

Autoreferat w języku polskim

Załącznik nr 2a

do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego

dr inż. Joanna Rakowska

SZKOŁA GŁÓWNA SŁUŻBY POŻARNICZEJ
Wydział Inżynierii Bezpieczeństwa Cywilnego

Warszawa 2019

Spis treści

1 Informacje podstawowe o kandydatce	3
1.1 Imię i nazwisko	3
1.2 Rozwój naukowy - uzyskanie stopnia doktora.....	3
1.3 Przebieg pracy zawodowej.....	3
2 Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.)	3
2.1 Tytuł osiągnięcia naukowego.....	3
2.2 Wykaz publikacji (w porządku chronologicznym ukazywania się prac).....	3
2.3 Omówienie prac będących podstawą wniosku habilitacyjnego.....	4
2.3.1 Wstęp	4
2.3.2 Cele osiągnięcia naukowego	5
2.3.3 Omówienie wyników badań	7
2.3.4 Podsumowanie	20
2.3.5 Najważniejsze osiągnięcia i wnioski wynikające z przeprowadzonych prac	21
3. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych	22
4. Osiągnięcia dydaktyczne.....	24
Literatura.....	24

1 Informacje podstawowe o kandydatce

1.1 Imię i nazwisko

Joanna Rakowska

1.2 Rozwój naukowy - uzyskanie stopnia doktora

- 2011 doktor nauk technicznych w zakresie technologii chemicznej- Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej „Badania nad otrzymaniem ekologicznego środka zwilżającego do gaszenia lasów i torfowisk”
Promotor: prof. dr hab. inż. Krystyna Prochaska
Recenzent: dr hab. inż. Władysław Harmata
Recenzent: prof. dr hab. inż. Zenon Łukaszewski
- 1997 studia podyplomowe „Studium Oficerskie” – Szkoła Główna Służby Pożarniczej w Warszawie
- 1996 studia podyplomowe „Zastosowania chemii w ochronie środowiska” – Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski
- 1989 magister inżynier technolog materiałów - Instytut Inżynierii Materiałowej, Politechnika Warszawska, praca magisterska nt. „Wpływ Mn na korozję wżerową austenitycznych stali chromowo-niklowych w roztworach Cl⁻”
Promotor: dr hab. inż. Andrzej Szummer

1.3 Przebieg pracy zawodowej

- 2016-obecnie adiunkt w Zakładzie Monitorowania Zagrożeń CBRN/Zakładzie CBRN, Wydział Inżynierii Bezpieczeństwa Cywilnego Szkoły Głównej Służby Pożarniczej
- 2006-2016 zastępca kierownika w Zakładzie-Laboratorium Badań Chemicznych i Pożarowych/Zespole Laboratoriów Badań Chemicznych i Pożarowych, Centrum Naukowo-Badawcze Ochrony Przeciwpożarowej - Państwowy Instytut Badawczy
- 2001-2006 asystent w Laboratorium Środków Gaśniczych i Sprzętu Podręcznego/ Zakładzie-Laboratorium Technicznych Zabezpieczeń Przeciwpożarowych i Środków Gaśniczych, Centrum Naukowo-Badawcze Ochrony Przeciwpożarowej
- 1990-2001 chemik w Zakładzie Badań Materiałów i Środków Gaśniczych/Zakładzie Badań Pożarów i Środków Gaśniczych, Centrum Naukowo-Badawcze Ochrony Przeciwpożarowej

2 Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.)

2.1 Tytuł osiągnięcia naukowego

Ograniczanie antropresji powodowanej pożarami, wypadkami i awariami

2.2 Wykaz publikacji (w porządku chronologicznym ukazywania się prac)

Na osiągnięcie naukowe będące podstawą do ubiegania się o nadanie stopnia doktora habilitowanego składa się cykl 8 publikacji naukowych powiązanych tematycznie, opublikowanych w latach 2011-2019:

- H1. K. Radwan, **J. Rakowska**: Analiza skuteczności zastosowania wodnych roztworów mieszanin koncentratów pianotwórczych do gaszenia pożarów cieczy palnych, *Przemysł Chemiczny* 2011, 90 (12), 2118-2121, IF₂₀₁₁=0,414, MNiSW₂₀₁₁=15 pkt
- H2. B. Twardochleb, A. Jaszkiwicz, I. Semeniuk, K. Radwan, **J. Rakowska**: Wpływ anionowych związków powierzchniowo czynnych na właściwości preparatów przeznaczonych do usuwania ropopochodnych, *Przemysł Chemiczny* 2012, 91 (10), 1918-1921, IF₂₀₁₂=0,344, MNiSW₂₀₁₂=15 pkt
- H3. **J. Rakowska**, K. Prochaska, B. Twardochleb, M. Rojewska, B. Porycka, A. Jaszkiwicz: Selection of surfactants as main components of ecological wetting agent for effective extinguishing of forest and peat-bog fires, *Chemical Papers* 2014, 68 (6), 823-833, DOI 10.2478/s11696-013-0511-9, IF₂₀₁₄=1,468, MNiSW₂₀₁₄=20 pkt
- H4. **J. Rakowska**, K. Radwan, B. Porycka, K. Prochaska: Experimental study on surface activity of surfactants on their ability to cleaning oil contaminations, *Journal of Cleaner Production* 2017, 144, 437-447, DOI: 10.1016/j.clepro.2016.12.158, IF₂₀₁₇=5,651, MNiSW₂₀₁₇=40 pkt
- H5. **J. Rakowska**, B. Porycka, K. Radwan, R. Szczygieł, M. Kwiatkowski, K. Prochaska: Application tests of new wetting compositions for wildland firefighting, *Fire Technology* 2017, 53, 1379-1398, DOI: 10.1007/s10694-016-0640-0, IF₂₀₁₇=1,483, MNiSW₂₀₁₇=25 pkt
- H6. **J. Rakowska**, K. Kuskowska, Ograniczenie wypadkowości oraz uciążliwości transportu przez usuwanie rozlewów substancji ropopochodnych z powierzchni dróg, *Przemysł Chemiczny* 2017, 96 (8), 1712-1715, DOI: 10.15199/62.2017.8.19, IF₂₀₁₇=0,399, MNiSW₂₀₁₇=15 pkt
- H7. **J. Rakowska**, Best practices for selection and application of firefighting foam, *MATEC Web of Conferences* 147, 00014, DOI: 10.1051/mateconf/201824700014, MNiSW₂₀₁₈=15 pkt
- H8. **J. Rakowska**, Impact of firefighting agents on diesel oil biodegradation in contaminated soil samples, *Advances and Trends in Engineering Sciences and Technologies III*, Taylor&Francis Group, London 2019, ISBN 9780367075095, MNiSW₂₀₁₈=15 pkt

2.3 Omówienie prac będących podstawą wniosku habilitacyjnego

Tematem cyklu 8 prac naukowych (**H1-H8**) będących podstawą wniosku habilitacyjnego jest:

Ograniczanie antropresji powodowanej pożarami, wypadkami i awariami

2.3.1 Wstęp

Nierozłącznym elementem rozwoju cywilizacyjnego jest urbanizacja i intensywna eksploatacja zasobów naturalnych. W wyniku trwającego rozwoju cywilizacyjnego wzrasta poziom oddziaływania człowieka na środowisko i jakość życia wynikający często z powstawania stanów awaryjnych i wypadków, które w konsekwencji mogą doprowadzić do uwolnienia do środowiska substancji niebezpiecznych. Ze względu na swoje właściwości chemiczne, biologiczne lub promieniotwórcze substancje te lub ich mieszaniny mogą spowodować zagrożenie życia lub zdrowia ludzi (toksyczność, działanie drażniące, uczulające, mutagenne, rakotwórczość), powstawanie strat materialnych (wybuchy, pożary, zniszczenie infrastruktury) lub degradację środowiska (Dz.U. 2001 nr 62 poz. 627, z późn. zm). Oczywistym zatem wydaje się fakt, że uwolnienie substancji niebezpiecznych i procesy ich neutralizacji oraz likwidacji stanowią jeden z zasadniczych problemów ochrony środowiska oraz jego kształtowania.

Stan środowiska z powodu jego oddziaływania na zdrowie ludzi jest przedmiotem zainteresowania mieszkańców terenów zanieczyszczonych na całym świecie oraz licznych badań naukowych, które potwierdziły korelację z występowaniem lub nasilaniem objawów wielu chorób (Anderson, et al., 2012). Powoduje także niszczenie materiałów: osłabienie wytrzymałości, korozję, utratę walorów estetycznych (Rim-Rukeh, 2014). Zanieczyszczenia

środowiska oraz ich skutki mają nie tylko znaczenie lokalne lecz mogą być transportowe na znaczne odległości oraz oddziaływać globalnie (Aouizerats, et al., 2015). Pomimo stosowania środków bezpieczeństwa, w wyniku wypadków, awarii, ekstremalnych zjawisk atmosferycznych lub aktów terrorystycznych, do środowiska uwalniane są substancje niebezpieczne. Skuteczne nadzorowanie zakładów przemysłowych stosujących substancje niebezpieczne umożliwiły m. in. regulacje prawne (dyrektywa Seveso (Seveso, 1982), obecnie - Seveso III (Seveso III, 2012)). Zmniejszenie niekorzystnego wpływu przemysłu na środowisko realizowane jest przez wdrażanie nowych technologii, projektowanie produktów i procesów chemicznych zmniejszających lub eliminujących użycie i wytwarzanie niebezpiecznych substancji (Paryjczak & Lewicki, 2003), (Anastas & Warner, 1998). Dalsze doskonalenie metod ograniczania oddziaływania wyrobów i technologii na środowisko wymaga komplementarnej analizy całego cyklu życia produktu (LCA, ang. *life cycle analysis*), która najpełniej ocenia wpływ wyrobu na zdrowie ludzi i środowisko, od pozyskania surowca, przez proces wytwarzania produktu, przetwarzania i użytkowania, przechowywania oraz transportu substancji niebezpiecznych aż do utylizacji i zagospodarowania odpadu po użyciu., wprowadzanie nowych związków i technologii uwzględniających skutki ich wdrożenia, szczególnie w aspekcie zużycia nieodnawialnych surowców, jak i ilości powstałych odpadów, a także możliwości ich ponownego wykorzystania.

Osiągnięcie będące podstawą postępowania habilitacyjnego, stanowiące mój dorobek naukowy to jednotematyczny cykl publikacji powstałych na podstawie przeprowadzonych badań doświadczalnych oraz obliczeń ilościowych w odniesieniu do obszarów tematycznych dotyczących zmniejszenia degradujących skutków zdarzeń niebezpiecznych: pożarów i wycieków substancji ropopochodnych oraz użycia środków chemicznych do ich likwidacji w aspekcie ochrony i kształtowania środowiska. Myślą przewodnią cyklu publikacji są próby odpowiedzi na pytania, które pojawiają się w związku z tym, że aby skutecznie chronić środowisko przed skutkami uwolnienia substancji niebezpiecznych należy szczegółowo poznać procesy zachodzące przy ograniczaniu i usuwaniu skutków tego typu zjawisk. Zagadnienie to jest skomplikowane, gdyż z każdym dniem pojawiają się nowe, często jeszcze nieprzebadane substancje, których niebezpieczne oddziaływanie na ludzi i środowisko nie zostało określone. Ma to zatem bezpośredni związek z dyscypliną nauką jaką jest inżynieria środowiska. Warto w tym miejscu dodatkowo podkreślić, że zdarzenia, o których tu mowa powstają podczas awaryjnych stanów pracy instalacji procesowych, wypadków w transporcie oraz pożarów naturalnych i podpaleń, a substancje uwalniane podczas tych zdarzeń negatywnie oddziałują na ludzi i środowisko. Dlatego sposób neutralizacji lub likwidacji skutków awarii, wypadków lub katastrof powinien cechować jak najszybsze i, o ile to możliwe, najpełniejsze odtworzenie stanu sprzed awarii, katastrofy lub wypadku nie powodując jednocześnie, negatywnego, nieodwracalnego oddziaływania na komponenty środowiska.

Moje publikacje dotyczą badań nad rozwiązaniami ograniczającymi szkodliwe skutki takich zdarzeń, z uwzględnieniem zachowania możliwości do samoregeneracji i samooczyszczania środowiska, a w przypadku dewastacji (np. w wyniku katastrof, awarii lub zbyt intensywnej działalności gospodarczej) zmierzające do jak najszybszego przywrócenia stanu równowagi.

Ze względu na szerokie spektrum zagadnienia naukowego, zakres rozważań został ograniczony do zdarzeń będących przedmiotem działań ratowniczych realizowanych przez jednostki straży pożarnej.

2.3.2 Cele osiągnięcia naukowego

Badania naukowe będące podstawą wniosku habilitacyjnego wpisują się w nurt poszukiwań mających na celu ograniczanie negatywnego oddziaływania człowieka na środowisko, przez

skuteczne gaszenie pożarów oraz likwidację innych miejscowych zagrożeń¹. Zarówno w Polsce, jak i na świecie, większość zdarzeń związanych z uwolnieniem substancji niebezpiecznych występuje na terenach zakładów przemysłowych oraz podczas transportu lub magazynowania (Felegeanu, et al., 2012), jednak na skutek migracji są one obecne we wszystkich komponentach środowiska. Oprócz niebezpieczeństw wynikających z wytwarzania, stosowania lub składowania w zakładzie chemikaliów, podczas awarii przemysłowych i technicznych mogą również powstawać nowe, niewystępujące w normalnych warunkach procesu, szczególnie niebezpieczne substancje, stanowiące dodatkowe zagrożenie (Rakowska, 2012).

W zakres cyklu publikacji stanowiących moje osiągnięcie naukowe wchodzi badania dotyczące właściwości i zastosowań związków powierzchniowo czynnych, w tym wytwarzanych z surowców odnawialnych, a także badania cech użytkowych środków gaśniczych i neutralizujących² opracowanych na bazie tych związków.

Prace badawcze realizowane po doktoracie zostały ukierunkowane na poszukiwanie możliwości ograniczenia wpływu na środowisko substancji uwalnianych podczas zdarzeń niebezpiecznych i jednocześnie zmniejszenia ilości chemikaliów wytwarzanych i zużywanych w celu likwidacji zagrożeń, w tym również zagrożeń środowiska.

Dlatego też, głównym celem naukowym cyklu publikacji, stanowiących osiągnięcie naukowe wskazane do oceny w postępowaniu habilitacyjnym, jest ocena możliwości zastosowania surfaktantów wytwarzanych z surowców odnawialnych, o możliwie małym wpływie na środowisko naturalne jako podstawowych składników środków stosowanych w działaniach ratowniczych przez jednostki straży pożarnej:

- a) środków gaśniczych,
- b) środków do usuwania rozlewów ropopochodnych.

Realizację opisanego wyżej celu naukowego umożliwiły wieloletnie badania, które prowadzono w trzech obszarach tematycznych:

- badania właściwości substancji mających kluczowe znaczenie dla efektywności działania środków stosowanych w działaniach ratowniczych przez jednostki straży pożarnej (zdolności pianotwórcze, zwilżające i emulgujące) pod kątem ograniczenia zużycia tych środków,
- określenie parametrów fizykochemicznych i użytkowych koncentratów opracowanych z dodatkiem surowców charakteryzujących się małym wpływem na środowisko (napięcia powierzchniowego, zwilżania powierzchni, emulgowania i trwałości emulsji, wymywania substancji ropopochodnych z różnych podłoży, wytwarzania piany i jej trwałości, biodegradacji i toksyczności otrzymanych koncentratów, temperatury krzepnięcia, korozyjności, odporności na warunki przechowywania),
- ocena możliwości stosowania w kompozycjach środków gaśniczych i neutralizujących związków otrzymywanych z surowców odnawialnych przy zachowaniu skuteczności działania oraz ich rola w zmniejszaniu oddziaływania na środowisko.

¹ Zdarzenia wynikające z rozwoju cywilizacyjnego i naturalnych praw przyrody, niebędące pożarem ani klęską żywiołową, stanowiące zagrożenie dla życia, zdrowia, mienia lub środowiska: awarie przemysłowe, wypadki komunikacyjne, katastrofy budowlane, gwałtowne zjawiska atmosferyczne (Dz.U. 1991.88.400 z późn. zm).

² Substancje wykorzystywane w ratownictwie chemicznym i ekologicznym do neutralizacji chemicznej oraz dekontaminacji ludzi, środowiska i sprzętu skażonego substancjami niebezpiecznymi przez sorpcję lub przemianę szkodliwego medium, tak aby produkty mogły być bezpiecznie usunięte lub przetworzone (Kumar, et al., 2010), (Harding, et al., 2016).



2.3.3 Omówienie wyników badań

Substancje chemiczne stosowane w działaniach straży pożarnej

Państwowa Straż Pożarna jest zawodową, umundurowaną i wyposażoną w specjalistyczny sprzęt formacją, przeznaczoną do walki z pożarami, klęskami żywiołowymi i innymi miejscowymi zagrożeniami (Dz.U. 1991.88.400 z późn. zm). Szybkie i skuteczne przeciwdziałanie skutkom awarii, katastrof lub klęsk żywiołowych wymaga odpowiedniej wiedzy ratowników oraz stosowania niezawodnego sprzętu i odpowiednich środków. Działania jednostek straży pożarnej polegają na zapobieganiu, lub w przypadku wystąpienia zdarzenia, prowadzeniu działań ratowniczych (walki z pożarami i innymi klęskami żywiołowymi, ratownictwa technicznego, ratownictwa chemicznego, ratownictwa medycznego) (Dz.U. 1991.88.400 z późn. zm) mających na celu ochronę życia, zdrowia, mienia i środowiska.

Požary, będące niekontrolowanymi w czasie i przestrzeni procesami spalania (PN-ISO 8421-1:1997) przyczyniają się do zwiększania zanieczyszczenia powietrza przez wydzielające się dymy i gazy pożarowe (Chiriaco, et al., 2011), (Aouizerats, et al., 2015), a następnie ich suchą lub mokrą depozycję skutkującą skażeniem gleb i wód (Martin i in., 2016). Podczas pożaru powstają znaczne ilości dymów zawierających toksyczne produkty spalania: aerozole drobnych cząstek ciał stałych, sadzy, pary wodnej i cieczy palnych oraz gazów. Skład gazów generowanych w takim procesie oraz gęstość dymu zależą od rodzaju paliwa oraz warunków spalania tj. dostępu tlenu, temperatury otoczenia, fazy pożaru (Holemann, 1994), (Austin, et al., 2001), (Romagnoli, et al., 2014). Najczęściej oprócz dwutlenku węgla i tlenku węgla w składzie zanieczyszczeń powstających w czasie pożaru stwierdza się obecność: tlenków siarki, pięciotlenku fosforu, tlenków azotu, par cyjanowodoru, chlorowodoru i siarkowodoru oraz drobnego i gruboziarnistego pyłu (Brand-Rauf, et al., 1988), (Urbanski, 2014) a także wielu związków organicznych o działaniu kancerogennym (Aouizerats, et al., 2015), (Romagnoli, et al., 2014).

W celach gaśniczych wykorzystuje się wodę, wodne roztwory koncentratów gaśniczych, proszki lub gazy gaśnicze. O wyborze odpowiedniego środka gaśniczego decyduje rodzaj palącego się materiału, miejsce pożaru, dostępność substancji gaśniczej oraz jej cena. Moje badania (O16/BC/CNBOP-PIB, 2011-2015) koncentrują się na środkach wykorzystywanych jako dodatki do wody ponieważ proszki gaśnicze stosowane są przede wszystkim w gaśnicach przenośnych i przewoźnych lub stanowią wyposażenie specjalistycznych baz sprzętowych i nie należą obowiązkowego wyposażenia wszystkich jednostek ratowniczo-gaśniczych. Obecnie jednostki straży pożarnej wyposażone są głównie w samochody gaśnicze posiadające zbiorniki na wodę i środek pianotwórczy.

Dominującą rolę w produkcji koncentratów gaśniczych pełnią pianotwórcze środki gaśnicze. Są one stosowane są w celu tłumienia płomieni (ponad 90% zdarzeń), do chłodzenia zbiorników cieczy palnych (ok. 2-3%), a także w celu ochrony przed zapaleniem się sąsiednich obiektów (średnio 5%) (KG PSP, 2010-2016). Pianotwórcze środki gaśnicze ze względu na skład chemiczny klasyfikuje się jako syntetyczne lub proteinowe. W grupie środków syntetycznych wyróżnia się koncentraty na bazie węglowodorowych środków powierzchniowo czynnych oraz środki tworzące film wodny (*Aqueous Film Forming Foam- AFFF*), zawierające syntetyczne surfaktanty, w tym fluorosurfaktanty. W grupie środków zawierających hydrolizaty białkowe wyróżnia się kompozycje: proteinowe (P), fluoroproteinowe (FP), oraz fluoroproteinowe tworzące film wodny (FFFP) (Rakowska, 2011), (Rakowska, et al., 2015a). Koncentraty mające w swoim składzie komponenty podobne jak w innych środkach pianotwórczych, zawierające dodatkowo rozpuszczalne w wodzie polimery, służą do wytwarzania pian odpornych na działanie alkoholi i innych rozpuszczalników mieszających się z wodą. Środki typu AR (*Alcohol Resistant*) umożliwiają powstawanie między pianą, a cieczą palną filmu wodnego oraz warstwy polimerowej, utrudniającej niszczenie piany podawanej na powierzchnię polarnych paliw węglowodorowych.

Spośród składników środków pianotwórczych za najgroźniejsze dla ludzi i środowiska uważa się fluorosurfaktanty (pochodne sulfonianu perfluorooktanu (PFOS) oraz kwasu perfluorooktanowego (PFOA)) (Thompson, 1988), (Hubert & Walker, 2002). Z powodu toksyczności oraz potencjalnego wpływu na rozwój chorób nowotworowych, jak również zdolności kumulowania się związków perfluorowanych w organizmie, zostały one w 2009 roku wpisane na listę B (ograniczenie stosowania) Konwencji Sztokholmskiej (Stockholm Convention, 2009). Całkowicie wycofane powinny być także piany gaśnicze zawierające PFOS, zaś Państwa Członkowskie zostały zobowiązane do podjęcia działań zapobiegających dalszej emisji PFOS do środowiska w okresie dopuszczonego używania tych pian. Wykluczenie stosowania fluorosurfaktantów spowodowało konieczność opracowania środków gaśniczych na bazie innych substancji: fluorosurfaktantów o krótkich łańcuchach węglowych (krótszych niż C6), surfaktantów silikonowych lub związków łagodnych dla środowiska i wytwarzanych z surowców odnawialnych, np. alkilopoliglikozydów (Quinete, et al., 2010). Natomiast koncentraty na bazie hydrolizatów białkowych, wbrew powszechnej opinii, należą do środków pianotwórczych o słabej biodegradowalności. Wynika to przede wszystkim z obecności w ich składzie konserwantów zwiększających trwałość koncentratu (Ruppert, et al., 2005), (Król, et al., 2012).

Dominującą rolę w produkcji koncentratów gaśniczych pełnią pianotwórcze środki gaśnicze zawierające surfaktanty syntetyczne wytworzone z surowców petrochemicznych. Oprócz środków pianotwórczych w celach gaśniczych stosuje się preparaty zwilżające, które charakteryzują się szybkim rozprzyskaniem się po powierzchni i wnikaniem w porowatą strukturę palących się materiałów. W przypadku tych substancji wytwarzanie piany jest cechą niepożądaną, z tego powodu nie zawierają w swoim składzie dodatków stabilizujących pianę. Ich rola polega na obniżaniu napięcia powierzchniowego, zwiększenia zdolności zwilżania materiałów hydrofobowych oraz emulgowania tłuszczów roślinnych występujących w materiałach naturalnych (Rakowska, 2011), (H3).

Intensywny rozwój techniczny i technologiczny powoduje wzrost stosowania substancji chemicznych, w efekcie rośnie ryzyko wystąpienia wypadków związanych z wykorzystywaniem tych substancji w zakładach przemysłowych, transportem oraz magazynowaniem (Felegeanu, et al., 2012), (KG PSP, 2010-2016). Wśród substancji niebezpiecznych znajduje się ropa naftowa i jej pochodne stanowiące źródło zagrożeń zanieczyszczeniem środowiska naturalnego oraz szkodliwego wpływu na zdrowie ludzi. Zagrożenia te mogą wystąpić podczas całego cyklu życia produktów: od wydobycia surowców po zagospodarowanie odpadów.

Głównymi źródłami powstawania zanieczyszczeń ropopochodnych są: górnictwo naftowe, sieci dystrybucji paliw, warsztaty i myjnie samochodowe, przemysł chemiczny i elektromaszynowy, transport, mechanizacja rolnictwa i leśnictwa. Kolejne źródła stanowią: stałe ścieranie, nagrzewanie i wypłukiwanie przez wody opadowe nawierzchni asfaltowych, a także niekontrolowane lub złe gospodarowanie odpadami ropopochodnymi na wysypiskach śmieci (Surygała & Śliwka, 2000), (Bubbico, et al., 2016), (Pająk, et al., 2016).

Liczba miejscowych zagrożeń spowodowanych uwolnieniem substancji niebezpiecznych w Polsce osiąga rocznie 70 000 zdarzeń. W ocenie zagrożeń środowiskowych powodowanych przez substancje niebezpieczne istotne znaczenie ma nie tylko liczba wypadków, ale przede wszystkim ilość niebezpiecznych substancji uwolnionych do środowiska. Transport drogowy, w porównaniu do morskiego lub rurociągowego, dotyczy stosunkowo małych ładunków przewożonych substancji (Bubbico, et al., 2016). Jednak w Polsce przewóz towarów samochodami dotyczy prawie 85% wszystkich ładunków (GUS, 2018), co sprawia, że transport drogowy pochodnych ropy naftowej stanowi główne źródło zanieczyszczenia środowiska tymi substancjami.

Zanieczyszczenie dróg produktami pochodzenia naftowego stwarza zagrożenie bezpieczeństwa dla użytkowników dróg przez utratę właściwości przeciwpoślizgowych nawierzchni oraz dodatkowo jest źródłem skażenia środowiska. Likwidacja rozlewów olejowych nie tylko przywraca parametry jezdne nawierzchni i ogranicza skutki oddziaływania na środowisko

(Bańkowski, et al., 2014), (Rakowska, et al., 2016), ale także zmniejsza stopień degradacji wierzchniej warstwy drogi i wydłuża czas eksploatacji nawierzchni (H4), (H6).

Likwidacja lub ograniczanie skutków takich zdarzeń wymaga stosowania środków sorbujących lub neutralizujących. Do usuwania wycieków i ograniczania rozprzestrzeniania się par substancji niebezpiecznych wykorzystuje się sorbenty pochłaniające skażenie. Mechanizm adsorpcji polega na pochłanianiu i retencji cieczy lub gazu przez materiał sorbujący na jego powierzchni aktywnej. Właściwości sorpcyjne sorbentów wynikają z ich struktury (stopnia rozdrobnienia i rozwiniętej powierzchni właściwej), składu fazowego i chemicznego oraz warunków termodynamicznych procesu pochłaniania. W ratownictwie chemicznym do pochłaniania skażeń najpowszechniej stosowane są mineralne materiały ziarniste. Sorbenty mogą występować w postaci materiału sypkiego, tkanin, mat lub zapór.

Zanieczyszczenia ropopochodne można również usuwać za pomocą preparatów zmywających określanych również jako dyspergenty lub środki neutralizujące. W ich skład wchodzi surfaktanty o właściwościach zwilżających, emulgujących i solubilizujących, rozpuszczalniki organiczne, stabilizatory, substancje konserwujące, a niekiedy także substancje wspomagające o silnych właściwościach czyszczących, które mogą powodować uszkodzenia czyszczonych powierzchni i mogą być szkodliwe dla środowiska np. wodorotlenek sodu, kwasy (H4). W kompozycjach do usuwania rozlewów olejowych wprowadzenie środków powierzchniowo czynnych i obniżenie napięcia międzyfazowego na granicy W/O umożliwia rozproszenie oleju w wodzie, co powoduje zmianę fizycznej postaci zanieczyszczenia i jego właściwości fizykochemicznych (H2), (H4). W efekcie następuje oderwanie od podłoża cząsteczek hydrofobowych i zwiększenie ich mobilności, co ułatwia usunięcie oraz sprzyja późniejszej biodegradacji skażenia.

W przypadku oczyszczania powierzchni dróg po rozlewach substancji ropopochodnych, najczęściej jako preparaty zmywające zanieczyszczenie, stosowane są wodne roztwory syntetycznych środków gaśniczych lub środki dyspergujące. Z powodu braku wymagań odnośnie właściwości użytkowych tych środków jako substancji stosowanych w ratownictwie chemicznym i ekologicznym, używane mogą być preparaty o różnej efektywności działania i różnym wpływie na środowisko, w tym również preparaty do zastosowań przemysłowych. W przemyśle do usuwania zanieczyszczeń organicznych, zarówno naturalnych, jak i syntetycznych, używane są np. silnie działające (*heavy duty*) środki o odczynie zasadowym, zawierające związki powierzchniowo czynne i dodatki o znaczących właściwościach czyszczących (np. wodorotlenki), które nie tylko mogą powodować uszkodzenia czyszczonych powierzchni, ale także są szkodliwe dla środowiska. Natomiast środki o odczynie obojętnym wykorzystywane są do mycia powierzchni wrażliwych, nie powodując ich niszczenia, jednak skuteczność tych preparatów jest zdecydowanie mniejsza.

Substancje chemiczne stosowane podczas akcji ratowniczo-gaśniczych tj. środki gaśnicze i neutralizujące muszą spełniać wymagania określone w normach i przepisach prawa odnośnie ich parametrów jakościowych, w tym bezpieczeństwa użytkowania (Dz.U. 1991.88.400 z późn. zm), (Dz.U. 2007.143.1002), (WE 1907, 2006). Jednak preparaty stosowane zarówno podczas gaszenia pożarów, jak też w akcjach ratownictwa chemicznego i ekologicznego, mogą także powodować zanieczyszczenie środowiska (OECD, 2002), (Tureková & Balog, 2010), (Seow, 2013), (Hurley, et al., 2016). Dlatego dostosowywanie receptur nowych preparatów do zmieniających się uregulowań prawnych skutkuje opracowywaniem kompozycji nowych mieszanin, których wpływ na środowisko jest coraz mniejszy. Ważne jest także odpowiednie dobranie środka do danej sytuacji pożarowej lub usuwania innych miejscowych zagrożeń, w taki sposób, aby zapewnić jego skuteczne działanie przy jak najmniejszym zużyciu.

Moje badania właściwości surfaktantów koncentrują się na określeniu aktywności powierzchniowej związków i ich mieszanin oraz poszukiwaniu zależności pomiędzy właściwościami powierzchniowymi, a kluczowymi cechami funkcjonalnymi, decydującymi o skuteczności działania preparatów stosowanych do gaszenia pożarów oraz w ratownictwie chemicznym.

Środki powierzchniowo czynne są obecnie produkowane zarówno z surowców energetycznych (ropa naftowa, łupki bitumiczne, węgiel kamienny, gaz ziemny), jak i pochodzących z odnawialnych źródeł (oleochemiczne środki powierzchniowo czynne wytwarzane np. z tłuszczów zwierzęcych, olejów roślinnych, cukrów, białek) (Meyers, 2006). Szacuje się, że w Europie zastąpienie surowców energetycznych przez surowce odnawialne do produkcji surfaktantów może zmniejszyć emisję CO₂ o ok. 8% biorąc pod uwagę cały cykl życia produktu wytworzonego na bazie związków powierzchniowo czynnych (Patel, 2003).

Pianotwórcze środki gaśnicze sprzedawane są jako koncentraty, natomiast do wytwarzania pian gaśniczych stosuje się ich roztwory. Zastosowane stężenie środka ma duże znaczenie dla jakości wytworzonej piany, co decyduje o jej skuteczności podczas akcji. Typowymi stężeniami dla środków pianotwórczych są stężenia 1%, 3% i 6%. Jeżeli środek zostanie sporządzony w stężeniu mniejszym niż zalecane przez producenta, piana może się nie utworzyć lub mieć zbyt małą trwałość i wówczas nie spełni swojej funkcji. Zbyt duże stężenie używanego roztworu to przede wszystkim nieuzasadnione ekonomicznie zużycie środka podczas akcji oraz niepotrzebne wprowadzenie do środowiska dodatkowej ilości substancji chemicznych.

W badaniach, których byłą inicjatorką, przedstawionych w (H1), (H7) wykazano znaczenie zastosowania odpowiedniego stężenia roztworu środka pianotwórczego. Wytwarzanie piany gaśniczej wymaga zmieszania w odpowiednich proporcjach koncentratu gaśniczego, wody i powietrza. Zasysanie i mieszanie koncentratów pianotwórczych z wodą umożliwiają dozowniki środków pianotwórczych. Są one stosowane zarówno w instalacjach gaśniczych stacjonarnych, służących do ochrony przeciwpożarowej obiektów, jak też w układach wodno-pianowych samochodów gaśniczych straży pożarnej. Jeśli rzeczywiste stężenie roztworu różni się od wartości zalecanej, to ilość i jakość wytwarzanej piany nie spełnia warunków określonych przez producenta środka i potwierdzonych w badaniach certyfikacyjnych. Sytuacja taka może wystąpić, gdy na skutek niesprawności układu dozującego lub pomyłki operatora środek zostanie przygotowany z roztworu o mniejszym niż zalecane stężeniu. W badaniach przedstawionych w (H1) i (H7) wykazałam, że wytworzenie piany gaśniczej z roztworu o zbyt małej zawartości substancji aktywnych powoduje uzyskanie mniejszego spienienia oraz mniejszą trwałość powstałej piany niż podczas stosowania zgodnie z zaleceniem producenta. Mała ilość wytworzonej piany i jej nietrwałość skutkują pogorszeniem zdolności gaszenia pożaru, gdyż wytworzona warstwa piany nie stanowi odpowiedniej bariery izolującej dla par cieczy palnej. W warunkach akcji gaśniczej piana wytworzona z roztworu środka o zbyt małym stężeniu wymaga dłuższego czasu podawania. W najbardziej niekorzystnych przypadkach w ogóle nie można uzyskać ugaszenia ognia. Natomiast w artykułach (H1), (H3), (H5) i (H7) przedstawiłam wyniki badań laboratoryjnych i poligonowych potwierdzające, że zastosowanie odpowiedniego środka gaśniczego zmniejsza czas gaszenia i ilość zużytego środka gaśniczego nawet dwukrotnie. Wydłużenie czasu trwania akcji gaśniczej oznacza wprowadzenia do środowiska większej ilości substancji gaśniczych. Dłuższe trwanie pożaru i wydzielanie się toksycznych produktów spalania związane są z większym zagrożeniem życia i zdrowia ratowanych i ratowników, stratami materialnymi oraz środowiskowymi. Zarówno pożar, jak i sposób likwidacji zagrożenia są zatem źródłami zanieczyszczeń.

Kolejnym problemem związanym ze stosowaniem pianotwórczych środków gaśniczych, który był przeze mnie analizowany, jest zdolność do mieszania się paliwa z wodą. Woda zawarta w wytworzonej, nieodpornej na alkohole pianie, miesza się z cieczą palną powodując, że piana „zapada się” i znika, odsłaniając powierzchnię paliwa. Gaszenie cieczy mieszających się z wodą (polarnych) wymaga użycia środka, którego roztwór umożliwi wytworzenie piany odpornej na działanie rozpuszczalników organicznych. Alkoholoodporne środki pianotwórcze zawierają m.in. polimery rozpuszczalne w wodzie, zapewniające powstawanie między pianą a cieczą polarną filmu polimerowego, utrudniającego niszczenie piany podawanej na powierzchnię ciekłych paliw węglowodorowych oraz zabezpieczającego przed ich parowaniem i izolującego dostęp tlenu (Rakowska, et al., 2014a), (H7). Gaszenie takich cieczy innymi typami środków pianotwórczych jest nieskuteczne (H1), (H7). Ponadto jeśli płonąca ciecz, znajdująca się w zbiorniku, będzie

mieszała się z podawaną pianą gaśniczą, to może nastąpić przepełnienie zbiornika i rozlanie cieczy palnej. Taki przebieg akcji prowadziłby nie tylko do skażenia środowiska substancją gaszoną, ale także wzrostem zagrożenia rozprzestrzenianiem się pożaru oraz zwiększeniem narażenia życia i zdrowia strażaków. W praktyce działań ratowniczych, jeśli zastęp straży pożarnej wyposażony jest w środek gaśniczy przeznaczony do gaszenia tylko cieczy niemieszających się z wodą, powinien go użyć jedynie w celu chłodzenia ścian zbiornika z polarną cieczą palną.

Ze względu na obecność fluorosurfaktantów w kompozycjach koncentratów gaśniczych przeznaczonych do gaszenia cieczy polarnych (AFFF-AR lub FFFP-AR) ich użycie powinno być ograniczone tylko do zastosowań krytycznych tj. pożarów cieczy polarnych: alkoholi, ketonów, eterów.

Producenci środków gaśniczych określają przeznaczenie koncentratów, zakresy ich stosowania oraz zalecane stężenia roztworów. Informacje te są weryfikowane podczas badań laboratoryjnych i poligonowych wykonywanych w celu certyfikacji wyrobów przeznaczonych do stosowania w ochronie przeciwpożarowej. Jednak w czasie działań ratowniczych może dojść do użycia preparatu w sposób niezalecany przez producenta, zarówno z powodu błędu, awarii sprzętu gaśniczego, jak też konieczności zastosowania najlepszego możliwego rozwiązania.

Kryterium rozważanym przeze mnie podczas opracowywania receptur było oddziaływanie stosowanych substancji na środowisko. Powszechnie przyjętymi parametrami do oceny zagrożeń dla zdrowia ludzi i środowiska są toksyczność oraz biodegradowalność. Zgodnie z obowiązującymi przepisami dotyczącymi substancji i mieszanin niebezpiecznych (CLP, 2008) opracowane kompozycje nie zostały sklasyfikowane jako stwarzające zagrożenie. Temperatura zapłonu koncentratów określona metodą tygła zamkniętego przekracza 60°C (PN-EN ISO 2719:2016), co oznacza, że ciecze nie są substancjami łatwopalnymi. Badania toksyczności ostrej na szczurach w dawce do 2500 mg/kg nie powodowały śmierci badanych zwierząt, a więc nie są to mieszaniny niebezpieczne, o toksyczności ostrej drogą pokarmową (Jaskiewicz & Twardochleb, 2013). Istotna z punktu widzenia oddziaływania na środowisko jest ocena wszystkich etapów wytwarzania wyrobu i jego późniejszego unieszkodliwiania. Dlatego podczas badań moja uwaga została skierowana na biodegradowalne surfaktanty, które mogą być otrzymywane z surowców odnawialnych (alkilopoliglukozydy, betainy, blendy alkoholowe). Środki przeznaczone do usuwania zanieczyszczeń z powierzchni komunikacyjnych skomponowane zostały tak, aby zachowując bardzo dobrą skuteczność działania jednocześnie ograniczyć ich działanie korozyjne na materiały (Radwan, et al., 2016)

Pod względem trwałości kompozycji w warunkach przechowywania i stosowania istotne są takie cechy jak zachowanie niezmienionej konsystencji, brak powstawania osadów, zapewnienie optymalnej temperatury magazynowania (016/BC/CNBOP-PIB, 2011-2015).

W przypadku wykorzystywania pozostałości środków gaśniczych istotna jest możliwość mieszania z innymi produktami, o czym informuje producent. Jeśli dochodzi do mieszania różnych typów koncentratów, to w wielu mieszaninach zaobserwowano wytrącanie się osadu i zmniejszenie skuteczności gaśniczej. Spowodowane jest to zatykaniem instalacji lub armatury gaśniczej przez osad oraz pogorszeniem zdolności wytwarzania piany i jej trwałości (H1).

Rola surfaktantów w środkach gaśniczych i neutralizujących

Surfaktanty obecne w środkach gaśniczych i neutralizujących zmieniają właściwości roztworów wodnych powodując poprawienie wybranych cech np. zwilżalności, zdolności emulgujących lub pianotwórczych. W kompozycjach środków pianotwórczych istotna jest zdolność do wytwarzania trwałej piany, środki zwilżające powinny zaś charakteryzować się zdolnością do zwilżania powierzchni i penetracji materiału porowatego, natomiast pianotwórczość jest niepożądana. Z kolei od środków zmywających wymaga się zdolności zwilżania podłoża, emulgowania

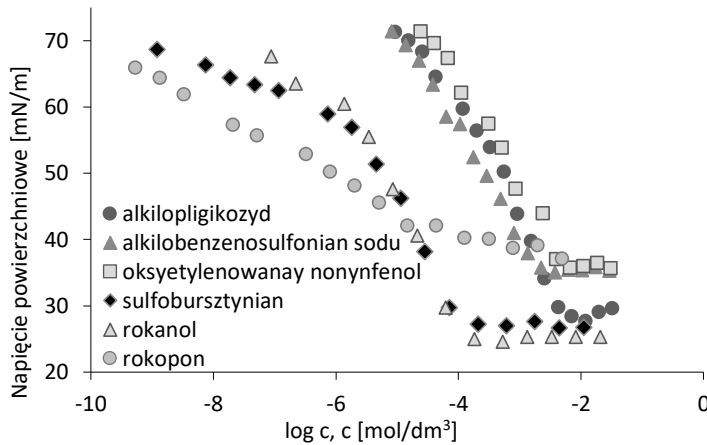
i solubilizowania zanieczyszczenia. Preparaty te nie powinny się obficie pienić, aby nie powodować śliskości nawierzchni.

Piana jest układem dyspersyjnym, w którym pęcherzyki gazu oddzielone są cienką warstwą cieczy. Aby powstała piana musi być spełniony warunek odpowiedniej proporcji objętościowej gazu do roztworu substancji powierzchniowo czynnych. Właściwości piany zależą od charakterystycznych cech tworzących ją składników: gazu i roztworu surfaktantu oraz temperatury układu i sposobu wytwarzania piany. Adsorpcja surfaktantu na powierzchni międzyfazowej powietrze/woda powoduje obniżenie energii układu, a tym samym zmniejsza energię konieczną do wytworzenia piany. Błona piany zbudowana jest z dwóch monomolekularnych warstw surfaktantów otaczających warstwę wody. Dodatek substancji powierzchniowo czynnych zwiększa lepkość roztworu, przez co zwiększa się termodynamiczna stabilność błonek rozdzielających pęcherzyki gazu. W procesie niszczenia piany istotnym czynnikiem jest gaz z powodu jego dyfuzji od mniejszych pęcherzyków do większych. Zdolność rozpraszania gazu w cieczach jest wprost proporcjonalna do gęstości cieczy, natomiast zmniejsza się wraz ze wzrostem jej lepkości (Pawełczyk & Maresz, 2004). Dodatki stabilizujące zwiększając lepkość roztworu i błonek, zmniejszają szybkości wypływu roztworu z piany i powodują zmniejszenie przepuszczalność gazu przez ściany pęcherzyków, ograniczając ich łączenie się w większe struktury i zanikanie mniejszych. Stabilizujące działanie dodatków często obserwuje się tylko w określonym zakresie stężeń.

Skuteczność środków powierzchniowo czynnych w obniżaniu napięcia powierzchniowego wody jest ważnym czynnikiem, który często decyduje o zastosowaniu określonego składnika w recepturze produktu. Najczęściej stosowanymi w różnych dziedzinach przemysłu surfaktantami są związki anionowe i niejonowe. Surfaktanty kationowe używane są rzadziej z powodu gorszych zdolności do biodegradacji oraz nie zawsze pożądanego oddziaływania biostatycznego i biobójczego (H3). Surfaktanty amfoteryczne ze względu na duży koszt otrzymywania są używane w zastosowaniach specjalistycznych (Zieliński, 2017). Właściwości powierzchniowe surfaktantów w roztworach wodnych są determinowane przez strukturę chemiczną cząsteczek tych związków, dlatego występują znaczące różnice w aktywności powierzchniowej surfaktantów jonowych, niejonowych lub amfoterycznych. Ponieważ w procesach produkcji, w tym wytwarzania środków gaśniczych i neutralizujących wykorzystuje się surowce techniczne zawierające szeregi homologiczne związków powierzchniowo czynnych, ich pochodne oraz pozostałości procesu syntezy, to właściwości tych surowców różnią się od właściwości czystych związków dostępnych w literaturze. Chociaż budowa cząsteczki surfaktantu ma wpływ na jego właściwości powierzchniowe, to nie jest on jednoznaczny (Xue, et al., 2011), (Lin, et al., 2013), (Tripathy, et al., 2018). Z tego powodu wykonane przeze mnie badania mieszanin zawierających surowce techniczne mają **kluczowe znaczenie dla efektywnego wykorzystania substancji** w celu uzyskania skutecznych środków stosowanych do walki z pożarami i likwidacji innych miejscowych zagrożeń. W badaniach nad opracowaniem preparatów gaśniczych i środków wykorzystywanych do usuwania rozlewów olejowych jako substancje powierzchniowo czynne stosowane przeze mnie były surowce techniczne zawierające odpowiednio związki anionowe, niejonowe i amfoteryczne (H2 – H5). Zawartość substancji aktywnych w tych surowcach wynosiła od około 30% do 100%.

W artykułach wskazanych jako osiągnięcie naukowe (H3 – H5) skoncentrowałam się na określeniu skuteczności zmniejszania napięcia powierzchniowego przez różne surfaktanty m. in. soli sodowej siarczanowanego i sulfonowanego nonylofenolu; alkilobenzenosulfonian sodu, betainy, polioksypropylenodiolu, alkoksylowanego alkoholu tłuszczowego i alkilopoliglikozydu. Na podstawie otrzymanych doświadczalnie izoterm napięcia powierzchniowego dla środków powierzchniowo czynnych badanych w układzie powietrze/woda można zaobserwować znaczne różnice w zdolnościach zmniejszania napięcia powierzchniowego (Rysunek 1). Stężenie surfaktantów anionowych w roztworze konieczne do utworzenia nasyconej granicy faz jest znacznie większe niż w przypadku surfaktantów niejonowych, ale tylko niektóre niejonowe

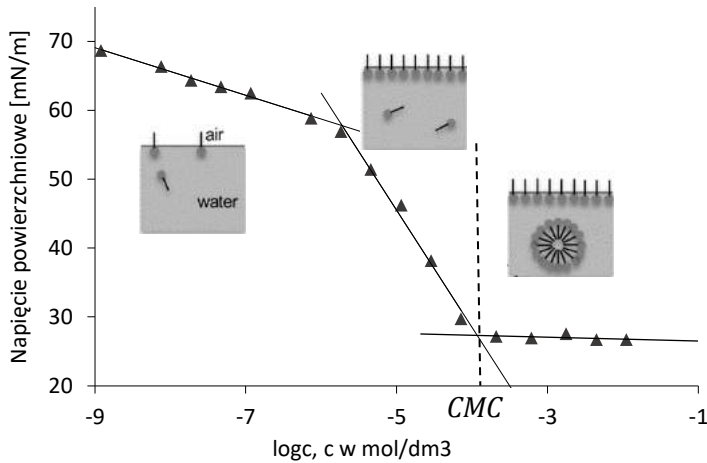
związki powierzchniowo czynne wykazują zdolności pianotwórcze lub emulgujące np. badane alkoksylowane alkohole tłuszczowe i alkilopoliglukozydy. Ich stosowanie w recepturach środków pianotwórczych uzasadnione jest występowaniem synergizmu w obniżaniu wartości napięcia powierzchniowego oraz zwiększaniu zdolności pianotwórczych lub zwilżających mieszaniny w połączeniu ze związkami anionowo czynnymi. Natomiast w kompozycjach preparatów stosowanych do likwidacji rozlewów olejowych zastosowanie mieszanin związków powierzchniowo czynnych o różnej budowie umożliwia uzyskanie większej zdolności do emulgowania skażenia oraz zwilżania powierzchni (H4), co ułatwia oderwanie zanieczyszczenia od powierzchni stałej i jego usunięcie z układu. Oznacza to użycie mniejszych ilości substancji koniecznych do uzyskania założonego efektu gaśniczego lub likwidacji plamy olejowej.



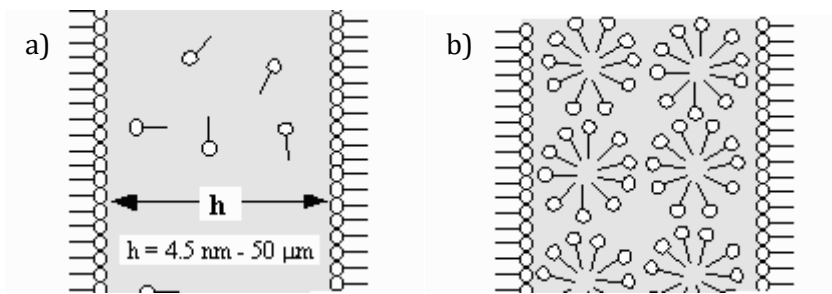
Rysunek 1 Porównanie przebiegu izoterm napięcia powierzchniowego dla wodnych roztworów surfaktantów o różnych zdolnościach obniżania napięcia powierzchniowego i tworzenia micel

Izotermy napięcia powierzchniowego umożliwiają także określenie krytycznego stężenia micelnego (CMC)³, co zilustrowano na Rysunku 2. Mniejsze wartości CMC oznaczają uzyskanie oczekiwanej zmiany właściwości roztworu przy mniejszym stężeniu związku, a więc mniejszym jego zużyciu, co ma znaczenie nie tylko ekonomiczne ale przede wszystkim związane z ilością substancji oddziałującą na środowisko. Należy podkreślić, że obniżenie wartości CMC i wzrost liczby agregacji oraz średnicy miceli w roztworze kompozycji środka gaśniczego lub zmywającego są istotne ze względu na wytwarzanie i stabilność układu koloidalnego: piany lub emulsji (H3), (H4) oraz solubilizację zanieczyszczeń (H4), H6) (Rysunek 3 i Rysunek 4). Środowisko hydrofobowe we wnętrzu miceli tworzonych przez cząsteczki surfaktantów umożliwia rozpuszczenie w wodzie lipofilnych cząsteczek np. węglowodorów i w konsekwencji, oczyszczenie powierzchni. Solubilizacja umożliwia także transport zanieczyszczenia do komórek mikroorganizmów zdolnych do metabolizowania zanieczyszczeń, co decyduje o ich późniejszej biodegradacji. Największą tendencję do adsorpcji na powierzchni międzyfazowej potwierdzono wynikami obliczeń swobodnej energii adsorpcji, a otrzymana wartość swobodnej energii micelizacji jednoznacznie wskazuje na najłatwiejszą micelizację tych substancji (H3), (H4).

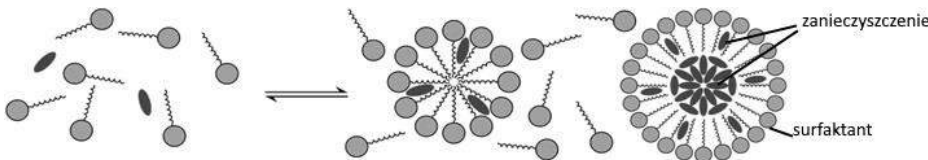
³ Krytyczne stężenie micelarne (*critical micelle concentration - cmc*) - stężenie roztworu, przy którym cząsteczki związku powierzchniowo czynnego utworzyły na powierzchni międzyfazowej monowarstwę o maksymalnym upakowaniu, a w roztworze powstają agregaty cząsteczek surfaktantu nazywane micelami.



Rysunek 2 Wyznaczanie *cmc* przykładowego surfaktantu w układzie powietrze/woda



Rysunek 3 Budowa błony rozdzielającej komórki piany: a) w roztworze o stężeniu mniejszym niż *cmc*, b) w roztworze o stężeniu przekraczającym *cmc*



Rysunek 4 Solubilizacja zanieczyszczenia przez cząsteczki surfaktantu

Porównanie właściwości powierzchniowych dało podstawy do wytypowania surfaktantów jako potencjalnych składników kompozycji środków gaśniczych i zmywających. Zależnie od docelowej funkcji kompozycji w dalszych badaniach uwzględniane były możliwości uzyskania wymaganych właściwości użytkowych, w tym wytwarzania układu koloidalnego: piany lub emulsji, oraz jego trwałości.

Badania stabilności pian umożliwiły stwierdzenie, że surfaktanty zastosowane w opracowanych kompozycjach, charakteryzujące się dużą lepkością (np. alkilopoligukozyd, betaina) są substancjami stabilizującymi pianę (H5). Dobór surfaktantu jako składnika kompozycji, który jednocześnie pełni funkcję stabilizatora piany pozwala na uniknięcie wprowadzania dodatkowych związków, a więc „uproszczenie” składu mieszaniny.

Emulsje to układy dyspersyjne składające się z dwóch niemieszających się cieczy. Krople cieczy fazy rozproszonej są zdyspergowane w ciekłym ośrodku stanowiącym fazę ciągłą. Aby rozproszyć dwie niemieszające się cieczy potrzebny jest emulgator. Funkcję tę mogą pełnić: związek powierzchniowo czynny, polimer amfifilowy lub cząstki stałe. Na granicy fazy polarnej (woda) i niepolarniej (olej) istnieje duże napięcie międzyfazowe. Dodatek substancji emulgującej zmniejsza to napięcie, co oznacza zmniejszenie pracy potrzebnej do utworzenia powierzchni rozdziału faz. Emulsje są termodynamicznie niestabilnymi układami, w efekcie samorzutnie rozdzielają się, co prowadzi do zmniejszenia powierzchni międzyfazowej między fazą zdyspergowaną a fazą dyspergującą, a więc zmniejszenia energii układu.

W preparatach do usuwania zanieczyszczeń hydrofobowych istotna jest nie tylko aktywność powierzchniowa na granicy faz woda/powietrze, ale także na powierzchni rozdziału olej/woda (O/W). Dlatego kolejnym rozważanym przez mnie parametrem było napięcie powierzchniowe na granicy rozdziału faz olej/woda (napięcie międzyfazowe, IFT). Wyniki badań napięcia międzyfazowego roztworów wodnych i oleju przedstawiłam w publikacji (H4). Wytypowane do badań na podstawie analizy doniesień naukowych i patentów środki powierzchniowo czynne charakteryzowały się dużą wydajnością w obniżaniu napięcia międzyfazowego, a zmierzona wartość IFT dla tych układów była nawet mniejsza niż 1 mN/m, co wskazuje na dużą zdolność do dyspergowania oleju w wodzie. Najbardziej efektywne działanie stwierdzono stosując roztwór betainy o stężeniu 0,01 mol/dm³, dla którego napięcie międzyfazowe wyniosło tylko 0,1 mN/m.

Usuwanie zanieczyszczeń hydrofobowych wymaga zwilżenia powierzchni. Zdolność zwilżania podłoża zależy nie tylko od właściwości cieczy, ale także od rodzaju podłoża (jego składu chemicznego i gładkości i porowatości). Dlatego substancje zwilżające nie są uniwersalnymi środkami do odtłuszczenia różnych materiałów, co potwierdzono badaniami dynamicznego kąta zwilżania. Uzyskane krzywe wykazują znaczne różnice w dynamice zwilżania podłoża o różnej hydrofobowości: ceramiki, szkła, polietylenu oraz stopów metali roztworami poszczególnych środków powierzchniowo czynnych (H3), (H4). W przypadku układów dwuskładnikowych, zależnie od rodzaju podłoża, dla tej samej mieszaniny obserwowano synergizm lub antagonizm szybkości zwilżania w porównaniu do pojedynczych jej składników. Przykładem mogą być układy dwóch surfaktantów niejonowych (alkoksylogowanych alkoholi tłuszczowych) lub niejonowego i amfoterycznego (etoksylogowanego alkoholu i betainy) wykazujące synergizm w zwilżaniu ceramiki oraz antagonizm w stosunku do powierzchni szkła (H4). W praktyce oznacza to np. inną skuteczność zwilżania gleb o różnej zawartości substancji organicznych i mineralnych, a w konsekwencji różną efektywność rekultywacji gruntów przez odmywanie lub przemywanie

W badaniach skuteczności usuwania substancji ropopochodnych stosowano komercyjne oleje (napędowy, opałowy i maszynowy) zawierające dodatki poprawiające właściwości użytkowe: inhibitory korozji, środki dyspergujące. Analizowane mieszaniny olejowo-wodne zawierały więc środki powierzchniowo czynne i inne dodatki będące składnikami badanych substancji ropopochodnych. Z tego powodu uzyskane wyniki badań dotyczą rzeczywistych układów występujących podczas usuwania tego rodzaju zanieczyszczeń, a nie układów modelowych przygotowanych na bazie czystych chemicznie związków lub mieszanin o dokładnie określonym składzie.

Prowadzone badania aktywności powierzchniowej indywidualnych surfaktantów umożliwiają oszacowanie składu mieszanych micel i oddziaływania między cząsteczkami związków w roztworze lub na granicy faz (H3), (H4). Na podstawie tych parametrów można wskazać układy związków powierzchniowo czynnych oraz proporcje składników wykazujące synergizm w obniżaniu napięcia powierzchniowego lub micelowania ograniczając tym samym liczbę badań eksperymentalnych.

Skutki pożarów i metody walki z pożarami

Jednym z najpoważniejszych zagrożeń ekologicznych są pożary lasów. Niszczące działanie ognia, temperatury i toksycznych produktów spalania obejmuje cały ekosystem, wpływając negatywnie zarówno na drzewostan, runo, glebę wraz z mikroorganizmami, jak i na zwierzęta oraz ludzi. W skali globalnej pożary lasów i obszarów naturalnych wywołują zmiany w atmosferze spowodowane emisją gazów cieplarnianych (Chiriaco, et al., 2011) i pyłów (Urbanski, 2014), (Aouizerats, et al., 2015). Zjawisko zanieczyszczenia pyłem zawieszonym występuje nie tylko w trakcie pożaru i bezpośrednio po nim, ale utrzymuje się przez co najmniej jeden sezon wegetacji i wynika także z unoszenia cząstek z ogołoconej po pożarze gleby. Obserwowana globalna tendencja rosnąca, zarówno w odniesieniu do liczby pożarów, jak i spalonej powierzchni (Hanson, et al., 2013), wynika głównie z ocieplenia klimatu (Fernández-Fernández, et al., 2015). Pożary lasów wiążą się również ze stratami materialnymi, np. w 2015 niekontrolowane pożary lasów

w Indonezji spowodowały straty gospodarcze o wartości 16,1 mld dolarów (Impact Forecasting, 2016). Dlatego przeciwdziałanie powstawaniu i rozwojowi pożarów jest niezwykle istotnym problemem ekonomicznym i ekologicznym.

Rozważając potencjalne skutki stosowania substancji gaśniczych i neutralizujących należy wziąć pod uwagę, że samo zdarzenie: pożar, wybuch lub inne miejscowe zagrożenie powoduje negatywne skutki dla życia, zdrowia, mienia i środowiska. Zagadnieniem podejmowanym przeze mnie w pracach badawczych jest zwiększenie efektywności działań ratowniczych dzięki stosowaniu właściwie dobranych środków gaśniczych, które jednocześnie charakteryzowałyby się możliwie najmniejszym oddziaływaniem na środowisko naturalne (H3), (H5), (H7).

Prawidłowy dobór środka gaśniczego wymaga uwzględnienia możliwości wytwarzania piany z roztworu koncentratu z wodą zasoloną. Środki pianotwórcze przeznaczone do wytwarzania piany z wodą zasoloną zawierają w swoim składzie m.in. związki powierzchniowo czynne odporne na działanie elektrolitów (Rakowska & Porycka, 2012), (Rakowska, et al., 2015a). Małą wrażliwość na obecność w wodzie soli nieorganicznych wykazują niektóre surfaktanty niejonowe np. alkilopoliglikozydy. Wśród związków anionowych, szczególnie o długich łańcuchach węglowodorowych np. dodecylosiarczan sodu lub etoksylogowanych alkoholi tłuszczowych, zaobserwowano, że krytyczne stężenie micelowania zmniejsza się wraz ze wzrostem stężenia soli w roztworze. Dlatego w przypadku środków gaśniczych przeznaczonych do stosowania z wodą morską, niekiedy stwierdzono lepsze parametry piany wytworzonej z wodą zasoloną niż wodą wodociągową. Oznacza to, że surfaktanty niewrażliwe na obecność jonów soli nieorganicznych w roztworze można rozważać jako potencjalne składniki środków pianotwórczych przeznaczonych do wytwarzania piany gaśniczej z wodą zasoloną. Badania porównawcze w zakresie zdolności do wytwarzania piany, trwałości piany oraz skuteczności gaszenia cieczy palnych potwierdziły zdecydowanie lepsze właściwości pian uzyskanych ze środków przeznaczonych do stosowania z wodą zasoloną zarówno z wykorzystaniem wody wodociągowej, jak i z wody morskiej (H7). Stosowanie wody zasolonej do przygotowania roztworu środka gaśniczego podczas użycia koncentratu nieprzeznaczonego do stosowania z wodą morską powodowało mniejszą, w porównaniu do wody wodociągowej, zdolność wytwarzania piany oraz jej trwałość. Jeśli jednak do wytwarzania piany z wodą zasoloną i gaszenia pożaru cieczy palnych zastosowany zostanie koncentrat nieprzeznaczony do użytkowania z wodą morską, to z powodu gorszej jakości uzyskanej piany ugaszenie pożaru, o ile nastąpi, może wymagać dłuższego czasu lub większej intensywności podawania piany, co oznacza zużycie większych ilości środka gaśniczego (H7).

Zanieczyszczenie wód, podobnie jak zasolenie, może mieć wpływ na zdolność wytwarzania piany z roztworu oraz jej trwałość. Wykorzystanie wód zanieczyszczonych do celów gaśniczych może wynikać z konieczności uzupełnienia zapasów wody ze zbiorników wód powierzchniowych. Jak wykazano w badaniach przeprowadzonych z użyciem silnie zanieczyszczonych wód (Rakowska & Porycka, 2012), zdolność do wytwarzania piany z roztworów środków pianotwórczych oraz trwałość piany zmienia się zależnie od rodzaju i ilości występujących zanieczyszczeń. Obecność w wodzie elektrolitów powoduje pogorszenie zarówno zdolności do wytwarzania piany, jak i jej mniejszą trwałości. W efekcie także czas potrzebny do ugaszenia pożaru jest dłuższy, a wytworzona piana charakteryzuje się gorszą izolacyjnością i możliwością zabezpieczenia przed ponownym zapaleniem (krótszy czas do wznowienia pożaru). Natomiast zanieczyszczenia organiczne mogą wpływać na większą zdolność do wytwarzania piany, ale nie zaobserwowano ich oddziaływania na stabilność pian.

Wyniki badań przedstawionych w publikacjach (H1), (H5), (H7) potwierdziły, że skuteczne i szybkie gaszenie pożaru wymaga zastosowania odpowiedniego rodzaju środka gaśniczego we właściwym stężeniu. Czas trwania pożaru i związana z tym ilość wytwarzanych i wprowadzanych do środowiska produktów spalania, a także ilość wykorzystanego środka gaśniczego będzie wówczas zmniejszona.

Zważywszy na fakt, że aktualnie nawet pożary terenów niezurbanizowanych są skutkiem działalności człowieka: podpalenia, nieostrożności a także antropogenicznych zmian klimatu

przyczyniających się do większej ich liczby i wielkości spalonej powierzchni, konieczne jest poszukiwanie wszelkich metod ograniczania tych zdarzeń i skutecznej walki z nimi.

Skutki rozlewów substancji ropopochodnych i metody ich likwidacji

Substancje ropopochodne uwalniane w dużych ilościach do środowiska gruntowego i wodnego stanowią poważne zagrożenie dla wszystkich żywych organizmów i funkcjonowania ekosystemów na obszarach skażonych. Powodują hamowanie wymiany gazowej, zmniejszenie stężenia rozpuszczonego tlenu i ograniczanie dostępu światła. Skutkiem tego są zmiany składu chemicznego roślin, zaprzestanie produkcji tlenu przez rośliny zawierające chlorofil, obumieranie roślin, a w konsekwencji znaczny spadek produkcji roślinnej. Zanieczyszczenie gleby przez związki pochodzenia naftowego ogranicza pobieranie przez rośliny wody i soli mineralnych z podłoża oraz oddychanie systemu korzeniowego. W zanieczyszczonym gruncie tworzą się warunki beztlenowe, w wyniku których powstają substancje toksyczne dla mikroorganizmów tlenowych, korzeni roślin i fauny glebowej. Produkty naftowe obecne w gruncie powodują degradację gleby, niszcząc jej strukturę koloidalną, która ma decydujące znaczenie dla zdolności sorpcyjnych gleby oraz życia biologicznego środowiska gruntowego (Surygała & Śliwka, 2000). Zanieczyszczenia ropopochodne obecne w dużych stężeniach w środowisku gruntowym i wodnym stanowią zagrożenie dla żywych organizmów, zasiedlających skażone środowisko.

W przypadku utwardzonych nawierzchni stanowiących powierzchnie komunikacyjne lub przemysłowe, istotnym powodem usuwania zanieczyszczeń jest likwidacja śliskości, która może stanowić przyczynę wypadków komunikacyjnych powodując dalsze skażenia środowiska. Ponadto, rozlanie oleju na powierzchni asfaltowej może prowadzić do wypłukiwania kruszywa z asfaltu, wnikania zanieczyszczenia w głąb warstwy, rozluźnienia struktury (H4) i osłabienia parametrów wytrzymałościowych mieszanki (Bańkowski, et al., 2014), (Rakowska, et al., 2016). W konsekwencji może powodować przyspieszoną destrukcję nawierzchni asfaltowych i betonowych. Badania wpływu środków do usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych z nawierzchni jezdni wykazały ograniczenie procesu degradacji (H4). Jest to istotny czynnik wydłużenia cyklu życia produktu jakim jest nawierzchnia drogi oznaczający zmniejszenie zapotrzebowania na wytwarzanie nowych mieszanek asfaltowych w energochłonnych procesach technologicznych.

Do likwidacji skażeń ropą naftową lub jej pochodnymi wykorzystuje się metody fizyczne, chemiczne i biologiczne. Zastosowanie wielu metod fizycznych do usuwania produktów naftowych z powierzchni utwardzonych (np. płukanie gruntu, wentylacja gruntu, ekstrakcja rozpuszczalnikiem) często nie jest możliwe do przeprowadzenia z powodów technicznych. Ponadto oczyszczanie gruntów z produktów naftowych jest nieefektywne z uwagi na małą rozpuszczalność tych substancji w wodzie oraz adsorbowanie się zanieczyszczeń na cząstkach podłoża. W metodach chemicznych dochodzi do zmiany struktury chemicznej zanieczyszczenia pod wpływem różnych reakcji chemicznych, co powoduje zmianę właściwości fizycznych i chemicznych skażenia i umożliwia jego likwidację. Do redukcji zanieczyszczeń lub ich transformacji w formy mniej szkodliwe stosowane są metody biologiczne, w których główną rolę odgrywają mikroorganizmy zdolne do wykorzystywania węglowodorów w charakterze źródła węgla i energii (Mohanty & Mukherji, 2007).

Powszechnie stosowanym sposobem likwidacji plam cieczy z powierzchniach dróg jest pochłanianie zanieczyszczenia przez sorbent. Sorbentem może być zarówno materiał organiczny lub nieorganiczny, pochodzenia naturalnego lub też syntetycznego. Mechanizm adsorpcji polega na pochłanianiu cieczy lub gazu na powierzchni aktywnej materiału sorbującego. Właściwości sorpcyjne sorbentów wynikają z ich budowy fizycznej (rozwinięta powierzchnia właściwa), składu fazowego i chemicznego oraz warunków termodynamicznych, w jakich przebiega proces pochłaniania (Kowalski, 2004), (Riegert, et al., 2014). W celu uzyskania odpowiedniej efektywności sorbowania stosowane są silnie rozdrobnione ciała stałe o rozwiniętej powierzchni. W praktyce, im mniejsze i bardziej porowate ziarna, tym większa zdolność pochłaniania. Jednak

w przypadku stosowania sorbentu o bardzo małych i lekkich ziarnach w miejscu podawania występuje duże zapylenie oraz konieczność stosowania przez ratowników masek przeciwpyłowych. Co więcej, silnie rozdrobniona substancja sorbująca, z powodu unoszenia przez wiatr, podawana jest poza obszar rozlewu i w efekcie może nie być całkowicie wykorzystywana w procesie usuwania zanieczyszczenia (Ślosorz, et al., 2015), (Riegert, et al., 2016).

Pomimo, że sorbenty mineralne są materiałami pochodzenia naturalnego i nie oddziałują negatywnie na środowisko, zwróciłam uwagę na fakt, że pozyskiwanie kopaliny do produkcji sorbentu wiąże się z degradacją krajobrazu (H6), a proces przygotowania materiału mineralnego do wydajnego sorbowania zanieczyszczeń, polegający na zwiększeniu powierzchni aktywnej, wymaga znacznych nakładów energii (np. kalcynacja odbywa się w temp. 600-1200°C) (Vesely', et al., 2010), (Elmas & Bentli, 2013). Ponadto po akcji ratowniczej powstaje duża ilość odpadów, które muszą być poddane utylizacji zgodnie z kodem odpadu, tj. substancji pochłoniętej (Dz.U.2013.21 z późn. zm., 2012).

Innym sposobem usuwania plam olejowych z powierzchni jezdni jest stosowanie substancji zmywających zawierających surfaktanty (dyspergenty). Metoda dyspergowania rozlewów olejowych polega na wprowadzeniu roztworów środków powierzchniowo czynnych i obniżeniu napięcia międzyfazowego wody i oleju. Środek do usuwania węglowodorów powinien umożliwiać dyspergowanie oleju w wodzie i wytwarzanie emulsji o małej lepkości, zwiększając mobilność zanieczyszczenia i możliwość jego mechanicznego usunięcia z porowatego podłoża (H4), a także ułatwiając biodegradację zanieczyszczeń przez zwiększenie powierzchni dostępnej dla mikroorganizmów (Martienssen & Schirmer, 2007).

Mieszaniny zawierające surfaktanty anionowe i niejonowe oraz niejonowe i amfoteryczne wykazują synergizm w zmniejszaniu napięcia powierzchniowego i zwilżaniu hydrofobowego podłoża już przy małym stężeniu środka powierzchniowo czynnego (H2, H4). Otrzymane wyniki potwierdziły tezę, że preparat zawierający przyjazne dla środowiska środki powierzchniowo czynne pochodzące z surowców odnawialnych może mieć bardzo dobre właściwości zwilżające względem określonej powierzchni. Otworzyło to drogę do opracowania nowych i ekologicznie bezpieczniejszych kompozycji czyszczących. Opracowane zostały receptury oraz technologie wytwarzania dwóch kompozycji do usuwania rozlewów powstałych podczas kolizji drogowych, podczas których nastąpił wyciek substancji ropopochodnych. Zastosowanie tych preparatów na nawierzchniach dróg pozwala także na poprawę gospodarowania odpadami poprzez uwzględnienie wszystkich etapów cyklu życia nawierzchni asfaltowej, od wydobycia surowców do utylizacji, oraz zmniejszenie zużycia energii i emisji gazów cieplarnianych w procesie produkcji asfaltów drogowych (H4).

W badaniach surfaktantów jako potencjalnych składników kompozycji do usuwania olejów z różnych powierzchni zauważono, że zastosowanie związków oksetylenowanych wpływa na osiąganie lepszych rezultatów wymywania olejów z materiałów sypkich i porowatych, jednak z powodu szkodliwego oddziaływania na środowisko, szczególnie nonylofenolu i etoksylowanego alkilofenolu (WE 648, 2004) nie można rozważać użycia ich w procesach remediacji gleb. Zastosowanie układów zawierających co najmniej dwa surfaktanty pozwoliło na osiągnięcie skutecznego usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych z wielu badanych materiałów (H2).

W procesie usuwania zanieczyszczeń olejowych ważną cechą kompozycji czyszczącej jest zdolność do wytworzenia stabilnej emulsji (H2, H4). Podczas eluowania produktów naftowych obecność środka powierzchniowo czynnego w kompozycji czyszczącej prowadzi do zmniejszenia napięcia międzyfazowego substancji ropopochodnej i wody, polepszenia zwilżalności czyszczonej powierzchni i ułatwia trwałe usuwanie zanieczyszczeń hydrofobowych. Dzięki procesowi emulgowania i solubilizacji cząsteczki związków stanowiących substancje zanieczyszczające są przenoszone do roztworu czyszczącego. Uzyskana emulsja umożliwia w ten sposób rozproszenie dużych ilości hydrofobowych zanieczyszczeń w roztworze micelarnym środka powierzchniowo czynnego. Surfaktanty zapobiegają także koalescencji nowopowstałych kropeł.

Powstanie trwałej emulsji w procesie oczyszczania umożliwia również większą biodostępność zanieczyszczeń dla mikroorganizmów, które rozkładają te substancje, a w konsekwencji szybszą biodegradację zebranych zanieczyszczeń. Analiza transmisji i rozpraszania światła w próbce w czasie starzenia emulsji, występująca ze względu na różnice właściwości optycznych między fazami zdyspergowanymi i ciągłymi, pozwala na ocenę zjawisk niestabilności układów koloidalnych. Zmiana właściwości optycznych wskazuje na zmianę wielkości cząstek lub agregatów, która jest związana z koalescencją lub flokulacją kropelek oleju oraz pionowe przemieszczenie dyspersji w próbce (kremowanie, sedymentacja). Wyniki badań stabilności emulsji sporządzonej z wodnymi roztworami środków powierzchniowo czynnych pozwoliły na stwierdzenie, że najbardziej stabilne emulsje z roztworów alkoksylowanych i etoksylowanych alkoholi tłuszczowych, alkilopoliglikozydu i betainy (H4). W zakresie badanych stężeń stabilność emulsji w obecności tych substancji wzrasta wraz ze wzrostem zawartości środka powierzchniowo czynnego. Pozwoliło to wytypować składniki preparatu, który będzie zdolny do wytworzenia stabilnej emulsji z różnymi olejami przemysłowymi i zapewni skuteczne usunięcie zanieczyszczenia z podłoża.

Mała objętość oraz zmniejszająca się w czasie ilość emulsji w przypadku mieszaniny roztwór/olej dla preparatów zawierających np. alkilobenzenosulfonian sodu lub soli sodowej siarczanowanego i sulfonowanego nonylofenolu jest efektem wydzielania się fazy wodnej z powstałej emulsji. Podczas akcji prowadzonej przez zespoły ratownictwa chemicznego na powierzchniach dróg, wydzielanie się roztworu wodnego z preparatu wymywającego powoduje „wypłynięcie” oleju z porów i szczelin utwardzonego podłoża, a tym samym umożliwia usunięcie oleju metodami mechanicznymi lub za pomocą sorbentów (H2). Jeśli działania takie są rozważane, zjawisko wydzielania się roztworu z emulsji O/W, jest cechą pożądaną. W przeciwnym wypadku należy uznać, że zastosowany środek usuwający zanieczyszczenie olejowe jest nieskuteczny, gdyż zmniejszona zostanie powierzchnia dostępna dla mikroorganizmów, w rezultacie czego zostanie zahamowana degradacja biologiczna. Istnienie stabilnych emulsji O/W jest korzystne ze względu na dłuższy czas dostępu zdyspergowanych zanieczyszczeń dla mikroorganizmów biorących udział w procesie biodegradacji, dlatego alkilopoliglikozyd tworzący trwałe emulsje z olejem napędowym i maszynowym może być uwzględniany jako składnik substancji do oczyszczania terenu z zanieczyszczeń ropopochodnych (H4), (H8).

Ważną cechą substancji wykorzystywanych do dekontaminacji gruntów po wyciekach związków ropopochodnych jest również lepkość wytworzonej emulsji. W badanych układach najmniejszą lepkość uzyskano w emulsjach olejowych wytworzonych z roztworami alkilopoliglikozydu i mieszaniną alkoholi, a najwyższą z niejonowym związkami soli sodowej siarczanowanego i sulfonowanego nonylofenolu oraz układach z anionowym alkilobenzenosulfonianem sodu. Mała wartość lepkości emulsji sprzyja zwiększeniu możliwości wypłynięcia zanieczyszczenia olejowego z oczyszczanej porowatej powierzchni, z drugiej strony zagraża przedostaniu się zanieczyszczenia w głąb warstwy gleby aż do wód podpowierzchniowych. Przy stosowaniu tych preparatów należy także rozważyć w jaki sposób użyte w kompozycji surfaktanty wpływają na środowisko oraz czy są czynnikiem przyspieszającym biodegradację skażenia (H4), (H8).

Skuteczna likwidacja plamy oleju z powierzchni zależy również od zdolności zwilżania ciała stałego przez środek odtłuszczający. Usunięcie hydrofobowego zanieczyszczenia jest możliwe, gdy występuje zwilżanie powierzchni i łatwe rozpląwanie się roztworu myjącego. Należy więc zmniejszyć napięcie międzyfazowe między zanieczyszczeniem a wodą przez dodanie do niej środka powierzchniowo czynnego. Ten proces zmniejsza również lepkość zanieczyszczeń i zwiększa ich mobilność w porach gruntu. W efekcie, hydrofobowe cząstki zanieczyszczeń olejowych odrywane są od podłoża i przenoszone do fazy ciekłej w procesach emulgowania i solubilizacji (H4), (H6), (H8). Surfaktanty mogą rozpuszczać organiczne związki niepolarne (takie jak substancje ropopochodne) w hydrofobowych rdzeniach micel powstałych w roztworze o stężeniu powyżej wartości CMC (Meyers, 2006), (Sanatkarán, et al., 2014). Uzyskana emulsja umożliwia zdyspergowanie relatywnie dużej objętości hydrofobowych zanieczyszczeń w roztworze środka powierzchniowo czynnego (H4).

Naturalna biodegradacja jest procesem powolnym i w przypadku substancji pochodzenia naftowego całkowity rozkład może wymagać wielu lat. W celu zwiększenia szybkości degradacji stosuje się zabiegi wspomagające jej przebieg, np. wprowadzanie pożywek, zwiększanie dostępu tlenu, bioaugmentację oraz zwiększanie biodostępności. Zabiegi te są w większości przeznaczone do stosowania na glebach i nie dotyczą powierzchni utwardzonych, stale związanych z podłożem. Na nawierzchniach drogowych należy jednak wykorzystać potencjał substancji zmywających do zwiększania biodostępności skażenia dla mikroorganizmów glebowych (H6). Hydrofobowość i brak rozpuszczalności w wodzie produktów ropopochodnych jest poważnym problem utrudniającym ich biodegradację. Zwiększenie biodostępności substancji naftowych można uzyskać przez zastosowanie surfaktantów, które zmniejszają napięcie powierzchniowe i powodują lepszą dyspersję hydrofobowych zanieczyszczeń w wodzie, a tym samym ułatwiają ich degradację (Abdel-Rahem & Ayes, 2008). Reguła ta potwierdzona została także w odniesieniu do opracowanych przez mnie zawierających mieszaniny surfaktantów preparatów do usuwania związków ropopochodnych z powierzchni ciał stałych, (H4).

Ponieważ substancje powierzchniowo czynne mogą negatywnie oddziaływać na środowisko naturalne, w kompozycjach wykorzystywanych w ratownictwie chemicznym i ekologicznym należy stosować składniki o jak najmniejszym wpływie na organizmy. W większości, surfaktanty są toksyczne w stosunku do zwierząt wodnych. Biologiczny efekt działania surfaktantów na ryby związany jest z ich silną adsorpcją na skrzelach powodującą zablokowanie procesów oddechowych. Ponadto na skutek adsorpcji na powierzchni wody surfaktanty utrudniają przenikanie tlenu w głąb wód naturalnych, ograniczając rozwój organizmów żywych i samooczyszczanie się zbiorników wodnych w procesach biodegradacji tlenowej. Biochemiczny rozkład samych surfaktantów dodatkowo pogłębia deficyt tlenowy wód. Ponadto, nie każdy surfaktant jest całkowicie biodegradowalny, co oznacza, że może pozostać w środowisku np. pochodne oksyetylenowanego nonylofenolu Szybkość biodegradacji zależy od budowy i stężenia surfaktantu, a także od czynników środowiskowych: pH, temperatury, wilgotności. Zgodnie z rozporządzeniem REACH (WE 1907, 2006) w celu oceny bezpieczeństwa chemicznego produktu konieczne jest wykonanie badań fizykochemicznych, toksykologicznych, ekotoksykologicznych i środowiskowych. Należy także zwrócić uwagę na fakt, że dzięki swym zdolnościom emulgującym związki powierzchniowo czynne ułatwiają przedostawanie się do środowiska wodnego wielu substancji toksycznych, m.in. pestycydów lub metali ciężkich.

2.3.4 Podsumowanie

Zrealizowane prace badawcze, których wyniki przedstawiłam w publikacjach (H1-H8) umożliwiły mi wykazanie, że środki chemiczne, zawierające składniki pozyskiwane z surowców odnawialnych mogą być skutecznymi preparatami stosowanymi w celu likwidacji pożarów i innych miejscowych zagrożeń. Aby skutecznie prowadzić akcję ratowniczo-gaśniczą, należy odpowiednio dobrać środki gaśnicze lub neutralizujące przeznaczone do likwidacji zagrożenia oraz zastosować je w odpowiednim stężeniu. Działania ratownicze podczas awarii lub katastrof z użyciem środków gaśniczych i neutralizujących, mogą powodować negatywne oddziaływanie na ekosystem jednak ich użycie jest konieczne aby zapobiec dalszej degradacji. Eliminowanie lub ograniczanie wykorzystania składników szkodliwych dla ludzi i środowiska jest skutecznym sposobem zmniejszania skutków pożarów, awarii i katastrof. Skrócenie czasu trwania pożaru lub czasu oddziaływania skażenia dzięki wykorzystaniu efektywnych metod i środków są istotne z punktu widzenia ograniczenia ich skutków, w tym długoterminowych skutków dla wszystkich komponentów środowiska.

Przedstawione badania mają charakter interdyscyplinarny i związane są m. in. technologią chemiczną, inżynierią materiałową, ochroną i inżynierią środowiska oraz ekotoksykologią. Wspólnym elementem zrealizowanych prac jest ograniczenie wpływu na ludzi i środowisko zdarzeń niebezpiecznych związanych z postępowaniem cywilizacyjnym oraz oszczędne gospodarowanie surowcami wykorzystywanymi do walki ze skutkami wypadków i awarii. Uzyskane wyniki przyczyniają się do głębszego poznania zjawisk i procesów towarzyszącym

likwidacji pożarów lub wycieków substancji ropopochodnych, co umożliwi opracowywanie nowych rozwiązań technologicznych zgodnych z zasadami zrównoważonego rozwoju.

2.3.5 Najważniejsze osiągnięcia i wnioski wynikające z przeprowadzonych prac

Podczas zdarzeń niebezpiecznych w celu zapewnienia skutecznych działań ratowniczo-gaśniczych ograniczających zagrożenia dla ludzi i środowiska wynikające z uwolnienia substancji niebezpiecznych, należy dysponować odpowiednią ilością wykwalifikowanych ratowników, sprawnego sprzętu oraz skutecznych środków gaśniczych i neutralizujących. Dodatkowo stały wzrost produkowanych, nowych środków chemicznych wymaga prowadzenia badań nad ich właściwościami, stwarzanymi przez nie zagrożeniami oraz metodami ich neutralizacji.

- Stosowanie w recepturach środków gaśniczych i neutralizujących nowych składników, pochodzących z surowców odnawialnych, o mniejszym oddziaływaniu na środowisko, umożliwia wytworzenie kompozycji skutecznych preparatów stosowanych w akcjach ratowniczo-gaśniczych.
- Wytwarzanie nowych środków gaśniczych i neutralizujących w oparciu o związki powierzchniowo czynne otrzymany z materiałów oleochemicznych jest istotne nie tylko z uwagi na oszczędność surowców wyczerpywalnych, ale także ograniczanie negatywnego wpływu na środowisko surfaktantów trudno biodegradowalnych.
- W zależności od rodzaju palącego się materiału powinien zostać użyty odpowiedni środek gaśniczy, a jego stężenie powinno być możliwie małe przy zachowaniu odpowiedniej skuteczności działania. Środki gaśnicze należy dobierać w sposób zapewniający najlepszą skuteczność ugaszenia pożaru, co jednocześnie pozwoli ograniczyć skutki oddziaływania substancji chemicznych na środowisko naturalne i zastosować je w jak najniższym, efektywnym stężeniu.
- Użycie nieodpowiedniego środka gaśniczego może prowadzić do zmniejszenia zdolności wytwarzania piany oraz jej trwałości w zetknięciu z substancją gaszoną, co skutkuje wydłużeniem czasu potrzebnego do gaszenia (lub brakiem ugaszenia) i zwiększeniem ilości zużytego środka gaśniczego. Z uwagi na złą jakość wytworzonej piany i brak wystarczających zdolności zabezpieczenia przed ponownym zapaleniem może nastąpić wtórny rozwój pożaru. Trwający proces spalania będzie więc nadal aktywnym źródłem emisji substancji niebezpiecznych.
- Likwidacja rozlewów substancji ropopochodnych na drogach ma znaczenie nie tylko dla przywrócenia bezpieczeństwa ruchu drogowego i ograniczenia oddziaływania skażenia na środowisko, ale także zmniejsza destrukcyjny wpływ skażenia na nawierzchnię drogi. Z tego powodu ogranicza konieczność wytwarzania nowej warstwy asfaltowej i zapobiega negatywnemu oddziaływaniu na środowisko tego procesu. Usuwanie plam substancji ropopochodnych z nawierzchni dróg jest więc nie tylko działaniem doraźnym, przywracającym wymaganą szorstkość powierzchni i zapobiegającym przedostawaniu się zanieczyszczenia do środowiska. Działanie to ma także istotny wpływ na zwiększenie trwałości nawierzchni asfaltowej, co wpływa na poprawę bezpieczeństwa na drogach, a w perspektywie długofalowej sprzyja ograniczaniu wpływu produkcji mieszanek asfaltowych na środowisko.
- W efekcie stosowania niewłaściwie dobranych środków gaśniczych lub neutralizujących występują zarówno szkody związane ze zdarzeniem niebezpiecznym: wydzielanie szkodliwych produktów spalania, skażenie wód i gleb, jak też wynikające z wprowadzenia do środowiska nieefektywnego preparatu.
- Pomimo występujących zagrożeń ekologicznych związanych z wykorzystywaniem środków gaśniczych lub neutralizujących, ich stosowanie jest konieczne w celu ochrony życia i zdrowia ludzi, a także ograniczenia strat materialnych.
- Obecność środków powierzchniowo czynnych jest niekorzystna dla organizmów wodnych, dlatego należy zapobiegać przedostawaniu się do wód gruntowych

i powierzchniowych środków gaśniczych i neutralizujących wykorzystywanych w działaniach ratowniczych.

3. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych

Moje zainteresowania naukowe skupiają się na zagadnieniach związanych z działalnością ratowniczo-gaśniczą jednostek straży pożarnej w aspekcie ich wpływu na środowisko. Od początku swojej pracy badawczej koncentrowałam się na zwiększaniu skuteczności środków gaśniczych i ich trwałości oraz na ograniczaniu szkodliwego oddziaływania. Na wybór tematyki badawczej niewątpliwie wpływ miały potrzeby służb ratowniczych m.in. brak skutecznego, taniego środka do gaszenia lasów. Badania nad opracowaniem receptury zwilżacza stosowanego do pożarów lasów były przedmiotem projektu nr R00-00046/3 „Badania nad otrzymaniem ekologicznego, biodegradowalnego środka zwilżającego, zwiększającego skuteczność akcji ratowniczo – gaśniczych i podnoszącego bezpieczeństwo powszechne kraju” finansowanego ze środków MNiSW w latach 2007-2010 oraz mojej pracy doktorskiej. Innowacyjne, opatentowane rozwiązanie zostało nagrodzone na licznych, międzynarodowych i krajowych wystawach wynalazków oraz godłem promocyjnym Teraz Polska w roku 2012. Kontynuowane badania opracowanych receptur potwierdziły możliwości wykorzystywania środka do gaszenia biomasy: stogów siana, składów słomy, trocin a także drewna oraz pyłu węglowego.

Realizowane przeze mnie prace badawcze związane były również z ograniczaniem skutków awarii i katastrof m. in. w projektach „Technologia zmniejszenia zagrożenia wywołanego niekontrolowanym uwalnianiem substancji niebezpiecznych” – NCBR O R00 004812, 2010-2013, „Mobilny turbinowy system ratowniczo-gaśniczy” NCBR DOB – BIO6/06/113/2014 – 2017, oraz „Opracowanie innowacyjnego środka przeznaczonego do usuwania zanieczyszczeń i skażeń z infrastruktury drogowej oraz przemysłowej, 0004/R/ID3/2011/01, NCBR 2011-2013. Zainicjowałam podjęcie badań w tym zakresie, przygotowanie założeń do projektu badawczo-rozwojowego oraz realizowałam badania oceniające skuteczność nowej receptury w działaniach jednostek straży pożarnej, związanych z likwidacją rozlewów ropopochodne z powierzchni dróg. W rezultacie tego projektu powstały środki do likwidacji rozlewów ropopochodnych z powierzchni utwardzonych. Receptury i technologie wytwarzania tych preparatów są chronione prawnie. Także to nowatorskie rozwiązanie zdobyło wiele nagród w kraju i poza granicami konkursach i wystawach wynalazczych oraz godło promocyjne Teraz Polska 2014. Utworzyłam konsorcjum oraz przygotowałam wnioski o finansowanie i realizację projektu „Program do oceny ryzyka wystąpienia awarii w obiektach przemysłowych stwarzających zagrożenie poza swoim terenem”, NCBR DOB-BIO7/09/03/2015, 2015-2019, którego celem jest opracowanie programu do oceny ryzyka w zakładach stwarzających zagrożenie poza swoim terenem na podstawie identyfikacji zagrożeń wynikających z użytkowania substancji niebezpiecznych w obiektach przemysłowych. Realizacja celu umożliwi obliczanie zasięgów skutków awarii przemysłowych, w tym pozwoli wyznaczyć „bezpieczną odległość” oraz wypracowanie rekomendacji prawnych dotyczących planowania zagospodarowania przestrzennego.

Wyniki badań po uzyskaniu stopnia doktora zostały opublikowane w czasopiśmie znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (10 artykułów), materiałach konferencyjnych indeksowanych w WoS (6 artykułów), czasopiśmie listy B MNiSW (7 artykułów), w monografiach i rozdziałach monografii (1 monografia dwuautorska bez określenia autorstwa, 16 rozdziałów w monografiach wieloautorskich) oraz zaprezentowane na konferencjach krajowych i zagranicznych w formie 15 wykładów i komunikatów oraz 30 posterów.

Syntetyczne zestawienie dorobku naukowego przedstawiłam w tabeli 1, zaś w tabeli 2 Zestawienie opublikowanych prac naukowo-badawczych po doktoracie.

Szczegółowy wykaz wszystkich zrealizowanych projektów badawczych, opublikowanych prac naukowych lub twórczych prac zawodowych oraz informacja o osiągnięciach dydaktycznych,

współpracy naukowej i popularyzacji nauki przedstawiłam w załączniku nr 4 wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego.

Tabela 1 Zestawienie dorobku naukowego

Wykaz osiągnięć	Przed doktoratem	Po doktoracie	Łącznie
Sumaryczna liczba publikacji	14	56	70
Suma punktów za publikacje wg wykazów MNiSW	56 ⁴	696	751
Sumaryczny Impact Factor	-	11,631	11,631
Indeks Hirscha wg bazy Web of Science	-	3	3
Liczba cytowań wg bazy Web of Science	-	20	20
Publikacje znajdujące się w bazie JCR	-	22	22
Artykuły w czasopismach innych niż znajdujące się w bazie JCR	14	11	35
Autorstwo rozdziału w monografii	-	23	23
Udzielone patenty	-	10	10
Udział w projektach badawczych	2 (4) ⁵	9 (14) ⁵	11 (18) ⁵
Recenzowanie publikacji w czasopismach z bazy JCR		2	2
Recenzowanie publikacji w czasopismach nieposiadającym współczynnika wpływu Impact Factor (IF), wymienione w części B wykazu MNiSW oraz w materiałach konferencyjnych	-	17	17
Udział w konferencjach krajowych i międzynarodowych (prezentacja referatów i posterów)	3	25(45)	28(48)



⁴ Do obliczeń przyjęto wartość ustanowioną w pierwszym roku punktacji czasopism przez MNiSW

⁵ Łącznie z zadaniami statutowymi

Tabela 2 Zestawienie opublikowanych prac naukowo-badawczych po doktoracie

Rodzaj publikacji	Liczba publikacji	Suma punktów	Sumaryczny IF (rok publikacji)
Publikacje naukowe w czasopismach znajdujących się w bazie JCR (Web of Science) oraz posiadające Impact Factor	10	190	11,631
Publikacje naukowe znajdujące się w bazach (Web of Science) – nieposiadające Impact Factor	6	90	-
Publikacje w czasopismach z listy B MNiSW	7	60	-
Rozdziały w monografii	23	84	
Patenty	10	270	
ŁĄCZNIE	56	694	11,631

4. Osiągnięcia dydaktyczne

Przed rozpoczęciem pracy na stanowisku naukowo-dydaktycznym w Szkole Głównej Służby Pożarniczej prowadziłam zajęcia dla studentów Wydziału Inżynierii Bezpieczeństwa Wojskowej Akademii Technicznej. W czasie swojej pracy na stanowisku badawczo-dydaktycznym, a wcześniej naukowo-dydaktycznym, jestem zaangażowana w realizację zajęć dydaktycznych na Wydziale Inżynierii Bezpieczeństwa Cywilnego i Wydziale Inżynierii Bezpieczeństwa Pożarowego Szkoły Głównej Służby Pożarniczej w Warszawie. W dotychczasowej karierze dydaktycznej, od 2016r. byłam opiekunem 15 prac magisterskich i 1 pracy inżynierskiej. Obecnie sprawuję opiekę nad 6 pracami magisterskimi.

Jestem również współautorem instrukcji do ćwiczeń laboratoryjnych z przedmiotów: Monitorowanie Zagrożeń Bezpieczeństwa dla studentów I roku studiów I stopnia na Wydziale Inżynierii Bezpieczeństwa Cywilnego oraz Współczesne Problemy Inżynierii Środowiska dla studentów I roku studiów II stopnia na Wydziale Inżynierii Bezpieczeństwa Pożarowego.

W ramach działalności organizacyjnej brałam udział w organizacji trzech konferencji. W latach 2016-2018 byłam Członkiem Wydziałowej Komisji Rekrutacyjnej, ocenie jestem w składzie odwoławczej komisji dyscyplinarnej do spraw studentów na kadencję w latach 2016-2020. Szczegółowy wykaz osiągnięć naukowo-dydaktycznych i organizacyjnych przedstawiłam w załączniku nr 4.

Literatura

016/BC/CNBOP-PIB, 2011-2015. *Określenie zakresu stosowania i przydatności nowoczesnych preparatów chemicznych w akcjach ratowniczo-gaśniczych*, Józefów: materiały niepublikowane.

Abdel-Rahem, R. & Ayesh, A., 2008. Surface activity of newly nonionic surfactants at air/water interface and their interaction with clay and teflon. *Tenside Surfactants Detergents*, 45(3), pp. 137-143.

Anastas, P. & Warner, J., 1998. *Green Chemistry: Theory and Practice*. New York: Oxford University Press.

Anderson, J. O., Thundiyil, J. G. & Stolbach, A., 2012. Clearing the Air: A Review of the Effects of Particulate Matter Air Pollution on Human Health. *Journal of Medical Toxicology*, 8(2), p. 166-175.



- Aouizerats, B., van der Werf, G. i Balasubramanian, R., 2015. Importance of transboundary transport of biomass burning emissions to regional air quality in Southeast Asia during a high fire event. *Atmos Chem Phys*, Tom 15, pp. 363-373.
- Austin, C., Wang, D., Ecobichon, D. i Dussault, G., 2001. Characterization of volatile organic compounds in smoke at experimental fires. *Journal of Toxicology and Environmental Health A*, 63(3), pp. 191-206.
- Bańkowski, W. i inni, 2014. W. Bańkowski, B. Twardochleb, M. Gajewski, A. Wróbel, K. Mirski. *Logistyka*, Issue 3, p. 294.
- Brand-Rauf, P. i inni, 1988. Health hazards of firefighters: Exposure assessment. *British Journal of Industrial Medicine*, Tom 45.
- Bubbico, R. i inni, 2016. Conditional probabilities of post-release events for hazardous materials pipelines. *Process Safety and Environmental Protection*, Tom 104, pp. 95-110,.
- Chiriaco, M. i inni, 2011. Comparison of approaches for reporting forest fire-related biomass loss and greenhouse gas emissions in southern Europe. *International Journal of Wildland Fire*, 2(6), pp. 730-738.
- CLP (2008) Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady z 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin.
- Dz.U. 1991 nr 88 poz. 400 (z późn. zm) Ustawa z dnia 24 sierpnia 1991 r. o Państwowej Straży Pożarnej.
- Dz.U. 2001 nr 62 poz. 627 (z późn. zm) Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo ochrony środowiska.
- (Dz.U. 2007.143.1002) Rozporządzenie Ministra Spraw Wewnętrznych i Administracji z dnia 20 czerwca 2007 r. w sprawie wykazu wyrobów służących zapewnieniu bezpieczeństwa publicznego lub ochronie zdrowia i życia oraz mienia, a także zasad wydawania dopuszczenia tych wyrobów do .
- Dz.U.2013.21 z późn. zm. , 2012. *Dz. U. 2013, poz. 21 Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach*, brak miejsca: brak nazwiska
- Elmas, N. i Bentli, I., 2013. Environmental and depositional characteristics of diatomite deposit, Alayunt Neogene Basin (Kutahya), West Anatolia, Turkey. *Environmental Earth Sciences*, Tom 68, pp. 395-412.
- Felegeanu, D., Nedeff, V. i Panainte, M., 2012. The prevention of hazardous substances major accidents. *Journal of Engineering Studies and Research*, 18(3), pp. 61-68.
- Fernández-Fernández, M., Gómez-Rey, M. & González-Prieto, S., 2015. Effects of fire and three fire-fighting chemicals on main soil properties, plant nutrient content and vegetation growth and cover after 10 years. *Science of The Total Environment*, Volume 515-516, pp. 92-100.
- GUS, 2018. *Przewozy ładunków i pasażerów w 2017 roku*, Warszawa: GUS.
- Hanson, D., Britney, E., Earle, C. & Stewart, T., 2013. Adapting Habitat Equivalency Analysis (HEA) to assess environmental loss and compensatory restoration following severe forest fires. *Forest Ecology Management*, Volume 29, pp. 166-177.
- Harding, B. Z., Zhang, B., Chen, H. i Mannan, M. S., 2016. Efficacy of decontamination foam on a non-polar hazardous chemical surrogate. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, Tom 43, pp. 457-463.
- Holemann, H., 1994. *Environmental Problems Caused by Fires and Fire-Fighting Agents*, Wuppertal: International Association for Fire Safety Science.
- Hubert, M. J. i Walker, G. R., 2002. *Aqueous foamable concentrates and methods*. brak miejsca Patent nr WO 2002009819 A.
- Hurley, M. i inni, 2016. *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*. New York: Springer.
- Impact Forecasting, 2016. *2015 Annual Global Climate and Catastrophe Report*, brak miejsca: AON Benfield.
- Jaszkiewicz, A. i Twardochleb, B., 2013. Badanie biodegradowalności i toksykologia opracowanego środka zmywającego. W: J. Rakowska, red. *Problemy usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych z infrastruktury drogowej oraz przemysłowej*. Józefów: CNBOP-PIB, pp. 75-84.
- KG PSP, 2010-2016. *Dane statystyczne KG PSP*, brak miejsca: brak nazwiska
- Kowalski, S., 2004. *Inżynieria materiałów porowatych*. Poznań: Politechnika Poznańska.

- Król, B., Prochaska, K. i Chrzanowski, Ł., 2012. Biodegradability of Firefighting Foams. *Fire Technology*, 48(2), p. 173–181.
- Kumar, V. i inni, 2010. Chemical, biological, radiological, and nuclear decontamination: Recent trends and future perspective. *Journal of Pharmacy Bioallied Sciences*, 2(3), p. 220–238.
- Lin, L.-H., Wang, C.-C., Chen, K.-M. i Lin, P.-C., 2013. Synthesis and physicochemical properties of silicon-based gemini surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Tom 436, pp. 881-889.
- Martienssen, M. i Schirmer, M., 2007. Use of surfactants to improve the biological degradation of petroleum hydrocarbons in a field site study. *Environmental Technology*, 28(5), pp. 573-582.
- Meyers, D., 2006. *Surfactant science and technology*. s.l.:Wiley.
- Mohanty, G. i Mukherji, S., 2007. Effect of an emulsifying surfactant on diesel degradation by cultures exhibiting inducible cell surface hydrophobicity. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 82(11), pp. 1004-1011.
- OECD, 2002. *Hazard Assessment of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and its Salt*, brak miejsca: brak nazwiska
- Pajak, M., Madej, M., Ozimina, D. i Milewski, K., 2016. Transport drogowy towarów niebezpiecznych - prognoza na lata 2015-20120. *Autobusy: technika, eksploatacja, systemy transportowe*, 17(4), pp. 127-132.
- Paryjczak, T. i Lewicki, A., 2003. Zielona chemia. Wybrane zagadnienia. *Przemysł chemiczny*, 82(8-9), pp. 525-531.
- Patel, M., 2003. Surfactants Based on Renewable Raw Materials. Carbon Dioxide Reduction Potential and Policies and Measures for the European Union. *Journal of Industrial Ecology*, 7(3-4), pp. 47-62.
- Pawelczyk, R. i Maresz, K., 2004. Dyspersja gazu w cieczach o różnej lepkości. *Inżynieria Chemiczna i Procesowa*, 25(3/3), pp. 1455-1460.
- Quinete, N. i inni, 2010. Degradation Studies of New Substitutes for Perfluorinated Surfactants. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 59(1), pp. 20-30.
- Radwan, K., Rakowska, J., Brojanowska, A. i Trzaskowski, W., 2016. *Impact of firefighting foam-forming ingredients on corrosivity of fire extinguishing systems OF FIRE-FIGHTING FOAM-FORMING INGREDIENTS ON CORROSIVITY OF FIRE EXTINGUISHING SYSTEMS*. vien, MECO 41 - Book of Abstracts The 41st Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics .
- Rakowska, J., 2011. *Badania nad otrzymaniem ekologicznego, biodegradowalnego środka zwilżającego do gaszenia lasów i torfowisk - rozprawa doktorska*. Józefów-Poznań: CNBOP-PIB.
- Rakowska, J., 2012. Usuwanie substancji ropopochodnych z dróg i gruntów. In: *Usuwanie substancji ropopochodnych z dróg i gruntów*. Józefów: CNBOP-PIB, p. 139.
- Rakowska, J. i Porycka, B., 2012. *Ocena efektywności stosowania zanieczyszczonych wód powierzchniowych w akcjach gaśniczych*. Józefów: CNBOP-PIB.
- Rakowska, J., Porycka, B. i Radwan, K., 2014a. Zastosowanie pian gaśniczych i zwilżaczy do gaszenia pożarów lasów, torfowisk i zarośli. W: *Inżynieria bezpieczeństwa a zagrożenia cywilizacyjne. Zmienność zagrożeń a innowacje w ratownictwie*. Częstochowa: CSPSP w Częstochowie, pp. 183-202.
- Rakowska, J. i inni, 2014. *Chemical Papers*, 86(6), pp. 823-833.
- Rakowska, J., Radwan, K. i Porycka, B., 2015a. Metody oceny środków pianotwórczych do gaszenia pożarów w portach morskich. *Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza*, 39(3), p. 67–76.
- Rakowska, J., Radwan, K. i Riegert, D., 2016. Effectiveness of degreasing agents in removing petroleum compounds from asphalt pavement. W: M. Al Ali i P. Platko, redaktorzy *Advances and Trends in Engineering Sciences and Technologies, Proceedings of the International Conference on Engineering Sciences and Technologies*. London: Taylor&Francis Group, pp. 165-170.
- Riegert, D., Radwan, K., Rakowska, J. i Miazga, A., 2016. Wpływ składu chemicznego i morfologii na sorpcyjność materiałów porowatych. *Materiały Ceramiczne*, 68(1), pp. 22-27.

- Riegert, D., Radwan, K., Suchorab, P. i Rakowska, J., 2014. Charakterystyka podstawowych właściwości fizycznych wybranych sorbentów mineralnych. *Materiały Ceramiczne*, 66(2), pp. 115-120.
- Rim-Rukeh, A., 2014. An Assessment of the Contribution of Municipal Solid Waste Dump Sites Fire to Atmospheric Pollution. *Open Journal of Air Pollution*, Tom 3, pp. 53-60.
- Romagnoli, E., Barboni, T., Santoni, P. i Chiaramonti, N., 2014. Quantification of volatile organic compounds in smoke from prescribed burning and comparison with occupational exposure limits. *Natural Hazards Earth System Sciences*, Tom 14, pp. 1049-1057.
- Ruppert, W., Verdonik, D. i Hanauska, C., 2005. *Environmental impact of fire fighting foams*, Baltimore: Hughes Associates Inc. .
- Sanatkar, N., Masalova, I. & Malkin, A. Y., 2014. Effect of surfactant on interfacial film and stability of highly concentrated emulsions stabilized by various binary surfactant mixtures. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 461, pp. 85-91.
- Seow, J., 2013. *Fire Fighting Foams with Perfluorochemicals – Environmental Review*. brak miejsca: Pollution Response Unit, Department of Environment and Conservation Pollution Western Australia .
- Seveso III, 2012. *Directive 2012/18/EU of the European Parliament and of the Council of 4 July 2012 on the control of major-accident hazards involving dangerous substances, amending and subsequently repealing Council Directive 96/82/EC*, brak miejsca: European Parliament and of the Council.
- Seveso, 1982. *Council Directive 82/501/EEC on the major accident hazards of certain industrial activities*, brak miejsca: brak nazwiska
- Stockholm Convention, 2009. *Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. Adoption of Amendments to Annexes A, B and C.*, brak miejsca: Organizacja Narodów Zjednoczonych.
- Surygała, J. i Śliwka, E., 2000. *Zanieczyszczenia naftowe w gruncie*. Wrocław: Oficyna Wyd. PWr.
- Ślosorz, Z., Radwan, K. i Rakowska, J., 2015. Wpływ warunków przechowywania na zdolność pochłaniania zanieczyszczeń przez sorbenty stosowane w ratownictwie chemiczno-ekologicznym. W: T. Bajda, red. *Sorbenty mineralne 2015*. Kraków: AGH, pp. 347-354.
- Thompson, G., 1988. *Film forming fluoroprotein foam concentrate*. brak miejsca Patent nr WO 8803425.
- Tripathy, D. B., Mishra, A., Clark, J. i Farmer, T., 2018. Synthesis, chemistry, physicochemical properties and industrial applications of amino acid surfactants: A review. *Comptes Rendus Chimie*, 21(2), pp. 112-130.
- Tureková, I. i Balog, K., 2010. The environmental impacts of fire-fighting foams. *Research Papers Faculty of Materials Science and Technology Slovak University of Technology*, 18(29), pp. 111-120.
- Urbanski, S., 2014. Wildland fire emissions, carbon, and climate: Emission factors. *Forest Ecology and Management*, Tom 317, pp. 51-60.
- Vesely', D., Kalendova, A. i Kalenda, . P., 2010. A study of diatomite and calcined kaoline properties in anticorrosion. *Progress in Organic Coatings*, Tom 68, p. 173-179.
- WE 1907 (2006) Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006 r. w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH) i utworzenia Europejskiej Agencji Chemikaliów.
- WE 648 (2004) Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 31 marca 2004 r. w sprawie detergentów.
- Xue, C. i inni, 2011. Synthesis and properties of novel alkylbetaine zwitterionic gemini surfactants derived from cyanuric chloride. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 375(1-3), pp. 141-146.
- Zieliński, R., 2017. *Surfaktanty. Budowa, właściwości, zastosowania*. 3 red. Poznań: Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu.

