

st. kpt. mgr inż. **Joanna RAKOWSKA**

mł. bryg. mgr **Bożenna PORYCKA**

mgr inż. **Monika NAGRODZKA**

Zespół Laboratoriów Badań Chemicznych i Pożarowych

EKOLOGICZNE KIERUNKI ZMIAN BAZY SUROWCOWEJ W KONCENTRATACH GAŚNICZYCH

Ecological directions of amendments of the resource of chemical feed in extinguishing foam

Streszczenie

W artykule przedstawiono wpływ pianotwórczych kompozycji gaśniczych na środowisko naturalne z uwzględnieniem metod oceny biodegradowalności i toksyczności. Analizowano także oddziaływanie poszczególnych składników pianotwórczych środków gaśniczych na ekosystem oraz przedstawiono kierunki zmian bazy surowcowej w nowo opracowywanych recepturach. Praca naukowa finansowana była przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego ze środków na naukę w latach 2007-2010 jako projekt badawczy rozwojowy numer R00-O0046/03 „Badania nad otrzymaniem ekologicznego, biodegradowalnego środka zwilżającego, zwiększającego skuteczność akcji ratowniczo-gaśniczych i podnoszącego bezpieczeństwo powszechne kraju”

Summary

This article describes the environmental impact of foam extinguishing agents including testing methods of biodegradation and toxicity. The influence of individual elements of fire extinguishing foam on the ecosystem and directions of amendments of the resource of chemical feed to prescriptions newly compositions were described. Scientific work financially supported from funds reserved for science in 2007-2010, as a research and development project R00-O0046/03: „Badania nad otrzymaniem ekologicznego, biodegradowalnego środka zwilżającego, zwiększającego skuteczność akcji ratowniczo-gaśniczych i podnoszącego bezpieczeństwo powszechne kraju”.

Słowa kluczowe: biodegradacja, ekologia, piana gaśnicza

Key words: biodegradation, ecology, extinguishing foam

Wstęp

Piany gaśnicze wytwarzane na bazie związków powierzchniowo czynnych są znane i stosowane w ochronie przeciwpożarowej [1,2] od lat 30-tych minionego wieku. Przez ten czas zmieniała się zarówno technologia wytwarzania, jak i technika stosowania, co w efekcie zwiększyło skuteczność działania środków wykorzystywanych w pożarnictwie. I chociaż obecnie świadomość społeczna jest bardzo wysoka a przepisy środowiskowe restrykcyjne, temat wpływu pianotwórczych środków gaśniczych na środowisko jest ciągle aktualny. Producenci pian wytwarzają nowe, coraz bardziej przyjazne środowisku naturalnemu kompozycje, natomiast produkty zawierające zabronione komponenty są wycofywane z rynku [3].

W przypadku pianotwórczych środków gaśniczych, o wpływie na środowisko decydują takie właściwości jak pianotwórczość, toksyczność, zapotrzebowanie tlenowe, biodegradowalność oraz zdolność emulgowania olejów. Z powodu tych cech, wynikających ze składu, piany gaśnicze uwolnione do środowiska wpływają przede wszystkim na stan wód powierzchniowych i gruntowych.

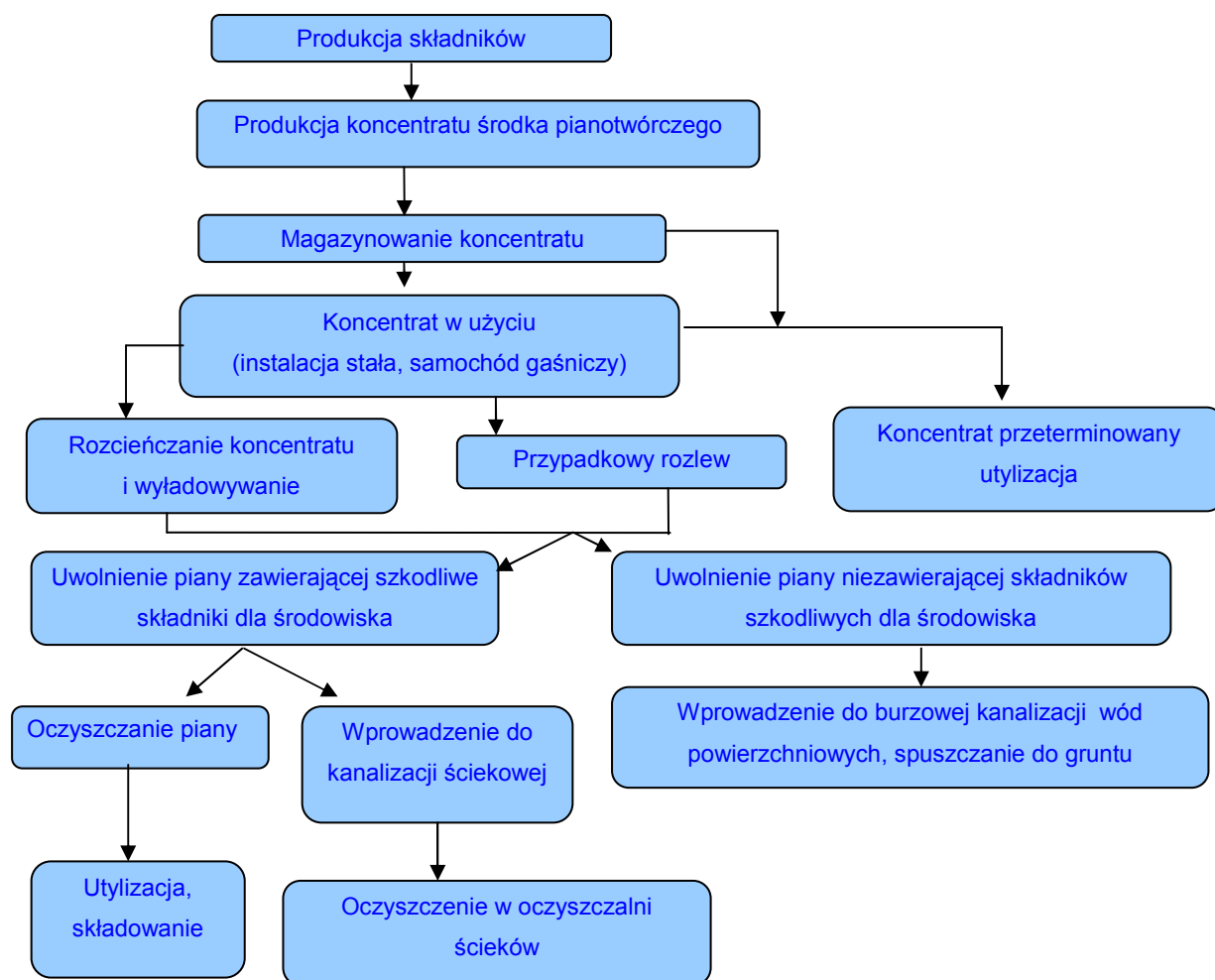
Pianotwórcze środki gaśnicze są produktami przeznaczonymi do wytwarzania pian gaśniczych, złożonymi z wody, środków powierzchniowo czynnych, rozpuszczalników i innych dodatków np.: stabilizatorów piany, substancji hydrotropowych, inhibitorów korozji, konserwantów, substancji obniżających temperaturę krzepnięcia, barwników. Wpływ roztworów środków gaśniczych na środowisko zależny jest od rodzaju zastosowanej bazy surowcowej, budowy chemicznej i stężenia składników a także sposobu prowadzenia akcji ratowniczo gaśniczej i czasu jej trwania. Najbardziej szkodliwe dla środowiska są piany wytwarzane w sposób tradycyjny, które powstają z roztworów środków gaśniczych o stężeniu 3-6%. Nowoczesne techniki generowania i środki gaśnicze umożliwiają wytwarzanie pian z roztworów stężeniu od 0.1% do 1%. Nie zawsze jednak rodzaj pożaru uzasadnia ich zastosowanie a jednostki ochrony przeciwpożarowej dysponują odpowiednim sprzętem.

Pianotwórcze środki gaśnicze a środowisko

Pianotwórcze środki gaśnicze stanowią niewielką część chemikaliów wykorzystywanych przez człowieka zawierających związki powierzchniowo czynne. Niemniej używanie dużych ilości tych preparatów podczas akcji gaśniczych, często bezpośrednio trafiających do środowiska, budzi powszechne obawy. Pomija się w takich rozważaniach fakt, że to właśnie pożar stanowi największe zagrożenie spowodowane emitowaniem do atmosfery substancji toksycznych lub niszczeniem ekosystemów, jak dzieje

się podczas pożarów lasów, zarośli, traw czy torfowisk. Skutki takich pożarów odczuwane są jeszcze przez wiele lat ze względu na zniszczenie życia biologicznego. Podczas pożaru emitowane są do atmosfery potężne ilości toksycznych gazów i pyłów. Na podstawie danych literaturowych [4] można oszacować, że podczas pożaru prawie 10 000 ha lasu, który miał miejsce w 1992 r. w nadleśnictwach Rudy Raciborskie, Kędzierzyn i Rudzieniec do atmosfery zostało uwolnione ok. 500 000 ton CO₂ oraz 50 000 ton CO i innych gazów cieplarnianych.

Pianotwórcze środki gaśnicze podlegają przepisom prawnym dotyczącym ochrony środowiska [5-8] od fazy pozyskiwania lub produkcji składników, przez etap przechowywania i użytkowania aż po utylizację. Schemat przedstawiony na rys. 1 przedstawia typowy cykl istnienia koncentratu pianotwórczego.



Rys. 1. Cykl istnienia środków pianotwórczych [9]

Środowisko naturalne posiada tendencję do samooczyszczania się poprzez naturalny proces rozkładu, czyli tzw. degradację. W zależności od związku chemicznego i rodzaju środowiska, w którym znajduje się zanieczyszczenie, procesy degradacyjne zachodzą z różną

szybkością, i trwają do momentu rozpadu na proste związki, występujące również w naturalnym środowisku, takie jak CO₂ i H₂O. Podczas trwania tego procesu pojawiają się produkty pośrednie, które mogą być bardziej toksyczne niż związki wyjściowe.

Proces degradacji może odbywać się pod wpływem rozmaitych czynników tj. fizycznych, chemicznych, biologicznych i fotochemicznych. Do czynników fizycznych można zaliczyć wyparowanie substancji do atmosfery, dyfuzję substancji z jednego typu środowiska do innego, a także adsorpcję na powierzchni np. gleby. Chemiczna degradacja polega na reagowaniu związków pochodzących z zanieczyszczeń ze związkami zawartymi w danym środowisku (np. z tlenem). Związek chemiczny może również ulec przemianie w wyniku fotodegradacji w atmosferze, na powierzchni wody czy gleby, czyli ulec rozpadowi pod wpływem działania światła [9]. Rozkład biologiczny związków zwany inaczej biodegradacją przebiega pod wpływem procesów biochemicznych, które zachodzą dzięki obecności w środowisku mikroorganizmów. Obecne w środowisku substancje organiczne są rozkładane na proste związki mineralne przy udziale katalitycznych enzymów aktywnych mikroorganizmów takich jak: bakterie, grzyby czy pierwotniaki.

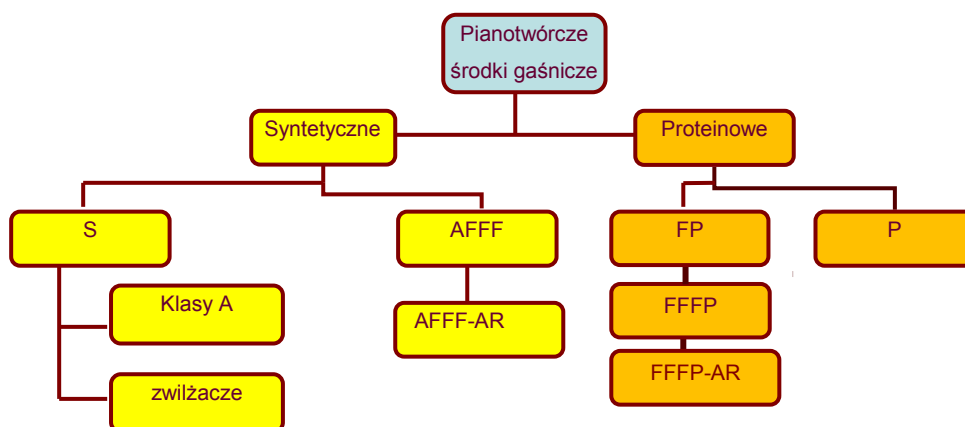
Na proces biodegradacji ma wpływ wiele czynników, z których najważniejsze to [9]:

- stężenie badanej substancji i jej toksyczność w stosunku do mikroorganizmów,
- obecność źródeł węgla i energii innych niż badana substancja,
- budowa związku i jego właściwości fizykochemiczne,
- rodzaj i ilość mikroorganizmów w danym środowisku,
- skład podłoża mineralnego,
- warunki tlenowe,
- temperatura, odczyn pH i naświetlenie.

Podczas biodegradacji związek chemiczny przechodzi przez kolejne stadia przemiany t.j: biodegradację pierwotną prowadzącą do powstania metabolitów o różnym stopniu złożoności i toksyczności, biodegradację właściwą, podczas której szkodliwe właściwości substancji są niwelowane i substancja staje się akceptowalna przez środowisko oraz biodegradację całkowitą (mineralizację) polegającą na rozkładzie substancji do CO₂ i H₂O oraz uzyskania prostych związków nieorganicznych tj. siarczków, azotanów lub innych soli mineralnych.

Jak wspomniano wcześniej, oddziaływanie roztworów środków gaśniczych na środowisko zależy od rodzaju zastosowanych komponentów. Do celów gaśniczych

wykorzystuje się środki pianotwórcze, których podział ze względu na zastosowaną bazę surowcową przedstawiono na rys 2.



Rys. 2 Podział pianotwórczych środków gaśniczych

Surfaktanty zawarte w środkach pianotwórczych to anionowe lub rzadziej niejonowe syntetyczne związki powierzchniowo czynne wykorzystywane w syntetycznych środkach pianotwórczych, fluorosurfaktanty stosowane w środkach pianotwórczych wytwarzających film wodny lub związki powstałe na bazie proteinowej używane do produkcji koncentratów proteinowych. Pozostałe składniki każdego środka pianotwórczego to przede wszystkim woda, rozpuszczalniki organiczne, jak również dodatki poprawiające właściwości użytkowe oraz trwałość kompozycji.

Zdolność do biodegradacji pianotwórczych środków gaśniczych

Istnieje wiele metod badawczych za pomocą, których możliwa jest ocena sposobu i stopnia biodegradacji. Metody jakościowe dotyczą analizy rodzaju i ilości związków pośrednich powstających w procesie rozkładu biologicznego natomiast każda z metod ilościowych sprowadza się do wyznaczenia odpowiedniego wskaźnika, który opisuje poziom zużytego przez mikroorganizmy tlenu lub też pomiaru wydzielonego dwutlenku węgla bądź ilości rozpuszczonego węgla organicznego.

Do podstawowych wskaźników określających w sposób pośredni stopień biodegradacji zaliczamy biochemiczne zapotrzebowanie tlenu (BZT), którą definiuje się jako ilość zużytego tlenu podczas biochemicznego rozkładu zanieczyszczeń z udziałem

mikroorganizmów oraz chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT) czyli ilość zużytego tlenu podczas chemicznego rozkładu zanieczyszczeń. Zdolność substancji do biodegradacji mierzona jest jako stosunek wartości BZT do ChZT. Za substancję łatwo biodegradowalną zgodnie z polskimi normami uznaje się taką substancję, której stosunek BZT/ChZT wynosi co najmniej 80 % [10].

Wyznaczenie stopnia biochemicznego rozkładu substancji można też dokonać poprzez pomiar stężenia w środowisku wodnym rozpuszczonego węgla organicznego, zużywanego w metabolizmie przez mikroorganizmy oraz pomiar wydzielanego dwutlenku węgla w ostatecznym etapie biodegradacji. Pomiar względem zawartości węgla organicznego wykonuje się na podstawie monitorowania jego stężenia podczas procesu biochemicznego rozkładu i na podstawie tej wartości oblicza się biodegradację.

Pomiar wydzielanego dwutlenku węgla dokonuje się przy pomocy np. sondy do wyznaczania stężenia dwutlenku węgla. Ilość CO₂ wytworzoną z badanej substancji należy skorygować o wartość ślepej próby.

Wpływ pianotwórczych środków gaśniczych na środowisko jest najczęściej określany na podstawie biodegradowalności wyznaczonej względem wskaźników BZT i ChZT oraz toksyczności względem organizmów lądowych np. szczura lub królika bądź względem organizmów wodnych tj. ryby, drobnych bezkręgowców, bakterii.

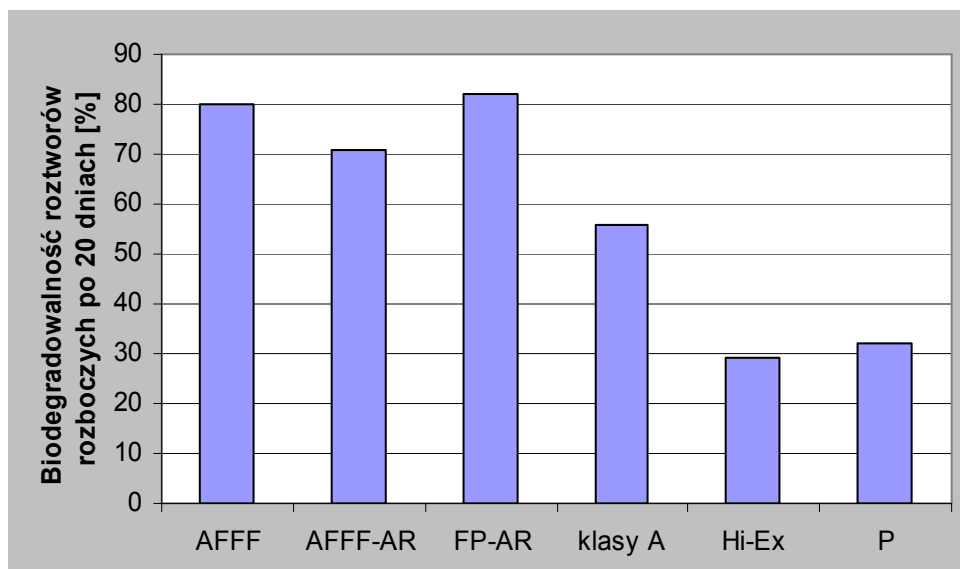
Składniki zawarte w koncentraty pianotwórczych są stosunkowo łatwo biodegradowalne. Jednak w zależności od budowy chemicznej, związki te mają różną zdolność do biodegradacji oraz występują też takie, które nie są biodegradowalne i akumulują się w środowisku. Podawane zwykle przez producentów dane zmierzonych wskaźników biodegradowalności i toksyczności dla danego środka są przy głębszej analizie mało istotne, gdyż nie ma dodatkowych informacji o sposobie przeprowadzenia pomiaru czy też stężeniu wodnego roztworu, dla którego ten pomiar wykonano. Na tej podstawie trudno jest porównywać pianotwórcze środki gaśnicze różnych producentów pod względem zdolności do biodegradacji. Dla zobrazowania problemu w tabeli 1 przedstawiono dane określające wpływ na środowisko naturalne różnych składników wchodzących w skład środków pianotwórczych.

BADANIA I ROZWÓJ

Tabela 1. Biodegradowalność i toksyczność wybranych składników kompozycji gaśniczych na podstawie danych producentów lub dystrybutorów[11]

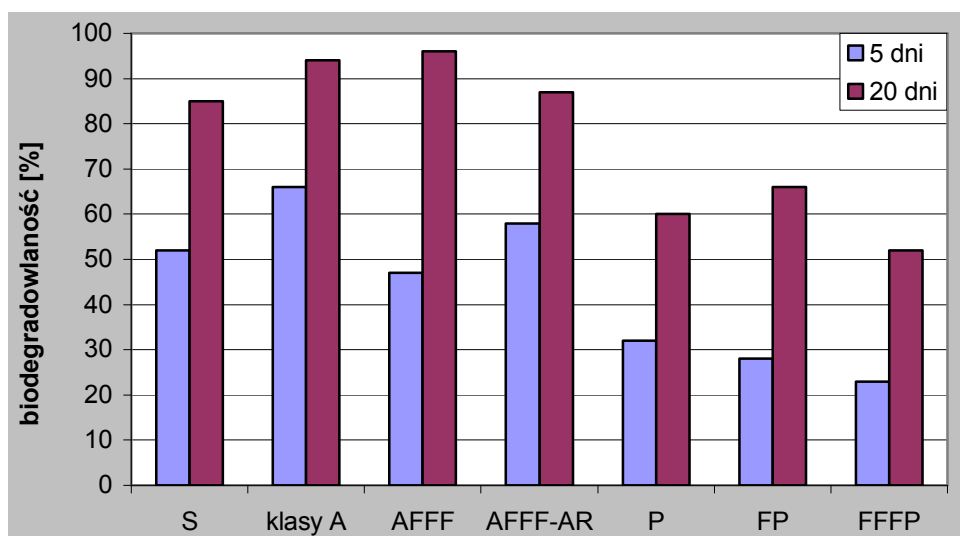
Substancja	Toksyczność doustna [mg/kg]	Biorozkładalność	Biodegradacja	Ekotoksyczność dla organizmów wodnych
sulfobursztynian N5	LD50 (szczur) > 12500 mg/kg	powyżej 80 % ozn zgodnie z 82/242/EEC	Ostateczna biodegradacja tlenowa wg 67/548/EWG wynosi 63,6%	–
ABS Na	LD50 (szczur) 500-1000 mg/kg	powyżej 83 % ozn zgodnie z 82/243/EEC		LC50 (gupik) 670 mg/dm ³ IC50 (rozwielitka) 6,6 mg/dm ³ LC50 (glony- Chlorella) 2350 mg/dm ³
Nansa LSS 38/AS	LD50 (szczur) >2000 mg/kg	–	–	LC50 (ryby.) 12,2 mg/l/96h (t. półstatyczna); 1-10mg/l/96h (t. statyczna) EC50 4,53 mg/l/3h (dafnie); IC50 (bakterie) 230 mg/l/3h
Alkohol etylowy 96%	LD50 (szczur) 6200 mg/kg	BZT ₅ 0,93-1,67 g/g ChZT ₅ 1,99 g/g	–	LC50(L.idus) 8140 mg/l/48h EC50 (Daphnia magna) 9266-14221 mg/l/48h EC (Algi Sc. quadricanada) 5000mg/l/7d. EC5(bakterie Ps. putida) 6500 mg/l/16h EC5(pierwotniaki E. sulcatum) 65 mg/l/72h
2-butoksyetanol	LD50(szczur)1746mg/kg	–	Łatwo biodegradowalny - 96%	LC50(ryby)>1000 mg/l/96h EC50(Daphnia magna) 1550 mg/l/48h EC50(rośliny wodne Pseudokirchneriella subcapitata) 1840mg/l/72h
2-(2- butoksyetoksy)etanol	LD50(szczur)5660 mg/kg	–	> 70% po 28 dniach wg OECD 301E 100% po 28 dniach wg OECD 302E	LC50(ryby Lepomis macrochirus)1300 mg/l/96h ED50(Daphnia magna)3200mg/l/24h EC501170(pseudomas putida) 1170mg/l/18h
Mocznik	LD50(szczur)8471mg/kg	–	Łatwo biodegradowalny- 96%/16d	LC50(ryby L.idus)>680 mg/l/96h EC50(Daphnia magna)>10000mg/l/24h IC5(Algi Sc.quadricanda)>10000mg/l/7d. EC5(bakterie Ps. putida) >10000mg/l/16h.
Glikol propylenowy	LD50(szczur)20000mg/kg	–	81% po 28 dniach wg OECD 301F	LC50(ryby)23800mg/l/96h EC50(Daphnia magna)>43500 mg/l/48h EC50(algi) >19000mg/l/72h

Jak wykazano [10,12,13] najmniejszą zdolnością do biodegradacji charakteryzują się koncentraty pianotwórczych środków gaśniczych produkowane na bazie surfaktantów proteinowych, fluoroproteinowych oraz syntetycznych Hi-EX (o wysokiej liczbie spienienia). Przykładowe dane stopnia biodegradowalności po 20 dniach dla 3% roztworów różnych środków pianotwórczych są przedstawione na rys. 3 [12].



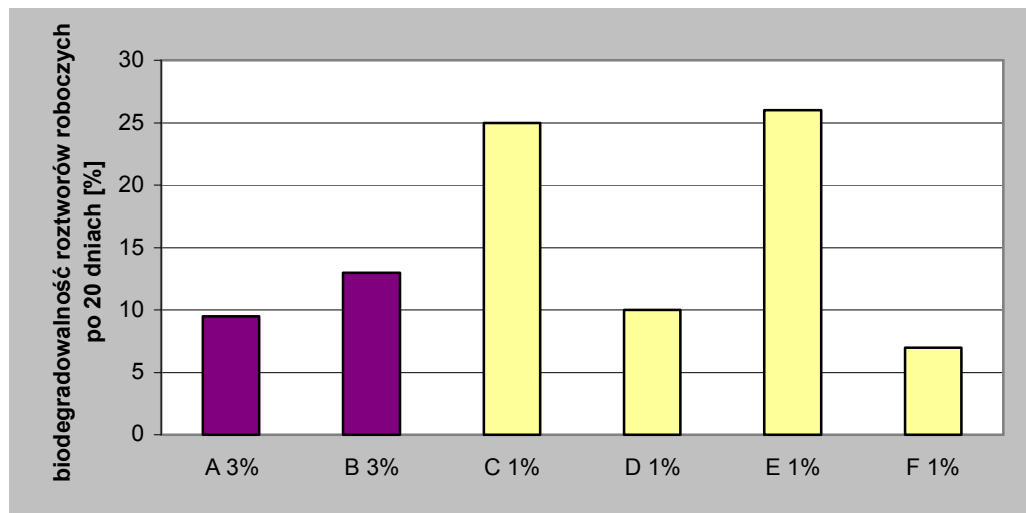
Rys. 3 Biodegradowalność 3% roztworów środków pianotwórczych [12]

Zestawienie wyników badań biodegradacji różnych roztworów pianotwórczych w typowym stężeniu użytkowania, pozwala stwierdzić, że środki proteinowe w porównaniu z innymi typami środków pianotwórczych wykazują znacznie mniejszą biodegradowalność (rys. 4) zarówno po 5 jak i po 20 dniach rozkładu.



Rys. 4 Biodegradowalność środków pianotwórczych w znacznym rozcieńczeniu po 5 i 20 dniach [10]

Z zestawienia wyników badań biodegradowalności syntetycznych środków pianotwórczych typu S oraz klasy A stosowanych w różnych stężeniach tj. w 1% i 3%, wynika, że niektóre środki klasy A wykazują wysoką biodegradowalność w stężeniu 1% roztworu roboczego (rysunek 5).



Rys. 5 Biodegradowalność po 20 dniach dla środków syntetycznych (A i B) i klasy A (C, D, E i F) [10]

Na podstawie powyższych wyników badań można stwierdzić, że w środowisku naturalnym najłatwiej rozkładają się środki na bazie syntetycznych surfaktantów, w tym szczególnie środki klasy A. Duży wpływ na zdolność do biodegradacji mają również zawarte w środkach konserwanty i rozpuszczalniki, które w wielu przypadkach trudno ulegają rozkładowi.

Wysoki poziom biodegradacji nie zawsze jest korzystny dla środowiska. Podczas rozkładu substancji np. w środowisku wodnym dochodzi do znacznego wzrostu zapotrzebowania na tlen, który jest pobierany z otoczenia, czego następstwem może być znaczne zubożenie tego środowiska w tlen i w konsekwencji zakłócenie funkcjonowania żyjących organizmów. W przypadku, gdy nie występują szkodliwe składniki, postępowanie z pianotwórczym środkiem gaśniczym uwolnionym do środowiska na ogół sprowadza się do znacznego rozcieńczenia przed skierowaniem do oczyszczalni ścieków lub, jeśli zawiera substancje niebezpieczne, przeznaczają się go do utylizacji. Należy bezwzględnie zapobiegać przedostaniu się piany do cieków wodnych i akwenów. Szkodliwość w środowisku wodnym wynika w dużej mierze z obecności w tych preparatach surfaktantów, których wpływ na środowisko zależy od ich właściwości fizycznych i toksyczności. Związki te przedostając się do wód powierzchniowych mogą powodować pienienie się wody. Szczególnie niebezpieczne dla organizmów żyjących w wodach jest obniżanie napięcia powierzchniowego

wody, zmniejszanie przez surfaktanty dyfuzji tlenu atmosferycznego do wody, co prowadzi do obniżenia ilości tlenu rozpuszczonego w wodzie, a w konsekwencji do śmierci organizmów. Obecność surfaktantów może powodować wzrost rozpuszczalności substancji toksycznych obecnych w wodzie lub zwiększać ich wchłanianie. Ponadto w wodach powierzchniowych i ściekach surfaktanty mogą działać jako emulgatory różnych substancji hydrofobowych. Dobre rozpraszanie związków hydrofobowych jest pożądane na etapie adsorbowania zanieczyszczeń, gdyż zapewnia skuteczne ich usunięcie. Jednak po oddzieleniu od wody lub gleby, emulsje powinny być poddane rozdziałowi faz z możliwością późniejszego wykorzystania. Zjawisko wytwarzania stabilnych emulsji jest natomiast ważne w procesie remediacji gruntów, gdyż zwiększa się powierzchnia i czas dostępu substancji dla mikroorganizmów [14].

Podczas prowadzenia działań gaśniczych, istnieją niekiedy warunki sprzyjające późniejszej biodegradacji. Na przykład podczas akcji prowadzonej w mieście roztwór środka pianotwórczego nie przedostaje się bezpośrednio do środowiska, lecz spływa do kanalizacji a następnie do oczyszczalni ścieków ulegając wielokrotnemu rozcieńczeniu, co zmniejsza zagrożenie skażeniem i ułatwia biodegradację. Jednak należy pamiętać, że jednorazowe wprowadzenie większej ilości środka może spowodować zakłócenia w pracy oczyszczalni ścieków.

Toksyczność pianotwórczych środków gaśniczych

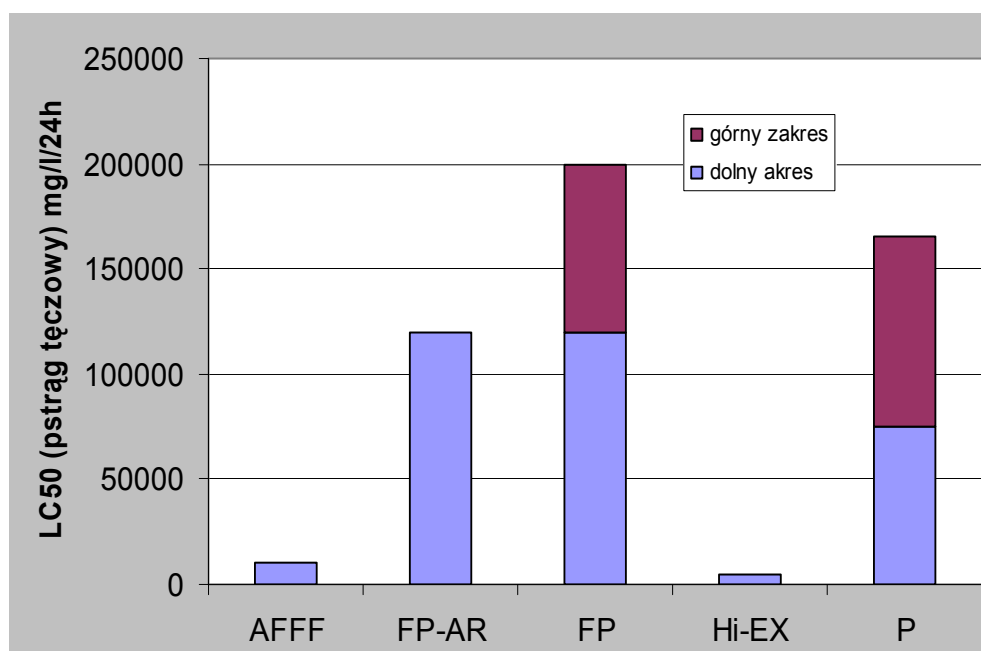
Niekorzystny wpływ środków pianotwórczych na środowisko wynika głównie z obecności w ich składzie związków powierzchniowo czynnych i rozpuszczalników obniżających napięcie powierzchniowe wody.

W środowisku wodnym surfaktanty negatywnie oddziałują na florę i faunę, gdzie mogą w poważnym stopniu zakłócać procesy życiowe. Występując w wodzie absorbują się na powierzchni narządów wymiany gazowej roślin i zwierząt, przez które zachodzą procesy przenikania osmotycznego, osadzają się np. na skrzelach ryb. Zjawisko to zachodzi głównie w strefie powierzchniowej wody i w obszarze tej strefy w znacznym stopniu dochodzi do zakłócenia w funkcjonowaniu żyjących organizmów, jak również flory pełniącej istotną rolę w wydzielaniu tlenu niezbędnego do życia wodnej fauny. Pozostała na powierzchni wody część związków powierzchniowo czynnych utrudnia dyfuzję tlenu z powietrza i przyczynia się tym samym do znacznego obniżenia stężenia tlenu rozpuszczonego w wodzie [9].

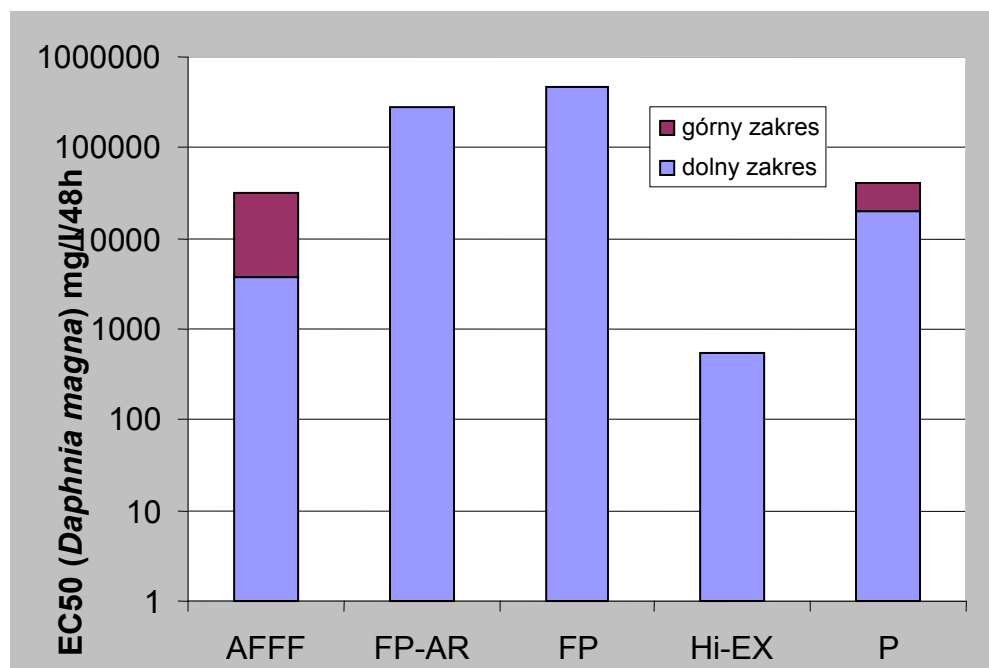
Powszechną metodą porównania toksyczności związków chemicznych jest metoda wyznaczania wartości LC_{50} . Wskaźnik ten informuje, jakie stężenie substancji jest śmiertelne

dla 50 % populacji zwierząt określonego gatunku, poddanych działaniu tej substancji przez określony czas. Drugim wskaźnikiem służącym do określania toksyczności jest EC_{50} , który interpretuje się jako efektywne stężenie danego związku chemicznego w wodzie wywołujące u 50 % organizmów szczególną reakcję (np. zneruchomienie) lub 50 % redukcję czynności życiowych [9].

Przykładem toksycznego wpływu środków pianotwórczych na środowisko wodne są wyniki badań (rys. 6,7) przedstawiające wartości LC_{50} dla pstrąga tęczowego i EC_{50} dla *Daphnia magna*. W obydwu badaniach wyniki jednoznacznie wykazują, że znacznie bardziej toksyczne dla organizmów wodnych są środki syntetyczne aniżeli środki na bazie surfaktantów proteinowych. Największy wpływ na środowisko wywierają koncentraty syntetyczne, fluorosyntetyczne i środki do wytwarzania pian klasy A. Środki posiadające w swoim składzie przewagę zhydrolizowanych białek pochodzenia naturalnego np. typu FFFP i AR-FFFP są znacznie mniej toksyczne dla organizmów wodnych.



Rys. 6 LC_{50} różnych środków pianotwórczych dla pstrąga tęczowego po 48h [12]



Rys. 7 EC50 różnych środków pianotwórczych dla *Daphnia magna* po 24h [12]

Dużą toksycznością charakteryzują się również rozpuszczalniki organiczne. Poniżej przedstawiono orientacyjne wartości toksyczności poszczególnych rozpuszczalników organicznych:

Tabela 2 Toksyczność różnych rozpuszczalników organicznych względem ryb [11]

Nazwa rozpuszczalnika organicznego	Toksyczność wodna dla ryb w (mg/l)
glikol propylenowy	23 800
eter monobutyłowy glikolu dipropylenowego	14 000
glikol heksylenowy	4 000
glikol etylenowy	4 000
butylokarbitol	2 000
2-butoksyetanol	1 000

Im wyższe są wartości LC_{50} i EC_{50} , tym substancje, do których się odnoszą, są mniej toksyczne dla badanej grupy organizmów. Do rozpuszczalników organicznych, które charakteryzują się największą toksycznością, można zaliczyć 2-butoksyetanol oraz butylokarbitol. Są to często stosowane w recepturach koncentratów gaśniczych rozpuszczalniki, które działają również drażniaco na skórę i błony śluzowe człowieka.

Rozpatrując wpływ pianotwórczych środków gaśniczych na organizmy lądowe można zauważyć, że ich szkodliwość nie jest tak istotna, jak w przypadku oddziaływania na organizmy w środowisku wodnym. Należy jednak zaznaczyć, że również w środowisku lądowym mogą powodować negatywne skutki objawiające się między innymi zmniejszeniem zdolności kiełkowania, więdnieniem i usychaniem zielonych części roślin, spowolnieniem wzrostu a także krótkotrwałym ograniczeniem kwitnienia. Efekty oddziaływania środków pianotwórczych zależą od warunków atmosferycznych po ich zastosowaniu oraz typu roślinności. W przypadku oddziaływania na zwierzęta lądowe (m. in. pustułki, kosy, krety, mrówki) stwierdzono okresy ośpienia i braku koordynacji, jednakże piana wytworzona ze środka Silv-Ex nie spowodowała śmierci zwierząt. Oddziaływanie roztworu 0.3 % Silv-Ex nie spowodowało żadnych konsekwencji dla populacji [15]. Nie stwierdzono również śmiertelności po zażyciu dawki >2000 mg/ kg masy ciała ptaków [16].

Nowa baza surowcowa pianotwórczych środków gaśniczych

Pomimo występujących zagrożeń ekologicznych, jakie związane są z użytkowaniem pianotwórczych środków gaśniczych, konieczne jest ich stosowanie w celu ochrony życia i zdrowia ludzi a także ograniczenia strat materialnych i ekologicznych spowodowanych pożarami. Należy jednak pamiętać, aby środki pianotwórcze dobierać w sposób, który pozwoli minimalizować skutki oddziaływania na środowisko naturalne (jeśli to możliwe stosować w jak najniższym stężeniu).

W ostatnich latach pojawiły się tendencje zmierzające do wytwarzania surfaktantów z surowców odtwarzalnych i ulegających biodegradacji. Szczególne zainteresowanie wzbudziła możliwość stosowania węglowodanów oraz olejów roślinnych i tłuszczów zwierzęcych. W wielu wyrobach słabo biodegradowalne surfaktanty o rozgałęzionej budowie takie jak alkilobenzenosulfoniary wypierane są przez łatwo biodegradowalne związki powierzchniowo czynne takie jak sulfonowane estry kwasów tłuszczowych lub biosurfaktanty [17].

Biosurfaktanty [14] są to związki chemiczne posiadające właściwości powierzchniowo czynne, syntetyzowane przez ogromną różnorodność żyjących organizmów, od roślin (saponiny), przez mikroorganizmy (glikolipidy) do bardziej złożonych istot, w tym także ludzi. Biosurfaktanty, tak jak syntetyczne związki powierzchniowo czynne, posiadają budowę amfifilową, powyżej krytycznego stężenia micelnego tworzą micelle, akumulują się na powierzchni międzyfazowej i działają jako środki zwilżające powierzchniach stałych [14,18].

Surfaktanty, oparte na surowcach naturalnych, charakteryzują się dobrą biodegradowalnością oraz niską toksycznością. Początkowo znalazły one zastosowanie w kompozycjach piorących, farmaceutycznych i kosmetycznych a obecnie także gaśniczych.

Badania nowo opracowanych kompozycji gaśnicze zawierających w swej recepturze zarówno surfaktanty jak i inne składniki o niskim stopniu oddziaływania na środowisko wykazały toksyczność ostrą doustną dla szczura odpowiednio: środki E0 i E6 - wartość $LD_{50} > 2000$ mg/kg oraz środek E2 2 – wartość $LD_{50} > 2500$ mg/kg [19].

Biodegradację nowatorskich koncentratów gaśniczych wyznaczono względem zawartości rozpuszczonego węgla organicznego. Przygotowane mieszaniny napowietrzano przez 28 dni w temperaturze 20- 25⁰C, w świetle rozproszonym. Na podstawie uzyskanych wyników obliczono zawartość RWO w danej mieszaninie, po określonym czasie biodegradacji, a następnie dokonano oceny podatności na rozkład biologiczny badanego preparatu w środowisku wodnym. Biodegradację jako procentowy ubytek RWO w testowanym roztworze podczas obserwowanego rozkładu obliczono według poniższego równania:

$$R_t = \left(1 - \frac{C_t - C_B}{C_A - C_{BA}}\right) \times 100$$

gdzie:

R_t - % rozkład w czasie t ,

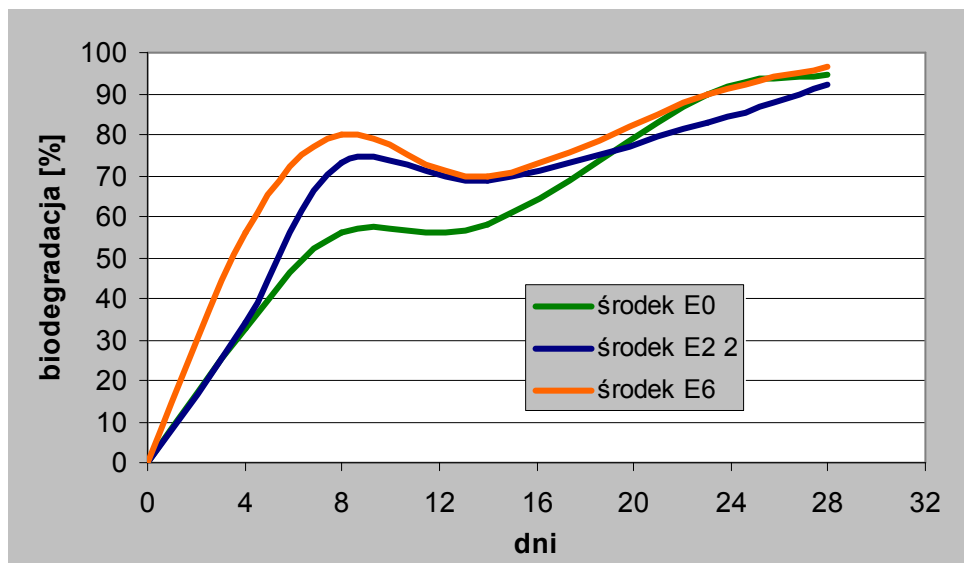
C_A – wartość średnia RWO w mg/l dla badanej substancji, zmierzona po czasie 3±30 min,

C_t – wartość średnia RWO w mg/l dla badanej substancji po czasie t ,

C_{BA} – wartość średnia RWO w mg/l w próbach ślepych po czasie 3±30 min,

C_B – wartość średnia RWO w mg/l w próbach ślepych po czasie t .

Wyniki badań przedstawiono na rys. 8. Dla poszczególnych środków po 28 dniach rozkładu otrzymano wyniki potwierdzające ich wysoką biodegradowalność t.j: 94%, 92%, 96%.



Rys. 8 Biodegradacja roztworów roboczych środków E0, E2 2 i E6.

Podsumowanie

W celu ograniczenia negatywnego wpływu środków gaśniczych na środowisko należy przeprowadzić analizę zagrożenia biorąc pod uwagę: wielkość pożaru, rodzaj palącego się materiału, dostępne środki gaśnicze, metody podawania, ewentualne zagrożenia (np. możliwość wybuchu), praktyczny czas podjęcia działań ratowniczo gaśniczych, skutki działań dla środowiska naturalnego. Istotny jest dobór do palącego się materiału odpowiedniego środka gaśniczego w optymalnym stężeniu. Te czynniki powinny być brane pod uwagę, w każdym przypadku stosowania środków gaśniczych. Należy szkolić strażaków w zakresie doboru i metod stosowania środków gaśniczych oraz podejmować prace badawcze mające na celu opracowywanie nowych, biodegradowalnych środków gaśniczych

Podczas prowadzenia akcji ratowniczo gaśniczych należy unikać przedostania się środków pianotwórczych do wód powierzchniowych i ujęć. Wiąże się to z uwolnieniem do środowiska dużych ilości związków powierzchniowo czynnych powodujących zakłócenie procesu samooczyszczania się zbiorników wodnych..

Należy pamiętać, że to pożar z jego skutkami jest największym zagrożeniem ekologicznym a nie środki służące do ugaszenia go. [4,13,20]. Pianotwórcze środki gaśnicze mają wyższą skuteczność gaśniczą od powszechnie stosowanej wody, a dzięki odpowiedniemu doborowi środka gaśniczego do pożaru, straty popożarowe są minimalizowane, a środowisko naturalne jest chronione. Z drugiej strony używanie środków pianotwórczych w celach gaśniczych jest konieczne ze względu na ich wysoką

skuteczność gaśniczą. Należy jednak pamiętać, że po zastosowaniu i zakończeniu akcji gaśniczej konieczne jest znaczne rozcieńczenie środków pianotwórczych.

Na terenach popożarowych występuje wyniszczenie bakterii i glebowej fauny, czego następstwem jest pogorszenie właściwości urodzajnych gleb. Obserwuje się również drastyczne wyniszczenie owadów, zwłaszcza zamieszkujących runo i ściółkę oraz zagładę skupisk grzybów, na których miejscu ukazują się inne gatunki grzybów oraz owadów szkodliwych dla środowiska odnawianego lasu. Wielkoobszarowe pożary leśne poprzez wyniszczenie ochronnego drzewostanu wpływają znacznie na lokalną zmianę klimatyczną pod względem temperatury i wilgotności środowiska. Na obszarach popożarowych obserwuje się większe wahania temperatury, silniejsze wiatry, które sprzyjają m.in. erozji gleby oraz pogorszenie warunków retencyjnych wody opadowej.

Środki pianotwórcze pomimo deklarowanej przez producentów wysokiej wartości biodegradacji, mogą być szkodliwe dla środowiska, gdyż mogą zawierać substancje ulegające bioakumulacji w środowisku. Dotyczy to przede wszystkim wyrobów, w których skład wchodzi surfaktanty z perfluorowanymi łańcuchami węglowodorowymi. Środki pianotwórcze, które dostają się do gruntu w stężeniach roboczych, praktycznie ulegają bardzo powolnemu rozkładowi. Przemieszczając się w głąb wraz z wodami opadowymi mogą jednak skażać wodę i inne ujęcia. Szybkość rozkładu będzie coraz mniejsza wraz ze wzrostem kumulacji środka w gruncie.

Literatura

1. Rakowska J., Porycka B.: Trwałość środków gaśniczych, *Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza* nr 1/2006, Józefów 2006, str. 31-38
2. Porycka B., Rakowska J.: Wyznaczanie właściwości pianotwórczych środków gaśniczych w aspekcie ich wykorzystania w akcjach ratowniczo-gaśniczych oraz w gaśnicach przenośnych i przewoźnych, *Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza* nr 2/09, Józefów 2009, str. 139-148
3. Rakowska J., Porycka B.: Wpływ pianotwórczych środków gaśniczych na środowisko, XXVII Międzynarodowa Konferencja Naukowa Inżynieria Procesowa w Ochronie Środowiska, Turawa, czerwiec 2010
4. Zarzycki J.: Światowe dziedzictwo natury, *Przegląd Pożarniczy* 8/2005
5. Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Społecznej z dnia 29 listopada 2002 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. (Dz. U. 2002 Nr 217, poz. 1833),

6. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 2 września 2003 r. w sprawie kryteriów i sposobu klasyfikacji substancji i preparatów chemicznych (Dz. U. 2003 Nr 171, poz. 1666),
7. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 2 września 2003 r. w sprawie oznakowania opakowań substancji niebezpiecznych i preparatów niebezpiecznych (Dz. U. 2003 Nr 173, poz. 1679)
8. ROZPORZĄDZENIE KOMISJI (WE) NR 552/2009 z dnia 22 czerwca 2009 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów
9. Hanauska C., P.E. HUGES ASSOCIATES, INC Environmental Impacts of, Firefighting Foams
10. Małozieć D. Koniuch A.: Wpływ pianotwórczych środków gaśniczych i neutralizatorów na środowisko naturalne, szczególnie na organizmy wodne, *Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza*, 02/2009
11. Mizerski A. Sobolewski M. Jabłonowski M. „Piana kontra środowisko” *Przegląd Pożarniczy* 1/2006
12. karty charakterystyk substancji
13. Sobolewski M., Król B. „Pianotwórcze środki gaśnicze a środowisko naturalne” *Przegląd pożarniczy* 11/2000 i 12/2000
14. Hallamann E.: Fizykochemiczne aspekty oczyszczania zaolejonych gruntów z wykorzystaniem surfaktantów syntetycznych i biosurfaktantów, rozprawa doktorska, Politechnika Gdańska, Gdańsk 2008
15. Adams R., Simmons D.: Ecological Effects of Fire Fighting Foams and Retardants, CONFERENCE PROCEEDINGS, Australian Bushfire Conference, Albury, July 1999
16. Vyas N. B., Spann J. W., Hill E.F., Acute oral toxicities of wildland fire control chemicals to birds, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Volume 72, Issue 3, March 2009, Pages 862-865
17. Zieliński R.: Surfaktanty. Budowa, właściwości, zastosowania, Wyd. Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu, Poznań 2009
18. Rakowska J., Porycka B.: Badania związane z określeniem aktywności powierzchniowej podstawowych składników środków zwilżających, *Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza* 2/09, Józefów 2009, str. 65-80
19. Sprawozdanie: Badania nad otrzymaniem ekologicznego, biodegradowalnego środka zwilżającego, zwiększającego skuteczność akcji ratowniczo – gaśniczych i podnoszącego

bezpieczeństwo powszechne kraju. w ramach projektu badawczego rozwojowego Nr R00-O0046/03, CNBOP, Józefów sierpień 2010, - w przygotowaniu, materiały niepublikowane

20. Ubysz B., Szczygieł R., Piwnicki J., Kwiatkowski M. „Sprawozdanie w sprawie krajowej sytuacji dotyczącej wpływu pożarów na lasy”, IBL, Warszawa 2006