutnost fluorotenzida.

Procjena kvalitete i učinkovitosti pjenila danas se općenito provodi prema suvremenim općeprihvaćenim normama. To su prije svega (ovisno o sektoru djelatnosti); (*Pabon, 2005.*):

- ISO 7203-1 i -2 (međunarodne norme)
- EN 1568-1, -2, -3, -4 (europske norme)
- UL 162, 7th Ed. (američka norma)
- MIL-F- 24385F (američka vojna norma)
- ICAO 9137-AN/898 (avijacijska norma)
- Lastfire (novorazvijena norma naftne industrije).

Stoga svi oni koji su uključeni u neke oblike gašenja požara pjenom (proizvođači, distributeri, krajnji korisnici, regulatorna tijela, ispitni laboratoriji) imaju praktički iste ciljeve i suglasni su da pjenila/pjene koji udovoljavaju nekoj od ovih normi sigurno imaju i visoku razinu učinkovitosti (*Pabon, 2005.*).

“Visoka razina učinkovitosti” znači da pjena (*Pabon, 2005.*):

- postiže brzo gašenje, smanjujući time potrošak pjenila i vode, kao i količinu izgorjelih ugljikovodika, a time i količinu nastalog otpadnog toksičnog materijala
- postiže dovoljno visoku razinu postpožarne sigurnosti (otpornost na naknadno paljenje i natražno gorenje)⁹
- smanjuje opasnost za vatrogasce koji gase požar i za okolinu.

Činjenica je također da niti jedna od spomenutih strana nije voljna smanjivati razinu performanci određenu općenito prihvaćenim normama.

Vezano za prisutnost fluora valja istaknuti da njegov sadržaj u pjenilima već godinama postupno opada (*Swedish Chemicals..., 2006., Firefighting foams..., 2006.*), iako razina performanci vatrogasnih pjena zapravo stalno raste (*Pabon, 2005.*). To je rezultat razvojnog rada i postignuća kako proizvođača pjenila, tako i proizvođača fluorotenzida (*Firefighting foams..., 2002.*).

Ovu razvojnu evoluciju neprekidno potiču dva značajna čimbenika (*Pabon, 2005.*):

- fluorotenzidi koji se upotrebljavaju u vatrogasnim pjenilima teško se razgrađuju u okolišu

- fluorotenzidi su rezultat kompliciranog proizvodnog procesa, pa im je konačna cijena relativno visoka u odnosu na cijenu ekvivalentnih hidrogeneriranih molekula.

Za ilustraciju razvojnih postignuća pri formulaciji pjenila i pri unapređenju fluorotenzida, čime se može značajno smanjiti sadržaj fluora u vatrogasnom pjenilu, može poslužiti Tablica 1 (*Pabon, 2005.*) koja pokazuje sadržaj fluora u 4 pjenila.

Tablica 1. Sadržaj fluora u 3% dozirajućim pjenilima koja udovoljavaju MIL-F-24385F specifikaciji

Table 1. Fluorine content in 3% dosage foams, meeting the MIL-F-24385F specification

Red. br.	Pjenilo	Sadržaj fluora (u tež. %)
1.	Pjenilo s PFOS-ima*	1,8%
2.	Pjenilo A** s telomerima	1,2%
3.	Pjenilo B** s telomerima	0,91%
4.	Pjenilo C s telomerima	0,85%

*PFOS-e dobivene elektrokemijskim fluoriranjem, 3M više ne proizvodi jer imaju PBT obilježje.

**Fluorotenzidi proizvedeni telomerizacijom (npr. Du Pont) smatraju se sigurnima za uporabu.

Iz navedenog je očito da pjenilo koje sadrži PFOS-e ima dvostruko veći sadržaj fluora od pjenila zasnovanih na telomerima. Razlika u formulaciji pjenila i telomera očita je i u tome što pjenilo C sadrži 30% manje fluora od pjenila A.

Kao primjer što se sve može postići kombiniranjem različitih fluorotelomera i iskorištavanjem njihovog sinergističkog učinka može poslužiti Tablica 2 (*Pabon, 2005.*) koja prikazuje ovisnost površinske napetosti otopine o sastavu mješavine čija je ukupna koncentracija konstantna (1g/L). Površinska napetost jedan je od važnih parametara (ali ne jedini) pri razvoju vatrogasnih pjena.

⁹Uobičajeni engleski termini: reignition i burnback resistance.

Tablica 2. Ovisnost površinske napetosti o omjeru miješanja fluorotenzida (pri 25°C)**Table 2. Dependence of surface tension on the ratio fluorotensides mixing (at 25°C)**

Ukupna koncentracija u vodi (g/L)	1	1	1	1	1	1
Perfluoroetil karboksibetain* (%)	100	97,5	90	75	50	0
Perfluoroetil sulfonska kiselina (%)	0	2,5	10	25	50	100
Površinska napetost (mN/m)	16,7	15,7	15,3	15,3	16	29,3

*Topljiv u vodi pri više od 0,1 g/L pri 25 °C.

Rezultati pokazuju da dobro odabrana kombinacija može dati nižu površinsku napetost nego svaka od kemikalija zasebno. Trend snižavanja sadržaja fluora u vatrogasnim pjenilima značajno se ubrzao nakon povlačenja 3M-a (*RPA i BRE Environment...*, 2004.).

Neki proizvođači odabrali su potpuno drugi put: razvoj pjenila bez fluora. Iako izgleda da bi u ekološkom smislu rješenje bez fluora bilo optimalna varijanta, te iako su u razvoju pjenila bez fluora (3F)¹⁰ postignuti veoma značajni uspjesi, danas je posve jasno da pjene koje ne sadrže fluor ne mogu u doglednoj budućnosti dostignuti razinu performanci pjena koje sadrže fluorotenzide (*RPA i BRE Environment...*, 2004., *Swedish Chemicals...*, 2006., *Pabon 2004.*).

KRATKOTRAJNA (AKUTNA) I DUGOTRAJNA (KRONIČNA) TOKSIČNOST

Vatrogasne pjene koje nakon uporabe u okoliš otječu kao otpadna otopina pjene načelno se upotrebljavaju u dva bitno različita okruženja:

- *disperzivni uvjeti* označavaju okruženje u kojem se otopina pjene razlijeva direktno u okoliš (gašenje šumskih požara, gašenje objekata kod kojih otopina zajedno s ostacima goriva otječe direktno u kanalizaciju ili obližnji vodni recipijent (prijemnik) ili u okolno tlo (npr. zračna luka)
- *nedisperzivni* (kontrolirani) uvjeti su okruženje u kojem se otopina pjene sakuplja u nepropusne tankove, zaštitne bazene (tankvane), lagune ili sl., nakon čega ju je moguće zbrinuti na ekološki prihvatljiv način (isparavanje vode i spaljivanje ostatka ili sl.).

Kratkotrajne štete nanosene okolišu akutne su posljedice detergentnih svojstava tenzida, ali isto tako i aditiva u pjenilu: glikola, baktericida i metalnih iona, na što se mogu nastaviti i štete izazvane toksičnim tvarima sadržanim u gorivu koje se gasi. Takva zagađenja su mahom kratkotrajna i prolazna. Brzina razgradnje uglavnom ovisi o sastavu pjenila, odnosno biorazgradivosti komponenti. Do pomora ribljeg fonda (što se najlakše zapaža od općinstva, tiska i inspekcije) može doći zbog trovanja sastojcima pjenila i/ili sastojcima ostatka goriva, ili pak zbog nedostatka kisika u vodi uzrokovanog hitrom bakterijskom razgradnjom organskog sadržaja pjenila u vodnom recipijentu ograničene veličine. Ako recipijent nije naročito osjetljiv, odnosno ako pojedina komponenta zagađenja nije posebno toksična, ugroženi ekosustav može se oporaviti relativno brzo (nekoliko dana ili tjedana).

Testiranje akutne toksičnosti izvodi se na odabranim vrstama vodenih kraljeznjaka (ribe), beskraljeznjaka (račići), bakterija i algi, a izražava se koncentracijom pjenila (obično brojem miligrama pjenila po litri vode ili ppm-ima) potrebnom da se usmrti 50% testnih organizama (letalna koncentracija LC₅₀), ili pak da se određeni metabolički proces inhibira 50% (efektivna koncentracija EC₅₀); (*Klein, 2006./2007.*). Na prvi pogled možda izgleda neobično da su visoki LC₅₀ ili EC₅₀ pokazatelj niske toksičnosti. Stvar postaje jasna na primjeru: za isti postotak pomora od 50% (LC₅₀), pjenila s LC₅₀=10.000 ppm-a u litri vode smije biti 10.000 mg (tj. 1%), dok će 5 puta toksičnije pjenilo s LC₅₀=2.000 ppm-a identičan pomor izazvati sa svega 2000 mg/L (tj. 0,2%).

¹⁰3F – Fluorine Free Foam, tj. pjenilo bez fluora.

Skalu za klasifikaciju akutne akvatične toksičnosti kemikalija daje npr. USFWS (U.S. Fish and Wildlife Service); (Klein, 2006./2007., Fire Fighting..., 2006.a):

- < 0,01 mg/L – super toksično
- 0,01 – 0,1 mg/L – ekstremno toksično
- 0,1 – 1,0 mg/L – vrlo toksično
- 1 – 10 mg/L – umjereno toksično
- 10 – 100 mg/L – blago toksično
- 100 – 1000 mg/L – praktički netoksično
- > 1000 mg/L – relativno bezopasno.

Ova skala je u biti previše detaljna za normalnu uporabu, pa se najčešće za klasifikaciju toksičnosti primjenjuje skala OECD-a sa svega 3 opasne kategorije (McDowall, 2006./2007.):

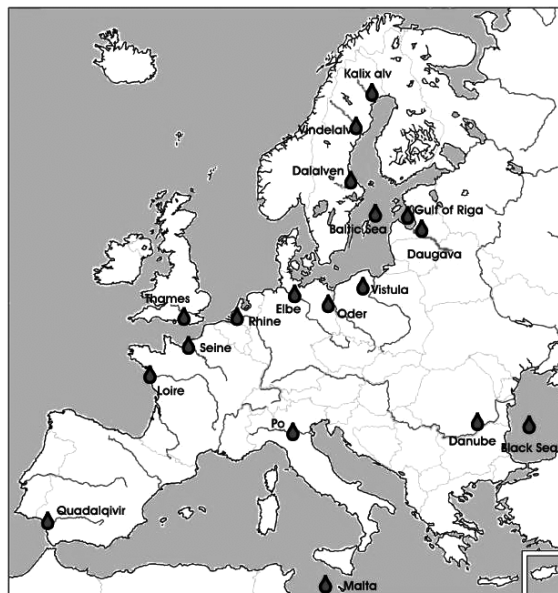
- < 1,0 mg/L – vrlo toksično
- 1,0 – 10,0 mg/L – toksično
- 10,0 – 100,0 mg/L – štetno.

Pri usporedbi LC_{50} i EC_{50} različitih pjenila treba pripaziti na vrstu živog organizma na koji se podatak odnosi. Uz hrvatski naziv organizma mora biti dan i latinski naziv kao i vrijeme trajanja testa, npr. LC_{50} (24 h), jer u protivnom usporedba nije moguća. Nadalje, određeni LC_{50} na pastrvi (*Ocorhynchus mykiss* – osjetljiva vrsta) ukazuje na znatno veću benignost pjenila od istog LC_{50} na nekom ciprinidu (npr. šaran) koji nisu toliko osjetljivi. Ako pak proizvođač navede LC_{50} "na ribama", očito je da se želi okoristiti potencijalnim neznanjem korisnika. Korisniku bi bilo uputno doznati i LC_{50} na vodenbuhi (*Daphnia magna*), čestom i važnom stanovniku naših voda, za što se primjenjuje standardizirani test.

Ponekad se u praksi navodi da su pjenila klase A toksičnija od pjenila klase B, što je nedvojbeno točno. Ipak, valja spomenuti da se pjenila klase A u pravilu upotrebljavaju u koncentraciji od 0,1 do 1,0%, dok se pjenila klase B u pravilu doziraju sa 3% ili 6%. Kako se u okoliš normalno ispušta otopina pjene, a ne koncentrirano pjenilo, proizlazi da je koncentracija pjenila u otopini klase A najčešće svega 1/10 – 1/20 koncentracije pjenila u otopini klase B (Klein, 2006./2007.).

Može se izračunati da bi tipično pjenilo klase A prema skali OECD bilo klasificirano kao štetno tek ako bi mu LC_{50} bio manji od 20.000 mg/L, tj.

(100 mg/L)/(0,5%), dok bi tipično pjenilo klase B za pridjev «štetno» trebalo imati LC_{50} < 3,333 mg/L, tj. (100 mg/L)/(3%).



Slika 5. Mjesta uzorkovanja riječne vode u projektu PERFORCE (2006.)

Figure 5. River water sample sites in the PERFORCE (2006) project

Kronična toksičnost je nešto kompliciranija, jer ona nije ovisna samo o sadržaju toksičnih tvari u pjenilu, nego i o produktima razgradnje njegovih sastojaka (derivatima). Nadalje, štetnost nekih tvari može biti posebno istaknuta ako se takvi spojevi bioakumuliraju (nakupljaju u masnom tkivu), odnosno biomagnificiraju (kada im se koncentracija povećava kao funkcija razine trofije); (Institute of Biodiversity..., 2006., Oliaei et al., 2006.).

Bakterije prisutne u vodi, zemlji i u postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda, u stanju su biološki razgraditi većinu sastojaka pjenila. Ipak, perfluoro "rep" fluorotenzida, bilo da je on proizveden zastarjelom PFOS tehnologijom ili suvremenim procesom telomerizacije, kemijski je iznimno stabilan i vrlo ga je teško razgraditi (Klein, 2006./2007., Oliaei et al., 2006.). Istraživanja su pokazala da je vrijeme poluraspada fluorotenzida u podzemnim vodama, ali i u ljudima (RPA i BRE Environment..., 2004.) reda veličine 10 godina ili više (Oliaei et al., 2006.). Zbog svoje iznimne postojanosti, kao i uglavnom disperzivnog načina

uporabe pjena, perfluorirani spojevi su se raspršili na velike udaljenosti. Pronađeni su u ljudskom serumu, jetri, pitkim vodama, pa čak i u majčinom mlijeku, a akumuliraju se i u jetri riba, ptica i sisavaca diljem čitave biosfere (*RPA i BRE Environment...*, 2004., *Lange et al.*, 2006., *Oliaei et al.*, 2006.). Kao što je već prije spomenuto, uspjeli su prodrijeti i u podzemne vode, što može dovesti do zagađenja pitkih voda (*Klein, 2006./2007.*). Činjenici da su perfluorotenzidi tako široko rasprostranjeni pridonosi i njihova tendencija akumuliranja u muljevima i sedimentima postrojenja za obradu otpadnih voda. Odatle se mulj često razvozi na poljoprivredne površine i razlijeva kao gnojivo, a zatim ih oborine ispiru u podzemne vode (*Skutlarek et al.*, 2006., *Klein, 2006./2007.*, *Firefighting foams...*, 2006., *Lange et al.*, 2006.).

SMANJENJE UTJECAJA NA OKOLIŠ

Države EU-a već su uglavnom donijele propise kojima se ograničava i/ili zabranjuje ispuštanje tvari koje sadrže fluorotenzide u okoliš. Tako je npr. Velika Britanija na osnovi EU Direktive o otpadnim vodama (*EC Groundwater Directive, 1980.*) donijela propise o podzemnim vodama (*The Groundwater Regulations, 1998.*) kojima se zabranjuje ispuštanje fluorotenzida zasnovanih na PFOS-ima kao i drugih fluorotenzida i njihovih produkata razgradnje koji u vodenom okolišu mogu stvoriti organohalogene spojeve i tvari¹¹. Ti spojevi nalaze se na Listi I (najštetnije tvari) koju je sastavila Agencija za okoliš¹² (*Klein, 2006./2007.*, *Firefighting foams...*, 2006.). Neka tvar se s Liste I može prebaciti na Listu II (manje štetne tvari) jedino ako je Agencija za okoliš pismeno utvrdila da je to moguće zbog njezinog niskog stupnja toksičnosti, postojanosti i bioakumulativnosti (*RPA i BRE Environment...*, 2004., *The Groundwater Regulations, 1998.*).

Za onemogućavanje, odnosno ograničavanje ulaska tenzida i njihovih derivata u vodeni okoliš, na raspolaganju su tri metode (*Klein, 2006./2007.*):

1. *Zadržavanje i tretman otpadne vatrogasne vode* (otopine pjene) - načelno je to moguće provesti jedino u naftnoj i petrokemijskoj industriji i na njezinim skladištima. Tankvane i/ili prihvatne bazene moguće je zatvoriti tako da se u njima zadrži sva otpadna otopina pjene. Kod novih instalacija to je relativno lako izvesti, dok na starima može biti teško, skupo ili čak praktički nemoguće. Načelo zadržavanje otopine pjene moguće je pogodnim projektnim rješenjem provesti i na otvorenim površinama (aerodromske površine, pretakališta, vatrogasna vježbališta), dok je to na autoputevima i cestama mnogo teže učiniti. Ako se upotrebljavaju pjenila zasnovana na sintetičkim detergentima (AFFF ili AR-AFFF), treba uzeti u obzir da će detergentski emulgirani gorivi ugljikovodici i vjerojatno ih "provести" kroz hvatače ulja i masti.
2. *Zadržavanje i tretman otopine pjene* od ispitivanja, vježbi i zamjene pjenila - testovi fiksnih¹³ sustava s pjenom, njihove probe, kao i vježbe vatrogasaca i drugog osoblja razlikuju se od stvarne vatrogasne intervencije utoliko što je moguće planirati vrijeme i mjesto nastanka otopine pjene. Stoga je načelo zadržavanja i neispuštanja mnogo lakše provesti. Otpadno (staro) pjenilo ne bi se smjelo "ekološki zbrinuti" na jedan od danas popularnih načina: izlijevanje u kanalizaciju (niti razrijeđeno s vodom), skladištenje u bačvama koje mogu korodirati te dovesti do curenja pjenila u tlo, kao niti "poklanjanjem" obližnjem DVD-u koji će ga "već nekako potrošiti". Svaka od tih metoda kao krajnju posljednicu ima ulazak toksičnih komponenti pjenila u podzemne vode, odnosno vodeni okoliš. U nekim zemljama EU-a, gdje su vatrogasni aparati s pjenom popularni, vrlo značajno zagađenje potječe i od zamjene otopine

¹¹ Odjeljak 89(1)(b) iz Water Resources Act 1991. dopušta iznimku za vatrogasce u slučaju incidentnih okolnosti (ali ne za vježbe).

¹² Agencija za okoliš V. Britanije (U.K. EA – Environmental Agency).

¹³ U RH se fiksni i polufiksni sustavi uobičajeno (neispravno) nazivaju "stabilni" i "polustabilni".

pjene u njima (Klein, 2005.). Ta servisna operacija normalno se obavlja svakih 5 godina. Procjena pokazuje da se samo iz ovog izvora godišnje npr. u Velikoj Britaniji ispusti čak 2,6 milijuna litara otopine pjene, od čega većina završava u kanalizacijskom sustavu ("odlaganje" u WC školjku).

3. *Uporaba pjenila koja ne sadrže fluor ili imaju nizak sadržaj fluora* - tijekom posljednjih nekoliko godina na tržištu su se pojavila pjenila sa značajno smanjenim sadržajem tenzida zasnovanih na telomerima, a također i pjenila bez fluora (3F). Moguće je pretpostaviti da će pjenila koja ne sadrže fluor u budućnosti dostignuti kvalitetu pjenila koja sadrže fluorotenzide. Trenutno to još nije slučaj (Swedish Chemical..., 2006.).

Tretman zadržane otopine pjene u cilju uklanjanja fluorotenzida i njihovih produkata razgradnje moguće je provesti na više načina (Klein, 2006./2007.):

- isparavanjem vode i spaljivanjem ostatka,
- filtracijom s granuliranim aktivnim ugljenom (GAC); (Lange et al., 2006., *Fire-fighting foams...*, 2006., Oliaei et al., 2006.),
- katalitičkim tretmanom,
- tretmanom s UV-zrakama visokog intenziteta u prisutnosti katalizatora.

Kao najprihvatljivije rješenje uklanjanja PFOS-a, američka EPA i britanska EA preporučuju visokotemperaturno spaljivanje – incineraciju na temperaturi višoj od 1.000°C¹⁴ (RPA i BRE *Environment...*, 2004.). Trošak spaljivanja procjenjuje se na 0,8-1,0 euro/kg pjenila (RPA i BRE *Environment...*, 2004., Swedish Chemical..., 2006.).

DVA MOGUĆA RJEŠENJA

Pred vatrogasce i ljude koji se bave zaštitom od požara pjenom danas se postavlja dilema:

- upotrebljavati pjenila s fluorotenzidima zasnovanim na telomerima, ili
- upotrebljavati pjenila bez fluora.

Kada bi vatrogasne performanse 3F pjenila bile jednake ili barem gotovo jednake pjenilima koja sadrže fluorotelomere, dilema bi možda bila a priori riješena i na tržištu bi nakon nekoliko godina preostala možda samo 3F pjenila (Swedish Chemical..., 2006.). Danas 3F pjenila postupno nalaze svoje mjesto u primjeni i upotrebljavaju se znatno više nego prije (McDowall, 2006./2007.), ali pri izboru treba uzeti u obzir niz čimbenika.

Karakteristike pjena koje sadrže fluorotelomere (Fire Fighting..., 2005., Korzeniowski, 2004.):

- Vrhunske vatrogasne performanse (Willson, 2004., Fire Fighting..., 2003.):
- brza kontrola i gašenje požara s minimalnom gustoćom primjene i minimalnim vremenom primjene (minimum potrošenog pjenila i vode manje zagađuje okoliš),
- malu količinu otpadne otopine lakše je pohraniti, neće prelići prihvatni bazen,
- manji gubici na vrijednosti imovine, smanjen rizik širenja požara na okolne objekte,
- slabije emulgiranje ugljikovodika, ne odnosi ih u recipijent,
- veća mogućnost za spašavanje ljudskih života, manja opasnost za vatrogasce i prisutne ljude.
- Sadržaj fluorotenzida smanjen je za nekoliko puta u odnosu na pjenila koja su sadržavala PFOS-e¹⁵. Značajan doprinos zaštiti okoliša korisnik može ostvariti i tako što će npr. umjesto AR-AFFF za zaštitu od požara i gašenje tekućih ugljikovodika na rezervoarskim prostorima¹⁶ odabrati visokokvalitetno fluoroproteinsko pjenilo (Firefighting

¹⁴Incineracijom fluorotenzida stvara se plin HF koji se dalje veže u CaF₂ (prirodni mineral).

¹⁵Količina fluora u tipičnom 3% AFFF-u smanjena je s 1,5-1,8% na 0,5-0,8% (RPA i BRE *Environment...*, 2004., Klein, 2005.).

¹⁶U praksi je uobičajen naziv "farme rezervoara".

foams..., 2006., Willson, 2007., Klein, 2005.) i na taj način će količinu fluorotenzida u svojem pjenilu trenutno smanjiti na cca 10% (Willson, 2004.). Dodatna je korist da će platiti najviše 50% cijene AR-AFFF za isti učinak gašenja¹⁷.

- Fluorotelomeri jesu postojani u okolišu (P), ali se ne bioakumuliraju unutar hranidbenog lanca (B), niti su toksični (T); (Cortina, 2006.). To potvrđuju istraživanja koja je Du Pont proveo u suradnji s američkom EPA (RPA i BRE Environment..., 2004., Fire Fighting..., 2004.). Iako su fluorotelomeri i nadalje predmet znanstvenih istraživanja, za sada nema nikakvih naznaka da bi mogli biti zabranjeni, posebno ne u Europi (Swedish Chemical..., 2006.).
- Za konačno odlaganje, odnosno rješavanje otopine pjene na osnovi telomera (ako je upotrijebljena za stvarno gašenje požara), američka EPA i britanska EA dopuštaju izlivanje u kanalizaciju, odnosno odvoz u postrojenja za obradu komunalnih otpadnih voda (prema dogovoru s upravom postrojenja).

Karakteristike pjena bez fluorotelomera (3F pjenila); (Fire Fighting..., 2004., Korzeniowski, 2004.):

- Smanjene vatrogasne performance:
 - Ne stvaraju vodenasti film, sporije gase požar (cca 20%); (Willson, 2005.).
 - Slabija otpornost na toplinu (detergentna struktura), slaba postpožarna sigurnost, moguće iznenadno rasplamsavanje i natražno širenje požara (Willson, 2005.), posebno pri nasilnoj primjeni (mlaz iz topa ili ručne mlaznice "uzburkava" i miješa gorivo s pjenom – primjena tipa III prema UL 162).
 - Moraju se nanositi "nježno", s aspiracijskom opremom, da se ne miješaju s gorivom (Willson, 2004.).
 - Slabija učinkovitost na velikim požarima tankova, na alkoholnim požarima i s mor-

skom vodom (Willson, 2005., Willson, 2004.).

- Visok sadržaj detergenata pomoći će emulgiranju ugljikovodika i olakšati njihovo odnošenje kroz separatore ulja (Willson, 2005., Willson, 2004.).
- Imaju visoku viskoznost (newtonske tekućine), što predstavlja problem pri doziranju i rado oštećuje CAFS¹⁸ sustave. Stoga se već nekoliko korisnika 3F pjenila vratilo na pjenila s fluorom (iskustvo iz Australije). Uz to je upitno da li je sadašnja tehnologija 3F pjenila krenula dobrim smjerom, jer ima naznaka da tvrtka koja je otišla najdalje u njihovom razvoju pokušava prodati tehnologiju i intelektualna prava.
- Imaju mnogo višu akutnu toksičnost zbog visokog sadržaja sintetičkih detergenata i otapala. Drugim riječima, LC50 i/ili EC50 im je za približno jedan red veličine (10x) niži nego kod pažljivo formuliranih vrhunskih pjenila s fluorotelomerima (Cortina, 2006., Fire Fighting..., 2006.a), što upućuje na bitno povećanu smrtnost za široki spektar akvatičnih organizama (tablice 3 i 4, slike 6 i 7).
- Sintetička 3F pjenila na prvi pogled izgledaju posve pogodna i za gašenje požara i za vježbe. Ipak, budući da sadrže glikol eter, mogu zagaditi podzemne vode i time korisnika dovesti u poziciju da prekrši EU Direktivu o podzemnim vodama (ispuštanje tvari s Liste II). Također, njihova detergentna osnova je komponenta pjenila koja je akutno najtoksičnija za akvatične organizme, a može štetiti i mikroorganizmima u tlu. Stoga bi 3F pjene, odnosno otopinu pjene, također trebalo sakupiti i ispustiti kroz postrojenje za tretman otpadnih voda, tj. isto onako kako treba postupiti s bilo kojom pjenom koja sadrži fluorotenzide u kojima nema PFOS-a.
- Cijena im je barem 5-10% viša od cijene pjenila s fluorotenzidima (RPA i BRE Environment..., 2004.).

¹⁷Naftna industrija je najveći korisnik vatrogasnih pjenila u svakoj zemlji i troši znatno više od 50% ukupne potrošnje.

¹⁸Compressed Air Foam System – sustav s komprimiranom zračnom pjenom.

Konačni odgovor što se preporučuje, da li vrhunska pjenila nove generacije zasnovana na fluorotenzidima ili 3F pjenila ili pak neka njihova kombinacija, dat će s jedne strane budući razvoj i jednih i drugih, a s druge strane rezultati novih detaljnih ekoloških i zdravstvenih istraživanja.

Posebnu kategoriju čine tzv. "vježbovna" pjenila ili training foams (TF).

Iako se za incidentna stanja, odnosno za stvarno gašenje požara, dopušta uporaba pjenila s fluorotelomerima, UK-EA ne dopušta njihovu uporabu za neincidentna stanja (npr. vježbe). Za vježbe, ispitivanja i sl. (ne za gašenje), napredni i ekološki svjesni proizvođači razvili su posebna vježbovna pjenila (TF); (Willson, 2005.). Izrađena su iz prirodne proteinske osnove, ne sadrže fluor, pa su potpuno i lako biorazgradiva, a toksičnost za vodene organizme im je niska (Moody, Field, 2000.). To su trenutno najbenignija pjenila i mogu se ispustiti na praktički bilo koju upojnu površinu, jer ne sadrže nikakve toksične spojeve. U tim su pjenilima, naime, konzervansi koji se inače upotrebljavaju zamijenjeni običnom solju, pa do njihove potpune razgradnje dolazi prije nego što dopru do podzemne vode. Takav pristup prihvatili su UK CAA¹⁹, UK EA i SEPA²⁰.

Rezultati ispitivanja akvatične toksičnosti prikazani su u tablicama 3 i 4, te na slikama 6 i 7 (Fire Fighting Foam..., 2006.). Ovi rezultati pokazuju da je kratkotrajna toksičnost pjenila bez fluora (3F) cca 10x viša od toksičnosti nekoliko vrsta AFFF pjenila s fluorotelomerima (Fire Fighting..., 2006.a). Autor nije imao na raspolaganju po istoj metodologiji dobivene LC₅₀ za FFFP i AR-FFFP, no kratkotrajna toksičnost FFFP i AR-FFFP pjenila iskazana kroz LC₅₀ u pravilu je još niža. Npr. na kalifornijskoj pastrvi (*Ocorhynchus mykiss*) LC₅₀ (96 h) za Petroseal FFFP 3% iznosi 4200 ppm, a za Niagaru AR-FFFP 1-3 iznosi 2830 ppm (prema sigurnosno-tehničkim listovima).

Tablica 3. Test LC₅₀ (96 h) na juvenilnoj (mladoj) kalifornijskoj pastrvi

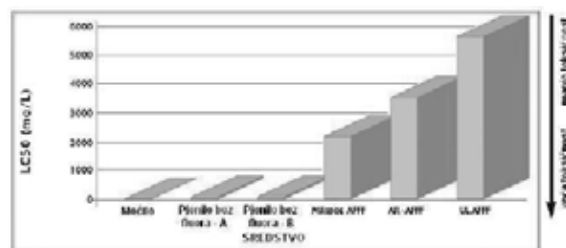
Table 3. Test LC₅₀ (96 h) on juvenile California trout

Sredstvo	LC ₅₀ (mg/L)
Močilo	1.06
Pjenilo bez fluora -A	65
Pjenilo bez fluora -B	71
Milspec AFFF	2176
UR - AFFF	3536
UL AFFF	5657

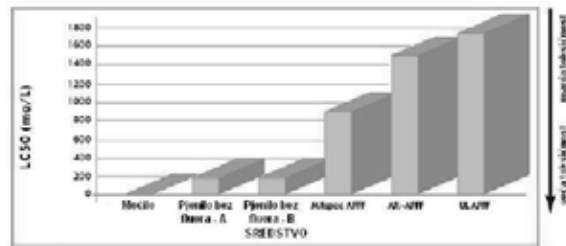
Tablica 4. Protočni test LC₅₀ (96 h) na Pinaphales promelas (cyprinidae-šarane)

Table 4. Flow test LC₅₀ (96 h) on Pinaphales promelas (Cyprinidae)

Sredstvo	LC ₅₀ (mg/L)
Močilo	0.887
Pjenilo bez fluora -A	171
Pjenilo bez fluora -B	171
Milspec AFFF	884
UR - AFFF	1487
UL AFFF	1726



Slika 6. Test LC₅₀ (96 h) na juvenilnoj pastrvi (32)
Figure 6. Test LC₅₀ (96 h) on juvenile California trout



Slika 7. Protočni test LC₅₀ (96 h) na pinaphales promelas (Cyprinidae - šarane)

Figure 7. Flow test LC₅₀ (96 h) on Pinaphales promelas (Cyprinidae)

Pri analizi vatrogasnih i ekoloških svojstva pjenila na tržištu treba pripaziti i na spektar proizvodnje određenog proizvođača. Proizvođači koji proizvode sve generičke tipove pjenila (klasična

¹⁹ UK CAA – Civil Aviation Authority Velike Britanije.

²⁰ SEPA – Scottish Environmental Protection Agency.

sintetička i proteinska, 3F, posebna vježbovna pjenila) nemaju naročiti interes žustro zagovarati samo jedno od njih. Naprotiv, proizvođač koji u svojem proizvodnom programu ima samo "klasična" ili samo 3F pjenila mnogo će više zagovarati potpunu neškodljivost i kvalitetu baš tih pjenila i štetnost onih drugih (Willson, 2004.).

NOVA EUROPSKA DIREKTIVA (DIREKTIVA 2006/122/EC)

Nova europska direktiva kojoj je svrha da ograniči prodaju i uporabu PFOS-a unosi se kao amandman u direktivu 76/769/EEC (Aneks I). Bitne odrednice toga dokumenta su sljedeće:

"Direktivom se zabranjuje plasman PFOS-a na tržište i njihova prisutnost u proizvodima u koncentraciji $\geq 0,005\%$ (maseno). Izvan zakona je i prodaja PFOS-a, te njihova uporaba u poluproizvodima u koncentraciji većoj od $0,1\%$ (maseno), a za tkanine i druge slične materijale, količina PFOS-a se ograničava na $<1\mu\text{g}/\text{m}^2$ obrađenog materijala.

...Sva nova vatrogasna pjenila moraju biti bez PFOS-a. Pjenila koja su na tržište stavljena prije stupanja na snagu Direktive (27.12.2006.), smiju se upotrebljavati najkasnije do 27.12.2011. Dvije godine nakon stupanja na snagu (27.12.2008.), zemlje članice moraju Europskoj komisiji dostaviti ...listu s količinama PFOS-a korištenog i ispuštenog u okoliš, te listu s postojećim zalihama vatrogasnih pjenila.

Općenito, pri razmatranju iznimaka u svjetlu novih informacija, Komisija će osigurati da se:

- *uporaba PFOS-a postupno ukine, čim na raspolaganju bude tehnički sigurna i ekonomski prihvatljiva alternativa,*
- *iznimke mogu i dalje dopustiti samo ako se radi o bitnoj uporabi za koju nema sigurne alternative, a gdje je jasno da su poduzeti koraci za pronalaženje sigurne alternative,*

- *ispuštanje PFOS-a u okoliš minimizira uporabom najboljih raspoloživih tehnologija (BAT²¹).*

Glede uporabe perfluoroktanske kiseline i derivata (PFOA)nastavit će se aktivnosti istraživanja i praćenja rizika...

Zemlje-članice EU obvezne su da do 27.12.2007. uvedu Direktivu u nacionalno zakonodavstvo, te da propisane mjere primijene do 27.6.2008."

Zbog objektivnosti treba spomenuti da je u siječnju 2006. američka EPA službeno pozvala 8 velikih proizvođača fluoropolimera i telomera da se uključe u program postupne eliminacije PFOA i sličnih kemikalija. Pozvane tvrtke zamoljene su da emisije PFOA i sadržaj PFOA u svojim proizvodima do 2010. smanje za 95% i da nastave rad u smjeru potpune eliminacije PFOA u svojim emisijama i proizvodima najkasnije do 2015. godine. Sve pozvane tvrtke prihvatile su dobrovoljno traženu obvezu (U.S. Environmental Protection..., dostupno na: www.epa.gov/oppt/pfoa/pubs/pfoastewardship.htm).

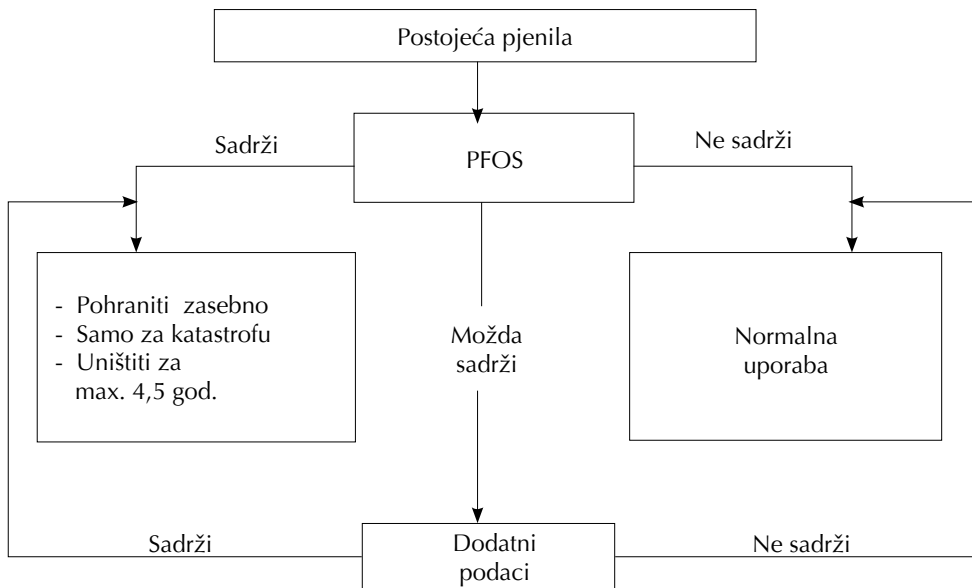
Namjera EPA-e je da ovim pristupom pokuša spriječiti da razina PFOA u ljudskim i drugim živim organizmima poraste toliko da eventualno ugrozi njihovo zdravlje. Neki autori pokušavaju dovesti u vezu fluorotelomere i PFOA, tvrdeći da se može očekivati da bi kemijskom razgradnjom fluorotelomera u prirodi (uključujući i H-PFOS) mogla nastati potencijalno štetna koncentracija PFOA. Ipak, do sada objavljeni rezultati istraživanja, dostupni izvještaji i zaključci američke EPA-e ukazuju upravo suprotno, a također ne postoji niti jedna studija koja bi sadašnje razine izlaganja stanovništva PFOA dovela u vezu s negativnim posljedicama za ljudsko zdravlje.

²¹BAT – Best Available Technology .

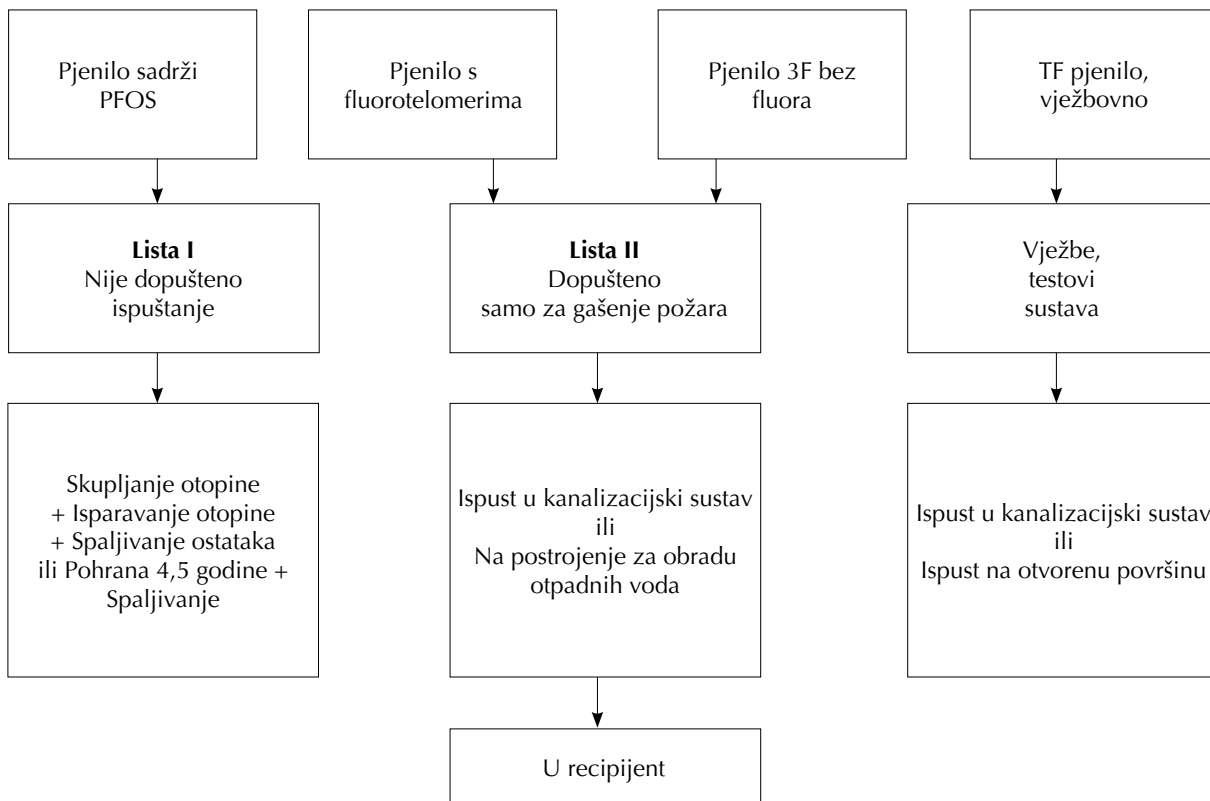
PRIJEDLOG ZAKLJUČAKA ZA PRIMJENU U VATROGASNOJ I PROTUPOŽARNOJ ZAJEDNICI

Unatoč tome što u RH još nema propisa koji zabranjuju ili reguliraju ispuštanje opasnih tvari u podzemne vode, ekološki osvještene organizacije EU-a (ali i zemalja kandidata za EU) trebale bi odmah poduzeti neke akcije (*Firefighting foams, 2006.*) koje su praktički već postale obveza. Razmišljajući odgovorno o budućnosti, a bez želje da zanemare nadolazeće propise, bilo bi potrebno da:

1. Izrade popis po vrstama i količini svih pjenila koja imaju, bilo da se pjenila operativno upotrebljavaju ili su samo pohranjena kod njih. Svako od pjenila trebalo bi klasificirati po sljedećim skupinama: *sadrži PFOS-e, možda sadrži PFOS-e i ne sadrži PFOS-e.*
2. Za skupinu "možda sadrži PFOS-e" u komunikaciji s distributerom, proizvođačem i/ili stručnom organizacijom pokušati utvrditi pravo stanje. Kemijska analiza pjenila zbog cijene nije realna opcija.
3. Skupinu "sadrži PFOS-e" pohraniti odvojeno od skupine "ne sadrži PFOS-e" i pobrinuti se da se ne upotrebljava u praksi, kako za stvarnu intervenciju, tako niti za vježbanje, a posebno ne za darovanje neupućenoj trećoj strani (*Willson, 2004.*). Uporaba ove skupine pjenila može biti opravdana samo u slučaju iznenadnog velikog incidenta (katastrofe); (*Fire Fighting Foam..., 2006.*). I u tom slučaju trebalo bi nastojati otpadnu otopinu pjene i produkte izgaranja zadržati pod kontrolom, onemogućiti njihovo otjecanje u vodne recipijente i kanalizaciju, a sakupljeni otpad pravilno ekološki zbrinuti.
4. Pri nabavi novog pjenila zatražiti pismeno uvjerenje proizvođača da isto ne sadrži PFOS-e. Eventualno od proizvođača zatražiti očitovanje o sadržaju fluorotenzida i to primjenjivati kao jedan od čimbenika za odabir.
5. Za specifične slučajeve primjene, tamo gdje procjena opasnosti pokaže da vrhunske performance pjene nisu nužno potrebne, razmisliti o eventualnoj primjeni pjenila bez fluora (3F); (*Firefighting foams, 2006., Willson, 2004.*).
6. Sve vježbe, probe i ispitivanja opreme i fiksnih sustava s pjenom izvoditi s "vježbovnim" TF pjenilima koja uopće ne sadrže fluor (tj. nemaju fluorotenzide). Alternativno, potrošenu pjenu odnosno otopinu pjene koja sadrži fluorotenzide sigurno pohraniti te pravilno i na ekološki prihvatljiv način zbrinuti (uništiti); (*Firefighting foams, 2006., Willson, 2004.*).
7. Izraditi plan nabave novih, ekološki prihvatljivih pjenila (zasnovanih na fluorotelomerima, 3F tipa i/ili posebnih vježbovnih). Pokušati u dogovoru s DUZS (Državna uprava za zaštitu i spašavanje) i drugim nadležnim državnim tijelima ishoditi financijske beneficije, djelomično ili potpuno financiranje zamjene ili sl.
8. Pratiti zbivanja vezana uz PFOS-e, PFOA i ostale moguće kontaminante okoliša u pjenilima na europskom prostoru i postupati sukladno novim spoznajama i preporukama.
9. Najkasnije do 27.6.2011. godine (ili eventualno prije) pobrinuti se za ekološki prihvatljivo zbrinjavanje (uništenje) zalihe pjenila iz skupine "sadrži PFOS-e" i "i možda sadrži PFOS-e" (*Willson, 2004.*).
10. Pobrinuti se za odgovarajuće obrazovanje vatrogasnog osoblja putem seminara i praktičkih vježbi.



Slika 8. Prijedlog postupka s postojećim pjenilima
 Figure 8. Proposed procedure with existing foams



Slika 9. Ekološki prihvatljivo ispuštanje otpadne pjene
 Figure 9. Environmentally acceptable release of used foam

U sve navedene aktivnosti trebalo bi s pravom očekivati da se, u svojstvu koordinatora i edukatora, bez odgađanja uključe nadležna državna tijela i stručne organizacije: DUZS (posebno Učilište vatrogastva i civilne zaštite), Hrvatska vatrogasna zajednica, Hrvatska udruga profesionalnih vatrogasaca, visokoškolske ustanove koje obrazuju buduće inženjere zaštite od požara i vatrogasne zapovjednike, Ministarstvo poljoprivrede, šumarstva i vodnog gospodarstva - Uprava gospodarenja vodama itd.

Neovisno o Direktivi o PFOS-ima, ali u ekološki odgovornom smjeru, treba što prije provesti mjere koje će uz isti ili niži trošak djelovati povoljno na okoliš:

- Analizirati mogućnost i troškove prelaska na pjenila koja se normalno doziraju s 1% umjesto s 3% ili sa 6%. Zbog manje količine potrošenog pjenila smanjit će se i kratkotrajni i dugotrajni toksični utjecaj pjenila na okoliš (ispuštena količina pjenila smanji se za 3x, a sadržaj toksičnih tvari u 1% pjenilu nije 3x veći). Za isti vatrogasni učinak može se i financijski uštedjeti (cijena 1 L 1%-tnog pjenila je svega 50-60% viša od cijene 1 L 3%-tnog pjenila). CAFS sustavi i suvremeni proporcioniatori s digitalnim upravljanjem, koji normalno dopuštaju vrlo precizno doziranje 1% univerzalnog AR-FFFP pjenila, mogu dati značajan doprinos smanjenju opterećenja okoliša.
- Orijentirati se na nabavu operativnih pjenila s prirodnom proteinskom osnovom (FP, FFFP, AR-FFFP) koja su općenito blaga za okoliš od pjenila sa sintetičkom osnovom (čista sintetička, AFFF i AR-AFFF). Podaci o toksičnosti u sigurnosno-tehničkom listu (MSDS) dobra su osnova za analizu opterećenja okoliša.
- Kontrolirati i podesiti proporcioniatore pjenila, čime će se postići: učinkovitija primjena, brže gašenje i smanjiti količina potrošenog pjenila i zagađenje okoliša.
- Dati prednost fiksnim sustavima (naftna industrija) u odnosu na polufiksne ili mobilne zbog postizanja istih učinaka kao u prethodnoj točki (gustoća primjene i vrijeme primjene su po NFPA 11 bitno manji kod fiksnih sustava).

- Investirati u znanje i osposobljenost radnika koji vode zaštitu od požara i vatrogastvo (**najvažniji čimbenik**), te aktivnih pripadnika DVD-a.

LITERATURA

Brooke, D. et. al.: *Environmental Risk Evolution Report*, PFOS, EA, BRE, RPA, 2004.

Cortina, T.A.: Foams and the environment – time for an update?, *Industrial Fire Journal*, No. 64, 5-9, 2006.

DEF Standard 42-41/Issue 1: Foam Liquids, Fire Extinguishing, Alcohol Resistant Concentrates, 1997.

DEF Standard 42-40/Issue 1: Foam Liquids, Fire Extinguishing, Concentrates, 1997.

Directive 2006/122/EC – Marketing and use of certain dangerous substances and preparations (perfluorooctane sulphonate)

EC Groundwater Directive, *80/68/EEC, 1980.*

EN 1568-1:2000, Medium expansion foam for surface application to water-immiscible liquids

EN 1568-2:2000, High expansion foam for surface application to water-immiscible liquids

EN 1568-3:2000, Low expansion foam for surface application to water-immiscible liquids

EN 1568-4:2000, Low expansion foam for surface application to water-miscible liquids

Fire Fighting Foam Coalition: Fact Sheet on AFFF Fire Fighting Agents, dostupno na: <http://www.ffc.org>

Fire Fighting Foam Coalition: AFFF Update, Issue 1, May 2002.

Fire Fighting Foam Coalition: AFFF Update, Issue 2, December 2002.a

Fire Fighting Foam Coalition: AFFF Update, Issue 3, June 2003.

Fire Fighting Foam Coalition: AFFF Update, Issue 4, March 2004.

Fire Fighting Foam Coalition: AFFF Update... AFFF – The Most Effective Agents, Issue 5, March 2005.

Fire Fighting Foam Coalition: AFFF Update, Issue 6, May 2006.

Fire Fighting Foam Coalition: AFFF Update... Aquatic Toxicity of Fire Fighting Foams, October 2006.

Firefighting foams: Fire or runoff-which is the bigger threat, *Industrial Fire Journal*, No. 62., 49-55, 2006.

Institute of Biodiversity and Ecosystem Dynamics: Perfluorinated Organic Compounds in the European Environment, Scientific report, PERFORCE FP-NEST-508967, Sept. 2006.

Klein, R.A.: Fluorosurfactants-risk and benefit for firefighters, *Industrial Fire Journal*, No. 66, 35-43, 2006/2007.

Klein, R. A.: Firefighting Foams– reducing the risk, *Fire & Rescue*, No. 59, 22-27, 2005.

Klein, R.A.: Firefighting foams – what's safe and what's not? *Fire&Rescue*, No. 62, 49-51, 2006.

Korzeniowski, S.: DuPont Fluorotelomer AFFF Update, *IFE Foam Conference: Foam Under Fire*, 12/2004, Manchester.

Lange, F.T. et al.: Perfluoroalkylcarboxylates and sulfonates: Emerging Contaminants for Drinking Water Supplies?, *Assn. of River Waterworks-R/WA*, June 2006.

McDowall, G.: Aquatic Toxicity of Firefighting Foams, *Industrial Fire Journal*, No. 66, 44-46, 2006/2007.

MIL-F-24385F: Fire Extinguishing Agent; Aquatic Film-Forming Foam (AFFF) Liquid Concentrate for Fresh and Sea water, Washington, 1992.

Moody, C.A., Field, J.A.: Perfluorinated Surfactants and the Environmental Implications of Their Use in Fire-Fighting Foams, *Environmental Science and Technology*, Vol. 34., No. 18, 3864-3870, 2000.

Moody et. al.: Etobicoke Creek Incident, *Environmental Science&Tehnology*, 36, 4, 545-551, 2002.

NFPA 11-2005.: Low-, Medium- and High-Expansion Foam.

OECD Environmental Directorate: Hazard Assessment of PFOS and its Salts, ENV/JM/RD 17/ Final, 2002.

Oliaei, F. et. al.: Investigation on Perfluorochemical (PFC) contamination in Minnesota, Phase One, *Report to Senate Environment Committee*, 2006.

Pabon, M.: High Performance Firefighting Foams: Why Fluorine is Necessary, *Industrial Fire Journal*, No. 54, 32, 2004.

Pabon, M.: High Performance Firefighting Foam, *Industrial Fire Journal*, No. 59, 20, 2005.

Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council relating to restrictions on the marketing and use of perfluorooctane sulfonates (amendment of Council Directive 76/767/EEC), COM (2005) 618 final, 2005/0244 (COD)

RPA i BRE Environment: Risk Reduction Strategy and Analysis of Advantages and Drawbacks for Perfluorooctane Sulphonate (PFOS), Final Report - August 2004, prepared for DEFRA (J454/PFOS RRS)

Skutlarek, D. et al.: Perfluorinated Surfactants in Surface and Drinking Waters, *Environmental Science and Pollution Research* 5, 299-307, 2006.

Swedish Chemicals Agency (KemI): Perfluorinated substances and their uses in Sweden, Report Nr. 7/06, November 2006.

The Groundwater Regulations, (SI 1998., No. 2746), 1998.

U. S. Environmental Protection Agency: Perfluorooctanoic acid (PFOA) and Fluorinated Telomers, 2010/15 Stewardship Program, dostupno na: <http://www.epa.gov/oppt/pfoa/pubs/pfoa-stewardship.htm>

Willson, M.: Foams for Refinery Use, *Industrial Fire Journal*, No. 59, 16-19, 2005.

Willson, M.: New DEFRA Report Has Implications For Foam Users, *International Fire Fighter*, No. 4, 31-35, 2004.

Willson, M.: Foam concentrates the mind-Buncefield revisited, *Industrial Fire Journal*, No. 67, 46-49, 2007.

WWF Detox factsheet: Perfluorinated Chemical (PFCs); (incl. PFOS&PFOA), dostupno na: <http://www.worldwildlife.org/toxics/pubs.cfm>

POPIS KRATICA I MANJE POZNATIH IZRAZA S OBJAŠNENJIMA

Tenzidi: Kemikalija koja smanjuje površinsku napetost vode (površinski aktivna tvar). Kod pjenila se koriste ugljikovodični tenzidi (često zvaní detergenti) i fluorotenzidi.

Perfluorotenzid: Fluorotenzid u kojem su svi atomi vodika zamijenjeni atomima fluora.

Perfluoroktanat (PFOA): Industrijski tenzid, nusprodukt procesa telomerizacije. Sumnja se da uzrokuje zdravstvene probleme: oštećenje jetre, negativno utječe na reprodukciju i razvoj, te da uzrokuje karcinom. PFOA kratica označava perfluoroktansku kiselinu, ali i fluorotenzide čijim raspadom u prirodi može nastati PFOA.

Perfluoroalkil karboksilat (PFCA): Anion perfluorokarboksilne kiseline; uključuje različite homologe i soli, te slobodne kiseline.

Perfluoroktan sulfonat (PFOS): Postojana, bioakumulativna i toksična kemikalija (PBT), koja se do nedavno koristila u mnogim pjenilima. Nije sastojak pjenila s telomerskom bazom.

Perfluoroalkil sulfonat (PFAS): Perfluorirane molekule alkila s različitim duljinom lanca ugljika C₆ do C₁₂. PFOS ima 8 atoma ugljika.

Fluorotelomer sulfonat (H-PFOS ili 6:2 FtS): Fluorotenzid novije generacije, nema PBT obilježje.

Aqueous Film Forming Foam (AFFF): Sintetičko pjenilo koje sadrži detergente i fluorotenzide. Može stvoriti vodenasti film koji guši isparavanje na površini nekih zapaljivih ugljikovodika.

Film Forming FluoroProtein (FFFP) – Pjenilo s prirodnom proteinskom bazom, sadrži fluorotenzide i može stvoriti vodenasti film koji guši isparavanje na površini nekih zapaljivih ugljikovodika.

Alcohol Resistant (AR) – Pjenilo otporno na alkohole i polarna otapala, pogodno za gašenje alkohola i ugljikovodika.

FLUROSURFACTANTS IN FOAMS – BENEFIT OR RISK FOR FIRE FIGHTERS AND ENVIRONMENT

SUMMARY: Because of the PBT (persistence, bioaccumulation and toxicity) profile of PFOS, 3M totally suspended production of PFOS based fluorochemicals in December 2002 and EU adopted Directive 2006/122/EC in December 2006, which greatly restricts/bans further use of PFOS in great majority of products, including firefighting foams. Causes and scope of fluorosurfactant use in foams, as well as the indicators of their toxicity in the natural environment have been analysed in this paper. Instead of PFOS based foams, fluorotelomer based foams, foams without fluorotelomers (3F) and training foams (TF) are being manufactured today. An analysis of the environmental impact, methods for decreasing environmental pollution and the characteristics and performance of modern firefighting foams in relation to their chemical formulation, as well as short and long term toxicity, have been presented. Detailed proposals and recommendations for new procedures of environmentally responsible foam fire prevention and suppression based on new European Directives on PFOS and Groundwater have been enclosed and related to chemical composition and efficiency of various foams.

Key words: Directive 2006/122/EC on perfluorooctane sulphonate, firefighting foams, short and long term environmental pollution, fluorotelomer based foams, fluorine free foams, proposal for decreasing environmental impact

Subject review
Received: 2007-05-17
Accepted: 2008-01-02

