

st. kpt. mgr inż. Jakub Jakubiec

Wydział Inżynierii Bezpieczeństwa Pożarowego

Szkoła Główna Służby Pożarniczej

Skuteczność gaśnicza i bezpieczeństwo stosowania wybranych zwilżaczy – charakterystyka biodegradowalności wodnych roztworów koncentratów pożarniczych

Abstrakt

Ze względu na bardzo dobre właściwości chłodzące, podstawowym środkiem służącym do gaszenia pożarów materiałów stałych, zaliczanych do pożarów grupy A jest woda. W celu zmniejszenia jej zużycia, skrócenia czasu gaszenia i zmniejszenia strat popożarowych stosuje się dodatki zwilżające, zawierające surfaktanty, które ułatwiają penetrację wody do wnętrza struktury materiałów. Jako zwilżacze do zastosowań gaśniczych są stosowane zarówno specjalnie opracowane preparaty, jak i środki pianotwórcze typu S. Odpowiedni dobór rodzaju zwilżacza oraz jego stężenia jest niezwykle istotny, ponieważ surfaktanty wywierają często niekorzystny wpływ na środowisko naturalne. Obecnie w Polsce nie ma spójnego systemu oceny skuteczności gaśniczej i zdolności zwilżającej środków przeznaczonych do gaszenia pożarów grupy A.

W artykule przedstawiono wyniki badań chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZTCr), biochemicznego zapotrzebowania tlenu (BZT) i biodegradowalności oraz bezpieczeństwa ekologicznego roztworów wybranych zwilżaczy stosowanych w ochronie przeciwpożarowej.

Słowa kluczowe: środki pianotwórcze i zwilżające, ochrona środowiska, biodegradowalność, pożary grupy A

Characteristics of the Biodegradability of Aqueous Solutions of Fire Concentrates – Extinguishing Efficiency and Safety of Using the Selected Wetting Agents

Abstract

Due to the good cooling effect, water is the primary extinguishing agent used for solid materials. To enhance the extinguishing effect, reducing water consumption, fire extinguishing time and fire loss, water additives are used. The additives contain surfactants improving the use of water by facilitating its access to the material structure. Specially designed preparations as well as type S foaming agents are used as wetting agents for extinguishing fires. Surfactants have an impact on the natural environment that is why the right selection of wetting agent and its concentration is extremely important. Currently, there is no consistent system in Poland to evaluate the extinguishing efficiency and wetting ability concentrates designed to extinguish group A fires.

The article refers to the issue of biodegradation and ecological safety of selected wetting agents.

Keywords: foaming and wetting agents, environmental protection, biodegradability, group A fires

Wstęp

Przewidując zastosowanie dodatków zwilżających do wody w czasie prowadzonych na dużą skalę, działań gaśniczych, należy wziąć pod uwagę ich wpływ na środowisko przyrodnicze. Działania gaśnicze często mają miejsce w terenie, w warunkach, w których zbieranie ścieków popożarowych nie jest możliwe, co w konsekwencji powoduje przedostawanie się ich do ekosystemu wodno-glebowego. Wśród składników koncentratów pożarniczych potencjalnie najbardziej niekorzystny wpływ na środowisko naturalne mają surfaktanty oraz rozpuszczalniki organiczne. Wpływ ten wynika zarówno z bezpośredniego działania na organizmy żywe samych substancji powierzchniowo-czynnych oraz produktów ich rozkładu biochemicznego, jak i związanego z tym deficytu tlenu w środowisku wodnym.

Dobierając dodatki zwilżające, wspomagające gaszenie pożarów grupy A, należy więc ocenić zarówno ich wpływ na zwiększenie skuteczności działań gaśniczych, jak i wpływ na środowisko przyrodnicze.

Do tej pory nie było w literaturze przedmiotu wystarczającej liczby badań i informacji na temat toksyczności i biodegradowalności koncentratów pożarniczych. Większość z nich pochodzi z kart charakterystyk danych preparatów, a informacje w nich zawarte są dość lakoniczne. Sytuacja ta ulegnie zmianie wraz z planowanym na 2018 rok wprowadzeniem do stosowania nowej wersji normy PN-EN 1568, w której wymagane jest podanie przez producenta wielu właściwości i parametrów środków pianotwórczych związanych z ich możliwym toksycznym wpływem na środowisko naturalne oraz zdolnością biodegradacji [1].

Obowiązujące w Polsce normy PN-EN 1568, przedstawiające procedury badań właściwości fizycznych i użytkowych środków pianotwórczych oraz pian, zostaną więc uzupełnione o wymagania w zakresie przedstawienia informacji dotyczących toksycznego wpływu tych środków na bakterie, organizmy wodne i ssaki oraz określania zdolności do rozkładu biochemicznego. Normatywną metodykę badania zdolności do biodegradacji zgodną z OECD 301f [2] można zastosować także do oceny i charakterystyki dodatków zwilżających.

1. Biodegradowalność zwilżaczy i środków pianotwórczych

Piany gaśnicze oraz roztwory wodne środków zwilżających stanowią niejednokrotnie niezbędny arsenał straży pożarnej w walce z pożarami różnych grup, w tym grupy pożarów A. Z jednej strony środki te wydają się nieodzowne w określonych przypadkach działań gaśniczych, z drugiej zaś zawarte w nich surfaktanty, rozpuszczalniki i inne substancje mogą wykazywać szkodliwy wpływ na środowisko naturalne. Środki pianotwórcze i zwilżające, w typowych stężeniach roboczych, nie wywierają szkodliwego wpływu na organizmy lądowe, natomiast wykazują wysoką toksyczność w stosunku do organizmów wodnych. Niewielka ilość, rzędu setnych części procenta, syntetycznych środków może okazać się stężeniem śmiertelnym dla zwierząt żyjących w wodach. Działanie takie spowodowane jest przede wszystkim specyficznymi właściwościami surfaktantów, które znacznie obniżają napięcie powierzchniowe wody, co poważnie zakłóca funkcjonowanie żyjących w niej organizmów – wynika to m.in. z łatwej adsorpcji związków powierzchniowo czynnych na

powierzchniach stałych, a więc także na narządach wymiany gazowej zwierząt i roślin oraz błonach, przez które zachodzi przenikanie osmotyczne [3, 4].

Wprowadzone do środowiska naturalnego organiczne substancje syntetyczne ulegają po określonym (różnym) czasie, w zróżnicowanym stopniu, rozkładowi. Rozkład ten następuje dzięki specyficznym procesom biochemicznym zachodzącym pod wpływem mikroorganizmów zasiedlających środowisko wodno-glebowe.

Jedną z metod badania substancji chemicznych pod kątem kinetyki biodegradacji jest porównanie zużycia tlenu na rozkład substancji organicznych przy udziale bakterii w standardowych warunkach (tzw. biochemiczne zapotrzebowanie tlenu – BZT). Miarą biodegradowalności jest stosunek BZT do ChZT (chemiczne zapotrzebowanie tlenu).

W przypadku gdy po 20-dniowym procesie rozkładu biochemicznego stosunek ten będzie wynosił co najmniej 60%, badaną substancję należy uznać za rozkładalną w środowisku (wymagania wskazane w OECD 301F).

Wyniki badań przedstawione w tym artykule opierają się na standardowej procedurze OECD 301F do wyznaczenia BZT oraz na utlenianiu roztworów koncentratów w mieszaninie dwuchromianu potasu i kwasu siarkowego w celu wyznaczenia ChZT.

2. Metodyka badań biodegradowalności

Charakterystyka właściwości badanych zwilżaczy i środków pianotwórczych została przedstawiona w artykule „Ocena skuteczności gaśniczej i zdolności zwilżających – skuteczność gaśnicza i bezpieczeństwo stosowania wybranych zwilżaczy” publikowanym na str. 7–25 bieżącego wydania *Zeszytów Naukowych SGSP*.

Badanie biodegradowalności pianotwórczych środków gaśniczych oraz zwilżaczy przeprowadzono dla roztworów o stężeniach wagowych równych 0,5% (jest to stężenie robocze dla większości koncentratów pożarniczych stosowanych w charakterze zwilżaczy). Założenie takie przyjęto w celu zobrazowania rzeczywistego obciążenia środowiska wodno-glebowego w trakcie działań gaśniczych z użyciem badanych środków do gaszenia pożarów grupy A.

Wszystkie próby wykonywano w co najmniej dwóch powtórzeniach, a wyniki końcowe uśredniono.

2.1. *Pomiary chemicznego zapotrzebowania na tlen*

Stanowisko pomiarowe do badania chemicznego zapotrzebowania na tlen stanowił zestaw COD/CSB ET 108 firmy Lovibond. Zestaw ten składa się z termoreaktora, fiolek z utleniaczem (dwuchromian potasu w roztworze kwasu siarkowego), do których wprowadza się próbkę badanego roztworu, oraz fotometru. Próbkę ogrzewano w termoreaktorze w temperaturze 150°C przez 120 min. Do przedstawionych badań wykorzystano fiołki o średnim zakresie stężeń, tj. $0 \div 1\ 500\ \text{mg O}_2/\text{dm}^3$. Wybór ten wynika z faktu, że dla większości roztworów środków pianotwórczych typu S i klasy A o najczęściej stosowanym stężeniu roboczym ChZT nie przekracza $1500\ \text{mg O}_2/\text{dm}^3$. Końcowych pomiarów dokonano za pomocą fotometru. Mierzoną wartością jest absorpcja światła o długości fali 610 nm. Wynik pomiaru podawany jest bezpośrednio w $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$.

2.2. *Pomiary biochemicznego zapotrzebowania na tlen*

Do badań biochemicznego zapotrzebowania na tlen roztworów badanych środków pianotwórczych i zwilżaczy w środowisku wodnym wybrano standardową metodę OECD 301F.

Stanowisko pomiarowe stanowił zestaw OxiTop® Control firmy WTW. Zestaw ten składa się z sześciu butelek z uszczelkami, sześciu głowic pomiarowych, platformy mieszającej oraz kontrolera. Biologiczny rozkład próbek roztworów zaszczerpionych inokulum odbywa się w butelkach z ciemnego szkła o pojemności $500\ \text{cm}^3$. Do próbek dodawano inhibitor nityfikacji – roztwór allilotiomicznika. Roztwory badanych koncentratów sporządzane były na bazie wody napowietrzanej przez 24 h oraz zawierającej odpowiednie inokulum. Pomiędzy głowicą pomiarową i butelką umieszcza się, w zbiorniczku uszczelki, wodorotlenek sodu, którego zadaniem jest absorpcja CO_2 wytwarzanego podczas procesu biodegradacji. Mikroorganizmy znajdujące się w zaszczerpionym roztworze zużywają tlen i wytwarzają dwutlenek węgla. Oznaczenie biologicznego zapotrzebowania na tlen przy pomocy zestawu Oxi Top opiera się na pomiarze podciśnienia powstającego w zamkniętych butelkach po absorpcji CO_2 . Pomiar odbywa się w sposób automatyczny poprzez wbudowany czujnik ciśnienia. Przygotowane próbki umieszcza się na platformie mieszającej w zaciemnionej szafie termostaticznej w temperaturze

25°C ± 0,5°C. Zaciemnienie zapobiega wytwarzaniu tlenu w badanej próbce podczas reakcji fotosyntezy. Badanie kończy się automatycznie po upływie 20 dni od momentu rozpoczęcia pomiaru. Wyniki badania są odczytywane przy pomocy kontrolera i automatycznie przekształcane na wartości zużycia tlenu w [mgO₂/dm³].

3. Wyniki pomiarów

3.1. Badanie biodegradowalności

Biodegradowalność rozumiana jako stosunek BZT do ChZT, może być stosowana jako wskaźnik stopnia rozkładu biochemicznego związków organicznych, o ile ulegają one całkowitemu rozkładowi pod wpływem silnych utleniaczy. Niestety, w przypadku środków pianotwórczych oraz innych koncentratów stosowanych w pożarnictwie nie ma gwarancji, że wszystkie składniki poddają się reakcjom utleniania chemicznego. Zmierzona biodegradowalność może wynosić 100%, a w roztworze mogą znajdować się jeszcze nie rozłożone związki chemiczne.

Jak wynika z danych literaturowych, większość syntetycznych środków pianotwórczych ulega biodegradacji w ok. 90% po upływie 20 dni, osiągając praktycznie całkowity rozkład, ale w odniesieniu do składników podlegających chemicznemu utlenianiu. Wyniki takie są możliwe do osiągnięcia jedynie pod warunkiem, że badaniom poddane zostaną silnie rozcieńczone roztwory [4, 5, 6, 7, 8]. W prezentowanym przypadku badania przeprowadzone zostały dla roztworów roboczych (c = 0,5% wag.), a otrzymane wyniki chemicznego, jak i biochemicznego zapotrzebowania na tlen oraz wyliczonej biodegradacji po pięciu i 20 dniach zestawiono w tabeli 1 oraz na rys. 1.

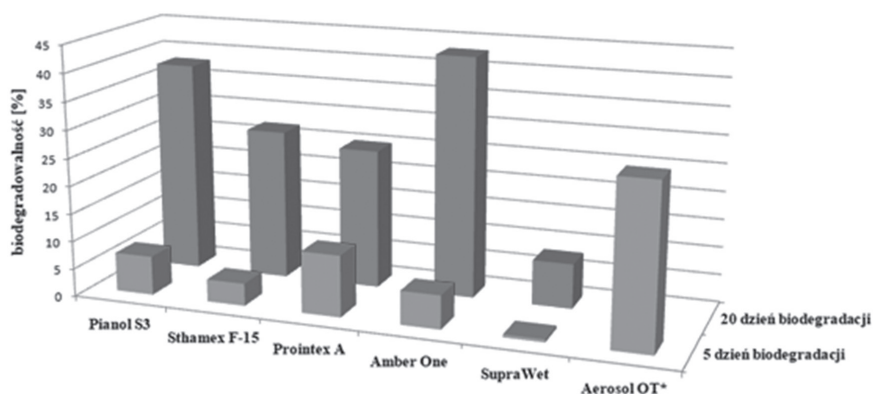
Żaden z badanych roztworów środków pianotwórczych i zwilżających nie osiągnął nawet 50% biodegradacji, zatem można je uznać za słabo rozkładające się w środowisku przyrodniczym. Spośród badanych preparatów najlepsze wyniki biodegradacji uzyskano dla zwilżacza Amber One, a najgorsze dla koncentratu, który wykazywał najlepsze zdolności zwilżające, tj. SupraWet. Ta różnicowana szybkość rozkładu poszczególnych środków wynika zarówno ze składu jakościowego, jak i ilościowego – różnic zawartości surfaktantów, rozpuszczalników i innych składników w koncentracji, co przekłada się bezpośrednio na ich stężenie w roztworach roboczych.

Tabela 1. Zależność chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT), biochemicznego zapotrzebowania na tlen (BZT) i stopnia biodegradacji (BZT₅/ChZT i BZT₂₀/ChZT) roztworu (c = 0,5% wag.) od rodzaju koncentratu pożarniczego

substancja	ChZT [mgO ₂ /g]	BZT ₅ [mgO ₂ /g]	BZT ₂₀ [mgO ₂ /g]	BZT ₅ /ChZT [%]	BZT ₂₀ /ChZT [%]
Pianol S3	1307	85	494	7	38
Sthamex F-15	1345	57	367	4	27
Prointex A	1038,5	113	254	11	25
Amber One	1329	85	565	6	43
SupraWet	1161	6	113	0,5	8
Aerosol OT*	2056	600	nb	29	nb

nb – nie badano; * badano dla stężenia c = 0,1 % wag., co odpowiada stężeniu surfaktantu w koncentracie pożarniczym 20% wag. i stężeniu roztworu koncentratu surfaktantowego równego 0,5% wag.

Źródło: opracowanie własne



Rys. 1. Stopień biodegradacji roztworów koncentratów pożarniczych po pięciu i 20 dniach

Źródło: opracowanie własne

Podsumowanie i wnioski

Z badań biodegradowalności wynika, że koncentraty pożarnicze w stężeniach roboczych (0,5% wag.) wykazują słabą zdolność rozkładu w środowisku. Środki pianotwórcze i zwilżające, które dostaną się do wód naturalnych i gruntu będą tam ulegały rozkładowi bardzo powoli, jeśli nie zostaną rozcieńczone, a przemieszczając się pionowo w profilu glebowym wraz z opadami atmosferycznymi, mogą powodować skażenie wód podziemnych i ich ujęć. Szybkość rozkładu będzie tym mniejsza, a zasięg skażenia wód gruntowych większy, im wyższe będzie stężenie koncentratu w roztworze. Zatem właściwe stężenie roztworu jest ważne nie tylko z punktu widzenia skuteczności działań gaśniczych, ale ma istotny wpływ na negatywne skutki środowiskowe.

Należy podjąć szeroko zakrojone prace mające na celu stworzenie norm regulujących wymagania stawiane koncentratom zwilżaczy pożarniczych wykorzystywanych w ochronie przeciwpożarowej. Normy te powinny wskazywać wymagania techniczne w zakresie badań zdolności do zwilżania materiałów stałych grupy A oraz testów gaśniczych prowadzonych w warunkach zbliżonych do rzeczywistych, jak to przedstawiono w przywoływanym artykule. Regulacje normatywne muszą także zapewniać bezpieczeństwo stosowania uwzględniające ekotoksyczność i biodegradowalność roztworów koncentratów w stężeniach roboczych przez wskazanie wymagań oraz metod oceny poszczególnych parametrów. Wzorem może tu być nowa wersja normy PN-EN 1568 dotycząca środków pianotwórczych przewidziana do wprowadzenia w 2018 roku.

Literatura

- [1] OECD 301F: Ready Biodegradability.
- [2] Final Draft FprEN 1568-3, Fire extinguishing media – Foam concentrates – Part 3: Specification for low expansion foam concentrates for surface application to water-immiscible liquids, CEN July 2017.
- [3] PN-EN1772:2001 Środki powierzchniowo czynne – Oznaczanie zdolności zwilżania przez zanurzenie.
- [4] Mizerski A., Sobolewski M., Jabłonowski M., Biodegradowalność środków pianotwórczych – Piana kontra środowisko, *Przegląd Pożarniczy* 2006, nr 1.

- [5] Mizerski A., Ekologiczne aspekty stosowania pian do gaszenia pożarów, *Przemysł Chemiczny* 2007, nr 86/11, str. 1079–1083.
- [6] Mizerski A., Sobolewski M., Król B., *Piany gaśnicze*, SGSP, Warszawa 2006.
- [7] Król B., Prochaska K., Biodegradability of Firefighting Foams, *Fire Technology* 2012, nr 48, str. 173–181.
- [8] Bao Z., Zhang X., Fu X., Hu Y., Research Progress in Biodegradation of Firefighting Foam, *Advanced Materials Research* 2012, nr 518–523, str. 817–820.