



Ocena zdolności do biodegradacji środków pianotwórczych i zwilżających

Dominika Gancarczyk, Mirosław Sobolewski, Jakub Jakubiec
Szkoła Główna Służby Pożarniczej, Warszawa

1. Wstęp

Szerokie zastosowanie koncentratów pożarniczych, zarówno w postaci pian gaśniczych jak i roztworów środków zwilżających, w działaniach gaśniczych prowadzonych w dużej skali zmusza nas do porównania korzyści płynących z użycia tych środków z ich wpływem na środowisko przyrodnicze. Niejednokrotnie użycie pian w trakcie prowadzonych działań ratowniczych będzie niezbędne biorąc pod uwagę rodzaj i rozmiar zagrożenia, odsuwając na drugi plan ekologiczne skutki ich stosowania. Pozostaje jednak pytanie, czy zawsze tak musi być? Działania gaśnicze często prowadzone są w terenie, w warunkach kiedy zbieranie ścieków popożarowych jest niemożliwe, co w konsekwencji powoduje przedostawanie się ich do ekosystemu. Bez znaczenia będzie tu jakość użytego środka pianotwórczego/zwilżającego czy systemu gaśniczego lub dozującego ponieważ i tak dojdzie do skażenia środowiska naturalnego. Można tu tylko mnożyć przykłady doniesień z całego świata, zarówno w mediach branżowych jak i informacyjnych, o skutkach działań straży pożarnych mających negatywny wpływ na środowisko, na przykład „Rzeka Główna zatruta... Do wody spłynęła piana gaśnicza”; „Miliony Amerykanów mogło pić skażoną wodę. To skutek używania przez strażaków piany gaśniczej”; „W trakcie gaszenia pożaru rafinerii w Buncefield strażacy dopuścili się skażenia środowiska przy użyciu piany gaśniczej” (Health and Safety Executive (2006) Buncefield Major Incident Investigation). Nie bez znaczenia jest również wyrok sądu w Baden-Baden w Niemczech, który nakazał wypłacić odszkodowanie i obciążył

kosztami rewitalizacji gruntu po działaniach straży pożarnej z użyciem piany gaśniczej. W uzasadnieniu sąd wskazał na nieodpowiedni rodzaj środka pianotwórczego oraz nieproporcjonalne korzyści prowadzonych działań gaśniczych z użyciem pian w stosunku do zaistniałej sytuacji. W takich sytuacjach niezbędne jest więc posiadanie wiarygodnych informacji na temat rzeczywistego wpływu użytych środków gaśniczych na środowisko naturalne, dzięki czemu będzie można ograniczać negatywne skutki ich stosowania.

Ze względu na zakres stosowania i realny wpływ na środowisko, największe znaczenie mają tu środki pianotwórcze oparte na surfaktantach syntetycznych. Środki pianotwórcze zawierające bazę proteinową pochodzenia naturalnego, są znacznie rzadziej stosowane w pożarnictwie. Dość istotny problem stanowią fluorowane syntetyczne związki powierzchniowo czynne uważane za trudno rozkładalne i szkodliwe dla środowiska, będące składnikami środków pianotwórczych typu AFFF, FP czy FFFP.

Wśród składników koncentratów pożarniczych najbardziej niekorzystny wpływ na środowisko naturalne mają surfaktanty oraz rozpuszczalniki organiczne. Wpływ ten wynika zarówno z bezpośredniego działania na organizmy żywe samych substancji oraz produktów ich rozkładu biochemicznego, jak i związanego z nim ubytku tlenu w środowisku wodnym.

W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie wpływem środków pianotwórczych na środowisko przyrodnicze. Poniżej przedstawiono przegląd wyników badań biodegradowalności koncentratów pianotwórczych. W badaniach tych ze względu na różnice w stężeniu początkowym roztworów, inne procedury testowe oraz źródła inokulum obserwowano różne stopnie biodegradowalności środków pianotwórczych od mniej niż 1% do prawie 100%. Tak szeroki zakres podatności na biodegradację wskazuje potrzebę dalszych badań w tym kierunku wraz z krytyczną oceną przydatności samych metod badawczych.

W pracy Zhang i in. (2012) przedstawiono wyniki biodegradowalności 3 różnych środków pianotwórczych klasy A. Badania przeprowadzono metodą manometryczną dla stężenia koncentratu 15 mg/l. Dla wszystkich badanych środków uzyskano biodegradowalność powyżej 80%. Należy jednak podkreślić, że stężenia roztworów zastosowane w badaniach są kilkunastokrotnie mniejsze od stężeń roboczych dla tego typu koncentratów.

Znacznie niższą zdolność do rozkładu biochemicznego od 0,23-0,47% uzyskali w badaniach Turekova i Balog (2010). Oznaczenia wykonano dla środków pianotwórczych typu AFFF w stężeniach roboczych (1% i 3%). Jako wskaźnik biodegradacji uznano stosunek $BZT_5/ChZT$. Badania wykonano z wykorzystaniem metody rozcieńczeń oraz metody dwuchromianowej. Ze względu na bardzo niskie wskaźniki biodegradowalności można podejrzewać, że wysokie stężenia badanych roztworów prawdopodobnie spowodowały całkowite zużycie tlenu rozpuszczonego i śmierć bakterii.

W pracy Król i in. (2012) porównano zdolność do rozkładu biochemicznego 40 koncentratów środków pianotwórczych różnego typu dostępnych na rynku europejskim. Badania wykonano metodą manometryczną zgodnie z procedurą OECD 101F stosując stężenia roztworów, dla których wskaźnik ChZT wynosił ok. 1000 mg/l. Biodegradowalność środków pianotwórczych rozumianą jako stosunek $BZT_{20}/ChZT$ na podstawie wyników badań uszeregowano malejąco w następujący sposób, $S > AFFF > \text{klasy A} > AFFF-AR > FFFP > FP > P$.

Podobne badania dla najczęściej stosowanych koncentratów pożarniczych w Chinach przedstawiono w pracy Zhang i in. (2017) Pomiarzy przeprowadzono metodą manometryczną zgodnie z procedurą OECD 301 B, dla stężeń koncentratu o ChZT równym 1000 mg/l. Do badań wytypowano 18 środków pianotwórczych różnych typów. Otrzymane wyniki badań potwierdzają wysoką podatność do rozkładu biochemicznego środków pianotwórczych na bazie syntetycznej oraz niską biodegradowalność środków proteinowych na bazie zhydrolizowanych białek.

Biodegradowalność środków pianotwórczych zawierających fluorowane surfaktanty przedstawiono w pracy Bourgeois i in. (2015). Wszystkie badane środki pianotwórcze (AFFF, AFFF-AR i FP), charakteryzowały się biodegradowalnością powyżej 60%. W pracy przeanalizowano również ograniczenia w zastosowaniu wskaźnika ChZT dla środków pianotwórczych zawierających fluorowane surfaktanty. Potwierdzono, że nie wszystkie związki fluorowane, które są składnikami środków pianotwórczych typu AFFF, FFFP oraz FP są utleniane metodą dwuchromianową. Należy mieć to na uwadze porównując biodegradowalność różnych typów koncentratów pożarniczych.

W pracy Jakubiec (2018) przedstawiono biodegradowalność koncentratów stosowanych w charakterze zwilżaczy. Badania wykonano metodą manometryczną dla roztworów w stężeniach zalecanych przez

producentów – 0,5%. Wykazano, że środki pianotwórcze i zwilżające w stężeniach roboczych podlegają słabemu rozkładowi biochemicznemu w środowisku.

Obecnie nie obowiązują żadne procedury badań określające biodegradowalność koncentratów pianotwórczych. Sytuacja ta ulegnie zmianie do końca 2018 r., po wprowadzeniu nowelizacji normy PN-EN 1568, w której znajdują się zapisy nakładające obowiązek na producenta wskazania wpływu danego środka pianotwórczego na środowisko naturalne – w tym dane dotyczące toksyczności i biodegradowalności. Zatem obowiązująca norma PN-EN 1568, która opisuje wymagania techniczno-użytkowe stawiane środkom pianotwórczym jak również procedury badań koncentratów i pian z nich wytwarzanych, zostanie wzbogacona o informacje dotyczące toksycznego wpływu tychże środków na bakterie, organizmy wodne czy ssaki oraz określenie zdolności do rozkładu biochemicznego. Norma przewidywać będzie metodykę badania zdolności do biodegradacji zgodną z OECD 301F, którą równie dobrze można zastosować także do oceny dodatków zwilżających.

Choć wskazana powyżej norma dotycząca środków pianotwórczych przewiduje badanie zdolności do biodegradacji zgodnie z procedurą opisaną w OECD 301F to należy podkreślić, że jedyną metodą oznaczania BZT przywołaną w polskich przepisach prawa (*rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska*) jest procedura opisana w normie PN-EN 1899-1 *Jakość wody, Oznaczanie biochemicznego zapotrzebowania tlenu po n dniach (BZT_n)*. Z tego też powodu autorzy niniejszej pracy badawczej postanowili zaimplementować tę metodę do oceny stopnia degradacji koncentratów pożarniczych w środowisku.

2. Materiały i metody

2.1. Zastosowane środki pianotwórcze, zwilżające, surfaktanty i rozpuszczalniki

Do badań biodegradowalności wytypowano 11 koncentratów środków pianotwórczych i zwilżających różnego typu. Pomiary przeprowadzono dla 3 roztworów o różnych stężeniach – 0,5%, 0,1%, 0,05%. W tabeli 1 przedstawiono preparaty wykorzystane w badaniach.

Tabela 1. Koncentraty pianotwórcze wykorzystywane w badaniach

Table 1. Foaming concentrates used in tests

Koncentrat	Typ koncentratu	Producent	Stężenie robocze
Roteor M	S	PCC Exol SA	3%
Sthamex F-15		Fabrik chemischer Präparate von Dr. Richard Sthamer GmbH & Co. KG Liebigstraße	3%
Pianol S3		Chemika Marek Gajewski	3%
Profilm AFFF 3%	AFFF	Orchidee International	3%
Towalex AFFF 3% Plus		SABO FOAM S.r.l	3%
Moussol APS F-15	AFFF-AR	Fabrik chemischer Präparate von Dr. Richard Sthamer GmbH & Co. KG Liebigstraße 5	3% ¹ 5% ²
Fomtec ARC 3x3		Dafo Fortec AB	3% ^{1,2}
Fluorschaumgeist 3%	FP	Fabrik chemischer Präparate von Dr. Richard Sthamer GmbH & Co. KG Liebigstraße 5	3%
Alcoseal 3x6	FFFP-AR	Angus Fire Ltd.	3% ¹ 6% ²
Amber One	zwilżacz	P.P.H Chemkonfekt	0,5%
Sthamex-ultraWet		Fabrik chemischer Präparate von Dr. Richard Sthamer GmbH & Co. KG Liebigstraße 5	0,1%

1 – ciecze węglowodorowe; 2 – ciecze polarne

Dodatkowo wybrano również 2 związki powierzchniowo czynne oraz 2 rozpuszczalniki organiczne:

a) Surfaktanty

- Dodecylosiarczan sodu (SDS)
- Sulforokanol L-370

b) Rozpuszczalniki organiczne

- Butylokarbitol (eter monobutyłowy glikolu dietylenowego)
- Butylocellosolv (eter monobutyłowy glikolu etylenowego)

Oznaczenie BZT dla czystych surfaktantów i rozpuszczalników wykonano dla stężeń odpowiadających założonemu stężeniu surfaktantów oraz rozpuszczalników w koncentracji pożarnej równej 20% wag. i stężeniu roztworu koncentratu surfaktantowego 0,5% i 0,01%.

2.2. Badanie chemicznego zapotrzebowania na tlen

Do oznaczenia chemicznego zapotrzebowania tlenu wykorzystano metodę dwuchromianową zgodną z normą PN-ISO 6060, Jakość wody – Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu. Pomiary zostały przeprowadzone przy użyciu zestawu COD/CSB ET 108 firmy LOVIBOND. W skład zestawu wchodzi termoreaktor ET108, fiołki z utleniaczem w postaci dwuchromianu potasu w roztworze kwasu siarkowego oraz fotometr PC CHECKIT. Do fiołek testowych o zakresie do 1500 mg/dm³ dodawano po 2 cm³ badanego roztworu, a następnie wygrzewano w termoreaktorze w temperaturze 150°C przez 120 min. Po ostudzeniu próbek odczytywano wyniki w fotometrze, który mierzy absorpcję światła o długości fali 610 nm.

2.3. Badanie biochemicznego zapotrzebowania na tlen

Oznaczanie biochemicznego zapotrzebowania tlenu po n dobach, wykonano zgodnie z procedurą opisaną w normie PN-EN 1899-1 *Jakość wody, Oznaczanie biochemicznego zapotrzebowania tlenu po n dniach (BZTn) Część 1: Metoda rozcieńczania i szczepienia z dodatkiem allilotiomocznika*. Badania przeprowadzono dla roztworów środków pianotwórczych i zwilżających w 3 różnych stężeniach: 0,5%, 0,1% i 0,05%.

Następnie tak przygotowane roztwory rozcieńczano w różnym stopniu, zgodnie z zaleceniami normy PN-EN 1899-1, napowietrzoną wodą do rozcieńczeń zawierającą inokulum. Wodę zaszczeploną bakte-

riami pozyskiwano z oczyszczalni ścieków w Łomiankach pod Warszawą z osadnika po odstaniu. Stopień rozcieńczenia dobierano na podstawie uzyskanych wyników ChZT badanych próbek. Wykonano po dwa różne rozcieńczenia dla każdego z roztworów środków pianotwórczych. W celu wyeliminowania procesów nityfikacji dodawano roztwór allilotiomocznika (ATU). Zastosowano 5 dniową inkubację badanych próbek w komorze klimatyzacyjnej utrzymującej temperaturę $20^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Pomiaru tlenu rozpuszczonego przed i po inkubacji wykonano z wykorzystaniem elektrochemicznej sondy tlenowej firmy HANNA EDGE. Ze względu na zużywanie tlenu przez sondę wymagany przepływ wody ok $0,3 \text{ m/s}$, uzyskiwano na mieszadle magnetycznym.

Zużycie tlenu w zaszczepionej wodzie do rozcieńczeń po 5 dniach nie przekraczało wartości $1,5 \text{ mg/dm}^3 \text{ O}_2$. Dodatkowo w celu kontroli zaszczepionej wody do rozcieńczeń, wody zaszczepiającej oraz procedury badania przeprowadzano analizę kontrolną z każdą serią próbek. Otrzymana wartość BZT_5 roztworu glukozy i kwasu glutaminowego mieściła się w zakresie $210 \pm 40 \text{ mg/dm}^3 \text{ O}_2$.

Otrzymane wyniki BZT_5 zaokrąglano w zależności od stopnia rozcieńczenia (Hermanowicz i in. 1999): dla rozcieńczenia 50x wyniki zaokrąglano do 5 mg/dm^3 , dla rozcieńczenia 100x do 10 mg/dm^3 , dla rozcieńczenia 200x do 20 mg/dm^3 , dla rozcieńczenia 500x do 50 mg/dm^3 , a dla rozcieńczenia 1000 x wyniki zaokrąglono do 100 mg/dm^3 .

3. Wyniki i dyskusja pomiarów

Analizując wpływ koncentratów pożarniczych na środowisko naturalne należy brać pod uwagę zarówno zdolność tych środków do rozkładu biochemicznego jak również ich toksyczność. W przedstawionych badaniach skupiono się na biodegradowalności ponieważ wprowadzenie do sprzedaży i uzyskanie świadectwa dopuszczenia do użytkowania oznacza, że toksyczność koncentratu została oceniona (Mizerski i in. 2006, Małozieć i in. 2009).

W tabeli 2 przedstawiono zestawienie wyników przeprowadzonych badań biodegradowalności badanych roztworów środków pianotwórczych i zwilżających.

Tabela 2. Biodegradowalność środków pianotwórczych i zwilżających**Table 2.** Biodegradability of foaming and wetting agents

Koncentrat	Typ koncentratu	stężenie [%]	BZT ₅ [mg O ₂ /dm ³]	ChZT [mg O ₂ /dm ³]	BZT ₅ /ChZT [%]
Pianol S3		0,50	700	2311	30
		0,10	380	578	66
		0,05	220	289	76
Sthamex F-15	S	0,50	1200	3476	35
		0,10	320	869	37
		0,05	130	435	30
Roteor M		0,50	1800	3239	56
		0,10	480	810	59
		0,05	400	405	99
Profilm AFFF 3%	AFFF	0,50	1100	2866	38
		0,10	380	717	53
		0,05	140	358	39
Towalex AFFF 3%		0,50	1200	1904	63
		0,10	320	476	67
		0,05	130	238	55

Tabela 2. cd.

Table 2. cont.

Koncentrat	Typ koncentratu	stężenie [%]	BZT ₅ [mg O ₂ /dm ³]	ChZT [mg O ₂ /dm ³]	BZT ₅ /ChZT [%]
MOUSSOL APS F-15	AFFF-AR	0,50	1850	2853	65
		0,10	540	713	76
		0,05	260	357	73
FOMTEC ARC 3X3	AFFF-AR	0,50	1150	1708	67
		0,10	360	427	84
		0,05	185	214	87
Amber One	zwilżacze	0,50	1450	3556	41
		0,10	380	889	43
		0,05	200	445	45
Sthamex UltraWet	zwilżacze	0,50	2800	4794	58
		0,10	580	1199	48
		0,05	310	599	52
Fluorschaumgeist 3%	FP	0,01	70	120	58
		0,50	500	2680	19
		0,10	140	670	21
Alcoseal 3/6	FFFP-AR	0,05	70	335	21
		0,50	600,00	1674	36
		0,10	300,00	419	72
		0,05	130,00	209	62

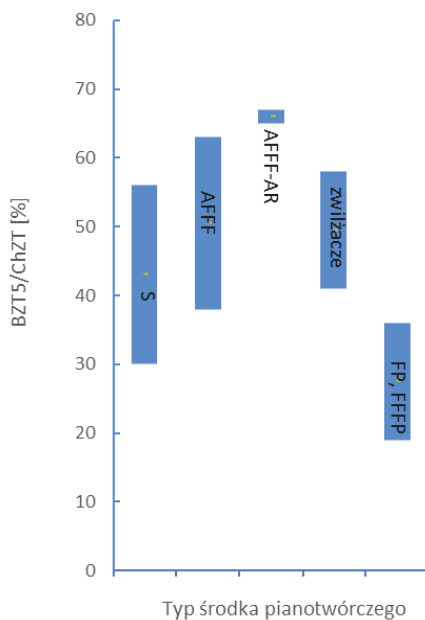
Analiza literaturowa wskazuje, że składniki środków pianotwórczych są podatne na utlenianie. Szybkość rozkładu biochemicznego dla różnych typów koncentratów może się od siebie różnić. Wskaźnikiem opisującym podatność substancji na rozkład biochemiczny jest stosunek wartości BZT/ChZT. Przyjmuje się, że prawie całkowity rozkład biochemiczny następuje po ok. 20 dobach (BZT₂₀), jednakże w ciągu pierwszych 5 dni procesy te przebiegają najszybciej (BZT₅). Dlatego też wskaźnik BZT₅ określa stopień obciążenia środowiska substancjami organicznymi (Hermanowicz i in. 1999). W przypadku gdy dla danej substancji stosunek BZT₅/ChZT jest większy od 65% może być ona odprowadzana do biologicznych oczyszczalni ścieków. Większość producentów w kartach charakterystyk swoich produktów zamieszcza informację o ich dobrej biodegradowalności. Analiza literaturowa wskazuje, że często dane te nie mają potwierdzenia w uzyskiwanych wynikach badań (Zhang i in. 2012, Turekova i Balog, 2010, Król i in. 2012, Zhang i in., 2017, Bourgeois i in. 2015, Jakubiec 2018). Za wskaźnik opisujący ogólną zawartość substancji organicznych w substancji można uznać wskaźnik ChZT. Wszystkie badane roztwory środki pianotwórcze i zwilżające charakteryzują się wysokim ChZT przekraczającym 1000 mg O₂/dm³. Może to świadczyć o dużej zawartości surfaktantów i rozpuszczalników organicznych w składzie. Najwyższe wartości ChZT uzyskano dla specjalnie opracowanych zwilżaczy, następnie syntetycznych środków pianotwórczych. Pozostałe roztwory środków pianotwórczych typu AFFF i AFFF-AR charakteryzowały się podobną wartością chemicznego zapotrzebowania na tlen.

Podatność roztworów środków pianotwórczych na biodegradację jest zależna od rodzaju środka. Największą zdolność do ulegania biodegradacji zaobserwowano dla środków typu AFFF-AR oraz AFFF, następnie dla środków syntetycznych i specjalnie opracowanych zwilżaczy. Środki proteinowe były najtrudniej rozkładane w warunkach pomiaru. Podobną zależność uzyskano w pracy (Król i in. 2012).

W publikacjach (Mizerski 2007, Zhang i in. 2017) środki S były łatwiej rozkładalne w środowisku niż środki typu AFFF. Środki pianotwórcze typu AFFF zawierają w swoim składzie oprócz surfaktantów węglowodorowych, fluorowane związki powierzchniowo czynne (ok. 5%). Nie ma pewności czy surfaktanty te ulegają rozkładowi biochemicznemu w środowisku, może mieć to więc wpływ na biodegradowalność tych środków (Bourgeois i in. 2015). Przeprowadzone badania po-

twierdziły również małą zdolność do ulegania biodegradacji środków pianotwórczych na bazie proteinowej.

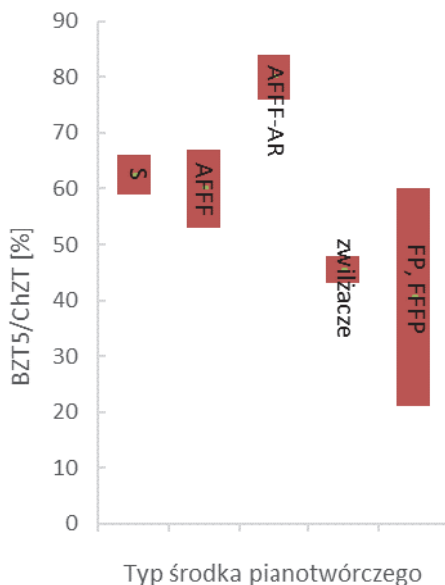
Zmniejszenie stężenia środków pianotwórczych powodowało zwiększenie zdolności do rozkładu biochemicznego. Największy wzrost biodegradowalności przy rozcieńczeniu zauważano dla syntetycznych środków pianotwórczych. Zależności takiej nie zaobserwowano dla fluoro-proteinowego środka pianotwórczego (Fluorschaumgeist 3%) oraz dla zwilżacza Amber One, dla których biodegradowalność niezależnie od stężenia utrzymywała się na podobnym poziomie.



Rys. 1. Zakresy biodegradowalności 0,5% środków pianotwórczych i zwilżających

Fig. 1. Biodegradability range of 0.5% foaming and wetting agents

Biodegradowalność środków pianotwórczych i zwilżających w stężeniu 0,5% została przedstawiona na rysunku 2 i 3. Rozkład biochemiczny 0,5% roztworów środków pianotwórczych i zwilżaczy na bazie syntetycznej utrzymywał się na podobnym poziomie. Najwyższe wskaźniki biodegradacji wykazywały środki pianotwórcze typu AFFF-AR. Natomiast oznaczona biodegradowalność proteinowych koncentratów pożarniczych była znacznie niższa od pozostałych środków.



Rys. 2. Zakresy biodegradowalności 0,1% środków pianotwórczych i zwilżających

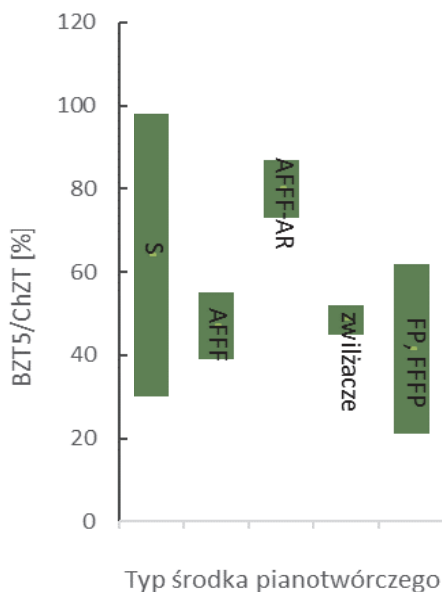
Fig. 2. Biodegradability range of 0.1% foaming and wetting agents

W stężeniu 0,1% najbardziej podatne na rozkład były środki AFFF-AR, następnie S i AFFF. Biodegradowalność specjalnie opracowanych zwilżaczy po rozcieńczeniu nie zwiększyła się i utrzymywała się na poziomie ok. 50%. Natomiast znacząco poprawiła się podatność na rozkład środka typu FFFP-AR, nie zaobserwowano tej samej zależności dla drugiego z badanych środków proteinowych.

W najniższym z badanych stężeń najlepiej podatne na rozkład okazały się środki AFFF-AR i S, następnie na podobnym poziomie środki AFFF i zwilżacze. Roztwór środka FFFP-AR o niskim stężeniu charakteryzuje się wyższym wskaźnikiem biodegradowalności od środków AFFF i zwilżaczy. Rozkład biochemiczny środka fluoroproteinowego utrzymywał się na poziomie ok. 20% niezależnie od badanego stężenia.

W tabeli 3 przedstawiono podatność na biodegradację podstawowych składników środków pianotwórczych. Zaproponowane surfaktanty są charakterystycznymi przedstawicielami surfaktantów anionowych, najczęściej stosowanymi w recepturach uniwersalnych, syntetycznych środków pianotwórczych. Do produkcji nowoczesnych środków piano-

twórczych używa się glikoeterów, z których najbardziej popularne są ww. rozpuszczalniki użyte do badań. Obydwie substancje wykazują efekty synergistyczne w zakresie zdolności pianotwórczych oraz są związkami powierzchniowo czynnymi.



Rys. 3. Zakresy biodegradowalności 0,05% środków pianotwórczych I zwilżających

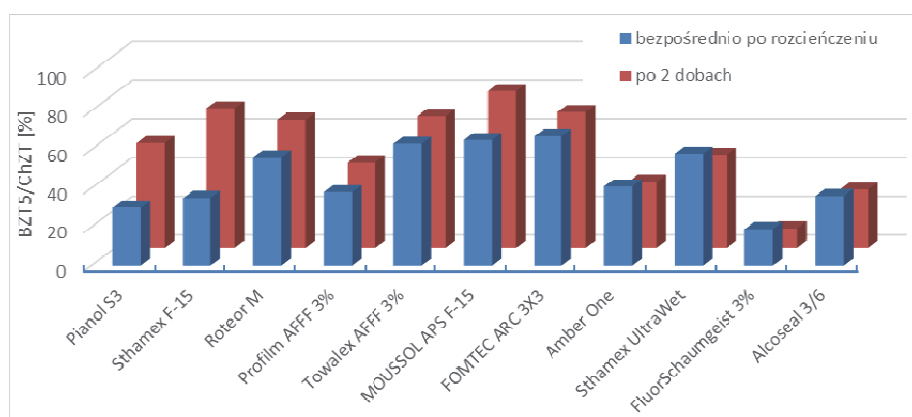
Fig. 3. Biodegradability range of 0.05% foaming and wetting agents

Badania przeprowadzono dla stężeń odpowiadających stężeniu surfaktantu i rozpuszczalnika w koncentracji pożarnej 20% wag. i stężeniu roztworu koncentratu 0,5% oraz 0,1%. Otrzymane wyniki wskazują na łatwy rozkład biochemiczny pojedynczych składników. Biodegradowalność każdego z badanych substancji wynosiła ok. 50%. Koncentraty środków pianotwórczych w tym samym stężeniu zawierające w swoim składzie kilka różnych składników: surfaktanty, rozpuszczalniki, składniki obniżające temperaturę krzepnięcia stabilizatory, dodatki antykorozyjne i inne substancje pomocnicze charakteryzowały się niższą zdolnością do rozkładu biochemicznego.

Tabela 3. Biodegradowalność głównych składników środków pianotwórczych
Table 3. Biodegradability of the main components of foam concentrates

Składniki koncentratu	Nazwa	stężenie [%]	BZT ₅ [mg O ₂ /dm ³]	ChZT [mg O ₂ /dm ³]	BZT ₅ /ChZT [%]
surfaktanty	SDS	0,50	1000	1957	51
		0,10	340	489	69
	Sulforokanol L-370	0,50	1260	2250	56
		0,10	340	562,5	60
rozpuszczalniki	butylokorbitol	0,50	900	1953	46
		0,10	380	488	78
	butylocelulosolv	0,50	820	1673	49
		0,10	340	418	81

Dodatkowo sprawdzono czy pozostawienie koncentratu środka pianotwórczego w roztworze wodnym, ma wpływ na rozkład biochemiczny tych roztworów. Zbadano roztwory 0,5% każdego z koncentratów po upływie dwóch dni od przygotowania roztworów. Wyniki badań przedstawiono na rysunku 7. Zaobserwowano wzrost biodegradowalności o ok. 20-30% w przypadku syntetycznych środków pianotwórczych. Niewielką poprawę zdolności do rozkładu biochemicznego wykazywały środki typu AFFF i AFFF-AR. Środki te również zawierają w swoim składzie anionowe surfaktanty jednakże w mniejszej ilości niż środki typu S. Zależności takiej nie zaobserwowano dla specjalnie opracowanych zwilżaczy oraz środków proteinowych, co jest związane z zastosowaniem innego rodzaju surfaktantów w recepturze.



Rys. 4. Porównanie biodegradowalności roztworów środków pianotwórczych po sporządzeniu roztworu oraz po upływie dwóch dni

Fig. 4. Comparison of biodegradability of foam solutions after solution and after two days

4. Podsumowanie

Wpływ koncentratów pożarniczych na środowisko naturalne jest przedmiotem wielu dyskusji. Świadczy o tym m.in. projekt normy prEN1568:2016 Fire extinguishing media – Foam concentrate (przewidziany do wprowadzenia w Polsce w drugiej połowie 2018), w którym obliguje się producentów do oznaczania i podawania takich parametrów jak: toksyczność czy biodegradowalność środka pianotwórczego w stężeniu roboczym.

W chwili obecnej większość producentów w kartach charakterystyk swoich produktów zamieszcza informację o ich dobrej biodegradowalności. Analiza literaturowa, a także przeprowadzone pomiary wskazują, że często dane te nie mają potwierdzenia w uzyskiwanych wynikach badań.

Metoda rozcieńczeń pomiaru BZT₅, z wykorzystaniem sondy tlenowej pozwala w szybki sposób uzyskać informację o podatności danej substancji na rozkład biochemiczny. Niezwykle ważne w tej metodzie jest zachowanie dużej precyzji podczas wykonywania badań oraz odpowiedni dobór rozcieńczeń. Ze względu na duże wartości ChZT środków pianotwórczych, metoda ta wymaga znacznych rozcieńczeń badanych substancji, co może mieć wpływ na niepewność pomiaru oznaczenia BZT. Należy mieć to na uwadze podczas interpretacji uzyskanych wyników.

W prezentowanych badaniach najłatwiej ulegały degradacji środki AFFF-AR, następnie AFFF, S, zwilżacze i środki proteinowe. Potwierdzono więc słabą podatność na biodegradację środków pianotwórczych na bazie zhydrolizowanych białek, oraz dobrą biodegradowalność koncentratów na bazie surfaktantów syntetycznych.

Wykazano również, że podatność na biochemiczny rozkład rosła po odstaniu syntetycznych środków pianotwórczych w roztworach wodnych przez dwa dni. Związane jest to prawdopodobnie z zastosowaniem surfaktantów anionowo czynnych w recepturze tych środków. Wskaźnik biodegradacji w przypadku środków syntetycznych wzrósł o ok. 20-30% po upływie dwóch dni, w stosunku do roztworu zbadanego bezpośrednio po przygotowaniu. Biodegradowalność zwilżaczy oraz środków pianotwórczych na bazie proteinowej utrzymywała się na podobnym poziomie dla roztworów pozostawionych na 2 dni.

Analizując wpływ różnych typów środków pianotwórczych na środowisko naturalne nie można pominąć ich toksyczności. Okazuje się, że koncentraty pianotwórcze, które charakteryzowały się zdolnością do szybkiego rozkładu w środowisku naturalnym wykazują wysoką toksyczność w stosunku do organizmów wodnych (Małozieć i in. 2009). Mając to na uwadze trudno jednoznacznie porównać stopień obciążenia środowiska przez różne typy koncentratów pożarniczych. Zostało to zauważone w nowym prawodawstwie, norma PN-EN 1568-3, która zostanie wprowadzona do końca 2018 r. w Polsce wymaga przeprowadzenia kilku badań określających wpływ środków pianotwórczych na środowi-

sko naturalne m.in. biodegradowalność czy toksyczność w stosunku do organizmów wodnych.

Literatura

- Adams, R., Simmons, D., (1992) *Ecological effects of firefighting foams and retardants*. Australian Bushfire Conference, Albury. <http://www.csu.edu.au/special/bushfire99/papers/adams>.
- Bourgeois, A., Bergendahl, J., Rangwala, A., (2015), Biodegradability of fluorinated fire-fighting foams in water, *Chemosphere*, 131, 104-109.
- Health and Safety Executive (2006) Buncefield Major Incident Investigation. In: *Report to the Health and Safety Commission and the Environment Agency of the investigation into the explosions and fires at the Buncefield oil storage and transfer depot*, Hemel Hempstead, on 11 December 2005. Health and Safety Executive, Liverpool. <http://buncefieldinvestigation.gov.uk>.
- Hermanowicz, W., Dojlido, J., Dożańska, W., Kozłowski, B., Zebre, J. (1999) *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków – wyd. 2*, Warszawa: Arkady. <http://poznan.naszemiasto.pl/artykul/rzeka-glowna-zatruta-przez-wyborowa-do-wody-splynela-piana,3566206,art,t,id,tm.html>, 12.03.2018 r. <https://pl.scribd.com/document/45419820/Environmental-Impacts-of-Firefighting-Foams>, 14.03.2018. <https://tvnmeteo.tvn24.pl/informacje-pogoda/swiat,27/miliony-amerykanow-moglo-pic-skazona-wode,213139,1,0.html>, 12.02.2018 r.
- Zhang, X., Bao, Z., Wang, L., Fu, X. (2012). Study on the biodegradation of Class A foam by CO₂ evolution method. *Advances Materials Resarch*, 525-528.
- Jakubiec, J. (2018). Skuteczność gaśnicza i bezpieczeństwo stosowania wybranych zwilżaczy – charakterystyka biodegradowalności wodnych roztworów koncentratów pożarniczych, *Zeszyty Naukowe*, 65(1), 27-37.
- Król, B., Prochaska, K., Chrzanowski, Ł. (2012). Biodegradability of Fire-fighting Foams. *Fire Technology*, 48, 173-181.
- Małozieć, D., Koniuch, A. (2009). Wpływ pianotwórczych środków gaśniczych i neutralizatorów na środowisko naturalne, szczególnie na organizmy wodne. *Technika i Technologia*, 2, 117-138.
- Mizerski, A. (2007). Ekologiczne aspekty stosowania pian do gaszenia pożarów. *Przemysł Chemiczny*, 86(11), 1079-1083.
- Mizerski, A., Sobolewski, M., Król, B. (2006) *Piany gaśnicze*. Warszawa: Wydawnictwo SGSP.
- PrPN-EN 1568-3E Środki gaśnicze. Pianotwórcze środki gaśnicze.
- PN-EN 1899-1:2002 *Jakość wody, Oznaczanie biochemicznego zapotrzebowania tlenu po n dniach (BZTn)*.
- PN-ISO 6060:2006 *Jakość wody – Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu*.

- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska
- Ruppert, W.H., Verdonik, D.P., Hanauska, Ch. (2005). Environmental impacts of firefighting foams. Hughes Associates Inc., Baltimore.
- Turekova, I., Balog, K. (2019). The environmental impacts of fire-fighting foams. *Research Papers Faculty of Materials Science and Technology in Trnava*, 18(29), 111-129.
- Xian-Zhong, Zhang, et al. (2017). *Organic pollutant loading and biodegradability of firefighting foam*, IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 94 012137.

Evaluation of the Biodegradability of Foam Concentrates and Wetting Agents

Abstract

Foaming agents of various types are widely used in fire protection for the production of foams necessary to extinguish fires of liquids (both hydrocarbon and water-miscible liquids). The other types of fire concentrates are wetting agents containing surfactants which improve the use of water by facilitating its access to the interior structure of its materials. They are added to water to reduce its use, shorter fire extinguishing time and reduce fire losses.

Extinguishing activities are often carried out in the area in such conditions that collecting firefighting sewage is impossible which in turn causes that they get into the ecosystem – the component of foaming and wetting agents solutions penetrating into the soil surface and ground waters can constitute a significant burden on the natural environment. Among the components of the concentrates, the most adverse impact on the natural environment have surfactants and organic solvents. This impact is due to the direct action of the substances themselves and products of their biochemical degradation on living organisms, as well as associated oxygen depletion in the aquatic environment. Choosing water additives such as fire concentrates that support firefighting of various types, it is necessary to assess not only their influence on increasing the effectiveness of extinguishing activities, but also on the natural environment.

The paper compares the biodegradability of various types of foam (synthetic detergent – S, aqueous film forming foam – AFFF, aqueous film forming foam, alcohol resistant – AFFF-AR, fluoroprotein – FP, film forming fluoroprotein, alcohol resistant – FFFP-AR) and wetting agents. 11 fire concentrates (form 1 to 3 from each type of fire concentrates) and two surfactants (sodium dodecyl sulfate- SDS, sulforokanol L-370) and solvents (diethylene glycol

monobutyl ether, ethylene glycol monobutyl ether) were selected for testing - these substances are the main components of these preparations. The biodegradability tests were performed based on the methods indicated in the Regulation of the Minister of the Environment of November 18, 2014. on the conditions to be met when introducing sewage into waters or into the ground, and on substances particularly harmful to the environment. Additionally, the biodegradability of 0.5% solutions of foaming agents subjected to preliminary hydrolysis in aqueous solution for two days was checked.

The obtained results confirmed high biochemical degradability of agents containing synthetic surface-active compounds and low biodegradability of protein concentrates based on hydrolysed proteins. Synthetic foam solutions were characterized by a higher biodegradation rate after initial hydrolysis in the solution for two days. This relationship was not observed for proteinic agents and wetting agents.

Streszczenie

Środki pianotwórcze różnych typów są szeroko stosowane w ochronie przeciwpożarowej do wytwarzania pian niezbędnych do gaszenia pożarów paliw płynnych (zarówno węglowodorowych jak i poloranych). Innym typem koncentratów pożarniczych są środki zwilżające, zawierające surfaktanty poprawiające wykorzystanie wody przez ułatwienie jej dostępu do wnętrza struktury materiałów. Dodaje się je do wody w celu zredukowania jej zużycia, skrócenia czasu gaszenia i zmniejszenia strat popożarowych.

Działania gaśnicze często prowadzone są w terenie, w warunkach kiedy zbieranie ścieków popożarowych jest niemożliwe co w konsekwencji powoduje przedostawanie się ich do ekosystemu – składniki roztworów środków pianotwórczych i zwilżających przenikające do gleby oraz wód powierzchniowych i gruntowych mogą stanowić istotne obciążenie środowiska przyrodniczego. Wśród składników koncentratów pożarniczych najbardziej niekorzystny wpływ na środowisko naturalne mają surfaktanty oraz rozpuszczalniki organiczne. Wpływ ten wynika zarówno z bezpośredniego działania na organizmy żywe samych substancji oraz produktów ich rozkładu biochemicznego jak i związanego z nim ubytku tlenu w środowisku wodnym. Dobierając dodatki do wody, w postaci koncentratów pożarniczych, wspomagające gaszenie pożarów różnych typów należy więc ocenić nie tylko ich wpływ na zwiększenie skuteczności działań gaśniczych ale również wpływ na środowisko przyrodnicze.

W pracy porównano zdolności do biodegradacji różnych typów środków pianotwórczych (syntetycznych – S, syntetycznych tworzących film wodny – AFFF, syntetycznych tworzących film wodny, alkoholoodpornych – AFFF-AR, flouroproteinowych – FP, flouroproteinowych tworzących film wodny,

alkoholoodpornych – FFFP-AR) oraz zwilżających. Do przeprowadzenia badań wykorzystano 11 koncentratów pożarniczych (od jednego do trzech przedstawicieli danego typu koncentratu) oraz po dwa surfaktanty (dodecylosiarczan sodu – SDS; preparat handlowy Sulforokanol L370) i rozpuszczalniki (butylokarbitol; butylocellosolv) – substancje te stanowią główne składniki tych preparatów. Badania biodegradowalności zostały wykonane w oparciu o metody wskazane w *rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska*. Dodatkowo sprawdzono biodegradowalność 0,5% roztworów środków pianotwórczych poddanych wstępnej (dwudniowej) hydrolizie w roztworze wodnym.

Otrzymane wyniki potwierdziły podatność do rozkładu biochemicznego środków zawierających syntetyczne związki powierzchniowo czynne oraz niską biodegradowalność koncentratów proteinowych na bazie zhydrolizowanych białek. Roztwory środków pianotwórczych syntetycznych charakteryzowały się wyższym wskaźnikiem biodegradacji po wstępnej hydrolizie w roztworze przez dwa dni. Zależności takiej nie zaobserwowano dla środków proteinowych i zwilżaczy.

Słowa kluczowe:

inżynieria środowiska, biodegradowalność, koncentraty pianotwórcze i zwilżające, BZT₅, ChZT

Keywords:

environmental engineering, biodegradability, foam and wetting concentrates, BZT₅, COD