

Monografie CNBOP-PIB 2012

ISBN 978-83-61520-53-5



Usuwanie substancji ropopochodnych z dróg i gruntów

*Joanna Rakowska
Katarzyna Radwan
Zuzanna Ślosorz
Ewa Pietraszek
Michał Łudzik
Paweł Suchorab*

Usuwanie substancji ropopochodnych z dróg i gruntów

mł. bryg. dr inż. Joanna Rakowska

mgr Katarzyna Radwan

mgr inż. Zuzanna Ślosorz

dr Ewa Pietraszek

mgr Michał Łudzik

mgr inż. Paweł Suchorab



CENTRUM NAUKOWO-BADAWCZE OCHRONY PRZECIWPOŻAROWEJ

im. Józefa Tuliszkowskiego

PAŃSTWOWY INSTYTUT BADAWCZY

Józefów 2012 r.

Redakcja wydania: mł. bryg. dr inż. Joanna Rakowska

Recenzenci: dr Tomasz Węsierski
dr inż. Stefan Wilczkowski

Przygotowanie do wydania: Maciej Rudnik

ISBN 978-83-61520-53-5

© Copyright by Wydawnictwo Centrum Naukowo-Badawczego Ochrony Przeciwpożarowej im. Józefa Tuliszkowskiego Państwowego Instytutu Badawczego

Wydawca:

Centrum Naukowo-Badawcze Ochrony Przeciwpożarowej
im. Józefa Tuliszkowskiego
Państwowy Instytut Badawczy
05-420 Józefów k/Otwocka ul. Nadwiślańska 213
www.cnbop.pl

Nakład: 250 egz.

Projekt okładki:
Barbara Dominowska

Druk i oprawa:
Barbara Dominowska, Beata Lenarczyk
Poligrafia CNBOP-PIB
Józefów

SPIS TREŚCI

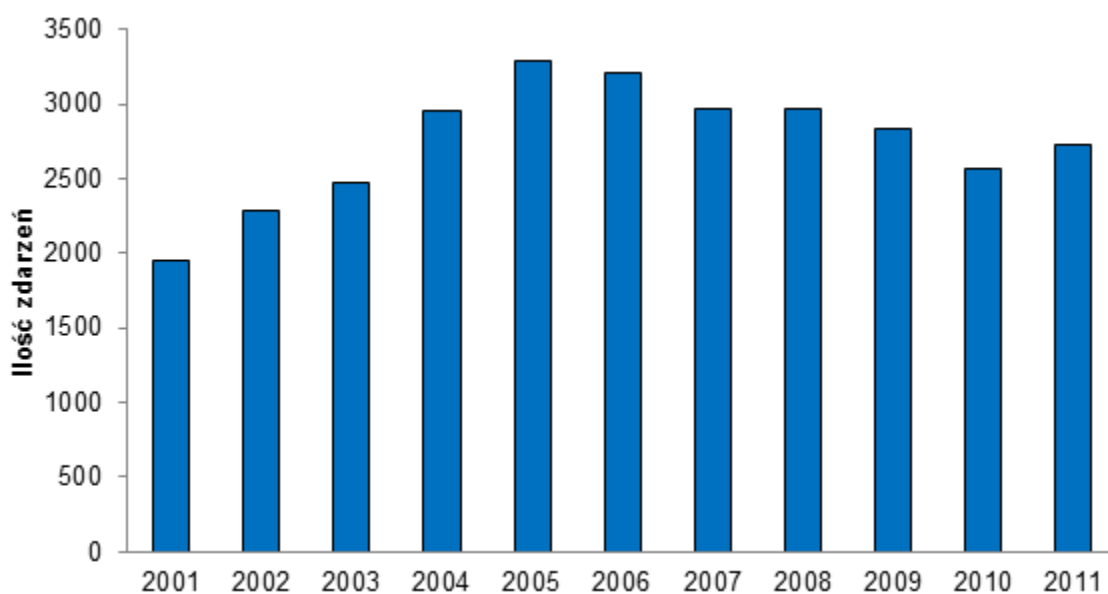
1. WSTĘP	5
2. GRUNTY I POWIERZCHNIE UTWARDZONE – <i>Katarzyna Radwan</i>	9
2.1 Rodzaje gruntów	9
2.2 Powierzchnie utwardzone	10
2.2.1 Nawierzchnie asfaltowe	10
2.2.2 Kostka brukowa i płyty chodnikowe	13
2.2.3 Powierzchnie przemysłowe	13
3. CHARAKTERYSTYKA PRODUKTÓW ROPOPOCHODNYCH – <i>Joanna Rakowska</i>	16
4. WPLYW ŚRODOWISKA NA ZACHOWANIE SIĘ SUBSTANCJI ROPOPOCHODNYCH W GRUNCIE – <i>Joanna Rakowska</i>	20
5. ODDZIAŁYWANIE ROPOPOCHODNYCH NA LUDZI I ŚRODOWISKO – <i>Ewa Pietraszek, Joanna Rakowska</i>	23
5.1 Środowisko wodne.....	23
5.2 Wpływ zanieczyszczeń węglowodorów ropopochodnych na środowisko glebowe.....	25
5.3 Wpływ zanieczyszczeń ropopochodnych na rośliny	28
5.4 Wpływ substancji ropopochodnych na zwierzęta.....	30
5.5 Wpływ substancji ropopochodnych na człowieka.....	31
6. WPLYW PRODUKTÓW POCHODZENIA NAFTOWEGO NA CECHY FIZYCZNO-MECHANICZNE BETONU – <i>Paweł Suchorab</i>	37
6.1 Mechanizmy niszczenia struktury betonu przez produkty pochodzenia naftowego	39
6.2 Doświadczalne badania betonu i oddziałującego środowiska	41
6.3 Ochrona betonu w środowiskach ropopochodnych	42
6.3.1 Ochrona materiałowo-strukturalna	42
6.3.2 Ochrona powierzchniowa	43
7. PRAKTYCZNE ASPEKTY USUWANIA ZANIECZYSZCZEŃ ROPOPOCHODNYCH Z GRUNTÓW I POWIERZCHNI UTWARDZONYCH – <i>Ewa Pietraszek, Zuzanna Śłosorz, Joanna Rakowska</i>	45
7.1 Metody usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych z gruntów i powierzchni utwardzonych.....	45
7.1.1 Metody fizyczne.....	46

7.1.2 Metody termiczne.....	52
7.1.3 Metody chemiczne	53
7.1.4 Metody biologiczne.....	54
7.2 Techniki remediacji - podział ze względu na miejsce prowadzenia procesu	59
7.2.1 Metody <i>in situ</i>	59
7.2.2 Metody <i>ex situ</i>	60
7.3 Substancje do usuwania skażeń	63
8. REMEDIACJA GRUNTU ROZTWORAMI SURFAKANTÓW – <i>Joanna Rakowska, Katarzyna Radwan, Zuzanna Ślosorz</i>	65
8.1 Aktywność powierzchniowa surfaktantów	66
8.2 Micelizacja i układy micelarne	69
8.3 Solubilizacja micelarna	73
8.4 Zdolności dyspergujące emulsji.....	80
9. USUWANIE ZANIECZYSZCZEŃ ROPOPOCHODNYCH Z GRUNTÓW I POWIERZCHNI UTWARDZONYCH – <i>Zuzanna Ślosorz, Paweł Suchorab, Michał Łudzik</i>	86
9.1 Fizykochemia procesu usuwania zanieczyszczeń	86
9.2 Wpływ substancji stosowanych w preparatach do usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych na środowisko i człowieka.....	89
9.3.1 Substancje stosowane w preparatach dyspergujących stosowanych do usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych.....	90
9.3.2 Oddziaływanie surfaktantów na środowisko.....	90
10. OCENA SKUTECZNOŚCI USUWANIA SUBSTANCJI ROPOPOCHODNYCH Z GRUNTÓW I POWIERZCHNI UTWARDZONYCH – <i>Katarzyna Radwan, Zuzanna Ślosorz, Joanna Rakowska</i>	1077
10.1 Zdolności emulgowania	108
10.2 Zdolność wymywania zanieczyszczeń ropopochodnych.....	115
11. PODSUMOWANIE.....	127
12. BIBLIOGRAFIA	133

1. WSTĘP

Ciągle rosnące potrzeby człowieka powodują doskonalenie istniejących i powstawanie nowych osiągnięć techniki i technologii. Niestety, wraz z rozwojem cywilizacyjnym rośnie również ingerencja ludzi w środowisko naturalne, wynikiem czego jest tworzenie nowych zagrożeń związanych z produkcją, transportem, użytkowaniem oraz składowaniem odpadów substancji niebezpiecznych. Do najczęstszych przyczyn występowania zanieczyszczeń środowiska naturalnego należą niezwykle uciążliwe rozlewy związków ropopochodnych.

Obecnie substancje chemiczne mają coraz większe zastosowanie. Używa się ich nie tylko w przemyśle, ale również w innych aspektach życia codziennego. Ropa naftowa jest podstawowym surowcem przemysłu petrochemicznego, który jest stosowany do otrzymywania np. benzyny, nafty, olejów napędowych i opałowych, smarów, parafiny, asfaltów, mazutów, wazelin i wielu materiałów syntetycznych. Ropa naftowa służy również do produkcji całej gamy produktów np. leków, kosmetyków, barwników, materiałów wybuchowych, nawozów sztucznych, włókien sztucznych i przędzy, atramentu, środków owadobójczych, plastiku, syntetycznego kauczuku. Postępująca industrializacja i rozwój motoryzacji są przyczyną coraz większego zapotrzebowania na produkty chemiczne, w tym naftowe, co nieuchronnie pociąga za sobą zwiększenie przypadków zanieczyszczenia środowiska tymi związkami (**Rys. 1**).



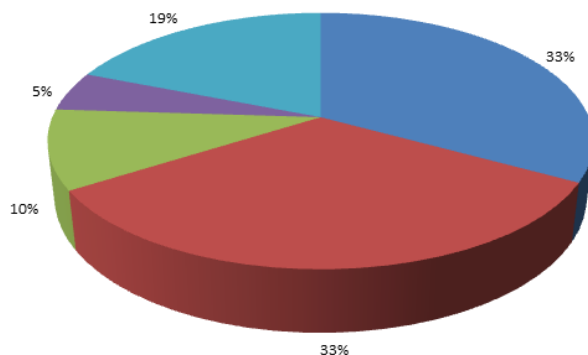
Rys. 1 Ilość zdarzeń z udziałem węglowodorów ropopochodnych w latach 2001-2011 [1]

Towary niebezpieczne są przewożone głównie transportem lądowym (drogowym i kolejowym), niewielką część stanowi transport wodny, śródlądowy, morski oraz transport lotniczy. W celu zapewnienia bezpieczeństwa ludzi, środowiska a także dóbr materialnych w trakcie przewozu substancji niebezpiecznych, zostały opracowane przepisy, które regulują warunki i kontrolę ich przewozu. Światowy transport towarów niebezpiecznych jest regulowany przez międzynarodowe umowy sporządzane zgodnie z zaleceniami dotyczącymi transportu towarów niebezpiecznych Organizacji Narodów Zjednoczonych.

Ze względu na wysoki udział produktów rafineryjnych wśród transportowanych substancji niebezpiecznych (dla przykładu w Polsce stanowią one około 91% substancji transportowanych drogą lądową), można oczekiwać ich znacznego udziału w zdarzeniach losowych.

Analiza statystyczna zdarzeń z udziałem produktów ropopochodnych (benzyny, paliwa lotniczego, olejów opałowych i napędowych oraz innych pochodnych ropy naftowej) na przestrzeni lat 2001-2011 (**Rys. 1**) pokazuje, że liczba wypadków z udziałem tych substancji ustabilizowała się. Weryfikacji takiej hipotezy dokonano w oparciu o statystyki zdarzeń dla lat 2000 - 2011 z udziałem substancji niebezpiecznych, opublikowane przez Komendę Główną Państwowej Straży Pożarnej [1]. Prawdopodobnie, mimo wzrostu ilości wytwarzanych, przewożonych i użytkowanych chemikaliów, podniosło się także bezpieczeństwo użytkowania tych substancji związane ze stosowaniem technologii oraz nowych uregulowań prawnych ukierunkowanych na ochronę środowiska.

Spośród 512 skatalogowanych substancji, aż 18% stanowią związki ropopochodne. Najistotniejszy jest jednak fakt, iż liczba zarejestrowanych zdarzeń z udziałem substancji ropopochodnych obejmuje ponad 81% analizowanych przypadków tj. 32 484 w stosunku do 39 966 wszystkich wypadków, w których nastąpiło uwolnienie substancji niebezpiecznych (**Rys. 2**).



Rys. 2 Udział substancji ropopochodnych w zdarzeniach powiązanych z substancjami niebezpiecznymi: ■ destylaty z ropy naftowej lub produkty naftowe, ■ paliwo dla silników Diesla, olej gazowy i olej opałowy lekki, ■ paliwo silnikowe (benzyny nisko- i wysokooktanowe), ■ inne związki ropopochodne, ■ inne substancje niebezpieczne [1]

Dalsza analiza pokazuje, iż źródłem 76% zdarzeń są trzy grupy substancji: destylaty i produkty naftowe, oleje (napędowy, gazowy i opałowy lekki) i paliwa (benzyny nisko- i wysokooktanowe). Udział pozostałych 15 substancji to zaledwie 5% wypadków.

Jednym z istotnych niebezpieczeństw, występujących przede wszystkim w państwach uprzemysłowionych, jest zagrożenie wynikające z poważnych awarii przemysłowych. Stale bowiem wzrasta liczba zakładów dużego i zwiększonego ryzyka tego typu zdarzeń. Wskaźnik wzrostu, odnotowany w latach 2002 - 2009 przez Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, wynosił 15 dla zakładów dużego ryzyka i 6 dla zakładów zwiększonego ryzyka. W efekcie czego łączna liczba zakładów podlegających przepisom o przeciwdziałaniu poważnym awariom przemysłowym wynosiła na koniec 2009 roku 360 jednostek. W obydwu grupach znaczący odsetek stanowi również przemysł oparty na produktach destylacji ropy naftowej – odpowiednio 28,2% dla zakładów dużego ryzyka poważnych awarii przemysłowych i 26,9% dla zakładów o zwiększonym poziomie takiego ryzyka. Awarie powstające w obiektach technologicznych lub magazynowych, w których znajdują się duże ilości niebezpiecznych substancji chemicznych powodują przedostanie się ich do otoczenia. Tym samym uwolnienie substancji niebezpiecznych może stanowić zagrożenie dla zdrowia i życia ludzkiego oraz powodować skażenia środowiska, zanieczyszczając wody powierzchniowe i gruntowe, gleby czy powietrze [2]. W efekcie wycieku substancji ropopochodnych może wystąpić [3]:

- przesiąkanie substancji ropopochodnych do wód podziemnych i gruntu na skutek nieszczelności lub awarii urządzeń podziemnych oraz powierzchniowy wpływ

zanieczyszczonych produktów ropopochodnych do wód powierzchniowych i roztopowych z utwardzonych powierzchni.

- zanieczyszczenia powietrza w wyniku parowania ropy i ich pochodnych podczas zrzutu paliwa z cystern do zbiorników podziemnych, dochodzi wtedy do wypychania ze zbiorników oparów benzyny do powietrza. Przedostawanie się paliwa do powietrza następuje również podczas tankowania pojazdów oraz uwalniania spalin szczególnie intensywnego w ruchu miejskim oraz w pobliżu dróg i autostrad.

Ponadto, należy zwrócić uwagę na fakt, że ważnym zjawiskiem, często towarzyszącym poważnym awariom przemysłowym, jest powstawanie nowych, niewystępujących w normalnych warunkach procesu, niebezpiecznych substancji. Chemikalia te stanowią dodatkowe zagrożenie, najczęściej przewyższające wielkość zagrożenia związanego z użytkowaniem i składowaniem w zakładzie substancji niebezpiecznych.

Źródła potencjalnych zanieczyszczeń podłoża gruntowego produktami pochodzenia naftowego można podzielić zasadniczo na dwie grupy [4]:

- miejsca o znanej lokalizacji np. rurociągi przesyłowe ropy, rafinerie i przetwórnice ropy, zakłady chemiczne, stacje paliw, bazy magazynowe CPN, bazy przeładunkowe, tereny przemysłowe i poprzemysłowe, lotniska, bazy wojskowe, torowiska, bocznice kolejowe, urządzenia wydobywające ropę,
- zdarzenia losowe np. próby kradzieży paliwa z cystern, klęski żywiołowe czy lokalne konflikty zbrojne.

Do podstawowych czynników wpływających na zanieczyszczenie środowiska przez produkty ropopochodne, należy zaliczyć także [4,5] niewłaściwą obsługę urządzeń magazynowania, dystrybucji i transportu,

- wady konstrukcyjne i materiałowe urządzeń,
- brak podstawowych zabezpieczeń przed uszkodzeniami i skutkami awarii technicznych,
- wycieki paliwa podczas transportu cysternami kolejowymi i samochodowymi oraz przeładunku,
- wycieki z rurociągów przemysłowych,
- niewłaściwe postępowanie ze ściekami i odpadami.

2. GRUNTY I POWIERZCHNIE UTWARDZONE

Katarzyna Radwan

2.1 Rodzaje gruntów

Grunt to zespół cząstek mineralnych, niekiedy z substancją organiczną w postaci osadu, który może być rozdrobniony przez delikatne rozcieranie w ręce i który zawiera wodę i powietrze (a niekiedy także inne gazy) [6]. Grunt stanowi wierzchnia warstwa ziemi zmieniona i wykorzystywana przez człowieka. Zależnie od frakcji materiału mineralnego wyróżnia się grunty bardzo gruboziarniste (kamienie, głazy), gruboziarniste (żwiry i piaski) lub drobnoziarniste (pyły oraz ropy) [6]. Klasyfikacji gruntów dokonuje się również na podstawie laboratoryjnych badań granicy plastyczności, która pozwala wyróżnić grunty spoiste i niespoiste. Innymi kryteriami określającymi rodzaj gruntu mogą być np. porowatość, wilgotność [7].

Specyficznym rodzajem gruntów nadających się pod uprawę są gleby zawierające w swym składzie oprócz substancji mineralnej także materię organiczną. Gleba (pedosfera) jest to biologicznie czynna powierzchniowa warstwa skorupy ziemskiej (do 2 m miąższości), powstała w procesie glebotwórczym ze skały macierzystej (minerału) pod wpływem czynników glebotwórczych. Częścią gleby są organizmy glebowe [8]. Gleba jest układem trójfazowym i składa się z fazy stałej, ciekłej (roztwór glebowy) i gazowej. Można również wyróżnić czwartą fazę – aktywną fizjologicznie, na którą składa się mikroflora glebowa, mikrofauna glebowa oraz żywe korzenie. Gleba jest więc bardzo skomplikowanym układem fizykochemicznym, a jej właściwości są znacznie zróżnicowane. [9].

Rodzaj gleby określa się zgodnie z Systematyką Gleb Polski według Polskiego Towarzystwa Gleboznawczego z 1989 roku [10] na podstawie genezy i właściwości materiałów macierzystych, z których wytworzyła się gleba oraz ilości substancji organicznej, która powstała w procesie glebotwórczym np.:

- gleby biellicowe - o barwie jasnej, powstałe na piaskach,
- gleby tundrowe - zawierające cienką warstwę próchnicy,

- czarnoziemy – o bardzo ciemnej barwie, powstałe na lessach, zawierające dużą ilość próchnicy,
- mady - o ciemnej barwie, powstałe z drobnych osadów naniesionych przez rzekę,
- gleby wulkaniczne - żyzne, powstałe w miejscach aktywności wulkanicznej.

2.2 Powierzchnie utwardzone

2.2.1 Nawierzchnie asfaltowe

Nawierzchnie drogowe można podzielić ze względu na ich konstrukcję, odkształcalność, zdolność do przenoszenia obciążeń i rodzaj materiałów zastosowanych do warstwy jezdnej. Ze względu na odkształcalność nawierzchnie dzielimy na:

- podatne – nawierzchnie o konstrukcji odkształcającej się plastycznie pod działaniem obciążeń (nawierzchnie brukowcowe, tłuczniowe i asfaltowe na podbudowach podatnych);
- półsztywne – nawierzchnie asfaltowe o podbudowie z betonu, chudego betonu, kruszyw lub gruntów stabilizowanych;
- sztywne – nawierzchnie o konstrukcji odkształcającej się sprężysto pod działaniem obciążeń (nawierzchnie z betonu cementowego).

Większość nawierzchni twardych jest wykonywana jako nawierzchnie podatne lub sztywne. Nawierzchnie podatne stanowią w Europie i w Polsce około 90% ogólnej długości dróg twardych.



Rys. 3 Warstwy konstrukcyjne nawierzchni asfaltowych [11]

Warstwy konstrukcyjne nawierzchni, tj. warstwa ścierna, wiążąca i podbudowa, mogą być wykonywane z mieszanek mineralno-asfaltowych. Mieszanka mineralno-asfaltowa składa się z lepiszcza asfaltowego, kruszywa drobnego i grubego, wypełniacza oraz dodatków. W mieszankach mineralno-asfaltowych lepiszcze asfaltowe stanowi średnio tylko około 5%, a mimo to jego wpływ na właściwości mieszanek jest decydujący. W Polsce do budowy warstw konstrukcyjnych nawierzchni stosuje się dwa rodzaje mieszanek mineralno-asfaltowych. Do warstw podbudowy i wiążącej wykorzystywane są: beton asfaltowy (AC) i beton asfaltowy o wysokim module sztywności (AC WMS), natomiast do warstwy ścierniej: beton asfaltowy (AC), mastyks grysowy (SMA), asfalt lany (MA), beton asfaltowy do cienkich warstw ściernalnych (BBTM) i asfalt porowaty (PA).

Beton asfaltowy jest najczęściej stosowanym rodzajem mieszanki mineralno-asfaltowej, w której kruszywo o uziarnieniu ciągłym tworzy strukturę wzajemnie się klinującą.

- mastyks grysowy jest to mieszanka mineralno-asfaltowa składająca się z grubego, łamanego kruszywa o nieciągłym uziarnieniu, związanego mastyksem.
- asfalt lany jest to mieszanka mineralno-asfaltowa, w której objętość wypełniacza i lepiszcza jest większa niż zawartość wolnych przestrzeni w kruszywie.
- beton asfaltowy do bardzo cienkich warstw jest to mieszanka mineralno-asfaltowa do warstw ściernalnych o grubości od 20 do 30 mm, w której kruszywo ma nieciągłe uziarnienie.

- asfalt porowaty jest to mieszanka mineralno-asfaltowa o bardzo dużej zawartości połączonych wolnych przestrzeni, które umożliwiają przepływ wody i powietrza w celu zapewnienia właściwości drenażowych i zmniejszenia hałasu komunikacyjnego.

Wśród lepiszczy asfaltowych wyróżnia się asfalty ponaftowe i naturalne. Asfalty naturalne typu Trynidad i Gilsonit stosowane są jako dodatki modyfikujące właściwości asfaltów ponaftowych. Lepiszczta smołowe, stosowane do budowy nawierzchni oraz w przemyśle izolacji, ze względu na niskie właściwości techniczne oraz toksyczność zostały wycofane ze stosowania w Europie, również w Polsce. Lepiszczta asfaltowe należą do materiałów wiążących pochodzenia organicznego, których wiązanie i twardnienie jest zjawiskiem fizycznym, odwracalnym polegającym na zmianie kohezji i adhezji cząsteczek lepiszcza przy zmianie temperatury. Właściwości asfaltów drogowych zależą od rodzaju ropy naftowej oraz zastosowanej technologii produkcji. Obecnie do budowy nawierzchni asfaltowych stosuje się następujące rodzaje lepiszczy: asfalty drogowe, modyfikowane i wielorodzajowe, emulsje asfaltowe, asfalty upłynnione, asfalty spienione [12].

Asfalty drogowe stosowane do budowy nawierzchni asfaltowych powinny spełniać wymagania w szerokim zakresie temperatur technologicznych i eksploatacyjnych.

Budowa nowoczesnych nawierzchni, trwałych i odpornych na zniszczenia, wymaga stosowania wysokiej jakości lepiszczy. Lepiszczta takie uzyskuje się przez modyfikację asfaltów drogowych następującymi dodatkami: polimerami (elastomerami lub plastomerami), kwasem polifosforowym z polimerem, solami organometalicznymi. Ze względów technicznych i ochrony środowiska ważne jest stosowanie do budowy nawierzchni drogowych, w coraz większym zakresie, lepiszczy gumowo-asfaltowych. Do ich produkcji wykorzystuje się miął gumowy ze zużytych opon samochodowych.

Podstawowymi materiałami używanymi do produkcji betonu są: cementy, kruszywa, piasek, woda, domieszki (napowietrzające i uplastyczniające). Do produkcji betonu najlepiej nadają się kruszywa pochodzące z następujących skał: granit, bazalt, czyste wapienie, dolomity oraz skały metamorficzne typu gnejs, łupek krystaliczny. Stosuje się kruszywa łamane i zwirowe płukane. Maksymalny wymiar ziaren wynosi 31,5 mm [13].

2.2.2 Kostka brukowa i płyty chodnikowe

Kostka brukowa jest materiałem budowlanym o wysokich walorach trwałościowych i estetycznych. Szczególne znaczenie takiej kostki widać w przypadku zastosowania jej jako nawierzchni drogowych i chodnikowych eksploatowanych w obszarach intensywnego ruchu np. samochodowego. Nawierzchnię układa się na odpowiednio wcześniej przygotowanej podbudowie z tłuczni i piasku, które służą do wyrównania podłoża i do odprowadzenia wody opadowej. Kostka brukowa jest trwała i łatwa do demontażu i naprawy. W zależności od rodzaju surowca kostki brukowej rozróżniamy:

- kostkę kamienną otrzymywaną przez obrobienie naturalnego kamienia (np. kostka granitowa),
- kostkę ceramiczną (np. cegła klinkierowa),
- kostkę betonową otrzymywaną jako wyrób z mieszanki betonowej,
- kamień polny, niegdyś stosowany zamiast kostki (tzw. kocie łby).

W zależności od przeznaczenia kostki brukowej produkuje się ją w różnych, standardowych grubościach:

- 4 cm (nieobciążone chodniki),
- 6 cm (małe obciążenie ruchem),
- 8 cm (większy ruch - np. ulice, parking)
- 10 cm (ruch pojazdów ciężarowych i autobusów).

Płyty chodnikowe służą do wykonywania ulic i chodników; najczęściej stosowane płyty mają 5 cm grubości. Płyty chodnikowe tradycyjnie, od wielu lat, są produkowane z betonu. Obecnie wytwarza się je metodą wibroprasowania. Metoda polega na zagęszczeniu betonu przez jednoczesne wibrowanie i prasowanie. Uzyskany beton ma jednakową strukturę i właściwości w całej objętości wyrobu. Do produkcji stosuje się mieszanki betonowe o małej zawartości wody [14,15].

2.2.3 Powierzchnie przemysłowe

Najczęściej stosowanym materiałem do wykonywania podłóg przemysłowych jest beton. Niezabezpieczona powierzchnia betonu jest jednak narażona na szybką degradację, pylenie, wycieranie i nasiąkanie cieczami. Wśród metod ochrony powierzchni podłóg

betonowych najczęściej stosuje się zatarcie powierzchni betonu materiałem mineralnym (korundowo-cementowe lub kwarcowo-cementowe) oraz zabezpieczenie powierzchni polimerowymi posadzkami przemysłowymi. Sucha mieszanka korundowo-cementowa składa się z selekcyjonowanego kruszywa, związków korundu i modyfikowanego cementu oraz dodatków specjalnych żywic. Charakteryzuje się doskonałą odpornością na ścieranie, bardzo dobrą odpornością na czynniki atmosferyczne, dużą twardością, wysoką odpornością na uderzenia i dużą odpornością na wnikanie olejów i tłuszczów. Średnia przepuszczalność wody 10 mm, oleju < 0,5 mm. Natomiast sucha mieszanka kwarcowo-cementowa składa się ze starannie selekcyjonowanego kruszywa kwarcowego o wysokim stopniu twardości, oraz specjalnych dodatków na bazie polimerów syntetycznych charakteryzujących się dużą dyspersyjnością, które wzmacniają i uszczelniają beton posadzki. Średnia przepuszczalność wody < 9 mm, oleju < 0,5 mm. Zarówno technologia korundowo-cementowa, jak i kwarcowo-cementowa, są stosowane nie tylko w nowoczesnych obiektach przemysłowych, ale również w budownictwie ogólnym i specjalistycznym [16].

Posadzka jest wierzchnią warstwą podłogi przemysłowej, która ulega degradacji. Zniszczenia powstają głównie wskutek obciążenia dynamicznego (ruch toczny wózków i pojazdów) i punktowych obciążeń statycznych (ciężar regałów wysokiego składowania i magazynowanego towaru). Wyróżnia się następujące rodzaje posadzek:

- betonowe,
- mineralne,
- żywiczne,
- epoksydowe,
- chemiczne,
- wykładzinowe,
- ceramiczne.

Ze względu na dużą różnorodność obciążeń pojawiających się podczas eksploatacji posadzek w obiektach przemysłowych bardzo istotną rolę odgrywa prawidłowa ocena stanu stabilności podłoża. Dobrze przygotowany podkład gruntowy ma za zadanie przenieść obciążenia przewidziane na powierzchni posadzki. Podkład powinien charakteryzować się [17]:

- jednorodnością gruntu (równomierne osiadanie),
- odpowiednią nośnością,
- dobrą zagęszczalnością,
- odpowiednim odwodnieniem.

Obciążenia przenoszone przez posadzkę związane są z:

- składowaniem na niej materiałów, produktów;
- pracą ustawionych na posadzce maszyn (niektóre maszyny ze względu na częstotliwość wysyłania drgań posiadają odrębne, zawsze oddzielone dylatacją fundamenty);
- jazdą wózków widłowych i innych środków transportu poruszających się w obrębie hali, często przewożących materiały, produkty itp.;
- oddziaływaniem środków chemicznych w tym ropopochodnych.

3. CHARAKTERYSTYKA PRODUKTÓW ROPOPOCHODNYCH-

Joanna Rakowska

Ropa naftowa stanowi płynną mieszaninę węglowodorów, a także związków tlenu i siarki oraz śladowe ilości różnych związków nieorganicznych i pierwiastków (np. wanadu). Jest więc mozaiką zawierającą szereg substancji, które - ze względu na różnice ich temperatur wrzenia - mogą być rozdzielane na poszczególne frakcje. Tę właściwość wykorzystuje się w procesie destylacji ropy, oddzielając od siebie zespoły węglowodorów, które wrą w zdefiniowanym zakresie temperatur. Dla frakcji wrzących w temperaturach mniejszych od $300 \div 350^{\circ}\text{C}$ destylacja prowadzona jest pod ciśnieniem normalnym (destylacja atmosferyczna). Dla frakcji wrzących w wyższych temperaturach wykorzystuje się proces zachodzący pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozwala to na uniknięcie rozkładu tych składników [18].

Wszystkie substancje ropopochodne należą do związków niepolarnych, lipofilnych i bardzo słabo rozpuszczalnych w wodzie, tworzących cienką warstwę na jej powierzchni. Węglowodory te powodują zanieczyszczenia środowiska zwane antropologicznym (sztucznym), spowodowane działalnością człowieka. Substancje ropopochodne mają silne właściwości toksyczne i kancerogenne, łatwo przedostają się do środowiska powodując jego skażenie, a przede wszystkim są niebezpieczne dla zdrowia i życia człowieka.

Poniżej przedstawiono krótką charakterystykę poszczególnych frakcji powstających w wyniku destylacji ropy naftowej. Podane granice temperatur wrzenia poszczególnych frakcji zależą od pochodzenia ropy oraz przeznaczenia destylatu.

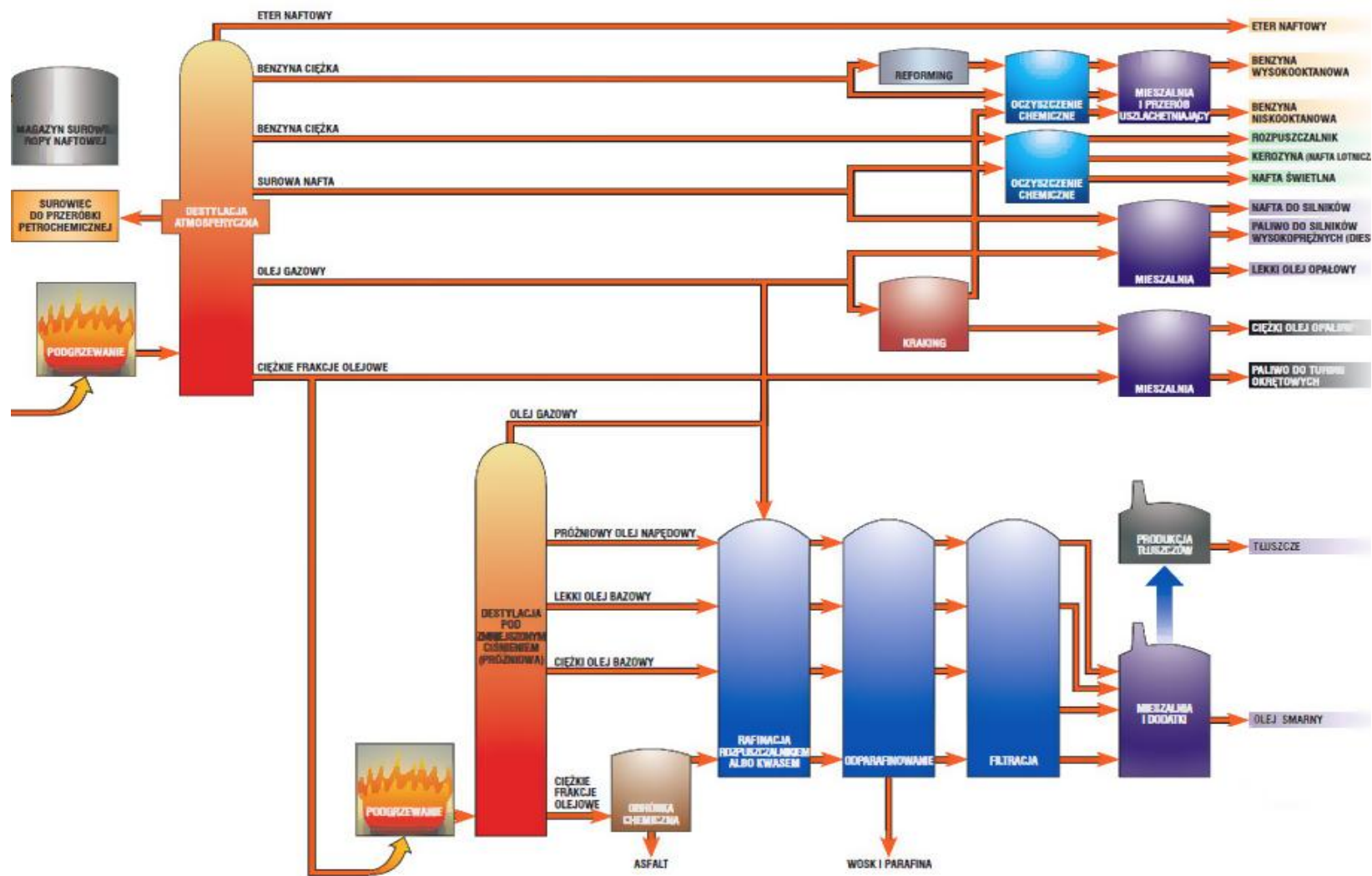
Pierwszą frakcją jest gaz rafineryjny, zbierany w zakresie temperatur od 0 do 50°C . Stanowi on mieszaninę gazowych węglowodorów (alkanów) zawierających od jednego do czterech atomów węgla.

Drugą frakcję, zbieraną w temperaturze 70°C , stanowi eter naftowy, zawierający węglowodory o łańcuchach nie dłuższych niż siedmiowęglowych. Jest on stosowany powszechnie jako benzyna apteczna i rozpuszczalnik ekstrakcyjny. Z kolei skrajna łatwopalność eteru naftowego znajduje zastosowanie w postaci paliwa lotniczego. Dlatego też jest on często określany mianem benzyny lekkiej.

Trzecią frakcję stanowi benzyna ciężka, zawierająca węglowodory o łańcuchach zawierających od sześciu do dziewięciu atomów węgla i wrząca w granicach $100 \div 150^{\circ}\text{C}$. Benzyna ta, zwana jest również samochodową. Jest to związane z uzyskiwaniem benzyn wysoko- i niskooktanowych na drodze procesów reformingu, oczyszczenia chemicznego i szlachetnienia benzyny ciężkiej.

Kolejną frakcję stanowi benzyna ciężka - ligroina, zwana również benzyną lakową. Jej temperatura wrzenia mieści się w zakresie $100 \div 180^{\circ}\text{C}$. Znajduje ona zastosowanie jako rozpuszczalnik do lakierów, olejów, farb, pokostów itp.

W temperaturze od 215 do 325°C zbierana jest następna frakcja ropy naftowej – nafta, w skład której wchodzi węglowodory zbudowane z łańcuchów zawierających od dziesięciu do szesnastu atomów węgla. Surowa nafta zawiera dużą ilość zanieczyszczeń smolistych, dlatego poddaje się ją rafinacji chemicznej. Ta żółtawa ciecz o charakterystycznym zapachu jest mieszaniną węglowodorów, których cząsteczki zawierają od dwunastu do piętnastu atomów węgla. Jest ona często przetwarzana na benzynę w procesach krakingu i reformingu, a także znajduje zastosowanie jako paliwo rakietowe, lotnicze (pod nazwą „kerozyna” lub „nafta lotnicza”). Nafta jest również wykorzystywana do celów kosmetycznych oraz jako rozpuszczalnik.



Rys. 4 Proces rafinacji ropy naftowej (na podstawie [19])

Pozostałość po destylacji atmosferycznej poddaje się destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. W ten sposób uzyskuje się szereg olejów naftowych i produktów przemysłowych. Tą metodą uzyskuje się m. in. tłuszcze i oleje smarne ($C_{18} - C_{20}$), oleje napędowe (znajdujące zastosowanie jako paliwo przeznaczone do silników wysokoprężnych z zapłonem samoczynnym), oleje gazowe (z których powstaje na drodze pirolizy mieszanina gazów służąca do oświetlania) oraz olej parafinowy ($C_{21} - C_{40}$), z którego uzyskuje się parafinę.

Niestety nie wszystkie gatunki ropy nadają się do wytwarzania powyższych olejów; z ropy niższej klasy otrzymuje się jedynie oleje opałowe. Są one wykorzystywane w transporcie morskim jako paliwo do parowych kotłów okrętowych, w przemyśle energetycznym do rozruchu kotłów parowych, a także jako paliwo w przemyśle.

Ostateczną pozostałością przeróbki ropy naftowej jest smoła ropna – asfalt naftowy, stosowany do pokrywania nawierzchni dróg.

4. WPLYW ŚRODOWISKA NA ZACHOWANIE SIĘ SUBSTANCJI ROPOPOCHODNYCH W GRUNCIE

Joanna Rakowska

Natychmiast po rozlaniu ropy naftowej następuje odparowywanie lotnych składników ropy. Intensywność tego procesu zależy od składu chemicznego zanieczyszczenia tj. od ilości lotnych frakcji oraz temperatury otoczenia i siły wiatru. Węglowodory zawierające do 12 atomów węgla w cząsteczce, wrzące poniżej $250 \div 260$ °C, odparowują już w ciągu kilku godzin. Węglowodory wrzące w wyższych temperaturach pozostają na powierzchni dłużej, stopniowo wnikając w podłoże. Charakter i zasięg oddziaływań w środowisku zależy od rodzaju zanieczyszczeń i właściwości podłoża gruntowego. Rozprzestrzenianie się związków organicznych w gruncie lub podłożu utwardzonym odbywa dzięki działaniu sił grawitacji i sił kapilarnych. Penetracja trwa w kierunku pionowym, aż do osiągnięcia przez czoło zanieczyszczenia, strefy wzniosu kapilarnego, a po dotarciu do niego, zanieczyszczenia rozprzestrzeniają się w kierunku poziomym, dzięki występującemu w warstwie wodonośnej gradientowi hydraulicznemu [4].

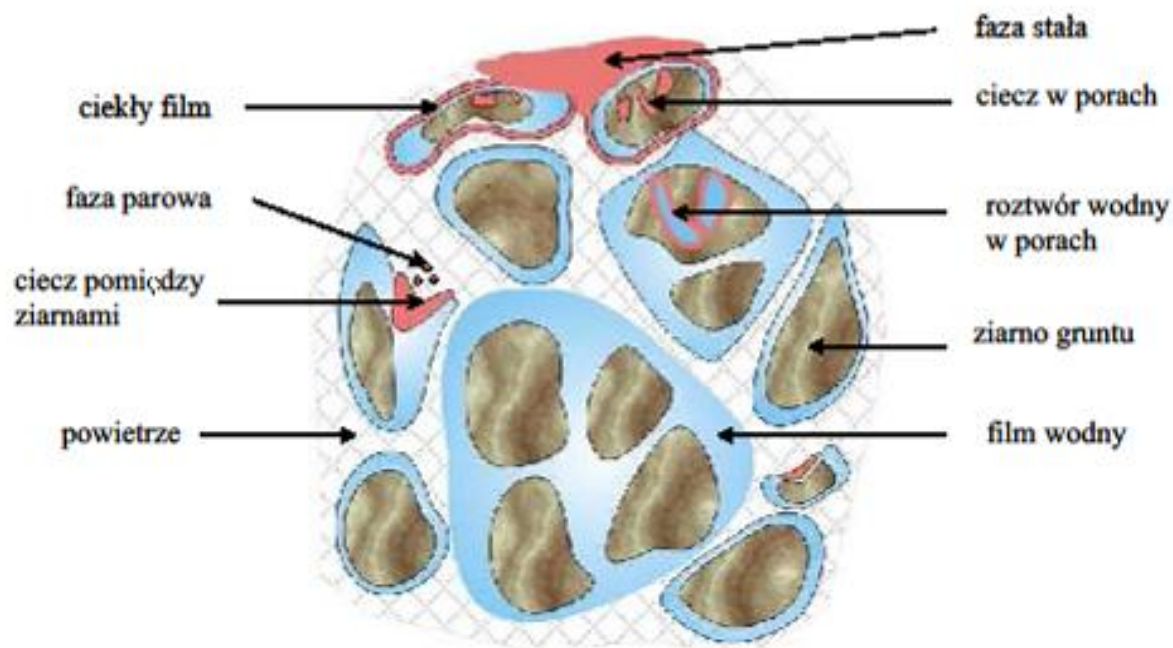
Odporność gleb na degradację wzrasta w miarę zwiększenia się w jej składzie zawartości koloidów (zawartych w glebach związłych), gdyż im jest ich więcej, tym gleba ma większą pojemność sorpcyjną. Najmniejszą odporność na działanie czynników degradujących wykazują gleby piaskowe luźne i słabo gliniaste. Bardziej odporne na degradację są gleby zwarte, takie jak: mady, rędziny czy czarne ziemie. Ważnym czynnikiem mającym na to wpływ jest obecność w tych glebach węglanu wapnia w poziomie próchnicznym.

Produkty ropopochodne w środowisku wodno-gruntowym występują w różnych postaciach m.in.:

- substancji pływających po powierzchni roztworu glebowego, czyli cieczy nie mieszających się z wodą NAPL (Non-Aqueous Phase Liquid); jest to główna postać występowania związków ropopochodnych w gruncie,
- węglowodorów rozpuszczonych w wodzie,
- zanieczyszczeń reszkowych zaadsorbowanych na cząstkach gleby,
- w postaci par.

Ze względu na to, że NAPL stanowią najczęściej związki słabo rozpuszczalne w wodzie i słabo degradowane, substancje te gromadzone w porach gruntu stanowią zanieczyszczenia długoterminowe [4].

Formy występowania związków ropopochodnych w gruncie zilustrowano na **Rys. 5**.



Rys. 5 Formy występowania produktów ropopochodnych w glebie [20]

Rozpuszczalność składników ropy w wodzie jest zróżnicowana. Najlepiej rozpuszczają się węglowodory polarne i aromatyczne, gorzej niepolarne i alifatyczne. Rozpuszczalność węglodorów aromatycznych maleje ze wzrostem ilości pierścieni aromatycznych w cząsteczce.

Pod wpływem promieniowania ultrafioletowego następuje proces fotolizy węglodorów ropopochodnych, czyli rozszczepienie wiązań kowalencyjnych w cząsteczce, które prowadzi do rozkładu cięższych cząsteczek.

Stężenia węglodorów w środowisku (gleba, woda, powietrze) jako całkowita zawartość węglodorów antropogenicznych, a także biosyntetyzowanych, są różne. W tabeli (Tabela 1.) przedstawiono dopuszczalne stężenia zanieczyszczeń węglodorowych w gruncie wg Państwowej Inspekcji Ochrony Środowiska na podstawie Rozporządzenia

Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi [21].

Tabela 1

Wybrane wartości dopuszczalne stężeń węglowodorów w gruncie [21]

Zanieczyszczenia węglowodorowe	Dot. terenów przemysłowych i komunikacyjnych [mg/kg]	Dot. gruntów objętych ochroną przyrody [mg/kg]
Benzyna (węglowodory C ₆ -C ₁₂)	750	1
Oleje (węglowodory C ₁₂ -C ₃₅)	3000	30
węglowodory aromatyczne: dla benzenu	250 150	0,1 0,05

W aspekcie chemicznym ropopochodne zanieczyszczenia gruntu to przede wszystkim węglowodory. Znajdują się w niej także związki siarki i metale. Węglowodory od C₃-C₁₁ (lekka frakcja ropy), są bardzo reaktywne, łatwo przemieszczają się w ziemi i ulatniają do atmosfery. W znacznej koncentracji działają toksycznie na organizmy glebowe i rośliny. Węglowodory C₁₂-C₄₂ są mniej szkodliwe dla organizmów glebowych. W tej grupie znajdują się parafiny, które są nietoksyczne, ale zasklepiają pory glebowe prowadząc do degradacji. Obecność dużej ilości węglowodorów w glebie powoduje przewagę ilości węgla organicznego nad ilością azotu w glebie. W takiej sytuacji bakterie i grzyby rozwijające się na węglowodorowej pożywce w glebie zużywają cały dostępny azot i fosfor oraz tlen. Węglowodory wielopierścieniowe są mało ruchliwe w glebie. Frakcje smoliste i asfaltowe są najbardziej trwałe i dają najdłuższe postrzegalne skutki działania.

5. ODDZIAŁYWANIE ROPOPOCHODNYCH NA LUDZI I ŚRODOWISKA

Ewa Pietraszek, Joanna Rakowska

5.1 Środowisko wodne

Olej bardzo szybko się rozprzestrzenia na powierzchni wody tym samym uniemożliwia dostęp tlenu powodując niszczenie życia biologicznego oraz zahamowanie procesu biodegradacji. Uwolnione do środowiska produkty naftowe mogą także być źródłem zanieczyszczeń gruntów, wód powierzchniowych i gruntowych oraz powietrza i stanowić zagrożenie dla zdrowia a nawet życia ludności. Wpływ takiego rozlewu na środowisko jest szczególnie niebezpieczny.

Stan środowiska Morza Bałtyckiego jest uważany za alarmujący. W polskiej strefie przybrzeżnej nastąpiło zaburzenie równowagi biologicznej i chemicznej, spowodowane dopływem wraz ze ściekami przemysłowymi i komunalnymi związków biogenych, soli metali ciężkich, węglowodorów chlorowanych, ropy i ropopochodnych. Ropa naftowa i jej produkty są bardzo szkodliwe dla mórz, ponieważ rozlana ropa naftowa utrzymuje się przez długi czas na ich powierzchni i ograniczając dostęp tlenu i światła do toni morskiej, hamuje tym samym zachodzące w niej procesy biologiczne [3]. Wycieki ropy naftowej przyczyniają się do wymarcia wielu gatunków roślin i zwierząt, które giną oblepione lepka ciecżą. Skażenia te powodują śmiertelne schorzenie ptaków tzw. „zarazę oliwną”, powstałe na skutek kontaktu z produktami ropopochodnymi. Ptaki próbując czyścić zabrudzone upierzenie, połykają substancje ropopochodne, co prowadzi do nieżyty żołądka, jelit i zatrucia całego organizmu. Silnie zanieczyszczone ptaki giną w miarę szybko, natomiast przy mniejszym zanieczyszczeniu konają całymi tygodniami. Kropla ropy o średnicy 2 ÷ 3 cm na piersi ptaka lub 7 g oleju napędowego wystarczy do jego zabicia. W przypadku zdyspergowania oleju w wodzie, jego cząstki mogą być wchłonięte przez organizmy żywe (np. ryby, skorupiaki) doprowadzając do ich chorób, degeneracji lub całkowitego wyginięcia. Może też nastąpić przemijająca lub trwała biokumulacja oleju w organizmach będących elementami łańcucha pokarmowego. Ich obecność w organizmach zwierząt morskich może stanowić zagrożenie dla zdrowia człowieka.

Skutki skażenia pochodnymi ropy naftowej są również fatalne dla środowiska pod powierzchnią wody pokrytej ropą. Powłoka ropy na powierzchni wody hamuje dopływ tlenu, a zarazem dopływ światła do środowiska wodnego, które jest także producentem tlenu. Gina wszystkie zwierzęta osiadłe, ryjące w dnie, mniej sprawne w ruchu. Ryby mogą ratować się ucieczką, ale wśród nich spustoszenia są także ogromne. Poza tym ciężkie frakcje ropy koaguluja i opadają na dno, powodując długotrwałe naruszenie równowagi biologicznej lub wyniszczenie życia biologicznego tej strefy.

Sytuacja przedstawia się inaczej, gdy zostaną zanieczyszczone wody przybrzeżne lub gdy kierunek przeważających w danym rejonie wiatrów znosi warstwy oleju na ląd. Wówczas mogą ulec tereny lęgowe, plaże. Powoduje to uszkodzenie lub wyginięcie żyjącej tam flory i fauny, pozbawia wybrzeża mórz terenów rekreacyjnych, często też gospodarczych, może skazać rybaków na przymusowe bezrobocie.

W wodzie i ściekach zanieczyszczenia ropopochodne występują w postaci rozpuszczonej (ścieki z dużym udziałem detergentów), warstwy cieczy (zawiesiny) lub emulsji. Cięższe frakcje ropy opadają na dno zbiornika, adsorbując się na różnych przedmiotach. Węglowodory ropopochodne zanieczyszczają wody powierzchniowe głównie po wprowadzeniu do tych wód ścieków komunalnych i przemysłowych, w których obecne są między innymi detergenty i związki chlorowe. Związki chlorowe (nadchloryny, podchloryny, chloryny, chlorany, chlor gazowy, chlorowódor) pochodzą ze środków dezynfekcyjnych, piorących, wybielających i oczywiście z przemysłu. Pod wpływem promieniowania ultrafioletowego substancje te reagują ze sobą tworząc nowe związki chemiczne: chlorowcopochodne węglowodorów. Jest to jedna z najniebezpieczniejszych reakcji chemicznych, jaka może zajść w ściekach, którą umożliwiają detergenty, temperatura i promieniowanie słoneczne lub UV.

Najczęściej spotykane w wodach powierzchniowych węglowodory aromatyczne BTEX są wysoce toksyczne, szczególnie dla młodszych organizmów wodnych. Związki z grupy BTEX charakteryzują się rakotwórczymi i mutagennymi właściwościami w stosunku do organizmów żywych. Związki występujące w ropie naftowej i wodzie otaczającej złoża mają charakter hiperosmotyczny i są toksyczne dla środowiska [22]. Zanieczyszczenia jezior i rzek przyczynią się do zubożenia wielu ekosystemów. Nie giną tylko ryby, ale zwierzęta

i rośliny żyjące wokół zbiorników wodnych. Badania wykazały, że pomimo ich słabej rozpuszczalności w wodzie, to ilość rozpuszczonych węglowodorów ropopochodnych, wystarcza do skażenia wód powierzchniowych. Obiekty drogowe liniowe zmieniają warunki hydrogeologiczne i gruntowo-wodne prowadząc do zmian jakości głównie wód powierzchniowych. Powszechne przekonanie, że wody podziemne są w wystarczający sposób chronione przed napływem zanieczyszczeń, powinno zostać zweryfikowane [23]. Tak więc, w przypadku wód podziemnych, zanieczyszczenia ropopochodne już w bardzo niewielkim stężeniu, działają szkodliwie na człowieka po jej spożyciu. W celu utrzymania czystości wód podziemnych należy właściwie lokalizować i eksploatować wysypiska niebezpiecznych odpadów [24].

Ważnym źródłem zanieczyszczenia wód powierzchniowych przez węglowodory ropopochodne są spływy pochodzące z tras komunikacyjnych (powierzchnie asfaltowe czy stacje benzynowe). Transport ropy, gazu i innych substancji za pomocą rurociągów jest znacznie bardziej bezpieczny, ale i tu zdarzają się katastrofy. Mogą one zniszczyć środowisko w promieniu wielu kilometrów.

5.2 Wpływ zanieczyszczeń węglowodorów ropopochodnych na środowisko glebowe

Ropa naftowa i jej pochodne wprowadzone do środowiska gruntowego oddziałują na jego składniki abiotyczne (nieożywione) i biotyczne (rośliny, zwierzęta i ludzie). Produkty ropopochodne w tym środowisku występują w różnych postaciach: m.in. pływających po powierzchni roztworu glebowego, węglowodorów rozpuszczonych w wodzie, zanieczyszczeń zaadsorbowanych na cząstkach gleby, czy w postaci par. Odporność gleb na degradację wzrasta w miarę zwiększania się zawartości koloidów. W miarę zwiększania się zawartości koloidów, gleba ma większą pojemność sorpcyjną. W zależności od pojemności sorpcyjnej gleby i minerałów, różna jest ich odporność na degradację. Najszybciej oczyszczalnymi w procesach biologicznych glebami są gleby lekkie, zbudowane głównie z materiałów mineralnych, o niewielkiej ilości próchnicy. Pojemność sorpcyjna, a więc wiązanie zanieczyszczeń i detoksykacja środowiska, w dużej mierze zależy od ilości próchnicy. Gleby o dużej zawartości próchnicy lub minerałów ilastych, mają dużą pojemność sorpcyjną glebową, wtedy związki ropopochodne są w nich zabsorbowane i mogą być łatwiej rozkładane, przetwarzane oraz pobierane przez różne mikroorganizmy. Sorpcja gleby oraz

skład granulometryczny odpowiadają w głównej mierze za jej pojemność wodną i powietrzną. Z tego powodu np. piaski jako gleby o dużej średnicy ziaren frakcji granulometrycznej są bardziej przewietrzane, co wpływa na wzrost aktywności i ilości znajdujących się w nich mikroorganizmów, a to przekłada się na zwiększenie możliwości usuwania węglowodorów ropopochodnych. Natomiast w glebach żyznych lub gliniastych potencjał biodegradacji może być znacznie mniejszy [25,26]. Gleby piaszczyste, prawie nie sorbują zanieczyszczeń i są najbardziej narażone na penetrację substancji niebezpiecznych. Do najczęściej oznaczanych mikroorganizmów odnajdowanych w środowiskach zanieczyszczonych ropopochodnymi należą m.in. bakterie z rodzaju *Pseudomonas*, *Acetobacter*, *Corynebacterium* oraz grzyby, np. *Candida* i *Aspergillus* [27,28,29].

Najmniejszą odporność na działanie czynników degradujących wykazują więc gleby piaszkowe luźne i słabo gliniaste, a największą gleby zwarte, takie jak rędziny, mady i czarne ziemie. Obecność w tych glebach CaCO_3 w poziomie próchnicznym czyni je bardziej odpornymi na degradację.

W glebie węglowodorowe składniki ropy naftowej pokrywają powierzchnię cząstek glebowych cienką warstwą izolacyjną (Rys. 5). Węglowodory za pomocą wiązań chemicznych łączą się z organicznymi składnikami próchnicy, dlatego zalegają głównie w górnych poziomach glebowych, gdzie humusu jest najwięcej. Im więcej próchnicy zawiera gleba tym więcej i mocniej absorbuje zanieczyszczenia ropopochodne. Natomiast przyłączenie zanieczyszczeń naftowych do nieorganicznych frakcji gleby ma jedynie charakter fizyczny. Niepolarne cząstki węglowodorów teoretycznie powinny być związane na zewnętrznych minerałach ilastych, natomiast w praktyce spotyka się, że w porach gruntu występują zarówno związki ropopochodne jak i woda [30].

Jak wspomiano wcześniej, ropa i ropopochodne składniki to przede wszystkim węglowodory zawierające także związki siarki i metali ciężkich, takich jak rtęć, ołów, żelazo, glin, nikiel, arsen:

- lekkie frakcje ropy (węglowodory od $\text{C}_3\text{-C}_{11}$), są bardzo reaktywne, łatwo przemieszczają się w ziemi i ulatniają do atmosfery. W znacznej koncentracji działają toksycznie na organizmy glebowe i rośliny.

- węglowodory od C₁₂-C₄₂ są mniej szkodliwe dla organizmów glebowych. W tej grupie znajdują się parafiny, które są nietoksyczne, ale zasklepiając pory glebowe prowadzą do degradacji organizmów glebowych. Obecność dużej ilości tych węglowodorów w glebie powoduje przewagę ilości węgla organicznego nad ilością azotu, co uniemożliwia prawidłowy rozwój życia biologicznego oraz prowadzi do obniżenia wymiany powietrznej wynikającej z wypełnienia porów glebowych substancjami ropopochodnymi [30]. W tej sytuacji bakterie i grzyby rozwijające się na węglowodorowej pożywce zużywają cały dostępny azot i fosfor oraz tlen.
- węglowodory wielopierścieniowe są mało ruchliwe w glebie. Frakcje smoliste i asfaltowe są najbardziej trwale i dają najdłużej postrzegane skutki działania.

Toksyczność substancji ropopochodnych w środowisku, zależy od ich stężenia i właściwości fizycznych i chemicznych. Ich obecność w dużych stężeniach, jest źródłem poważnego skażenia i stanowi bezpośrednie zagrożenie wszystkich żywych organizmów zasiedlających skażony teren. Pory gruntu są blokowane przez gęste hydrofobowe oleje powodując ograniczenie dostępu powietrza do jego głębszych warstw. Oleje te dodatkowo w znacznym stopniu ograniczają dostęp wody do korzeni roślin oraz zasklepiają powierzchnię liści i w ten sposób blokują dostęp światła i powietrza. Doprowadza to do stopniowego obumierania roślin.

Reasumując, ropa naftowa i jej pochodne całkowicie niszczą strukturę koloidalną gleby zaburzając jej pierwotne (zwięzłość, plastyczność, lepkość) i wtórne (właściwości wodne, powietrzne i ciepłne) właściwości fizyczne. Następuje spadek gęstości objętościowej gleby i gęstości właściwej szkieletu gleby, a w konsekwencji, zmiany te wpływają na porowatość i właściwości wytrzymałościowe podłoża glebowego. Poza tym obecność substancji ropopochodnych w porach, wpływa na obniżenie plastyczności gleby i przekształcenie jej konsystencji w bardziej płynną [30]. Doprowadza to do niweczenia zdolności sorpcyjnej gleby, przez to do niszczenia życia biologicznego środowiska gleby.

Szczególnie groźne dla środowiska są przepracowane oleje silnikowe ze względu na ich zanieczyszczenie. Podczas pracy silnika, pojawiają się produkty rozkładu termicznego i mechanicznego oleju silnikowego, o zwiększonej lepkości i gęstości oleju. Stają się one trudno biodegradowalne i mają właściwości kancerogenne. Przepracowany olej silnikowy

hamuje wzrost i rozwój części naziemnych i podziemnych niektórych gatunków roślin, tym silniej im większe są dawki tego ksenobiotyku. Na podstawie wyników doświadczalnych, stwierdzono, że kupkówka pospolita jest najbardziej odporną rośliną na zanieczyszczenia gleby przepracowanym olejem silnikowym. Gatunkiem najmniej odpornym na substancje ropo pochodne okazała się gorczyca biała [31].

5.3 Wpływ zanieczyszczeń ropopochodnych na rośliny

Rośliny są organizmami narażonymi w sposób szczególny, a zarazem masowy na oddziaływanie zanieczyszczeń ropopochodnych. Wynika to z faktu, że rośliny nie mogą zmieniać swojego miejsca pobytu oraz z wpływu środowiska glebowego lub wodnego na stopień zanieczyszczenia flory. Zanieczyszczenie gleby substancjami ropopochodnymi utrudnia lub uniemożliwia roślinom pobieranie wody i soli mineralnych z podłoża a ponadto upośledza oddychanie przez korzenie, które w tych warunkach tracą zdolność wytwarzania włóśników. W zdegradowanej glebie powstają warunki beztlenowe, co przekłada się na nowy profil glebowy, z dobrze rozwiniętą warstwą glejową i orsztynem oraz tzw. martwicą glebową. W tych warunkach nasilają się procesy uwalniające siarkowodór i proces denitryfikacji. Proces denitryfikacji polega na redukcji azotanów (V) i azotynów (III) do azotu cząsteczkowego lub tlenu azotu (I) (denitryfikacja całkowita) lub amoniaku (denitryfikacja częściowa), przez bakterie denitryfikacyjne (Nitrosomonas, Nitribacter). W wyniku denitryfikacji następuje zubożenie gleby w azot mineralny, ale jednocześnie to zmniejszenie stężenia azotu zapobiega nadmiernemu gromadzeniu się w glebie azotanów, które są toksyczne dla człowieka i zwierząt. W tych warunkach giną mikroorganizmy, saprofity oraz zwierzęta próchnicotwórcze, co w konsekwencji doprowadza do zmiany składu gatunkowego bakterii glebowych i zachwianie bilansu jonowego gleby. Zanieczyszczenia węglowodorami ropopochodnymi stają się źródłem węglowodorów gazowych (metan, etan, propan), które z kolei ulegają przemianom pod wpływem bakterii do ditlenku węgla i wody. Prowadzi to do zakwaszenia gleby (CO₂). Zakwaszeniu sprzyja jednocześnie wzrost stężenia w glebie łatwo przyswajalnych, zredukowanych jonów Mn⁺² i Fe⁺², które powstają w warunkach braku tlenu. Dodatkowo bardzo dużemu zakwaszeniu środowiska sprzyjają kwaśne deszcze, czego konsekwencją jest uwalnianie z glinokrzemianów toksycznego glinu. Zaburzenia gospodarki wodno-elektrolitowej i wymiany gazowej pociąga za sobą zmiany składu chemicznego roślin, bez braku wyraźnych zmian morfotycznych. Problem dotyczy szczególnie roślin uprawnych

i leczniczych (łopian, czy pokrzywa). Jeśli zanieczyszczenia naftowe pokryją części nadziemne roślin lub rośliny wodne, wówczas z uwagi na lipofilność produktów naftowych, wnikają one do tkanek bogatych w substancje tłuszczowe, żywicowe i olejki eteryczne. Tam też są metabolizowane i odkładane. Dodatkowo dochodzi do zaburzenia przewodzenia wody w naczyniach roślin, doprowadzając do obumierania wyżej położonych organów roślin.

W tkankach roślin rozproszone zanieczyszczenia ropopochodne mają tendencję do skupiania się i tworzenia większych cząsteczek. W pobliżu takich kropeł węglowodorowych, rośliny wydzielają związki fenolowe i saponiny, które tworzą barierę chemiczną uniemożliwiającą rozpowszechnienie trucizn. Wzrost stężenia związków fenolowych lub saponin powoduje śmierć komórki lub grupy komórek. W dalszych etapach, toksyczna aglomeracja ulega odizolowaniu od reszty tkanek poprzez wysycanie ścian związkami ochronnymi (krzemionką, solami mineralnymi, celulozą, śluzami czy woskami). Zaobserwowano, że drzewa rosnące na glebach skażonych ropą naftową ulegają stałemu nasiąkaniu (korowiny) ciekłą frakcją węglowodorowa. Prowadzi to do degeneracji mięszu korowego i odpadania wtórnej tkanki okrywowej, a następnie do obumarcia. Z uwagi na obecność tkanek żywicznych proces ten zachodzi szybciej u drzew iglastych niż u liściastych. Ponadto u niektórych roślin rosnących na glebach i wodach zanieczyszczonych ropą naftową zaobserwowano zwiększoną zawartość związków cyjanogennych, związków siarkowych, glikoalkaidów, a zmniejszoną zawartość chlorofilu. Zahamowaniu wzrostu i rozwoju (karłowacenie) oraz deformacji korzeni, brak liści i kwiatów (ich marszczenie i zwijanie się) często towarzyszyło zaburzenie organogenezy (organów rozmnażania płciowego). Zaobserwowano również zmniejszenie przyrostu masy zielonej u traw pastwiskowych.

Rośliny lecznicze, uprawne oraz pastewne pod wpływem zanieczyszczeń ropopochodnych wzbogacają się w metabolity wtórne (wspomniane już związki cyjanogenne, fenolowe, siarkowe i saponiny). Takie rośliny stanowią poważne zagrożenie dla zdrowia, nawet życia ludzi oraz zwierząt roślinożernych.

Niektóre rośliny, zwane nafto fitami, znakomicie przystosowały się do życia w środowisku zanieczyszczonym substancjami ropopochodnymi, nawet przy bardzo wysokich stężeniach ropy w glebie. Ponadto rośliny te mogą wykazywać zdolność do

degradacji związków ropopochodnych. Typowe naftofity to np. *Carex hirta* L. czy *Linaria vulgaris* L [32,33].

5.4 Wpływ substancji ropopochodnych na zwierzęta

Mechanizmy i skutki oddziaływania węglowodorów ropopochodnych na organizm zwierząt stałocieplnych (ssaków i ptaków) są dla nich skrajnie niebezpieczne. Sierść i pierze zanieczyszczone ropą naftową przestają pełnić swoje funkcje biologiczne. Pokryta ropą skóra przestaje sprawnie odbierać bodźce z otoczenia (narządy zmysłów zlokalizowane w skórze przestają funkcjonować), traci właściwości izolatora. Następują zaburzenia termoregulacyjne prowadzące szybko do oziębienia i śmierci organizmu. Zniszczone przez ropę pióra uniemożliwiają ptakom latanie. Pierze ptaków nasiąknięte ropą powoduje, że ptaki toną, gdy znajdują się na tafli wodnej. Kiedy substancje naftowe przedostaną się do przewodu pokarmowego i układu oddechowego ptaków i ssaków to giną one w okropnych męczarniach. Węglowodory krótkołańcuchowe wchłonięte do krwi, wywołują typowe objawy zatrucia benzyną. U ptaków dotyczy to obrzęku płuc, ataku duszności, kaszlu i wysięku. Cięższe węglowodory powlekają wewnętrzne ściany przewodu pokarmowego i izolują przewód pokarmowy, uniemożliwiając procesy absorpcji pokarmu z jelit do krwi. Następuje silna biegunka i towarzyszące jej odwodnienie i zaburzenie gospodarki elektrolitowej organizmu (ponieważ wszystko co zwierzę skonsumowało został zwrócone przez wymioty i biegunkę).

Substancje olejowe i naftowe wnikają do wszelkich jam, przewodów oraz powodują powlekanie ciała płazów, ryb i bezkręgowców, prowadząc do ich wyginięcia. Substancje węglowodorowe izolują te organizmy, przez co uniemożliwiają wymianę gazową (oddychanie), wymianę energii, pobieranie substancji pokarmowych oraz odbierania bodźców z otoczenia. Organizm nie jest już układem otwartym, zatrzymane zostaje krążenie materii i energii, dochodzi do śmierci organizmu. Jak wiadomo bezkręgowce zwierzęta lądowe (w tym żyjące w glebie) i wodne oddychają całą powierzchnią ciała, przetchlinkami, układem tchawkowym lub płucotchawkami, które ropa naftowa z łatwością zatyka (wypełnia) i powleka. Działanie śmiertelnej ropy naftowej dotyczy także skrzeli, których blaszki zostają posklejane i pokryte ropą (skrzela ryb podobnie reagują jak u bezkręgowców). Tak właśnie giną dżdżownice, nicienie, pająki, roztocza i owady. Podobnie jak u ptaków czy ssaków, węglowodory długołańcuchowe powlekają wewnętrzne ściany ich prostego

przewodu pokarmowego uniemożliwiając trawienie i wchłanianie pokarmu. Organizmy te giną więc nie tylko z braku tlenu, ale również z głodu. Węglowodory ropopochodne jako substancje lipofilne po wnikięciu do krwi krążą w niej w postaci kropli tłuszczu i odkładają się w tkance tłuszczowej. Tłuszcz gromadzi się głównie w tkankach tłuszczowych układu nerwowego i rozrodczego, powodują ich zaburzenia. W naczyniach płazów (zatoki skórne), ryb i dżdżownic kulki tłuszczu powodują zatory.

Produkty rafinacji ropy naftowej stosowane są powszechnie w gospodarstwach domowych; wchodzi w skład wielu substancji, m.in. farb, lakierów, pestycydów. Nieodpowiednio zabezpieczone, źle magazynowane, nie uprzątnięte po rozlaniu stwarzają realne zagrożenie dla zwierząt. Substancje te mogą być przenoszone do układu pokarmowego podczas czyszczenia piór lub sierści przypadkowo pobrudzonych benzyną lub innym związkiem ropopochodnym, w efekcie powodując zatrucia [32,33].

5.5 Wpływ substancji ropopochodnych na człowieka

Substancje ropopochodne stanowią jedno z największych zagrożeń środowiska naturalnego i człowieka. Należą one do zanieczyszczeń antropogenicznych, mimo iż ropa nafta jest substancją naturalną. Spośród węglowodorów ropopochodnych WHO (Światowa Organizacja Zdrowia) oraz EC (Wspólnota Europejska) jako najbardziej toksyczne i rakotwórcze wymienia na pierwszym miejscu BTEX. Są to monopierścieniowe węglowodory aromatyczne: benzen, toluen, etylobenzen, o-, m-, p-ksylen. Inne składniki ropy naftowej są równie niebezpieczne dla człowieka i środowiska. Wśród wielopierścieniowych węglowodorach aromatycznych (WWA), benzopiren jest szeroko rozpowszechnionym związkiem powodującym zagrożenie życia i zdrowia ludzi, o mutagennych, rakotwórczych i silnie prooksydacyjnych właściwościach. Węglowodory chlorowcopochodne są silnie kancerogenne (rakotwórcze) i teratogenne (uszkadzają płód). Polichlorowane bifenylo (PCB) mimo, że są ksenobiotykami, to drogą łańcuchów troficznych (pokarmowych) trafiają do organizmów zwierząt i ludzi, blokując naturalną przemianę materii, zakłócają pracę systemu odpornościowego i wykazują działanie kancerogenne i mutagenne. Węglowodory alifatyczne oddziałują paraliżująco na ośrodkowy układ nerwowy i wywołują efekt narkotyczny (podobnie jak benzen).

Głównymi drogami wchłaniania związków organicznych do organizmu ludzkiego są drogi oddechowe, przewód pokarmowy oraz skóra. W zależności od czasu ekspozycji i dawki substancji toksycznej wystąpić mogą różne efekty zdrowotne:

- toksyczność ostra, powodująca śmiertelność lub nieodwracalne skutki dla zdrowia po jednorazowym narażeniu,
- toksyczność przewlekła, jako skutek długotrwałego narażenia,
- działanie żrące i drażniące,
- działanie uczulające,
- specyficzne, odległe w czasie skutki dla zdrowia (działanie rakotwórcze, mutagenne oraz szkodliwe na rozrodczość).

Do zagrożeń dla człowieka związanych z właściwościami fizykochemicznymi ropopochodnych należy wymienić:

- palność,
- właściwości wybuchowe,
- właściwości utleniające.

Substancje ropopochodne uwalniane do środowiska pochodzą z dwóch źródeł:

- miejscowego, działając bezpośrednio na człowieka (poprzez drogi oddechowe, skórę, przewód pokarmowy)
- wtórnego, z zanieczyszczonego środowiska (woda, powietrze, żywność), drogą łańcuchów troficznych (roślina, zwierzę, człowiek) przechodzą do ciała człowieka.

Spośród 549 substancji ropopochodnych wymienionych w ustawie [34], 548 ma przypisaną notę H i zwroty R. Zwroty H dotyczą zagrożeń wynikających z stosowania substancji, natomiast zwroty R związane są z ryzykiem występującym podczas stosowania substancji.

Wszystkie pozostałe zagrożenia klasyfikuje się zgodnie z przepisami dotyczącymi kryteriów i sposobu klasyfikacji substancji o preparatów chemicznych.

Patomechanizm działania najbardziej niebezpiecznych składników ropy naftowej [32,33,35].

Toksyczność węglowodorów, wynikająca z ich właściwości chemicznych objawia się w ich oddziaływaniu na organizmy wyższe, w tym także na człowieka. Węglowodory te mają zdolność przenikania do organizmów i kumulowania się w nich. Mogą one przedostawać się zarówno przez skórę (ponieważ rozpuszczają się w tkance tłuszczowej), układ pokarmowy (z pożywieniem i wodą) oraz układ oddechowy (w postaci wdychanych par). Ze względu na hydrofobowość węglowodory łatwo rozpuszczają się w tłuszczach i przedostają się do układu nerwowego, gdzie ujawniają się ich toksyczne właściwości. Lipofilne węglowodory produktów naftowych swobodnie przenikają do komórek poprzez lipoproteinowe błony komórkowe.

Benzen - monopierścieniowy węglowodor aromatyczny. Metabolizm benzenu zachodzi przede wszystkim w wątrobie. Najpierw benzen ulega utlenieniu w wyniku działania enzymów cytochromu P-450. Biotransformacja węglowodorów zachodzi również w nerkach, poprzez procesy utlenienia. Szlak metaboliczny zmierzający do degradacji toksyn ropopochodnych prowadzi w wyniku utlenienia do powstania nefro-, hepato- i neurotoksycznych alkoholi (np. heksan utleniany jest do 2,5-heksandiolu), które są bardziej toksyczne, niż substrat z którego został stworzony. Degradacja benzenu prowadzi do powstania nefrotoksycznego fenolu. Z węglowodorów ropopochodnych powstają również epoksydy, które zaburzają mitozę (podział) komórek, destabilizują i deformują strukturę kwasów nukleinowych oraz białek. Dochodzi do mutacji materiału genetycznego. Metabolitem benzenu o działaniu kancerogennym są kwasy mukonowe. Większość węglowodorów po epoksydacji lub hydroksylacji zostaje usunięta z organizmu wraz z moczem. Proces ten nazywa się glukuronizacją czyli łączeniem tych węglowodorów z kwasem glukuronowym lub siarkowym, a następnie wydalanie powstałych hydrofilowych związków z moczem. Wydalanie benzenu z moczem w postaci niezmienionej jest znikome. Tą drogą benzen wydalanany jest również w postaci fenolu i innych metabolitów. Wydalanie fenoli z moczem po narażeniu na benzen jest stosowane jako wskaźnik ekspozycji u ludzi pracujących przy preparatach zawierających benzen. Wchłanianie par benzenu przez skórę wynosi ok. 1% dawki wchłoniętej, podczas gdy jego wchłanianie w przewodzie pokarmowym wynosi nawet 100% podanej dawki (dane pochodzące od zwierząt laboratoryjnych). Część węglowodorów ropopochodnych wydalana jest przez płuca (z powietrzem wydychanym). Rozmieszczenie benzenu w ustroju uwarunkowane jest przez jego rozpuszczalność w lipidach. Benzen kumuluje się w tkance tłuszczowej, prowadząc do uszkodzenia organów

wewnętrznych, co objawia się stanami zapalnymi, wysiękami surowiczymi, krwawymi wybroczynami i zwyrodnieniami tych organów. Badania ludzi zmarłych w wyniku narażenia na benzen wykazały, że największe jego ilości znajdowały się we krwi, mózgu, wątrobie i nerkach. Przewlekłe narażenie na oddziaływanie zanieczyszczeń ropopochodnych (konsumpcja zanieczyszczonej wody i żywności) prowadzi do zaburzeń hormonalnych (bo wiele składników produktów ropopochodnych tworzy kompleksy z lipidowymi hormonami lub tworzy tzw. substancje o działaniu pseudohormonalnym). Towarzyszą mu procesy krwiotwórcze jak spadek stężenia hemoglobiny we krwi, obniżenie liczby erytrocytów, granulocytopenia czy trombocytopenia. W wyniku tych procesów następuje zwłóknienie i stłuszczenie szpiku kostnego oraz osłabienie ruchów mięśniowych. U lekko i przewlekłe zatrutych osób występują zaburzenia ogólnoustrojowe jak: ból głowy, rozwolnienie stolca, białkomocz, kaszel, szum w uszach, pobudliwość nerwowa, bezsenność po lekki obrzęk płuc. Są to objawy niespecyficzne, które niejednokrotnie trudno powiązać z rzeczywistą przyczyną.

Węglowodory chlorowcopochodne. Węglowodory chlorowcopochodne są silnie kancerogenne (rakotwórcze) i teratogenne (uszkadzają płód). U kobiet w okresie laktacji przedostają się do mleka, zatruwając noworodki. Ponadto węglowodory chlorowcopochodne łatwo reagują ze związkami fluorowymi (fluorowane pasty i płyny do zębów), które znajdują się w ściekach komunalnych, dają w rezultacie fluoropochodne węglowodórów, równie toksyczne jak chlorowcopochodne dla organizmów roślinnych, zwierzęcych, w tym także ludzi. Obecność detergentów w ściekach potęguje te przemiany. Do ustroju człowieka fluoro- i chloropochodne węglowodory dostają się przez układ pokarmowy, oddechowy i spoconą skórę. Źródłem tych węglowodórów jest zanieczyszczona woda pitna, pokarm roślinny (warzywa, zioła z gleb zanieczyszczonych) i zwierzęcy (mięso, mleko, sery, ryby, skorupiaki) oraz owoce morza. Pojenie zwierząt gospodarczych wodą (np. z rzek), zawierających substancje ropopochodne czy skarmianie zielonką z terenów zanieczyszczonych produktami naftowymi (np. wzdłuż tras komunikacyjnych), stwarzają wtórne źródło zakażenia wspomnianymi substancjami rakotwórczymi produktów mlecznych, roślinnych i mięsnych, które następnie spożywane są przez ludzi.

Kolejnym źródłem zagrożenia dla człowieka są kąpiele w wodzie (np. rzeki, jeziora, morza) zanieczyszczonej substancjami ropopochodnymi, które są powodem występowania na skórze wyprysku kontaktowego w postaci grudek wysiękowych i pęcherzy, czy rumienia.

Węglowodory ropopochodne zanieczyszczają wody powierzchniowe głównie po wprowadzeniu do tych wód ścieków komunalnych i przemysłowych, w których obecne są między innymi detergenty i związki chlorowe. Związki chlorowe (nadchloryny, podchloryny, chloryny, chlorany, chlor gazowy, chlorowódór) pochodzą ze środków dezynfekcyjnych, piorących, wybielających i oczywiście z przemysłu. Pod wpływem promieniowania ultrafioletowego substancje te reagują ze sobą tworząc nowe związki chemiczne: chlorowcopochodne węglowodorów. Jest to jedna z najniebezpieczniejszych reakcji chemicznych, jaka może zajść w ściekach, którą ułatwiają detergenty, temperatura i promieniowanie słoneczne lub UV.

Węglowodory alifatyczne. Węglowodory alifatyczne oddziałują paraliżująco na ośrodkowy układ nerwowy i wywołują efekt narkotyczny. Podobne działanie wykazuje benzen, który dodatkowo powoduje uszkodzenie szpiku kostnego oraz posiada właściwości kancerogenne i mutagenne.

Benzo(a)piren -wielopierścieniowy węglowódór aromatyczny. Bardzo szkodliwą grupę związków stanowią wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne. Należą one do grupy związków wykazujących właściwości rakotwórcze. Są niestety bardzo rozpowszechnione w środowisku, występują w glebie, wodach powierzchniowych i podziemnych oraz w powietrzu. Mają też zdolność do kumulowania się w pożywieniu i jest to najbardziej rozpowszechniona droga ich przedostawania się do żywych organizmów. Jednym z najgroźniejszych węglowodorów z grupy WWA jest benzo(a)piren, który jest silnym kancerogenem. Zaliczono go do tzw. substancji genotoksycznych, czyli takich, które posiadają zdolności uszkodzenia komórkowego materiału genetycznego.

Polichlorowane bifenyle (PCB). Bardzo szkodliwe są również polichlorowane bifenyle (PCB), związki należące do ksenobiotyków, czyli substancji stworzonych przez człowieka, a nie występujących w środowisku naturalnym. Stosowano je m.in. jako dielektryki w kondensatorach, jako składniki pestycydów, olejów smarnych oraz jako

plastyfikatory do farb i tworzyw sztucznych. Drogą łańcuchów troficzych (pokarmowych) trafiają do organizmów zwierząt i ludzi, blokując naturalną przemianę materii, uszkadzają wątrobę, śledzionę, nerki, zakłócają pracę systemu odpornościowego, wykazując też działanie kancerogenne i mutagenne.

6. WPLYW PRODUKTÓW POCHODZENIA NAFTOWEGO NA CECHY FIZYCZNO-MECHANICZNE BETONU

Paweł Suchorab

Na podstawie wieloletnich badań stwierdzono, że najbardziej narażonymi na oddziaływanie olejów mineralnych są obiekty związane z wydobyciem ropy naftowej: wieże wiertnicze, a także terminale towarowych odpraw celnych, zajezdnie tramwajowe, fundamenty pod maszyny, a w szczególności pod turbozespoły dużej mocy. Zaolejeniu podlegają zarówno fundamenty blokowe, jak i ramowe. Z upływem czasu w konstrukcjach tych pojawiają się znaczne uszkodzenia w postaci rys i pęknięć. Wpływ na to zjawisko ma silne zaolejenie [36]. Beton obniża swoje fizykomechaniczne właściwości w wyniku wchłaniania oleju. Zmiany wytrzymałości zastosowanego betonu i spadki przyczepności pomiędzy nim i prętami zbrojeniowymi mają pierwszorzędne znaczenie i prowadzą do poważnych awarii.

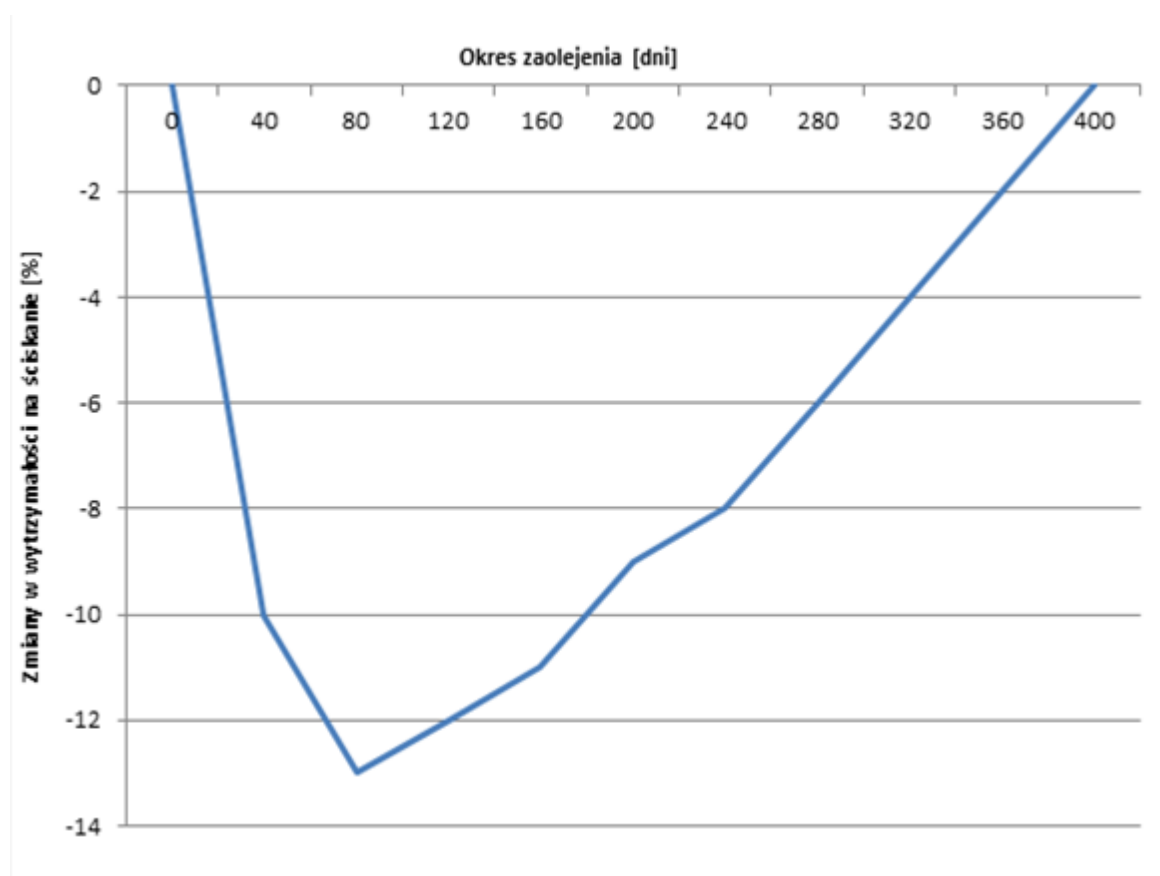
Tabela 2

Wymagania dla betonu [37]

Właściwości	Temperatura badania [°C]	Wymaganie	Uwagi
Wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach	23 ± 2	> 45 N/mm ²	pkt 6.2.2. PN-EN 858-1:2005
Odporność chemiczna	40 ± 2 23 ± 2 40 ± 2	> 45 N/mm ² po przechowywaniu przez 1000 godzin próbek roztworach: – woda odmineralizowana – olej napędowy – mieszanian zgodna z PN-EN 858-1:2005	pkt 8.1.4.1 PN-EN 858-1:2005

W światowych badaniach dotyczących wpływu ropopochodnych na wytrzymałość na ściskanie betonu widać zróżnicowanie wyników od 1 do nawet 40% spadku wytrzymałości na ściskanie [38].

W procesie oddziaływania ropy naftowej na beton Onabolu [39] zaobserwował trzy stadia zmian wytrzymałości na ściskanie: nagły spadek wytrzymałości, występujący w pierwszych dniach oddziaływania, stopniowy spadek do 90 dnia, stabilizację z nieznacznym wzrostem pomiędzy 90 i 180 dniem i znaczący wzrost wytrzymałości pomiędzy 180 i 365 dniem.



Rys. 6 Zmiana wytrzymałości na ściskanie betonu po oddziaływaniu ropy naftowej [38]

Badania Biczoka [40] pokazały, że próbki betonu pobrane z zaolejonego stropu, zawierające nie więcej niż 1,5% wagowych oleju mineralnego odznaczały się nieznacznym spadkiem wytrzymałości, a próbki zawierające 3,7% wykazywały już 40% spadek wytrzymałości.

Wyniki uzyskane dla betonu przeznaczonego na separatory zanieczyszczeń ropopochodnych wody [41] wskazują, że próbki nie miały śladów złuszczeń powierzchniowych, pęknięć i rys. Powierzchnia ich była gładka i bez obcych nalotów. W czasie przechowywania próbek w wymienionych środowiskach agresywnych (Tabela 2) zgodnych z PN-EN 858-1:2005 [37] następował wzrost wytrzymałości betonu nawet ponad 30% w stosunku do wytrzymałości określonej dla materiału nienarażonego.

6.1 Mechanizmy niszczenia struktury betonu przez produkty pochodzenia naftowego

Przyczyny niszczenia struktury betonu są bardzo złożone i najczęściej występują równocześnie, z dominacją jednej z nich. Są to cztery możliwe mechanizmy niszczenia betonu: biologiczny, chemiczny, fizyczny i fizykochemiczny.

Mechanizm biologiczny i chemiczny. W systemie olej-woda rozwijają się dwie grupy bakterii: tlenowce (*aerobic oil oxidizing bacteria – OOB*) i beztlenowce (*anaerobic sulphate reducing bacteria SRB*). Pierwsza grupa rośnie na cząstkach ropy naftowej, a druga na cząstkach wody. Rozwój *OOB* na cząsteczkach ropy naftowej występuje wcześniej niż rozwój *SRB* w wodzie przy udziale ropy naftowej, co sugeruje formę żywieniowej symbiozy pomiędzy nimi. *OOB* produkują kwasy organiczne, głównie kwas octowy (CH_3COOH), i zmniejszają pH wody. *SBR* produkują siarkowodór (H_2S) i nie powodują spadku pH. Stopień ich wzrostu i wielkość produkcji H_2S są bezpośrednio związane z obecnością ropy naftowej lub jej produktów.

Odkryto, że w obecności ropy naftowej otrzymano 50-100 mg/l H_2S (to jest ok. 3÷5 razy więcej niż normowa wartość graniczna), a pH spadło z 8,4 do 6. Występujące w tych warunkach bakterie siarkowe *Thiobacilli X* i *Thiobacilli Concretivori* powodują utlenianie wytworzonego siarkowodoru i produkcję kwasu siarkowego (H_2SO_4) oraz spadek pH do wartości 2÷3, a nawet do 1,0. Badania Onabolu i innych [39] wykazały brak przejmowania tego kwasu przez ropę naftową z wody, nawet przy pH bardzo niskim (2,2) i wysokiej temperaturze środowiska (80°C).

Czynnikami powodującymi chemiczny mechanizm niszczenia struktury betonu w środowisku produktów ropopochodnych są:

- obniżenie wartości pH środowiska olejowo wodnego w wyniku istnienia bakterii tlenowych i bakterii siarkowych w środowisku bakterii beztlenowych,

- kwasy organiczne produkowane przez bakterie tlenowe (kwas octowy) oraz pozostałe po rafinacji ropy naftowej lub powstałe w wyniku eksploatacji jej produktów (oleje maszynowe),
- wodny roztwór siarkowodoru produkowany przez bakterie beztlenowe,
- kwas siarkowy produkowany przez bakterie siarkowe,
- siarka i jej związki zawarte w ropie naftowej i jej produktach.

W efekcie mamy do czynienia z dwoma rodzajami chemicznego mechanizmu zniszczenia: ogólnokwasowym (obniżenie pH środowiska wodno-olejowego kwasy organiczne) i siarkowym (siarka i jej związki).

Atak kwasów na beton generalnie prowadzi do pogorszenia jego wytrzymałości, spadku wagi, rozpuszczenia kamienia cementowego lub zwiększenia jego porowatości i odsłonięcia ziaren kruszywa. Stopień ataku jest określony według pH środowiska. W praktyce, zniszczenie oczekiwane jest w przypadku wartości poniżej ok. 6,5. Dla pH pomiędzy 3 i 6 atak postępuje w stopniu proporcjonalnym do pierwiastka kwadratowego z czasu.

Działanie kwasów organicznych na beton, podobnie jak kwasów nieorganicznych, polega na reagowaniu z wodorotlenkiem wapniowym, a częściowo także ze związkami glinu. Wytworzony przez bakterie kwas octowy, należący do mocnych kwasów organicznych, reaguje z wolnym wapnem, tworząc rozpuszczalny octan wapniowy, prowadzący do ubytku wapna. Dlatego agresywne są nawet roztwory znacznie rozcieńczone. Inne kwasy karboksylowe (np. kwas oleinowy lub stearynowy) reagują z $\text{Ca}(\text{OH})_2$, tworząc miękkie nierozpuszczalne mydła wapniowe (oleinian lub stearynian wapniowy). Jeśli dopływ tych kwasów jest duży, to po wyczerpaniu się w tworzywie cementowym zapasu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ może dojść do rozkładu krzemianów wapniowych z wytrąceniem żelu krzemianowego i dalszym powstawaniem mydeł wapniowych. W konsekwencji prowadzi to do rozmiękania lub spękania betonu [38].

Mechanizm fizyczny i fizykochemiczny. Fizyczny mechanizm niszczenia, w przypadku oddziaływania cieczy, jest najczęściej spowodowany ciśnieniem wewnętrznym powstałym w wyniku ich pęcznienia, będącego efektem zmian temperatury. Zmiany temperatury podczas eksploatacji produktów ropopochodnych wahają się w granicach od 15° do 80°C , co nie powoduje ich znacznej rozszerzalności w porach i mikrorysach betonu.

Na podstawie analizy badań zawartej w pracy [38] nie stwierdzono żadnych oznak fizycznego mechanizmu destrukcyjnego w stosunku do betonu ze strony produktów ropopochodnych.

Na zjawisko, które można nazwać fizykochemicznym mechanizmem niszczenia struktury betonu przez substancje organiczne, składają się trzy podstawowe elementy [38]:

- redukcja energii powierzchniowej w strukturze betonu w wyniku adsorpcji substancji oddzielającej,
- efekt rozklinowujący,
- brak przyrostu wytrzymałości betonu w wyniku jego hydrofobizacji, spowodowanej brakiem postępu hydratacji.

6.2 Doświadczalne badania betonu i oddziałującego środowiska

W celu potwierdzenia tezy, że przyczyną destrukcji betonu w kontakcie z substancjami ropopochodnymi (węglowodorami) jest obecność w ich składzie organicznych substancji polarnych, przeprowadzono odpowiednie badania doświadczalne [38].

Sztucznie stworzono grupę środowisk fizykochemicznie czynnych, symulujących oleje mineralne składających się z całkowicie niepolarnego oleju wazelinowego (baza olejowa) z dodatkiem silnie polarnego kwasu oleinowego (substancja fizykochemicznie czynna), w różnych proporcjach (0 do 10%). Kwas oleinowy w ilości do 10% objętościowo jest substancją nieagresywną chemicznie. W środowiskach tych przechowywano przez 48 miesięcy próbki betonowe wykonane z betonu o tym samym składzie, badając ich wytrzymałość w okresach 4- i 12-miesięcznych. Dokonywano także pomiaru wnikania bazy olejowej (oleju wazelinowego) i jednego ze sztucznie stworzonych środowisk (oleju wazelinowego z 10% dodatkiem kwasu oleinowego).

W przypadku braku mechanizmu chemicznego (liczba kwasowa $\leq 0,25$ mg KOH/g) fizykochemiczne oddziaływanie produktów ropopochodnych jest bezpośrednio związane z obecnością w ich składzie cząstek polarnych. Dlatego celowe wydaje się zanalizowanie stopnia wpływu tych produktów na beton za pomocą analizy ich stopnia polarności.

Dielektrykami są substancje, które mają trwały moment dipolowy μ większy od zera. Ze względu na fakt, iż produkty ropopochodne oddziałujące na beton są w większości

substancjami niejednorodnymi o nieoznaczonej masie cząsteczkowej, określenie dla nich momentu dipolowego jest niemożliwe.

Stopień polarności substancji można też określić poprzez pomiar stałej dielektrycznej ϵ , jednakże w przypadku mieszanin, jakimi są najczęściej produkty naftowe, ten rodzaj oceny jest nieobiektywny (brak znaczących różnic w wartości ϵ) i prowadzi do błędnych wniosków.

W związku z tym w przypadku mieszanin należy stosować metody pośredniej oceny ich polarności. Dlatego też do dalszych analiz wykorzystano spektrofotometrię IR, pomiar lepkości kinematycznej i smarności i metodę demulgacji.

6.3 Ochrona betonu w środowiskach ropopochodnych

6.3.1 Ochrona materiałowo-strukturalna

W celu przedłużenia trwałości konstrukcji z betonu stosuje się ochronę mineralowo-strukturalną, tzn. zwiększenie odporności betonu czy żelbetu na działanie środowisk agresywnych przez odpowiedni dobór składu betonu w procesie wykonywania konstrukcji i ochronę jego powierzchni. W przypadku stosowania ochrony powierzchniowej sama konstrukcja musi być tak wykonana, aby była w możliwie największym stopniu odporna na działanie agresywnego środowiska.

Należy zwrócić uwagę, że wytrzymałość betonu nie może być wskaźnikiem jego trwałości, gdyż wytrzymały beton nie musi być trwały.

W celu podwyższenia trwałości betonu w środowisku ropopochodnym należy w jak największym stopniu poprawić parametry warstwy kontaktowej, tzn. wpłynąć na redukcję jej grubości i porowatości oraz na przeciwdziałanie wzrostowi dużych kryształów $\text{Ca}(\text{OH})_2$, co potwierdzają wyniki badań Detwilera i Methy [42]. Larbi [43] udowodnił, że wytrzymałość na ściskanie polepsza się w betonach z mikrowypełniaczami mineralnymi, takimi jak mikrokrzemionka, których zastosowanie prowadzi do uszczelnienia i polepszenia przyczepności w strefie kontaktowej. Pyły krzemionkowe zmniejszają także porowatość strefy kontaktowej zaczynu ze zbrojeniem.

Przy zastosowaniu mikrokrzemionki porowatość znacząco zmniejsza się już po 1 dniu, ale grubość strefy kontaktowej jest podobna. Po 28 dniach następuje dodatkowe obniżenie porowatości i znaczne zmniejszenie grubości warstwy kontaktowej. Według Goldmana i Bentura [44] dla kruszywa o średnicy 5 mm strefa kontaktowa w betonie bez mikrowypełniacza wynosi 15 do 30 μm , a dla kruszywa o średnicy 19 mm 10 do 40 μm . W przypadku zastosowania mikrowypełniacza porowatość w tej strefie spadła do ok. 3%, a grubość strefy kontaktowej zmniejszyła się do wielkości 0-5 μm . Mikrowypełniacz spowodował przekształcenie mikrostruktury strefy kontaktowej w szczelną strukturę zbliżoną do kamienia cementowego. Potwierdzają to wyniki obliczeń, jak i wyniki analiz z użyciem mikroskopu skaningowego [38].

6.3.2 Ochrona powierzchniowa

Powierzchniowa ochrona przeciwdegradacyjna sprowadza się do stosowania materiałów odpornych na czynniki agresywne i nie reagujących ujemnie z betonem. Stosowane metody można podzielić na impregnacyjne i izolacyjne. Przez nasycenie lub powleczenie materiałem impregnacyjnym i izolacyjnym zmniejsza się wrażliwość powierzchniowa betonu na wpływy zewnętrzne, ale warstwa ta nie jest szczelna. Materiały izolacyjne stosuje się w postaci powłok tworzących ciągły, zwarty film lub jako materiały arkuszowe, wyprawy, kity i masy szpachlowe. Materiały te odcinają całkowicie dostęp środowiska do betonu. Do impregnacji powierzchniowej lub wgłębnej stosuje się często polimery. Betony impregnowane nimi określa się jako PIC (polimer impregnated concreto). Przeważnie stosuje się metakrylan metylu, styren lub inny monomer, który polimeryzuje się w temperaturze otoczenia przy udziale dodatkowych czynników fizycznych albo chemicznych. Broniewski uważa, że impregnacja taka prowadzi do wzrostu przyczepności stwardniałego zaczynu cementowego do ziaren kruszywa i do tworzenia się tzw. Mostków polimerowych, które działają tak samo jak włókna stosowane w fibrobetonach. Mostki te opóźniają i przeciwdziałają rozprzestrzenianiu się makrorys w impregnowanym betonie. Według Tschernerera [45] nie otrzymuje się zadowalających efektów, stosując zabezpieczenia penetrujące na bazie silikonów i silanów. Lepszym rozwiązaniem są powierzchniowe środki impregnujące zawierające związki akrylu i uretanu [38].

Najlepsze jednak efekty w przypadku oddziaływania produktów ropopochodnych uzyskuje się przy ochronie powierzchniowej przez izolację.

Największe zastosowanie mają wielowarstwowe powłoki zewnętrzne z żywic epoksydowych, akrylowych, żywic alkilowych i winylowych, farb chlorokauczkowych i olejno-żywicznych. Ważna jest jednak grubość tych powłok, która jest uzależniona od przewidywanych wpływów mechanicznych i powinna wynosić $0,15 \div 0,20$ mm dla elementów nie podlegających wpływom mechanicznym i $> 3,0$ mm dla elementów poddanych dużym wpływom mechanicznym. Doboru również należy dokonywać pod względem odporności na rysy podłoża betonowego. Dobrym rozwiązaniem mogłaby być emulsja kauczukowo-asfaltowa lub bitum z kilkuprocentowym dodatkiem włóknistym, które są odporne na rysy nawet do rozwarości 12 mm, jednakże środki zabezpieczające na bazie bitumów nie zawsze sprawdzają się w środowisku ropopochodnych [38].

7. PRAKTYCZNE ASPEKTY USUWANIA ZANIECZYSZCZEŃ ROPOPOCHODNYCH Z GRUNTÓW I POWIERZCHNI UTWARDZONYCH

Ewa Pietraszek, Zuzanna Ślosorz, Joanna Rakowska

Problem oczyszczania środowiska gruntowego ze związków ropopochodnych jest nadal aktualnym zagadnieniem. Usunięcie tych substancji jest na ogół zadaniem trudnym technicznie i kosztownym, ponieważ wymaga zazwyczaj zastosowania sekwencji kilku metod oczyszczania. Wybór metody oczyszczania gruntu z zanieczyszczeń olejowych zależy od następujących czynników [46]:

- rodzaju gruntu i podłoża gruntowego np.: grunty spoiste, niespoiste, organiczne, jednorodne lub warstwowe, oraz obecności i ruchu wody gruntowej,
- rodzaju zanieczyszczeń, ich stężenia, właściwości chemicznych i fizycznych,
- wielkości zanieczyszczenia (powierzchni i głębokości),
- czasu trwania zanieczyszczenia,
- sposobu wykorzystania podłoża po oczyszczeniu.

W ratownictwie chemiczno-ekologicznym, w razie wystąpienia zdarzenia z udziałem materiałów niebezpiecznych, w tym związków ropopochodnych, wycieki tych substancji należy zebrać (mechanicznie lub za pomocą sorbentów). Gdy działanie to jest niewystarczające, należy zastosować dodatkowe procedury np. z użyciem środków dyspergujących. W przypadku, kiedy nastąpi zapłon lub w bliskim sąsiedztwie substancji niebezpiecznej trwa pożar, ogień należy gasić za pomocą odpowiednich środków gaśniczych, głównie proszków oraz chłodzić zbiorniki z substancją niebezpieczną za pomocą strumienia wody lub piany.

7.1 Metody usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych z gruntów i powierzchni utwardzonych

Ze względu na charakter zastosowanych technik, wśród procedur remediacji można wyróżnić następujące metody:

- metody inżynieryjne – obejmujące metody „tradycyjne”, oparte na usunięciu i składowaniu zanieczyszczonej matrycy na składowisku i/lub zastosowaniu

odpowiednich barier. Do metod tych zalicza się stosowanie urządzeń mechanicznych (skimmerów), barier oraz sorbentów.

- metody (techniki) procesowe – obejmujące procesy: fizycznej, biologicznej i chemicznej stabilizacji lub solidyfikacji (fizycznym zestalaniu lub chemicznym związaniu zanieczyszczeń poprzez dodanie spoiw nieorganicznych, organicznych lub mieszanych) oraz obróbki termicznej.

7.1.1 Metody fizyczne

Metody fizyczne dotyczą technik, w których przy użyciu procesów fizycznych wymusza się transport zanieczyszczeń z miejsca skażenia. Metody fizyczne obejmują wykorzystanie: barier izolujących, materiałów sorpcyjnych, wycinanie i usuwanie zanieczyszczonej roślinności, tworzenie rowów działowych zmywanie ciepłą wodą pod małym/dużym ciśnieniem, zasysanie do zbiorników, czy spalanie. Możliwość zastosowania technik izolujących zanieczyszczenia jest zależne np. od przepuszczalności gruntu i nachylenia terenu. Wykorzystywane bariery izolujące zatrzymują przepływ lub zmieniają kierunek przepływu skażenia. Zebranie zanieczyszczenia wymaga zastosowania sorbentów sypkich lub sorbentów w postaci rękawów czy mat.

Sorbowanie. Spośród szeregu metod likwidacji na uwagę zasługuje zastosowanie sorbentów, ze względu na ich dostępność, łatwe użytkowanie oraz akceptowalną cenę. Duży wybór wśród sorbentów osiągalnych w handlu umożliwia użytkownikowi wybór takiego produktu, który nie będzie toksyczny dla środowiska.

Sorbentami, w ratownictwie chemicznym, określa się ciała stałe, o rozwiniętej powierzchni właściwej, wykorzystywane do zbierania rozlewów cieczy niebezpiecznych. Stosowanie sorbentów jest przydatne nie tylko w likwidacji skażeń na powierzchni wód, ale również w usuwaniu małych skażeń gruntowych, gdy niemożliwe jest stosowanie zbierania mechanicznego, lub w sytuacjach, gdy należy usunąć pozostałości toksycznej cieczy i dokładnie oczyścić teren skażony po uprzednim zastosowaniu zbierania mechanicznego, a także w celu zapobiegania jej dalszemu rozprzestrzenianiu się poprzez budowanie sorbentowych wałów osłonowych. Działanie sorbentów z jednej strony polega na wchłonięciu rozlanego oleju wiążąc go trwale w porach, tak żeby mógł on być wyciągnięty z wody.

Z drugiej strony sorbent powoduje aglomerację rozlanego oleju przez co utrudnia dalsze rozprzestrzenianie się oleju, a tym samym ograniczają zasięg rozlewu olejowego.

Sorbenty różnią się między sobą budową i charakterem chemicznym; mogą to być zarówno materiały organiczne lub nieorganiczne pochodzenia naturalnego jak i syntetycznego. Sorbenty dostępne są w formie sypkiego materiału oraz w formie produktów finalnych, takich jak zapory sorpcyjne, czy też maty sorpcyjne. Najczęściej sorbenty używane są do usuwania węglowodorów ze środowiska wodnego oraz z podłoża stałego.

Ze względu na pochodzenie sorbenty można podzielić na trzy grupy [47]:

a. Sorbenty pochodzenia organicznego (naturalne i syntetyczne)

- Sorbenty organiczne naturalne

W ostatnich latach straciły na popularności, gdyż są wypierane z rynku przez skuteczniejsze sorbenty nowych generacji. Często są to produkty roślinne preparowane, np. poprzez nadanie im właściwości hydrofobowych. Nie należy sorbentów tego rodzaju stosować do cieczy agresywnych chemicznie, o których wiemy, że mają działanie żrące lub utleniające w stosunku do materii organicznej.

Sorbenty naturalne chłoną substancje ropopochodne i roztwory wodne. Są bardzo lekkie i zazwyczaj łatwo dostępne. Wadą po zastosowaniu jest duża ilość odpadu do utylizacji. Do tej grupy sorbentów zaliczamy: piasek, trociny, korę, odpady bawełniane, preparowany torf, pumeks, ziemię okrzemkową.

- Sorbenty organiczne syntetyczne

Otrzymywane są w procesie przerobu związków organicznych na drodze polimeryzacji, polikondensacji, poliaddycji lub z przekształcania istniejących już produktów chemicznych. Jest to liczna grupa tworzyw sztucznych takich jak polietylen, polipropylen, polistyren, poliuretany, polietera w postaci granulowanej, spienionej, pylistej, włóknistej. Sorbenty te można łatwo sporządzać w wygodnych formach użytkowych, np. mat, poduszek, zapór itp. Ich zaletą jest wysoka chłonność. Pochłonięte substancje można odzyskać poprzez odwirowanie lub wyciśnięcie zanieczyszczonego sorbentu. Do

najczęściej stosowanych sorbentów syntetycznych należą pianki poliuretanowe lub polietylenowe, włókna nylonowe, polietylenowe, polipropylenowe.

b. Sorbenty pochodzenia nieorganicznego

Jest to szeroka grupa wszelkiego rodzaju skał i minerałów, najczęściej poddawana obróbce, w wyniku której uzyskuje postać granulek. Znaczna część spośród tych sorbentów zbudowana jest ze skał krzemianowych i glinokrzemianowych. W tej grupie sorbentów najczęściej stosowane są także popioły, diatomity, rozdrobnione skały wapienne, talk, wysuszona glina, cement, zeolity.

Często w celu poprawy właściwości, sorbenty są poddawane różnym zabiegom modyfikującym ich powierzchnie. Przykładem może być perlit ekspandowany, posiadający zwiększoną porowatość, węgiel drzewny pokryty stearynianami, azbest powlekany środkami powierzchniowo czynnymi, trociny pokryte silikonem, czy też torf o modyfikowanej powierzchni za pomocą chlorowodorków amin alifatycznych.

c. Sorbenty pochodzenia chemicznego

Sorbenty chemiczne powstają przeważnie na drodze eksperymentalnej. Główną ich zaletą jest uniwersalność stosowania. Sorbenty chemiczne przeznaczone są do adsorpcji wycieków i rozlewów różnego rodzaju cieczy, nawet najbardziej agresywnych chemikaliów.

Efektywność działania sorbentu zależy od jego właściwości fizykochemicznych oraz optymalnego doboru materiału chłonnego w stosunku do pochłanianego medium. Stosowanie sorbentów ma ogromne znaczenie ekologiczne. Przy doborze sorbentu należy brać pod uwagę następujące parametry:

- chłonność,
- granulacja,
- bierność chemiczna,
- pływalność, odnosi się do sorbentów stosowanych na powierzchniach wód,
- gęstość nasypowa, odnosi się do sorbentów sypkich.

Pływalność określa się jako zdolność sorbentu do utrzymywania się na powierzchni wód. W przypadku sorbentów pływających, zaolejone sorbenty utrzymują się na powierzchni wody, co umożliwia ich zebranie i przetransportowanie na ląd. Zastosowanie materiałów

tonących do zbierania zanieczyszczeń z powierzchni wód stwarza zagrożenie uwalniania związanej ropy z zatopionego sorbentu i wtórnego skażenia środowiska.

Stosowanie procesów sorpcyjnych do remediacji gleb (gruntów) może być mało skuteczne i nieuzasadnione ekonomicznie w przypadku, gdyż należy pamiętać, że proces adsorpcji zanieczyszczeń ma również intensywny przebieg na cząstkach gruntu. Skład chemiczny gleby, będący podstawowym parametrem decydującym o jej zdolnościach sorpcyjnych (desorpcyjnych), jest bardzo zróżnicowany w zależności od rodzaju skały macierzystej, przebiegu procesów glebotwórczych oraz różnych czynników antropogenicznych. Od utworów geologicznych, z których gleba powstaje zależy również jej skład granulometryczny, tzn. udział frakcji ziarnowych. Na podstawie uziarnienia różnią się następujące rodzaje gleb: piaszczyste, gliniaste, pyłowe (np. lessy) itd. Mocniej rozdrobniona frakcja ma bardziej rozwiniętą powierzchnię właściwą. Cięższe gleby - ze znacznym udziałem frakcji sypialnej (o średnicy ziaren $<0,02$ mm) i koloidalnej ($<0,002$ mm) - mają większą pojemność sorpcyjną. O zjawiskach sorpcyjnych zachodzących w glebie decyduje silnie zdyspergowana koloidalna faza stała, zwana sorpcyjnym kompleksem glebowym. W jego skład wchodziły minerały ilaste, amorficzne uwodnione tlenki żelaza, glinu i manganu oraz substancje organiczne.

Decydującym czynnikiem przy wyborze sorbentów, zarówno stosowanych na powierzchniach utwardzonych, jak i powierzchniach wód jest chłonność. Duża chłonność umożliwia zastosowanie niewielkiej ilości materiału do zebrania danej objętości oleju co powoduje, że likwidacja rozlewu jest tańsza i łatwiejsza w realizacji. Należy pamiętać, że wchłonięcie substancji niebezpiecznej przez sorbent nie powoduje jej chemicznej neutralizacji, dlatego przy doborze odpowiedniego sorbentu należy zwrócić uwagę na możliwość utylizacji po użyciu.

Zarówno sorbenty pływające, jak i sorbenty przeznaczone do stosowania na powierzchniach utwardzonych, po wykorzystaniu powinny być poddane utylizacji w sposób zgodny z postanowieniami ustawy o odpadach [48].

Urządzenia do usuwania rozlewów olejowych. Większość urządzeń przeznaczonych jest do usuwania związków ropopochodnych z powierzchni wód. Zasada ich działania polega na odczerpywaniu organicznej fazy zanieczyszczeń, znajdującej się na powierzchni wód, lub odpompowaniu zanieczyszczonej wody za pomocą skimmerów, i oddzielaniu frakcji olejowej z wykorzystaniem separatora.

Ich praktyczna realizacja wymaga niejednokrotnie stosowania specjalistycznych rozwiązań technologicznych w postaci urządzeń zwanych skimerami, które umożliwiają selektywne czerpanie zanieczyszczenia o charakterze olejowym, bez konieczności odpompowania wody. Istnieją dwa typy skimmerów stosowane w otworach czerpalnych:

- skimer grawitacyjny - do usuwania substancji ropopochodnych z powierzchni wód, stosowany przy dużych grubościach warstwy produktu naftowego
- skimer selektywny - do usuwania filmu olejowego z powierzchni wód [49].

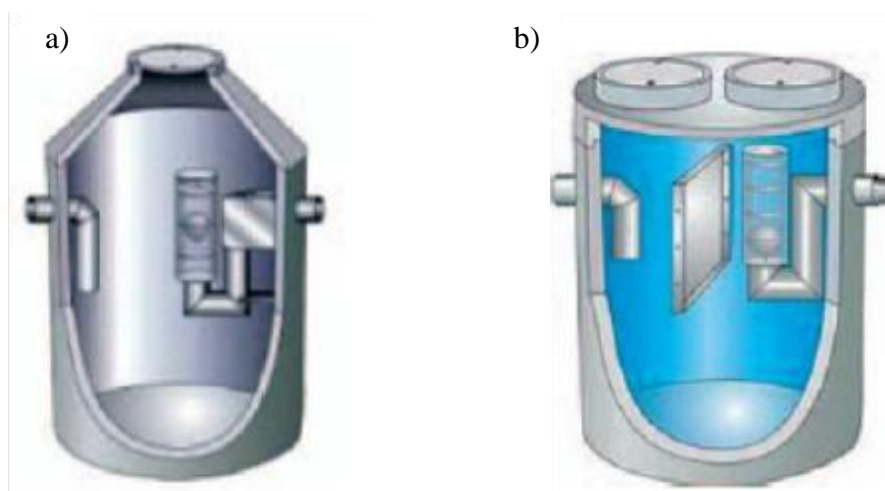
Separatory olejowe/benzynowe przeznaczone są do usuwania ze ścieków procesowych, przemysłowych i wód opadowych, substancji lżejszych od wody, zwanych w technologii ścieków olejami. Do tych substancji należą:

- oleje silnikowe o ciężarze właściwym 900 kg/m^3
- ropa naftowa o ciężarze właściwym 850 kg/m^3
- nafta o ciężarze właściwym 750 kg/m^3
- benzyna o ciężarze właściwym 750 kg/m^3 ,
- oleje smołowe z przeróbki paliw stałych oraz niektóre rozpuszczalniki organiczne.

Zakres stosowania separatorów obejmuje: stacje paliw oraz składy paliwa dla pojazdów, samolotów oraz statków, myjnie dla pojazdów samochodowych, parki maszynowe oraz place zakładowe czy serwisy pojazdów. Na Rys. 7 przedstawiono przykładowe separatory z powłoką ochronną i bez powłoki ochronnej.

Separatory są to urządzenia przepływowe tzn. w urządzeniach tych w sposób mechaniczny następuje separacja olei wolnych i emulsji semistabilnych od reszty ścieków podczas ich przepływu przez instalację. Ze względu na sposób działania separatory zatrzymują również część zawiesiny łatwoopadającej, która gromadzi się w komorze

osadowej w dolnej części urządzenia. W przypadku właściwego doboru wielkości nominalnej, przy wystąpieniu przepływu nominalnego, zapewniony jest przepływ zaolejonych wód deszczowych. Dlatego przy tym przepływie nie występuje blokowanie przepływu, a powierzchnia czynna separatora wystarcza na to, aby większe krople ropopochodnych wypłynęły ku powierzchni i połączyły się w jednolitą warstwę. Zjawisko to jest przyspieszane i wspomagane przez wkłady koalescencyjne.



Rys. 7 Separator; a) bez powłoki ochronnej, b) z powłoką ochronną [50]

Procesy fizycznej separacji charakteryzują się największą wydajnością w początkowej fazie ponieważ duża ilość zanieczyszczenia, zgromadzona w jednym miejscu, skutkuje wytworzeniem grubej warstwy olejowej na powierzchni wód, skąd łatwo ją odpompować i gromadzić. Jednakże z upływem czasu, na skutek ciągłego czerpania oraz migracji zanieczyszczenia z przepływającą wodą, grubość warstwy zanieczyszczenia maleje i proces separacji fizycznej, bazujący na selektywnym pompowaniu, nie jest już wydajny. W sytuacji znacznego obniżenia wydajności procesów prostej separacji fizycznej stosuje się metody wymuszające ukierunkowany przepływ wód i zanieczyszczenia, co pozwala zwiększyć wydajność oczyszczania. Rozwiązania takie polegają na jednoczesnym pompowaniu wody wraz z zanieczyszczeniami z centralnego punktu na obszarze objętym zanieczyszczeniem. Kolejnym etapem takiego układu jest rozdzielenie fazy wodnej od olejowej w odpowiednio do tego celu dobranych separatorach. Istotną wadą takiego rozwiązania są problemy związane z zawracaniem odpompowanych wód do środowiska. Wody te po oczyszczeniu w separatorze niejednokrotnie nie mają odpowiednich parametrów i wymagają dodatkowego oczyszczania.

Wybór odpowiedniego urządzenia cedzącego (tj. skimera) czy pomp zasycających do usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych z wód powierzchniowych lub gruntowych dokonywany jest w zależności od charakterystyki zbiornika wodnego, lepkości zanieczyszczenia i parametrów charakteryzujących funkcjonowanie skimera/pompy.

W działaniach ratownictwa chemicznego i ekologicznego na powierzchniach utwardzonych i glebach nie stosuje się urządzeń zbierających zanieczyszczenia, natomiast szerokie zastosowanie mają techniki sorpcyjne oraz dyspergowanie substancji ropopochodnych.

7.1.2 Metody termiczne

Do metod fizycznych zalicza się także metody termiczne polegające na spalaniu zanieczyszczeń lub ogrzewaniu promieniami podczerwonymi zapewniające najwyższą, bo dochodzącą do 99,99%, skuteczność usuwania zanieczyszczeń. Procesy niskotemperaturowe (260÷360°C) polegają na odparowaniu zanieczyszczeń złoże i ich usunięciu metodą adsorpcyjną. Spośród procesów wysokotemperaturowych najczęściej stosowana jest termiczna likwidacja zanieczyszczeń w piecach obrotowych lub urządzeniach ze złożem fluidalnych, w temperaturze do 1100°C. Metody termiczne *in situ* polegające na odkażaniu mikrofalowym lub nitryfikacji (zeszklenie zanieczyszczonej gleby w temperaturze np. 1600÷2000°C [51] są rzadko stosowane ze względu na wysokie koszty.

Metody termiczne nadają się do usuwania wszystkich zanieczyszczeń z prawie wszystkich gleb. Do usunięcia większości substancji wchodzących w skład paliw płynnych wystarczy temperatura około 300°C, WWA – 450÷500°C, kompleksowych cyjanków żelaza – 450°C. Można też metodą termiczną usuwać polichlorowane bifenylole (PCB), ale dla ich usunięcia trzeba zapewnić temperaturę w urządzeniach dopalających w granicach 1000÷1100°C. Przy pomocy metod termicznych można również usuwać rtęć z gleb i gruntów, ale metody te wymagają specjalnej aparatury i nie mogą być stosowane w warunkach akcji ratownictwa chemicznego i ekologicznego [52].

7.1.3 Metody chemiczne

Metody chemiczne są to metody, w których dochodzi do zmiany struktury chemicznej kontaminantu (zanieczyszczenia), a w konsekwencji do zmiany jego zachowania w środowisku gruntowym, pod wpływem różnego rodzaju reakcji chemicznych. W wyniku tych procesów skażenie (np.: dehalogenacja, reakcje utlenienia i redukcji, zmiana pH) powstają zazwyczaj substancje mniej toksyczne niż początkowe.

Proces dehalogenacji związany jest z eliminacją jednego lub większej liczby atomów z grupy halogenów (fluor, chlor, brom, jod) z cząsteczki związku chemicznego. Proces jest reakcją chemiczną pomiędzy pochodnymi glikolu a chlorowcopochodnymi składnikami zanieczyszczeń. Proces prowadzi się *ex situ* w ogrzewanych reaktorach, gdzie skażony grunt jest mieszany z alkalicznym roztworem glikolu polietylenowego. Mieszaninę podgrzewa się do 150°C i intensywnie miesza. Reakcja trwa do 5 godzin i w wyniku reakcji powstają mniej toksyczne, rozpuszczalne w wodzie substancje chemiczne, które odparowywane są w reaktorze i przesyłane do kondensatora. Płyn zebrany w kondensatorze poddawany jest dalszemu utlenianiu chemicznemu i biodegradacji w celu dalszego unieszkodliwienia substancji toksycznych. Zanieczyszczenia adsorbują się na węglu aktywnym. Sole sodowe i potasowe glikolu mogą być powtórnie wykorzystane.

Proces utleniania zanieczyszczeń w gruncie polega na dodaniu do substancji posiadających potencjał oksydoredukcyjny wyższy, niż posiada samo zanieczyszczenie. Najczęściej stosowanymi reagentami w tym procesie są H_2O_2 i ClO_2 . W procesie redukcji dąży się do zredukowania niektórych zanieczyszczeń do związków o niższym potencjale utlenienia, które będą mniej toksyczne i mniej mobilne w środowisku gruntowym. Jako czynniki redukujące stosuje się: wodorek sodowo-borowy ($Na(BH_4)$) i litowo-borowy ($Li(BH_4)$).

Inertyzacja to proces unieruchomienia (stabilizacji), którego celem jest zredukowanie ruchliwości skażenia w glebie i zapobieganie jego migracji do środowiska przyrodniczego, a przede wszystkim do wód gruntowych. Technika ta polega na wiązaniu polutanta z matrycą gruntu. W tym celu stosuje się substancje nieorganiczne takie jak cement portlandzki, uwodnione wapno i glinokrzemiany oraz polimery. W zależności od rodzaju zanieczyszczenia

cementowanie prowadzi się bez/lub zmianą pH. Polimery są wykorzystywane do substancji, które zmieniają swoje właściwości mechaniczne wraz ze zmianą temperatury np. asfalt, parafiny, polietylen czy polipropylen. Wykorzystanie polimerów polega na tym, że do zanieczyszczonego gruntu dodaje się monomer polimeru i już w gruncie prowadzi się polimeryzację po dodaniu katalizatora.

Metody elektrochemiczne, w których przy zastosowaniu prądu elektrycznego wymusza się migrację składników skażenia, proces ten nazywa się elektrokinetyczną dekontaminacją.

7.1.4 Metody biologiczne

Metody biologiczne, w których dochodzi do zmiany struktury chemicznej składników skażenia na skutek naturalnych procesów biologicznych, przebiegających w żywych organizmach (bakterie, grzyby). Proces ten nazywa się biodegradacją i w jej efekcie dochodzi do biotransformacji skażenia w formy mniej toksyczne lub całkowicie obojętne dla środowiska (CO_2 i H_2O). Biologiczny rozkład zanieczyszczeń ma taki sam przebieg w naturze jak i w warunkach sztucznych, ponieważ biorą w nim udział bakterie czy grzyby, które są składnikiem środowiska naturalnego. Pierwowzorem procesów bioremediacji są zjawiska naturalne zachodzące w przyrodzie. Zanieczyszczone grunty czy zasoby wodne ulegają oczyszczaniu z udziałem naturalnie bytujących w tych środowiskach mikroorganizmów, proces ten trwa jednak bardzo długo, kilka a nawet kilkadziesiąt lat. Ingerencja człowieka w tym procesie polega na umiejętnym działaniu powodującym uaktywnienie bądź wprowadzenie do układu mikroflory rozkładającej dane zanieczyszczenie. Wielkie znaczenie ma również stworzenie w miarę możliwości sprzyjających warunków rozwoju dla tej mikroflory poprzez zastosowanie dodatku odpowiednich pożywek, odpowiednie natlenienie i niewielką korektę odczynu pH.

Wiele gatunków mikroorganizmów glebowych: bakterii (0,13 ÷ 50% ogólnej liczby heterotroficznych mikroorganizmów glebowych) i grzybów (od 6 ÷ 82%) przekształca związki ropopochodne do prostszych związków lub przeprowadza całkowitą mineralizację do CO_2 i H_2O . Te zdolności są wykorzystywane w procesach rekultywacji terenów zdegradowanych związkami ropopochodnymi, a także w oczyszczalniach ścieków

petrochemicznych. Naturalne procesy samooczyszczenia zachodzą bardzo powoli, dlatego w celu przyspieszenia ich zapewnia się mikroorganizmom odpowiednie warunki do rozwoju. W części przypadków wystarczy zapewnić tylko nawożenie gruntów odpowiednimi substancjami pokarmowymi (nutrientami) i zapewnić dostępność tlenu; w części trzeba usunąć skażoną glebę i poddać ją bardziej złożonym metodom rekultywacji. Stwarzając sztuczne warunki przebiegu procesu rozkładu, powodujemy jedynie jego intensyfikację. W procesie rozkładu wszelkiego typu zanieczyszczeń ropopochodnych biorą udział zarówno bakterie tlenowe jak i beztlenowe oraz chorobotwórcze.

Biodegradacja w środowisku aerobowym (tlenowym) zachodzi w obecności tlenu, często specjalnie dostarczonym do gruntu, a jej produktami końcowymi są ditlenek węgla, woda oraz przyrost bakteryjnej masy komórkowej. Jest to najczęściej stosowany sposób neutralizacji zanieczyszczeń gruntu produktami ropopochodnymi, ponieważ przebiega znacznie szybciej oraz degradowuje toksyczne związki organiczne w sposób bardziej kompletny niż biodegradacja anaerobowa. Tlen jest ważnym składnikiem w procesie aerobowym, przy czym grunty piaszczyste lub piaszczysto-gliniaste lepiej rozprawdzają tlen. W przypadku ziem gliniastych występuje konieczność wprowadzenia tlenu, przy użyciu np. sprężonego powietrza.

Biodegradacja anaerobowa (beztlenowa) ma miejsce, kiedy mikroorganizmy nie mają dostępu do wystarczającej ilości tlenu, wtedy produktami końcowymi będą głównie gazy w postaci metanu, przy małych ilościach ditlenek węgla i woda.

Do elementów wpływających na biologiczną degradację skażenia w gruncie, oprócz wspomnianego tlenu mają:

- woda, jako nośnik pożywek, tlenu i mieszanek z różną kombinacją bakterii
- pożywki, które wymagane są do rozrostu komórek bakteryjnych, jak związki azotu, fosforu, potasu, siarki, magnezu, manganu i miedzi. Większość gruntów jest uboga w zawartość azotu i fosforu, stąd konieczność suplementowania pożywek w te makroelementy, w celu zapewnienia wzrostu flory bakteryjnej,
- pH ma wpływ na rozpuszczalność związków mineralnych,

- temperatura warunkuje szybkość reakcji biologicznej, w niskich temperaturach (jesień, zima) przebiega ona zwykle wolno lub wręcz ustaje, by uaktywnić się w porze wiosenno-letniej,
- bioaugmentacja polega na wprowadzaniu do gruntu wyselekcjonowanych bakterii, właściwych dla danego skażenia.

Fitoremediacja. Technologie fitoremediacji- wykorzystanie metod biologicznych jako skutecznego sposobu oczyszczania środowiska. Wśród tych metod coraz większe znaczenie zaczynają odgrywać technologie fitoremediacji wykorzystujące aktywność roślin polegającą na pobieraniu i degradacji ksenobiotyków środowiskowych [4]. Mianem ksenobiotyków środowiskowych określa się - związki chemiczne o działaniu, m.in. rakotwórczym (kanceronogennym) lub mutagennym - trafiające do biosfery w toku syntez lub podczas rozpadu związków i ich produktów ubocznych wytwarzanych w przemyśle chemicznym i farmaceutycznym. W tym celu wykorzystuje się wpływ roślinności na rozkład substancji ropopochodnych przez żyjące wśród jej korzeni mikroorganizmy [25].

Zanieczyszczenia z dróg i autostrad, odprowadzane z wodami deszczowymi, to przede wszystkim zawiesiny, jednak wraz z nimi z nawierzchni spływają do gleb i wód również węglowodory, metale ciężkie. Zastosowanie roślin tworzących darń zapobiega przedostaniu się zanieczyszczeń do wód powierzchniowych i podziemnych. Proces pobierania przez tkanki roślinne metali ciężkich, powoduje ich zmniejszenie w glebie, wodzie i powietrzu. Redukcja związków ropopochodnych w środowisku jest jednak bardziej złożona niż pobieranie pierwiastków przez rośliny; w trakcie redukcji zachodzą bowiem liczne procesy biochemiczne z udziałem różnych mikroorganizmów. Redukcja zanieczyszczeń następuje w ryzosferze, warstwie powierzchniowej gruntu do 30 cm głębokości, która jest uważana za najbardziej natlenioną i najbardziej zasiedloną przez mikroorganizmy. Ryzosfera jest obszarem zapewniającym właściwą wilgotność oraz składniki odżywcze a wzrost korzeni oraz ich obumieranie dodatkowo poprawiają warunki tlenowe. Substancje wydzielane przez korzenie są dla bakterii źródłem składników nieosiągalnych w glebie bez roślinności. Zdarza się, że ich budowa jest zbliżona do zanieczyszczeń organicznych np. węglowodorów aromatycznych, tak więc mikroorganizmy żyjące w takiej ryzosferze w pewien sposób mogą być przystosowane lub uodpornione na toksyczne działanie ropopochodnych. Do przykładowych substancji wykazujących aktywność powierzchniową, wydzielanych przez

rośliny, należą m.in. kumaryny oraz flawonoidy, które budową zbliżone są odpowiednio do naftalenu i fenantrenu. Biosurfaktanty, które jako pierwsze działają na substancje ropopochodne, emulgując je, ułatwiają dostęp kolejnym mikroorganizmom do rozkładu łańcuchów węglowych. Innymi ważnymi substancjami, które świadczą o aktywności mikroorganizmów są enzymy czy antybiotyki. Mikroorganizmy wydzielając antybiotyki mogą zabezpieczać osłabione zanieczyszczeniami (przeróżnymi patogenami) rośliny. Pewną formą symbiozy między mikroorganizmami i roślinami stanowią rośliny zwane naftolitami. Rośliny te tolerują duże stężenia ropopochodnych, a ich rozrastające się w gruncie korzenie zapewniają miejsce do życia mikroorganizmom, które pozbywają się skażenia w trakcie różnych procesów biochemicznych. Degradacja związków ropopochodnych zachodzi w ryzosferze roślin i zależy od wielu czynników:

- pojemność sorpcyjna gleb i minerałów,
- cyklu życiowego samych roślin,
- ilości i rodzaju mikroorganizmów,
- składników odżywczych i tlenowych,
- pH dla organizmów,
- a przede wszystkim od substancji wydzielanych przez mikroorganizmy,
- i właściwości fizykochemicznych samych zanieczyszczeń (rozpuszczalność, masa cząsteczkowa, ich biodostępność) [25].

Mikroorganizmy beztlenowe potrafią rozkładać węglowodory jak benzen, toluen, etylobenzen i ksylene (BTEX) oraz heksadekan i naftan, ale ich rozkład jest 4 razy wolniejszy niż w środowisku tlenowym.

Bakterie redukujące siarczany, są grupą mikroorganizmów najczęściej izolowaną ze środowiska związanego z wydobywaniem i eksploatacją ropy naftowej. Bakterie te mają naturalną zdolność przekształcania monopierścieniowych węglowodorów naftowych przez związek pośredni (centralny metabolit –benzoilo-CoA) w związki nietoksyczne lub też do całkowitej ich mineralizacji do prostych związków organicznych, jak ditlenek węgla i wody. Bakterie redukujące siarczany to bezwzględnie beztlenowce, które wykorzystują utlenione związki siarki, obecne w ropie naftowej, jako ostateczny akceptor elektronów.

Do podstawowych czynników środowiskowych wpływających na proces biologicznej degradacji związków ropopochodnych należą:

- dostępność odpowiednich donorów i akceptorów elektronów,
- pH,
- temperatura,
- budowa chemiczna węglowodorów,
- stężenia węglowodorów.

Biodegradacja związków ropopochodnych jest procesem wieloetapowym, zachodzącym zarówno w warunkach tlenowych jak i beztlenowych, z udziałem wielu różnych grup mikroorganizmów, często o synergistycznym działaniu. Jedną z metod kontrolowania stopnia biodegradacji *in situ* terenów skażonych związkami ropopochodnymi jest monitorowanie stężenia tzw. metabolitów kluczowych. Benzoilo-CoA, który nie należy do związków syntetycznych, może stanowić specyficzny marker dla katabolizmu toluenu, ksylenu i etylobenzenu, sprzężonym z oddychaniem siarczanowym mikroorganizmów [53].

Metody fitodegradacji znalazły zastosowanie w usuwaniu różnych zanieczyszczeń organicznych z gleby, osadów, a także wód gruntowych i powierzchniowych. Do ksenobiotyków organicznych łatwo degradowanych metodą fitoremediacji zalicza się m.in. węglowodory C₁-C₁₅, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, substancje ropopochodne, alkohole, fenole, kwasy i estry. Pestycydy to ksenobiotyki, których rozkład biologiczny jest utrudniony [54].

Warto rozpatrzyć potencjał roślin w stymulowaniu mikroorganizmów rozkładających substancje ropopochodne do np., podczyszczania spływów powierzchniowych z dróg i autostrad [55].

Najczęściej w celu oczyszczenia skażonego gruntu, konieczne jest zastosowanie metod stanowiących połączenie dwóch a czasami więcej metod, przy uwzględnieniu warunków geologicznych i hydrogeologicznych skażonego terenu.

Metody fizykochemiczne pociągają za sobą ogromne nakłady finansowe, natomiast zastosowanie metod biologicznych stanowi tańszą alternatywę dla sprawnej rekultywacji.

7.2 Techniki remediacji - podział ze względu na miejsce prowadzenia procesu

Istnieje szereg metod usuwania tych substancji ze środowiska nazywanych metodami remediacji. Proces remediacji to oczyszczanie i usuwanie zanieczyszczeń powstałych w wyniku działania przemysłu lub w przypadku awarii, np. awarii cysterny, wycieku benzyny, awarii tankowca przewożącego ropę naftową. Procesy remediacji służą rekultywacji, czyli zabiegom przywracania wartości użytkowych i przyrodniczych terenom zdegradowanym, oraz procesom rewitalizacji, które przywracają powierzchni biologicznie czynne na powierzchniach zdewastowanych. Bioremediacja okazała się przydatna do usuwania trudno lotnych zanieczyszczeń organicznych np. olejów napędowych [78]. Proces bioremediacji składa się zasadniczo z dwóch etapów:

- a) mycia przy użyciu biosurfaktantów,
- b) biodegradacji pozostałości .

W warunkach laboratoryjnych uzyskuje się w pierwszym etapie usunięcie ponad 80% oleju.

Inny, niż zaprezentowany w poprzednim rozdziale, podział metod oczyszczania gruntu zanieczyszczonego węglowodorami ropopochodnymi związany jest z miejscem prowadzenia procesu remediacji.

7.2.1 Metody *in situ*

In situ (w miejscu skażenia) tj. bez usuwania zanieczyszczonej masy ziemnej z miejsca jej zalegania.

Metoda ta jest stosowana w przypadku braku możliwości usunięcia skażonej ziemi, dotyczy terenów pod rurociągami, pod terenami stacji benzynowych czy pod budynkami. Do głównych metod tej rekultywacji możemy zaliczyć:

- odżywianie ziemi,
- biowentylację,
- bioekstrakcję,
- przemywanie,
- mobilizację.

Przemywanie gleby prowadzone metodą *in situ*, w wyniku obniżenia napięć międzyfazowych i powierzchniowych pomiędzy zanieczyszczeniem i gruntem oraz zmniejszenia sił kapilarnych odpowiedzialnych za zatrzymywanie zanieczyszczeń w porach gruntu umożliwia zwiększenie mobilności zanieczyszczeń resztkowych (mobilizacja) [56]. Cały układ staje się bardziej mobilny i szybciej przemieszcza się w porach gruntu. Jeżeli napięcia międzyfazowe zostaną obniżone poniżej 0,1 mN/m migracja zanieczyszczeń hydrofobowych może zachodzić w postaci mikroemulsji. Jeżeli stężenie surfaktantu przekroczy krytyczne stężenie micelizacji, w roztworze wodnym tworzą się agregaty zwane micelami.

Z tworzeniem miceli związany jest proces solubilizacji, powodujący znaczny wzrost rozpuszczalności związków hydrofobowych w roztworze wodnym w wyniku gromadzenia się tych związków w micelach [56]. Zjawisko solubilizacji zostanie omówione w rozdziale 8.3.

Jednakże przemywanie za pomocą roztworów surfaktantów ma także pewne wady, wynikające z faktu, że surfaktanty zaadsorbowane na cząstkach gruntu mogą pozostać w glebie po procesie, jak również surfaktanty nie są obojętne dla mikroorganizmów. Dlatego ważne jest, aby stosowane surfaktanty charakteryzowały się niską toksycznością i łatwo ulegały biodegradacji. Szczególnie ważną grupą surfaktantów stosowanych w remediacji gleby stanowią niejonowe związki powierzchniowo czynne, które są charakteryzowane przez grupy hydrofilowe, nieulegające dysocjacji w wodzie (najczęściej grupy oksyetylenowe). Do surfaktantów niejonowych zalicza się przede wszystkim oksyetylowane alkohole i alkilofenole oraz alkilopoliglukozydy. Surfaktanty te solubilizują znaczne ilości NAPL, bez konieczności dodatku rozpuszczalnika i dodatkowego surfaktantu, osiągając jednocześnie niskie napięcie powierzchniowe.

7.2.2 Metody ex situ

Wśród metod *ex situ* wyróżnia się metody: *ex situ on site* oraz *ex situ off site*.

Metody tj. *ex situ on site* z usunięciem zanieczyszczonej masy ziemi, ale przeprowadzenie procesu rekultywacji odbywa się na miejscu wystąpienia skażenia.

Metody *ex situ off site* tj. z usunięciem zanieczyszczonej masy ziemi i przeprowadzenie procesu rekultywacji poza miejscem wystąpienia skażenia.

Technologie *ex situ* umożliwiają zintensyfikowanie procesów rekultywacji zachodzącej w specjalnie kontrolowanych warunkach i usuwanie odcieków zawierających związki ropopochodne. W metodach oczyszczania *ex situ* stosuje się:

- odżywianie ziemi,
- kompostowanie,
- odmywanie,
- oczyszczanie w biopryzmach i bioreaktorach.

Na uwagę zasługuje metoda odmywania gleby z zanieczyszczeń organicznych ropopochodnych za pomocą związków powierzchniowo czynnych w systemie *ex-situ*. Wprowadzenie związków powierzchniowo czynnych (surfaktantów) do roztworu przemywającego znosi wysokie napięcie międzyfazowe występujące pomiędzy fazą zanieczyszczenia organicznego i wodą a powiązane jest z niską rozpuszczalnością tych związków w wodzie. Odmywanie gleby jest metodą oczyszczania stosowaną *ex situ* (w odróżnieniu od przemywania gleby realizowanego *in situ*) i polega na usuwaniu zanieczyszczeń rozpuszczalnych w czynniku ekstrahującym poprzez intensywne mieszanie gleby i ekstrahenta. W procesie tym dodatek surfaktantu prowadzi do obniżenia napięć międzyfazowych, poprawy zwilżalności cząstek gleby i ułatwia oderwanie zanieczyszczeń hydrofobowych od cząstek gleby. Zanieczyszczenie zostaje przeniesione do fazy wodnej dzięki procesowi emulgowania oraz solubilizacji w fazie micelarnej. O ile proces emulgowania jest często niepożądany podczas przemywania *in situ*, gdyż powstające stabilne emulsje powodują zatykanie porów i uniemożliwiają przepływ roztworu przemywającego przez złoża, to w metodzie odmywania umożliwia zdyspergowanie znacznych ilości hydrofobowych zanieczyszczeń w roztworze surfaktantu. Odmywanie gleby jest metodą efektywną i umożliwia usunięcie dużych ilości zanieczyszczeń. Koszt remediacji jest relatywnie niski w porównaniu do innych technik. Badania [4] potwierdzają wysoką efektywność metody odmywania gleby tj. około 70-80% odmycia za pomocą roztworów związków powierzchniowo czynnych w systemie *ex situ*. Najwyższą efektywność uzyskano stosując surfaktanty syntetyczne z grupy oksyetylenowych alkoholi tłuszczowych. Niższą efektywność uzyskano przy użyciu alkilopoliglukozydów oraz biosurfaktantu, ale charakteryzują się one łatwiejszą biodegradacją i są bardziej przyjazne dla środowiska niż oksyetylenowe alkohole. Zastosowanie metody odmywania jak i innych metod *ex situ* wiąże

się z transportem zanieczyszczonej gleby i w zasadzie może być stosowane tylko do niewielkich obszarów skażenia, niewymagających transportu dużych ilości gleby. Metoda jest bardzo korzystna do usuwania zanieczyszczeń trudno biodegradowalnych i długo zalegających w gruncie, a więc trudnych do usunięcia innymi metodami [4].

Wyróżnić można trzy typy bioremediacji gleb [57]:

- bioremediacja naturalna (naturalna attenuacja), czyli wykorzystanie procesu naturalnej biodegradacji przeprowadzonej przez mikroorganizmy. Proces wymaga jedynie prowadzenia regularnego monitorowania stężenia zanieczyszczeń.
- biostymulację, czyli stymulowanie wzrostu i aktywności drobnoustrojów żyjących w oczyszczanym gruncie poprzez ich właściwe odżywianie i dostarczenie tlenu.
- bioaugmentacja, czyli dostarczanie kultur drobnoustrojów do gruntów, na których kondycja i liczebność rodzimych mikroorganizmów jest zbyt niska do prowadzenia rekultywacji. Mogą to być wyizolowane ze skażonego gruntu rodzime kultury drobnoustrojów i namnażanie w bioreaktorach albo specjalnie wyselekcjonowana „mieszanka” pochodząca z różnych terenów, na których znajdowały się organizmy dobrze rozkładające związki ropopochodne.

Najlepszą metodą poprawienia transportu węglowodorów naftowych do komórek organizmów i ich biodostępności jest użycie związków powierzchniowo czynnych (ZPC), które wprowadzane do środowiska w celu usunięcia niebezpiecznego rozlewu, mogą stwarzać dodatkowe zagrożenie dla środowiska. Wiele organizmów degradujących węglowodory wytwarza ZPC (surfaktanty), jednak zastosowanie ich jest ograniczone z powodu zbyt łatwej biodegradowalności przez organizmy lub działania toksycznego na ich komórki. Korzystniejsze jest wprowadzanie biologicznych surfaktantów ze względu na ich biodegradowalność w środowisku i niską toksyczność. Jednak koszty produkcji tych substancji są nadal zbyt wysokie i z tego powodu powszechnie stosuje się związki syntetyczne [58]. Należy jednak uwzględnić fakt, że ryzyko ekologiczne związane z skażeniem ZPC (surfaktantami) stanowi realny problem, przez co dokładne zbadanie wpływu tych związków na środowisko i opracowanie skutecznych metod ich utylizacji w aspekcie usuwania skażeń stało się sprawą priorytetową.

W przypadku powierzchni utwardzonych stanowiących powierzchnie jezdne lub przemysłowe istotnym powodem usuwania zanieczyszczeń jest śliskość powierzchni, która może stanowić przyczynę wypadków komunikacyjnych i awarii powodując dalsze skażenia środowiska. Głównym powodem działania zmierzającego ku oczyszczaniu skażonego gruntu jest duża toksyczność produktów ropopochodnych w stosunku do środowiska, zarówno ze względu na jego składniki abiotyczne (nieożywione) i biotyczne (rośliny, zwierzęta, ludzie).

Metody usuwania produktów ropopochodnych z utwardzonych powierzchni drogowych jak szosy, jezdnie czy hale przemysłowe z powodu konieczności realizowania procesu likwidacji skażenia w miejscu zdarzenia są oparte na metodach *in situ* usuwania tych zanieczyszczeń z gleb.

7.3 Substancje do usuwania skażeń

Obecnie szereg firm oferuje wiele efektywnych rozwiązań technicznych w zakresie ratownictwa chemiczno-ekologicznego. Do najważniejszych środków pomocniczych używanych przez służby ratownicze zalicza się dyspergenty, których receptury opracowane zostały na bazie związków powierzchniowo czynnych (ZPC) oraz materiały sorpcyjne.

Związki powierzchniowo czynne inaczej nazywane surfaktantami posiadają zdolność obniżania napięcia powierzchniowego w układzie gaz/ciecz oraz napięcia międzyfazowego w układach ciecz/ciecz oraz ciecz/ciało stałe. Właściwość ta wynika z ich specyficznej budowy chemicznej. Cząsteczki ZPC zbudowane są z dwóch ugrupowań o przeciwstawnym powinowactwie do cieczy polarnych (np. wody) – z części hydrofobowej (lipofilowej), o małym powinowactwie do wody, oraz części hydrofilowej (lipofobowej) z podstawnikiem o dużym powinowactwie do wody. Część hydrofobową (niepolarna) stanowi najczęściej alifatyczna grupa węglowodorowa (łańcuch węglowodorowy lub węglowodór aromatyczny z podstawnikiem w postaci łańcucha alkilowego) odpowiedzialna za rozpuszczalność ZPC w cieczach niepolarnych, natomiast część hydrofilową (polarną) nadającą cząsteczce surfaktantu zdolność do rozpuszczania się w cieczach polarnych stanowi ugrupowanie o charakterze soli organicznej. Charakterystyczną cechą wszystkich związków powierzchniowo czynnych jest zdolność do adsorbowania się na granicach międzyfazowych, co powoduje zmiany właściwości warstw powierzchniowych roztworów zawierających surfaktanty np. w układach o wysokim stosunku pola powierzchni międzyfazowej do objętości fazy. W efekcie, obniża to napięcie powierzchniowe na granicy faz i dzięki temu

surfaktanty wykazują właściwości emulgujące, zwilżające, pianotwórcze, myjące i piorące [59,60,61,62]. Dzięki adsorpcji cząsteczek surfaktantu na granicy faz powietrze/woda lub woda/olej, powodującej obniżenie napięcia na granicach tych faz, łatwiejsze staje się tworzenie stabilnych pian lub emulsji. Natomiast adsorpcja cząsteczek ZPC na granicach ciało stałe/ciecz ułatwia zwilżenie powierzchni ciała stałego lub tworzenie jego dyspersji w cieczy.

8. REMEDIACJA GRUNTU ROZTWORAMI SURFAKTANTÓW

Joanna Rakowska, Katarzyna Radwan, Zuzanna Ślosorz

Dla zanieczyszczeń gruntu substancjami o wysokiej lepkości np.: olejami napędowymi, smarowymi, ropą naftową stosuje się przemywanie gruntu roztworami wodnymi, zazwyczaj z dodatkiem związków powierzchniowo czynnych (ZPC). Przemywanie gruntu polega na przepuszczeniu przez niego roztworu przemywającego, czego efektem jest oddzielenie zanieczyszczeń od ziaren gruntu, za pomocą przemywania roztworami surfaktantów, często z dodatkiem innych substancji takich jak: ko surfaktanty, kosolwenty, elektrolity, jest możliwe dzięki fizykochemicznym mechanizmom takim jak:

- **solubilizacja** zanieczyszczeń w micelach związków powierzchniowo czynnych; polega na tym, iż grupy hydrofobowe surfaktantu otaczają hydrofobowe zanieczyszczenia organiczne, zatrzymują je wewnątrz miceli, zwiększając tym samym rozpuszczalność zanieczyszczeń organicznych w wodzie [63]; transport związku znajdującego się w miceli może być bardzo szybki, dzięki bardzo małym wymiarom miceli, jednakże nie jest do końca wyjaśnione czy zsolubilizowany związek jest łatwo dostępny dla mikroorganizmów, w przypadku biodegradacji;
- zwiększenie mobilności zanieczyszczeń, uwięzionych w porach gruntu; wpływa na to obniżenie napięcia międzyfazowego na granicy NAPL/woda, a także poprawa zwilżenia ziaren gruntu pokrytych NAPL przez roztwory surfaktantów; efektem tego jest łatwiejszy transport zanieczyszczeń;
- emulgowanie nierozpuszczalnych w wodzie, ciekłych zanieczyszczeń hydrofobowych; surfaktanty mają zdolność do obniżania napięcia międzyfazowego pomiędzy fazą wodną a olejową, co może prowadzić do tworzenia mikroemulsji lub makroemulsji, a więc do rozproszenia NAPL w całej objętości roztworu przemywającego i łatwiejszego usunięcia z warstwy gruntu.

Mechanizm, według jakiego będzie zachodziło usuwanie fazy organicznej (lub który z mechanizmów będzie dominował) zależy od wielu czynników m.in.: rodzaju i stężenia surfaktantu, ko surfaktantu, elektrolitu, temperatury roztworu, rodzaju zanieczyszczenia oraz struktury geologicznej gruntu. Prowadzenie procesu dodatkowo utrudnia heterogeniczność

układu, może zachodzić sorpcja związku powierzchniowo czynnego na cząstkach gruntu powodując tym samym jego straty [64].

8.1 Aktywność powierzchniowa surfaktantów

Zdolność substancji powierzchniowo czynnej do zmniejszania całkowitej energii swobodnej układu przez jej adsorpcję na powierzchni międzyfazowej lub agregowanie cząsteczek prowadzące do utworzenia miceli, określa się jako aktywność powierzchniową tej substancji. Aktywność powierzchniowa surfaktantu jest wynikiem właściwości powierzchniowych wszystkich elementów układu oddziałujących na siebie na granicach faz. Parametry określające aktywność powierzchniową danego surfaktantu można wyznaczyć na podstawie pomiarów takich parametrów jak: napięcie powierzchniowe, potencjał powierzchniowy oraz lepkość powierzchniowa [65].

W badaniach zjawisk powierzchniowych najczęściej stosuje się pomiary napięcia międzyfazowego na granicy dwóch niemieszających się faz, które umożliwiają wyznaczenie parametrów adsorpcji i micelizacji pozwalających ocenić aktywność powierzchniową danego związku powierzchniowo czynnego. Wielkości charakteryzujące aktywność powierzchniową surfaktantów oraz ich zachowanie w fazie objętościowej można wyznaczyć na podstawie analizy przebiegu eksperymentalnie otrzymanej izotermy napięcia powierzchniowego $\gamma_i = f(c_i)$ lub $\gamma_i = f(\log c_i)$:

– **Nadmiar powierzchniowy** (Γ) określany jako stan „wysycenia” granicy faz przez cząsteczki adsorbującej się substancji amfifilowej. Wartość Γ , najczęściej wyznaczana jest z równania Gibbsa (1) [66, 67]:

$$\Gamma = -\frac{c}{R \cdot T} \cdot \left(\frac{\delta \gamma}{\delta c} \right) \quad \text{Równanie 1}$$

w którym: c – stężenie surfaktantu [mol/dm^3], R – stała gazowa $8,314 \text{ [J/mol}\cdot\text{K]}$,
 T – temperatura [K].

Izotermę adsorpcji ($\Gamma = f(c)$) można przedstawić graficznie jako funkcję nadmiaru powierzchniowego surfaktantu na granicy faz (Γ , mol/m^2) i jego stężenia w fazie

objętościowej (c , mol/dm³). Nadmiar powierzchniowy na nasyconej granicy faz płyn/płyn (*effectiveness of adsorption*) Γ^∞ jest miarą wielkości adsorpcji w danym układzie.

- **Powierzchnię cząsteczki w warstwie adsorpcyjnej (A)**, która jest odwrotnie proporcjonalna do nadmiaru powierzchniowego i określona równaniem (2):

$$A = \frac{1}{N_A \cdot \Gamma} \quad \text{Równanie 2}$$

gdzie: N_A - liczba Avogadro; $6,023 \cdot 10^{23}$ [1/mol].

Minimalna powierzchnia (A_{min}) zajmowana przez zaadsorbowaną cząsteczkę na nasyconej granicy faz określona jest równaniem (3):

$$A_{min} = \frac{1}{N_A \cdot \Gamma^\infty} \quad \text{Równanie 3}$$

Na podstawie wartości A_{min} można oszacować orientację zaadsorbowanych cząsteczek, upakowanie cząsteczek oraz ich wzajemne oddziaływania w warstwie adsorpcyjnej [68, 69].

- **Krytyczne stężenie micelarne (*critical micelle concentration - CMC*)**, czyli 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. Krytyczne stężenie micelarne często wyznacza się metodą graficzną na podstawie wykresu napięcia międzyfazowego jako funkcji stężenia z.p.cz. w fazie objętościowej [70]. Wartość krytycznego stężenia micelnego może stanowić daną wyjściową do obliczania termodynamicznych parametrów charakteryzujących przeniesienie surfaktantu z roztworu objętościowego do agregatów miceli.
- **Ciśnienie powierzchniowe (Π)** osiągnane przez roztwór surfaktantu przy danym stężeniu c_i wyrażone wzorem (4):

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma_i \quad \text{Równanie 4}$$

w którym: γ_0 – napięcie powierzchniowe rozpuszczalnika [mN/m], γ_i – napięcie powierzchniowe roztworu o stężeniu c_i [mN/m].

Ciśnienie powierzchniowe odpowiadające krytycznemu stężeniu micelizacji opisuje zależność (5):

$$\Pi_{cmc} = \gamma_0 - \gamma_{cmc} \quad \text{Równanie 5}$$

w którym: γ_{CMC} – napięcie powierzchniowe roztworu, przy którym osiągnięte zostało krytyczne stężenie micelarne CMC [mN/m].

- **Standardową swobodną energię adsorpcji (ΔG_{ads})**, opisującą oddziaływania w obszarze międzyfazowym, która jest równa różnicy wartości standardowego potencjału chemicznego substancji w fazie objętościowej i na granicy faz. Wielkość ΔG_{ads} można wyznaczyć z nachylenia początkowej, prostoliniowej części krzywej doświadczalnej, wykreślonej w układzie Π jako funkcja X , w którym Π jest ciśnieniem powierzchniowym (mN/m), a X ułamkiem molowym substancji amfifilowej w fazie objętościowej lub wyliczyć z równania (6) [71]:

$$\Delta G_{ads} = R \cdot T \cdot \ln X - \Pi \cdot A \cdot N_A \quad \text{Równanie 6}$$

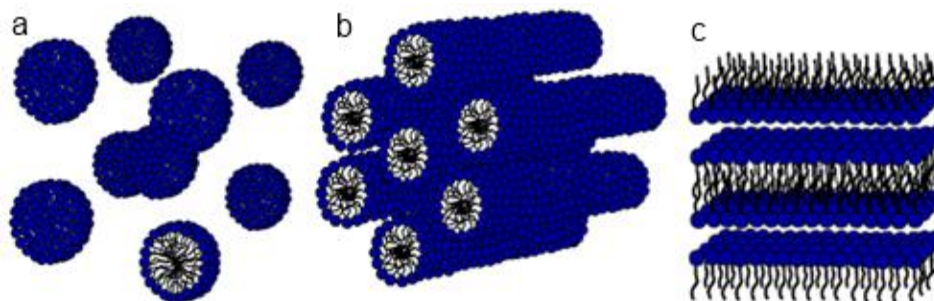
w którym: R – stała gazowa 8,314 [J/mol·K], T – temperatura [K], X – ułamek molowy surfaktantu w fazie objętościowej, Π – ciśnienie powierzchniowe [mN/m], A – powierzchnia zajmowana przez cząsteczkę w warstwie adsorpcyjnej [nm^2], N_A – liczba Avogadro, $6,023 \cdot 10^{23}$ [1/mol].

- **Skład mieszanej warstwy adsorpcyjnej** oraz charakter i wielkość oddziaływań między cząsteczkami zaadsorbowanymi w mieszanej warstwie adsorpcyjnej [71]. Powierzchniowe ułamki molowe (X_i) substancji w mieszanej warstwie adsorpcyjnej utworzonej na granicy faz danego układu dwuskładnikowego można wyznaczyć na podstawie danych uzyskanych z izoterm napięcia międzyfazowego indywidualnych składników oraz izoterm napięcia międzyfazowego mieszaniny obu substancji o stałym stosunku molowym w fazie objętościowej.

– **Efektywność adsorpcji** (*efficiency of adsorption*) (c_{min}), wyrażona jako minimalne stężenie substancji amfifilowej w fazie objętościowej konieczne do utworzenia nasyconej granicy faz w danym układzie. Wartość $pC_{min}(= -\log c_{min})$ wyznaczana jest jako punkt przecięcia się dwóch asymptot izotermy napięcia powierzchniowego w zakresie małych i dużych stężeń substancji w fazie objętościowej. Gdy wartość c_{min} jest mała (lub wartość pC_{min} jest duża), to nasylenie granicy międzyfazowej zachodzi przy względnie niskim stężeniu objętościowym surfaktantu, co oznacza wysoką aktywność powierzchniową danej substancji. Miarą efektywności adsorpcji może być także stężenie surfaktantu c_i w fazie objętościowej potrzebne do uzyskania obniżenia napięcia powierzchniowego do określonej wartości γ_i .

8.2 Micelizacja i układy micelarne

Jak wspomniano wcześniej zmniejszenie energii swobodnej układu może nastąpić w procesie adsorpcji lub micelizacji. Zjawisko agregacji i tworzenia micel, nazywane micelizacją zachodzi wtedy, gdy stężenie surfaktantu jest odpowiednio duże, tzn. gdy nastąpi wysycenie granicy faz, a w roztworze wciąż znajdują się cząsteczki związku powierzchniowo czynnego. Stężenie roztworu, powyżej którego surfaktanty mogą tworzyć micelle nazywa się krytycznym stężeniem micelarnym (*CMC*). Micelle są to agregaty cząsteczek uporządkowanych tak, że części hydrofobowe tworzą rdzeń agregatu, natomiast części hydrofilowe zwrócone są w kierunku fazy wodnej. Micelle są zazwyczaj zbudowane z 50÷200 monomerów [72], a ich kształt i wielkość zależy od stężenia, struktury związku, temperatury i ciśnienia, pH oraz dodatku elektrolitu [59,60,61,62]. Micelle mogą być kuliste, cylindryczne, pęcherzykowe oraz warstwowe, tzw. lamelle (Rys. 8).



Rys. 8 Typowe kształty miceli surfaktantów w roztworach wodnych:
a) kulista, b) cylindryczna, c) micela warstwowa [72]

Przy stężeniach surfaktantu bliskich wartości CMC, w roztworach wodnych występują najczęściej micelle kuliste, będące w równowadze z monomerami. Stabilność powstających micel jest następstwem wzajemnej kompensacji dwóch rodzajów oddziaływań:

- 1) przyciągania między łańcuchami alkilowymi cząsteczek,
- 2) odpychania pomiędzy hydratowanymi grupami polarnymi na powierzchni micel, wynikającego z oddziaływań elektrostatycznych i/lub sterycznych.

Wnętrze miceli, nazywane rdzeniem, ma prawdopodobnie strukturę zbliżoną do ciekłych węglowodorów i może solubilizować związki o charakterze organicznym. Typowa micela ma kształt sferyczny, a promień jej rdzenia jest zbliżony do długości tworzących go łańcuchów alkilowych surfaktantu, tj. w zakresie 1,5÷3,0 nm [67].

W wodnych roztworach wyższych homologów surfaktantów jonowych, przy niskich stężeniach soli, tworzą się micelle kuliste będące w równowadze z monomerami, natomiast wyższe stężenie soli sprzyja tworzeniu się większych miceli cylindrycznych utrzymujących stan równowagi z micelami sferycznymi i monomerami. Powstawaniu większych agregatów sprzyja także wzrost stężenia surfaktantu lub wzrost temperatury w przypadku roztworów związków niejonowych. Ponadto zaobserwowano, że tendencja tworzenia się większych micel surfaktantów jonowych jest tym silniejsza, im dłuższy jest łańcuch alkilowy cząsteczki [59]. Czynnikiem decydującym o zdolności jonowych surfaktantów do tworzenia micel w roztworach wodnych jest możliwość maksymalnego zbliżenia się przeciwjonu do powierzchni powstającej miceli [73].

Wartość krytycznego stężenia micelizacji zależy od wiele czynników, wśród których najistotniejsze znaczenie ma struktura chemiczna surfaktantu. W literaturze opisano następujące zależności:

- wartość CMC zmniejsza się wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego związku powierzchniowo czynnego. W przypadku homologów surfaktantów jonowych (bez dodatku elektrolitu), wartość krytycznego stężenia micelizacji zmniejsza się około dwukrotnie, a dla związków o charakterze niejonowym wydłużenie hydrofobowego fragmentu cząsteczki o grupę metylenową zmniejsza CMC około trzykrotnie [59, 62, 64,72].

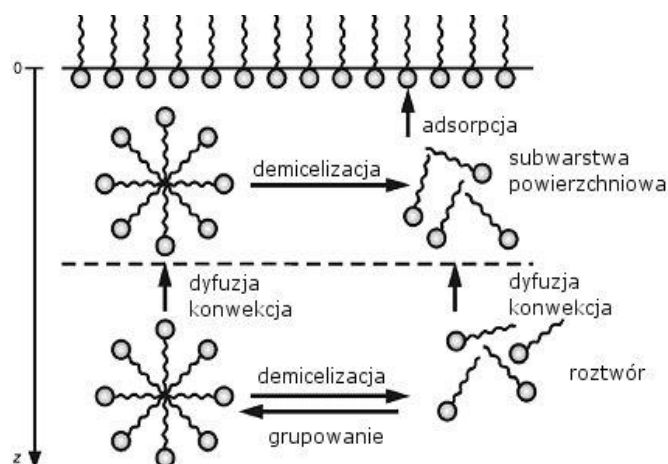
- krytyczne stężenie micelarne dla niejonowych związków powierzchniowo czynnych jest znacznie niższe niż dla jonowych. Niejednokrotnie wartości CMC dla obu typów surfaktantów różnią się przynajmniej o dwa rzędy wielkości. Wśród jonowych ZPC, dla związków anionowych obserwuje się niższe wartości CMC niż dla surfaktantów kationowych [59, 62, 64].
- zastosowanie dwuwartościowych przeciwjonów nieorganicznych w porównaniu do jednowartościowych, powoduje zmniejszenie wartości krytycznego stężenia micelnego. Pomędzy poszczególnymi jednowartościowymi przeciwjonami nieorganicznymi nie stwierdza się istotnych różnic w wartości CMC. Natomiast przeciwjony organiczne powodują zmniejszenie krytycznego stężenia micelowania w porównaniu do przeciwjonów nieorganicznych, a efekt ten jest tym silniejszy, im większa jest część niepolarna cząsteczki [59, 62, 64].
- występowanie rozgałęzień łańcucha alkilowego, wiązań podwójnych, grup aromatycznych w hydrofobowej części cząsteczki surfaktantu sprawia, że wartości krytycznego stężenia micelizacji są wyraźnie większe niż dla cząsteczek zawierających nierozgałęziony łańcuch alkilowy bez wiązań podwójnych lub pierścieni aromatycznych [59, 62, 64].
- krytyczne stężenie micelizacji związków o charakterze jonowym zależy od obecności elektrolitów. Wprowadzenie do roztworu soli, powoduje obniżenie wartości CMC maksymalnie o rząd wielkości, przy czym efekt ten jest silniejszy w przypadku związków o dłuższych łańcuchach alkilowych. Zmiany wartości krytycznego stężenia micelowania w roztworach surfaktantów jonowych o dużych stężeniach elektrolitu wraz ze zmianą długości łańcucha alkilowego są znacznie silniejsze niż w przypadku układów bez dodatku soli. Wpływ obecności soli zależy również od wartościowości jej jonów [59, 62].
- wartość krytycznego stężenia micelnego może zmieniać się wraz z dodatkiem innego surfaktantu lub nieelektrolitu. W układach zawierających drugi surfaktant wartość CMC powstałej w ten sposób mieszaniny zazwyczaj znajduje się pomiędzy wartościami CMC indywidualnych składników. W przypadku, gdy dwa surfaktanty oddziałują ze sobą tak, że CMC mieszaniny jest niższe niż wartości CMC każdego ze składników, zjawisko to określa się jako synergizm w tworzeniu mieszanych micel. W sytuacji odwrotnej, gdy mieszanina wykazuje zdolność do micelizacji przy zdecydowanie wyższym stężeniu niż

jej komponenty indywidualnie mówi się o synergizmie negatywnym lub antagonizmie w tworzeniu mieszanych micel. Wpływ nieelektrolitu jest zaś zdecydowanie odmienny, zależnie od tego, czy dodana substancja jest np. solubilizowana w micelach, czy znajduje się w środowisku międzymicelarnym. Wartość CMC obniżają alkohole, węglowodory typu cykloheksan, toluen, czy benzen. Natomiast związki silnie hydrofilowe np. dioksan czy mocznik przy niewielkich stężeniach wywierają nieznaczny wpływ, a zastosowane w dużych stężeniach silnie zwiększają wartość CMC, a nawet uniemożliwiają powstawanie micel [59].

- wpływ temperatury na wartości CMC surfaktantów jonowych nie jest silny i nie wykazuje cech ukierunkowanej zależności, podobnie jak w przypadku wpływu ciśnienia. Z kolei w przypadku substancji powierzchniowo czynnych o charakterze niejonowym, często obserwuje się odmienne tendencje, które także nie są bardzo silne [59].

Obecność miceli w roztworze może znacząco wpływać na strukturę warstw adsorpcyjnych oraz na szybkość ich tworzenia na płaskiej powierzchni. Powstanie nowej granicy faz prowadzi do natychmiastowej adsorpcji monomerów surfaktantu z obszarów przylegających do granicy faz powodując zmniejszenie stężenia surfaktantu w tych obszarach, co pociąga za sobą dyfuzję monomerów z głębszych warstw fazy objętościowej roztworu. Jednocześnie, zostaje zaburzona równowaga pomiędzy micelami a monomerami w subwarstwie powierzchniowej. Jeśli szybkość dyfuzji monomerów jest porównywalna lub niższa niż szybkość micelizacji, to brak monomerów w warstwie powierzchniowej może być częściowo zrekomensowany kosztem micel. Jednocześnie następuje dyfuzja micel, w celu wyrównania ich stężenia w całym roztworze. W pobliżu rozszerzającej się monowarstwy adsorpcyjnej, micelle uwalniają monomery surfaktantu, by wyrównać stężenia w całym roztworze. Powstający gradient stężeń powoduje dyfuzję zarówno micel, jak i monomerów z wnętrza roztworu [74]. Przebieg procesu adsorpcji w roztworze micelarnym schematycznie przedstawiono na **Rys. 9**.

Podobne zjawisko ma miejsce podczas desorpcji surfaktantu, np. w trakcie zmniejszania się granicy faz. Jednak w tej sytuacji dyfuzja micel i monomerów przebiega w przeciwnym kierunku.



Rys. 9 Adsorpcja surfaktantu z roztworu micelnego[74]

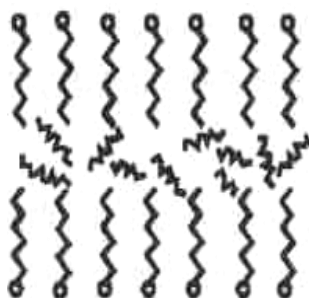
Struktura surfaktantu powoduje nie tylko koncentrację surfaktantu przy powierzchni i zmniejszenie napięcia powierzchniowego wody, ale wpływa również na orientację cząsteczki na powierzchni grupą hydrofilową do fazy wodnej, a grupą hydrofobową poza nią, ku powietrzu [75,60].

8.3 Solubilizacja micelarna

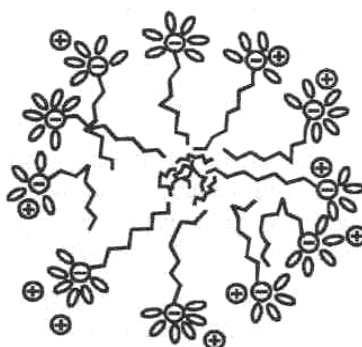
Solubilizacją nazywamy wykazywaną przez związki powierzchniowo czynne zdolność przeprowadzania substancji trudno rozpuszczalnych lub nierozpuszczalnych do roztworu o stężeniu większym od krytycznego stężenia micelnego. Do osiągnięcia CMC rozpuszczalność tych substancji pozostaje stała, powyżej CMC - silnie wzrasta. Bez względu na to, czy solubilizuje się substancje ciekłe czy stałe, występuje zawsze pewna granica nasycenia. Ilość solubilizowanej substancji przypadającej na micelle jest więc, ograniczona i jest to charakterystyczną cechą rozpuszczanej substancji.

Solubilizacja micelarna jest rodzajem solubilizacji z zastosowaniem koloidów amfifilnych, czyli związków powierzchniowo czynnych, rozpuszczalnych w wodzie. Mechanizm solubilizacji jest różnorodny. Z fizykochemicznego punktu widzenia solubilizacja odpowiada podziałowi substancji między dwie, nie mieszające się fazy. Substancje niepolarne gromadzą się we wnętrzu miceli, a odległości sąsiednich warstw łańcuchów alkanowych w micelach laminarnych rosną (**Rys. 10**). W przypadku miceli kulistych następuje

“pęcznienie” miceli. Cząsteczki polarne są wtedy adsorbowane na powierzchni miceli (od strony fragmentów hydrofilowych) Rys. 11.

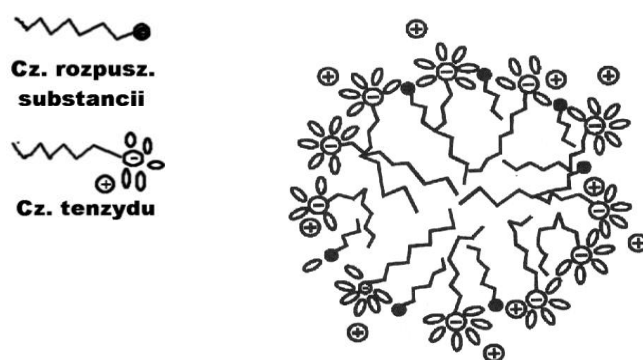


Rys. 10. Solubilizacja związków niepolarnych w miceli laminarnej [76]



Rys. 11 Solubilizacja związków niepolarnych w miceli sferycznej [76]

Cząsteczki substancji zawierające słabo polarną grupę, nie ulegają w dostatecznym stopniu hydratacji i tworzą wtedy warstwę “palisadową” przy czym grupy polarne są skierowane ku fazie wodnej Rys. 12.



Rys. 12 Solubilizacja związków słabo polarnych w miceli kulistej [76]

Solubilizacja to zjawisko, które związane jest ze zmniejszeniem energii swobodnej. Solubilizowane w miceli oleje znajdują się więc w stanie termodynamicznie trwałym, natomiast emulgowane kropelki oleju nie są termodynamicznie trwałe – co znaczy, że kondensacja tych kropelek zachodzi ze zmniejszeniem energii swobodnej [76].

Rozpuszczalność micelarna zależy od właściwości i stężenia ZPC, lecz także od właściwości substancji rozpuszczanej. Związki organiczne, bardzo słabo rozpuszczalne w wodzie, ale charakteryzujące się pewną polarnością ulegają łatwiej solubilizacji niż całkowicie niepolarne, np. węglowodory. Ich dwubiegunowe cząsteczki umiejscawiają się w miceli równolegle do cząstek tenzydów, kierując się grupami bardziej polarnymi na zewnątrz miceli. Efekt solubilizacji można wydajnie zwiększyć przez dodatek alkoholi wielowodorotlenowych (sorbitol, glicerol, mannitol), które tworzą wiązania wodorowe z grupami hydrofilowymi miceli, zapobiegając ich łączeniu w agregatory. Zjawisko to nazywa się kosolubilizacją. Efekt ten wzrasta wraz ze zwiększeniem liczby grup hydroksylowych w cząsteczce danego polioliu. Micela koloidu staje się bardziej odporna na koagulację, a wnikięcie do jej niepolarnego wnętrza większej ilości trudno rozpuszczalnej substancji jest łatwiejsze.

Solubilizacja oznacza zdolność wchłaniania cząsteczek trudno rozpuszczalnych związków chemicznych (solubilizat) przez agregaty micelarne. W wyniku solubilizacji obserwuje się wzrost rozpuszczalności związków trudno rozpuszczalnych w danym środowisku, w obecności związków amfifilowych. W roztworach wodnych zawierających micelle, rozpuszczalność węglowodorów jest znacznie większa niż w roztworach wodnych nie zawierających micel. Podobnie w roztworach organicznych, obecność odwróconych micel powoduje wzrost rozpuszczalności substancji polarnych takich jak aminokwasy lub proteiny. Utworzone w ten sposób roztwory są izotropowe oraz trwałe termodynamicznie. Istnieje jednak w procesie solubilizacji granica nasycenia, która jest zależna od właściwości fizykochemicznych rozpuszczonego związku (solubilizatu) oraz surfaktantu.

Solubilizacja ma istotny wpływ na napięcie powierzchniowe roztworu, a w konsekwencji na *CMC* surfaktantu w roztworze. Badania wskazują iż obecność hydrofobowych związków organicznych w wodnym roztworze związku powierzchniowo czynnego powoduje obniżenie wartości napięcia powierzchniowego oraz *CMC* stosunku do

roztworów bez tych dodatków. Fakt ten tłumaczony jest wbudowywaniem się na powierzchni woda/powietrze solubilizatu. W takim układzie istnieje stan równowagi pomiędzy fazą wodną i micelną. Cząsteczki solubilizatu dzielą się pomiędzy obie fazy, co można wyrazić przez współczynnik podziału solubilizatu P:

$$P = \frac{X_m}{X_w} \quad \text{Równanie 7}$$

gdzie X_m – ułamek molowy solubilizatu w fazie micelarnej, X_w – ułamek molowy solubilizatu w fazie wodnej.

Bardzo użytecznym parametrem, pozwalającym na ocenę zdolności solubilizacji surfaktantu jest molowy współczynnik solubilizacji MSR, wyrażony w postaci równania

$$MSR = \frac{c - c_{CMC}}{c_{surf} - CMC} \quad \text{Równanie 8}$$

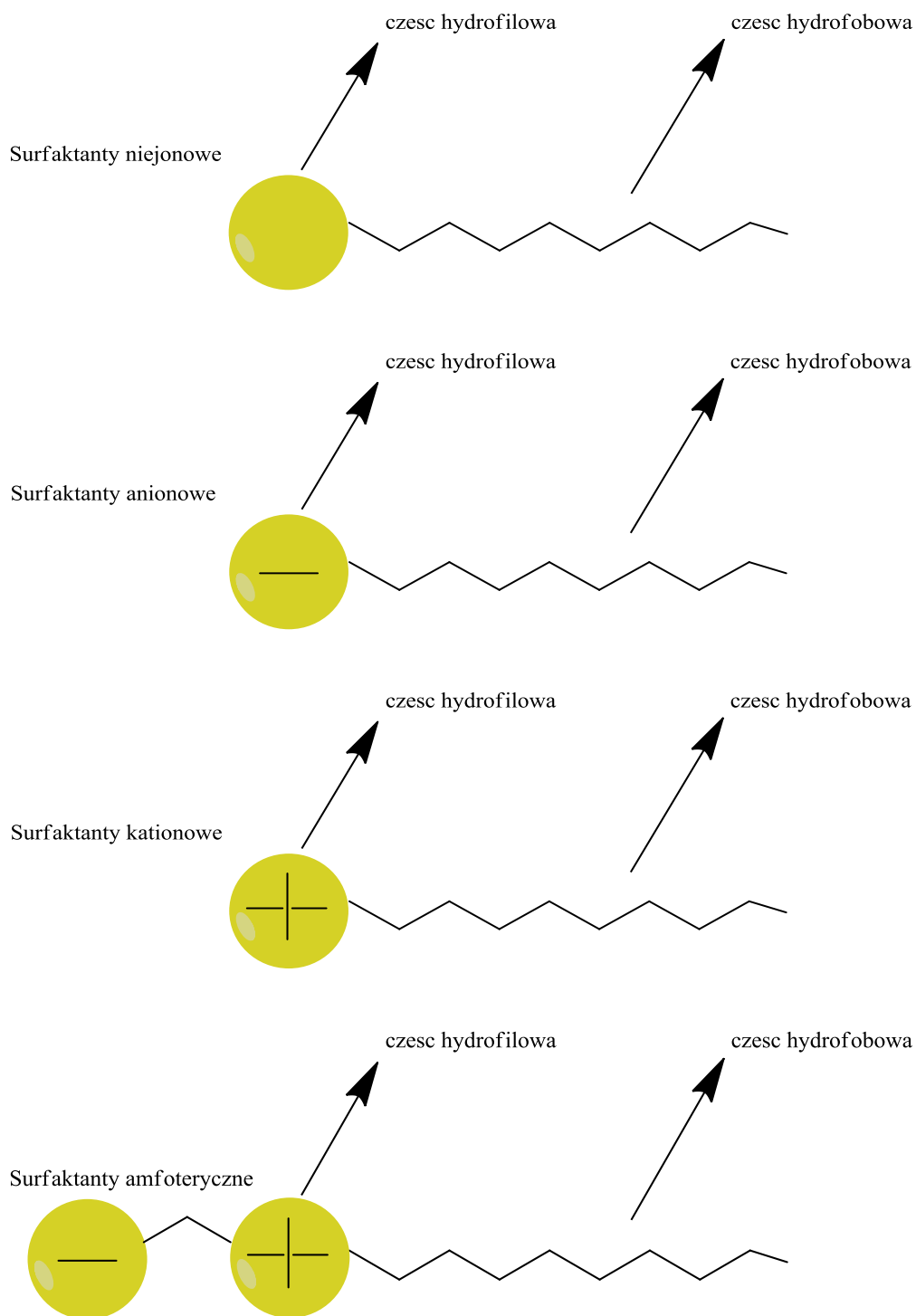
gdzie: C- całkowite stężenie związku organicznego w roztworze micelnym [mol/dm^3], C_{CMC} – rozpuszczalność związku organicznego w roztworze o stężeniu surfaktantu micelnym [mol/dm^3], C_{surf} – stężenie surfaktantu w roztworze micelnym [mol/dm^3].

MSR wyraża liczbę moli zsolubilizowanego związku, przypadającą na liczbę moli surfaktantu tworzącego micelę [78].

W zależności od właściwości grupy hydrofilowej, surfaktanty można podzielić na cztery rodzaje [59,77]:

- anionowe – aktywna powierzchniowo część cząsteczki nosi ładunek ujemny, na przykład RCOO-Na^+ (mydło),
- kationowe - aktywna powierzchniowo część cząsteczki nosi ładunek dodatni, na przykład $\text{RNH}_3^+\text{Cl}^-$ (długolącuchowa sól aminy), $\text{RN}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$ (czwartorzędowy chlorek amonu)

- amfoteryczne (zwitterionic) – ładunki dodatnie i ujemne mogą być obecne w części aktywnej powierzchniowo, na przykład $\text{RN}^+\text{H}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ (długołańcuchowy aminokwas), $\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$ (sulfobetaina)
- niejonowe – część aktywna powierzchniowo nie posiada żadnego widocznego ładunku jonowego, np. $\text{RCOOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$ (monogliceryd kwasu tłuszczowego), $\text{RC}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_x\text{OH}$ (alkilofenolpolioksyetylenowany), $\text{R}(\text{OC}_2\text{H}_4)_x\text{OH}$ (alkohol polioksyetylenowany).



Rys. 13 Schematy budowy cząsteczek amfifilowych [59].

W ostatnich latach pojawiły się tendencje zmierzające do wytwarzania surfaktantów z surowców odtwarzalnych, ulegających biodegradacji. Szczególne zainteresowanie wzbudziła możliwość stosowania węglowodanów oraz olejów roślinnych i tłuszczów

zwierzęcych. W wielu wyrobach słabo biodegradowalne surfaktanty o rozgałęzionej budowie, takie jak alkilbenzenosulfoniany, wypierane są przez łatwo biodegradowalne związki powierzchniowo czynne, takie jak sulfonowane estry kwasów tłuszczowych lub biosurfaktanty [59].

Biosurfaktanty [78] są to związki chemiczne posiadające właściwości powierzchniowo czynne, wytwarzane przez olbrzymią ilość różnych organizmów: rośliny (saponiny), mikroorganizmy (glikolipidy) oraz ludzi. Biosurfaktanty, tak jak syntetyczne związki powierzchniowo czynne, posiadają budowę amfifilową. Powyżej krytycznego stężenia micelnego tworzą micelle, akumulują się na powierzchni międzyfazowej i działają jako emulgatory [65,68,79,80]. Biosurfaktanty mogą przyspieszać proces biodegradacji produktów naftowych, w szczególności ciężkich frakcji ropy naftowej. Powodują one wzrost rozpuszczalności węglowodorów oraz tworzenie się emulsji, co jest przyczyną zwiększonej mobilności produktów naftowych w środowisku gruntowo wodnym. Powodują one także wzrost powierzchni właściwej, a tym samym zwiększają dostępność węglowodorów dla mikroorganizmów. Substancje powierzchniowo czynne mogą spowodować wzrost przepuszczalności wodnej środowiska gruntowego [81].

Surfaktanty, oparte na surowcach naturalnych, charakteryzują się dobrą biodegradowalnością oraz niską toksycznością [59]. Początkowo znalazły one zastosowanie w kompozycjach piorących, myjących farmaceutycznych i kosmetycznych a także gaśniczych [82,83,84]. Ze względu na rosnące zagrożenie środowiska związane ze wzrostem produkcji chemikaliów oraz ilości i częstotliwości przewozów prowadzone są prace nad opracowaniem nowych substancji i metod usuwania zanieczyszczeń. W latach 90-tych XX wieku rozpoczęto badania nad zastosowaniem biosurfaktantów do usuwania zanieczyszczeń (tzw. bioremediacja) [85, 86, 87].

Surfaktanty często wchodzi w skład kompozycji, które są mieszaniną różnych związków powierzchniowo czynnych, wody i ewentualnie rozpuszczalników organicznych oraz innych substancji pomocniczych. W zależności od zastosowania można tu wyróżnić następujące grupy produktów:

- a) środki dyspergujące,
- b) kompozycje myjące, pianotwórcze,
- c) preparaty emulgujące.

Problem mycia skażonych powierzchni istnieje od dawna, niestety nie był on nigdy rozpatrywany jako oddzielne zagadnienie. W wypadku rozlewisk chemicznych na lądzie zazwyczaj używane były produkty, które można zaklasyfikować jako dyspergenty.

8.4 Zdolności dyspergujące emulsji

Surfaktanty dzięki specyficznej budowie cząsteczki, której jedna część ma wysokie powinowactwo do rozpuszczalników polarnych (wody), a druga – powinowactwo do niepolarnych rozpuszczalników (węglowodorów), potrafi rozpuścić, zdyspergować olej w środowisku wodnym, poprzez tworzenie miceli. Surfaktanty w procesie usuwania zanieczyszczeń olejowych, tworzy z anionami kwasu tłuszczowego otoczkę wokół kropli oleju. Otoczka powstaje w wyniku silnego oddziaływania, dzięki któremu następuje wnikanie do kropelki oleju części węglowodorowej łańcucha anionu tłuszczowego, tworząc warstwę graniczną od strony oleju. Jonowe (polarne) końce surfaktantu rozpuszczają się w fazie wodnej, a końce węglowodorowe (niepolarne) w fazie olejowej czy lakieru. Tworzy się graniczna przestrzeń międzyfazowa, bo końce surfaktantu nie są ze sobą połączone. Na powierzchni zgromadzony ładunek jednoimienny zapobiega zlewaniu się kropelek oleju, tworzy się układ koloidalny/ośrodek dyspersyjny/emulsja, który można usunąć z oczyszczanej powierzchni.

Emulgowaniem nazywamy mechaniczny proces łączenia dwóch lub więcej nie mieszających się substancji- roztworu roboczego i emulgatora, czyli związku powierzchniowo czynnego, ułatwiającego tworzenie trwałej emulsji. Czyli układu koloidalnego, składającego się z dwóch nierozpuszczalnych wzajemnie cieczy, z których jedna jest rozproszona w drugiej w postaci kropelek. W układzie tym w zależności od stosunku ilościowego fazy rozproszonej i rozpraszającej, dwie ciecze mogą tworzyć emulsje typu olej w wodzie O/W lub woda w oleju W/O. Połączenie wspomnianych elementów powoduje powstanie najczęściej niestabilnych, rozwarstwiających się mieszanin.

Podczas procesu emulgowania produkty tłuszczowe lub olejowe rozbijane są na drobne kropelki otoczone powłokami cząsteczek środków powierzchniowo czynnych, których grupy hydrofilowe skierowane są na zewnątrz. W ten sposób oleje i tłuszcze trwale wiążą się z otaczającym je roztworem, zapobiegając zbijaniu się w większe krople.

Tworzeniu emulsji sprzyja:

- małe napięcie międzyfazowe na granicy faz oleju i wody,
- obecność w oleju substancji nazywanych emulgatorami,
- działanie sił mechanicznych,
- zmiany temperatury.

Skłonność oleju do tworzenia emulsji z wodą mogą zwiększać niektóre dodatki przeciwkorozyjne i smarne, a także pozostałości po niedokładnym odmyciu oleju po rafinacji oraz zanieczyszczenia [88].

Badanie zdolności emulgowania jest to badanie pozwalające na określenie zdolności zwilżaczy do emulgowania produktów ropopochodnych i tłuszczów.

Duża odporność na emulgowanie, to wytwarzanie małej ilości emulsji oraz krótki czas wydzielania się zdyspergowanego oleju. Odporność na emulgowanie maleje gdy:

- rośnie lepkość oleju,
- w oleju znajdują się dodatki ulepszające np. inhibitory korozji, polepszające smarność.

Emulgatory mają szerokie zastosowanie również w przemyśle spożywczym, gdzie stosowane są zarówno w procesach wytwarzania produktów żywnościowych, jak też w produktach gotowych [89]. Obecnie także większość kosmetyków stosowanych w codziennej higienie ma postać emulsji i aby połączyć fazę wodną z olejową i uzyskać trwałą emulsję również stosuje się emulgatory. Emulgatory mają duże znaczenie również w górnictwie, produkcji leków, materiałów budowlanych, farb, klejów, tworzyw sztucznych.

Podczas projektowania nowych produktów przeznaczonych do usuwania zanieczyszczeń jednym z kryteriów doboru związku powierzchniowo czynnego do rodzaju zanieczyszczenia jest wskaźnik HLB, będący miarą udziału części hydrofilowej i hydrofobowej w cząsteczce surfaktantu. HLB charakteryzuje powinowactwo ZPC do fazy wodnej i olejowej [59,90].

Równowaga hydrofilowo-lipofilowa jest parametrem, który określa w jakim stopniu surfaktant jest hydrofilowy, czy lipofilowy. HLB (z ang. hydrophilic-lipophilic balance) wyznacza się doświadczalnie lub oblicza na podstawie budowy strukturalnej. Jest to wygodny

sposób klasyfikacji surfaktantów ze względu na praktyczną możliwość ich wykorzystania (emulgatory, solubilizatory, substancje zwilżające).

Do teoretycznego obliczenia HLB można stosować metodę Griffina opartą o tzw. "teoretyczny skład". Metodą tą można ustalić zakres przydatności użytkowej niejonowych środków powierzchniowo czynnych. Wartość HLB metodą Griffina można obliczyć z wzoru:

$$HLB = 20 \frac{M_h}{M} \quad \text{Równanie 9}$$

gdzie: M_h – masa molekularna hydrofilowej części cząsteczki, M – masa molekularna całej cząsteczki.

Wartości HLB uzyskane metodą Griffina uwzględniają wyłącznie udział części hydrofilowej cząsteczki, mają więc jedynie charakter orientacyjny. Przy pomocy wartości oznaczonych tą metodą można jednak określić przydatność surfaktantu do zastosowania w kompozycji o określonym przeznaczeniu [91].

Tabela 3

Zakres przydatności niejonowych tenzydów w zależności od wartości HLB obliczonych metodą Griffina [91]

Zakres HLB	Właściwości użytkowe
1,5-3	Środki przeciwpieniące
3-8	Emulgatory Typu W/O
7-9	Środki zwilżające.
10-18	Emulgatory Typu O/W
13-15	Środki piorące
15-18	Solubilizatory

Obok metody Griffina często używaną metodą obliczeniową jest również metoda Daviesa, w której wartość HLB oblicza się stosując ustalone doświadczalnie hydro-

i liofilowe liczby – indeksy grupowe. Wartość HLB metodą Daviesa dla jonowych i niejonowych surfaktantów można obliczyć z wzoru:

$$HLB = 7 + \Sigma W_h + \Sigma W_l \quad \text{Równanie 10}$$

gdzie: W_h - hydrofilowe liczby grupowe, W_l - lipofilowe liczby grupowe.

Przy idealnej równowadze w cząsteczce ZPC części hydro- i lipofilowej, wartość liczbowa $HLB = 7$.

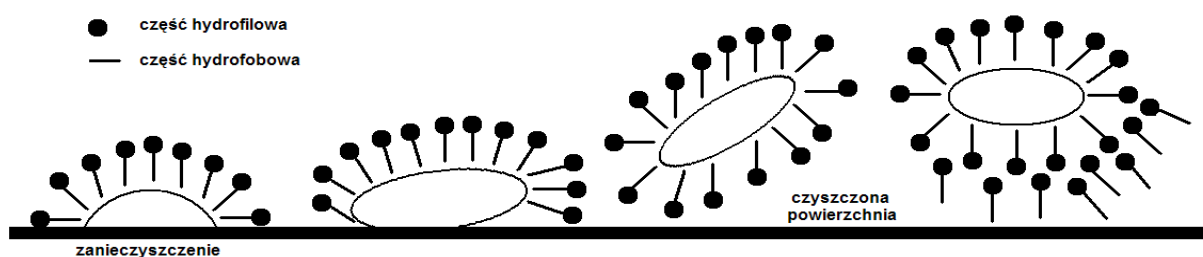
Z praktycznego punktu widzenia celem dodatku surfaktantu do tworzonego preparatu czyszczącego jest zwiększenie szybkości usuwanego zanieczyszczenia z hydrofobowej powierzchni ciała stałego. Efektywne usunięcie substancji ropopochodnych jest możliwe dzięki dobraniu odpowiedniego stężenia optymalnej kompozycji związków powierzchniowo czynnych. Tym samym odpowiedni dobór umożliwia rozwiązanie problemu przywrócenia bezpiecznych parametrów technicznych czyszczonej powierzchni np. jezdni oraz zmniejszenie negatywnego oddziaływanie chemikaliów na środowisko.

W celu oczyszczenia zaolejonych dróg i autostrad, oraz ich pobocza należy użyć roztworu zawierającego substancje np. surfakanty, dzięki którym zanieczyszczenia olejowe są usuwane/wymywane z powierzchni. Środek myjący/zmywający powinien być roztworem wodnym i łatwo biodegradowalnym.

Usuwanie brudu z powierzchni oczyszczanego materiału jest złożonym zjawiskiem fizykochemicznym, w którym główny problem stanowią tłuszcze i smary. Ze względu na zbyt wysokie napięcie powierzchniowe, sama woda nie jest w stanie rozpuścić hydrofobowych pochodnych węglowodorów (w zetknięciu z tłuszczem zbiera się w krople). Dlatego też proces niwelowania zanieczyszczeń ropopochodnych przebiega z udziałem kąpieli piorącej, w skład której wchodzi wodny roztwór mydła, surfaktantu lub detergentu.

Mechanizm likwidowania brudu (Rys. 14) polega na zmniejszeniu napięcia powierzchniowego roztworu myjącego oraz wytworzeniu na powierzchni zanieczyszczenia filmu wiążącego brud z roztworem wodnym. W przypadku zetknięcia się kropelek wody z olejem powstają dwie warstwy: polarna (wodna) i niepolarna (olejowa). Obecność

związków powierzchniowo czynnych powoduje wystąpienie na granicy faz olej/woda warstwy surfaktantu. W efekcie, użycie związku powierzchniowo czynnego, umożliwia wniknięcie wody w czyszczony materiał przez obniżenie napięcia powierzchniowego. Niepolarne końce cząstek ZPC rozpuszczają się w kropelkach oleju, a polarne kierują się w stronę otaczającej warstwy wodnej. Wzajemne odpychanie się ładunków jednoimiennych zapobiega zlewaniu się kropelek oleju, w wyniku czego powstaje trwała emulsja oleju i wody, którą można usunąć z oczyszczanej powierzchni. Mieszanie, tarcie lub inne sposoby mechaniczne użyte podczas oczyszczania powierzchni z zanieczyszczeń ropopochodnych powodują wytworzenie się emulsji brudu z wodą oraz ułatwiają i przyspieszają ten proces. Powstała w trakcie tego procesu piana utrzymuje cząsteczki brudu na powierzchni utrudniając powtórne zetknięcie się ich z czyszczonym materiałem [92].



Rys. 14 Mechanizm usuwania brudu [93]

Wzrost zainteresowania utylizacją powstających w różnych gałęziach przemysłu zanieczyszczeń ropopochodnych przyczynił się do doskonalenia istniejących i powstania nowych metod rozwiązywania tego problemu. W zależności od miejsca, które uległo zanieczyszczeniu stosuje się adekwatne sposoby jego usuwania.

Jednym z trudniejszych do utylizacji zanieczyszczeń ropopochodnych są stare, zaschnięte „wyblakłe” plamy oleju. W artykule [94] opisano metodykę ich usuwania. W trakcie badania pod uwagę wzięto następujące parametry: temperaturę, czas mywania, prędkość, stężenie oraz stosunek roztworu myjącego do zanieczyszczonej gleby.

Określoną ilość próbki i roztworu surfaktantu umieszczono w zlewce znajdującej się w kąpielni wodnej. Następnie analizowaną próbkę wymieszano używając mieszadła magnetycznego. Badanie w początkowej fazie przeprowadzano w podwyższonej temperaturze

w dalszej kolejności schłodzono próbkę do temperatury pokojowej. Po ostudzeniu, badany materiał odwirowano i oddzielono fazę stałą od ciekłej. Następnie fazę stałą wysuszono i zmielono. Dodatkowo dla zwiększenia efektu wmycia podczas procesu stosowano dodatek soli nieorganicznych, przeprowadzono analizę stężenia zanieczyszczeń ropopochodnych w glebie.

Przeprowadzone badania potwierdził, zasadność wykorzystywania surfaktantów do usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych. Zastosowanie mechanicznego mieszania oraz podwyższonej temperatury przyspieszyły proces wmywania.

Na podstawie wyników badań stwierdzono, że: hydrofobowość ZPC jest wprost proporcjonalna do długości łańcucha alkilowego. Obniżenie krytycznego stężenia micelizacji (CMC), powoduje zwiększenie miceli, a co za tym idzie poprawia mobilizację i rozpuszczanie zanieczyszczeń olejowych [94]

W artykule [95], przedstawiono wykorzystanie matematycznego modelu do wmywania zanieczyszczeń ropopochodnych z gleby. Podstawowym celem pracy było określenie mechanizmów powodujących zwiększenie mobilizacji i solubilizacji związków organicznych z użyciem surfaktantów oraz wypierania zanieczyszczeń przez wodę.

W trakcie badań przeprowadzono dwa różne eksperymenty z użyciem pionowych kolumn wypełnionych nieskażonym piaszczystym mułem. Zbiorniki z materiałem zalano wodą i pozostawiono na dobę do przesączenia. Pierwszą kolumnę zanieczyszczono płynem przekładniowym oraz odpadami olejowymi, natomiast drugą mieszaniną organiczną chlorków. W dalszej kolejności, umieszczone w kolumnach zanieczyszczone podłoże przemywano wodnym roztworem anionowego ZPC o różnym stężeniu. Otrzymane rezultaty potwierdziły założenia autorów. Sposób przeprowadzenia badania umożliwia uzyskanie pozytywnych wyników. Omawiany model matematyczny może być stosowany do oczyszczania gleby z ropopochodnych z wykorzystaniem różnych ZPC. W trakcie badań zaobserwowano mobilizację zanieczyszczeń w związku z obniżeniem napięcia międzyfazowego na granicy faz olej- woda [95].

9. USUWANIE ZANIECZYSZCZEŃ ROPOPOCHODNYCH Z GRUNTÓW I POWIERZCHNI UTWARDZONYCH

Zuzanna Ślosorz, Paweł Suchorab, Michał Łudzik

W obecnych czasach środki gaśnicze i myjące, wykorzystywane jako preparaty do usuwania substancji ropopochodnych przez przemysł i służby ratownicze nie spełniają w pełni coraz bardziej wygórowanych wymagań. Dzieje się tak z powodu nie zawsze dobrze dobranego i zbilansowanego składu chemicznego tego typu preparatów - występują w nim nieodpowiednio „dopasowane” surfaktanty albo ich stężenie jest niewłaściwe. Ponadto receptury takich środków często zawierają substancje pianotwórcze, które umożliwiają tworzenie się śliskiej nawierzchni na oczyszczanych drogach. Różnica pomiędzy dyspergentami a środkami pianotwórczymi i myjącymi polega na tym, że preparaty pianotwórcze i myjące umożliwiają wytwarzanie trwałych pian z wodą, natomiast środki do usuwania substancji ropopochodnych powinny umożliwić rozpraszanie cząsteczek oleju w wodzie i wytwarzanie emulsji, dzięki czemu zwiększy się mobilność zanieczyszczenia oraz możliwość jego usunięcia w sposób mechaniczny a także zwiększy się jego biodegradowalność.

Usuwanie zanieczyszczeń z powierzchni utwardzonych, na przykład dróg, płyt lotniskowych, skał jest trudne do określenia z badawczego punktu widzenia, ze względu na brak obszerniejszej literatury z tego zakresu. Ocena tego problemu jest możliwa dzięki danym z rzeczywistych akcji ratunkowych oraz wyników testów przeprowadzonych w warunkach poligonowych.

9.1 Fizykochemia procesu usuwania zanieczyszczeń

Jedną z metod przywrócenia parametrów jezdnych powierzchni dróg i ograniczenia skutków katastrofy ekologicznej jest dyspergowanie oleju w wodzie za pomocą specjalnych środków chemicznych – dyspergentów. Najważniejszym czynnikiem występującym podczas akcji ratownictwa chemicznego lub ekologicznego dotyczących usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych z powierzchni stałych jest w większości przypadków ich niska rozpuszczalność w wodzie, co wyklucza użycie wyłącznie wody. Metoda dyspergowania rozlewów olejowych polega na obniżeniu napięcia międzyfazowego wody i oleju przez

wprowadzenie do układu środków powierzchniowo czynnych, aby rozlany olej zmienił swoją postać przez rozproszenie go w wodzie, co zdecydowanie ułatwia usuwanie zanieczyszczenia i sprzyja jego późniejszej biodegradacji.

Substancje modyfikujące właściwości wody w aspekcie zwiększenia efektywności likwidacji rozlewów olejowych oparte są na bazie związków powierzchniowo czynnych. Z praktycznego punktu widzenia, celem dodatku surfaktantu jest zwiększenie mobilności zanieczyszczenia usuwanego z hydrofobowej powierzchni ciała stałego. Na zmianę mobilności zanieczyszczeń organicznych pod wpływem działania surfaktantów mogą wpływać następujące czynniki:

- destrukcja agregatów podłoża,
- wpływ koloidów,
- wtórne reakcje chemiczne,
- warunki pogodowe.

Wzrost stężenia elektrolitów lub temperatury powoduje spadek stężenia związku organicznego w fazie wodnej, a więc zmniejsza zdolności dyspergujące emulsji oraz może powodować separację faz, a tym samym zmniejszyć jej funkcje myjące.

Według danych literaturowych [96] zastosowanie ZPC poprawia warunki działania bakterii glebowych, ponieważ związki te ułatwiają dostęp tlenu i substancji odżywczych do strefy skażenia olejowego. Zwiększa to aktywność bakterii i przyspiesza biologiczny rozkład skażenia. Działanie tych preparatów jest możliwe poprzez rozbicie warstwy olejowej na drobne kropelki. Taki preparat rozprzestrzenia się i dostaje pod powierzchnię oleju odrywając go od podłoża. Dodanie wody powoduje dalsze oddzielanie rozdrobnionych frakcji oleju.

Za efekt oczyszczania zanieczyszczeń olejowych odpowiedzialne są micelle, tworzące emulsje typu O/W, gdzie fazą ciągłą emulsji jest woda, a fazą wewnętrzną olej. Struktura mikroemulsji O/W w fazie olejowej, charakteryzuje się ogromnym polem powierzchni wymiany masy, co bezpośrednio determinuje ilość rozpuszczonego wewnątrz niej związku organicznego. Rozdrobnienie (dyspersja) substancji rozproszonej, czyli oleju w wodzie powinna być tak duża, żeby fizycznie mieszanina sprawiała wrażenie substancji jednorodnej.

Z praktycznego punktu widzenia, celem dodatku surfaktantu jest zwiększenie mobilności zanieczyszczenia usuwanego z hydrofobowej powierzchni ciała stałego.

Wysokie napięcie międzyfazowe występujące pomiędzy fazą zanieczyszczenia organicznego a wodą, powiązane z niską rozpuszczalnością tych związków w wodzie, ogranicza zastosowanie większości metod oczyszczania. Ze względu na specyficzne właściwości związków powierzchniowo czynnych, zwanych surfaktantami, wprowadzenie ich do roztworu oczyszczającego stwarza większe możliwości usunięcia zanieczyszczenia. W roztworach wodnych surfaktanty wykazują tendencje do gromadzenia się na granicy faz woda/powietrze, powodując obniżenie napięcia powierzchniowego wody. W procesie przemywania podłoża zwiększenie mobilności zanieczyszczeń odbywa się w wyniku obniżenia napięć międzyfazowych i powierzchniowych pomiędzy zanieczyszczeniem i podłożem oraz zmniejszenia sił kapilarnych odpowiedzialnych za zatrzymanie zanieczyszczeń w porach. Obniżenie napięcia międzyfazowego poniżej 0,1 mN/m umożliwia migrację zanieczyszczeń hydrofobowych w postaci mikroemulsji. Natomiast, jeżeli stężenie surfaktantu przekroczy krytyczne stężenie micelizacji, w roztworze wodnym powstają agregaty zwane micelami, z których tworzeniem związany jest proces solubilizacji. Proces ten powoduje znaczny wzrost rozpuszczalności związków hydrofobowych w roztworze wodnym w wyniku gromadzenia się tych związków w micelach [97].

W procesie wmywania zanieczyszczeń, dodatek surfaktantu prowadzi do obniżenia napięć międzyfazowych, poprawy zwilżalności cząstek podłoża oraz ułatwia oderwanie zanieczyszczeń hydrofobowych od cząstek podłoża. Dzięki procesowi emulgowania oraz solubilizacji, zanieczyszczenia przeniesione są do fazy wodnej. Powstająca w ten sposób emulsja umożliwia zdyspergowanie znacznych ilości hydrofobowych zanieczyszczeń z roztworu surfaktantu.

Wymywanie za pomocą roztworów surfaktantów ma również swoje wady. Surfaktanty zaadsorbowane na cząstkach podłoża mogą tam pozostać po procesie, dlatego ważne jest, aby stosowane surfaktanty charakteryzowały się niską toksycznością i łatwo ulegały biodegradacji.

9.2 Wpływ substancji stosowanych w preparatach do usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych na środowisko i człowieka

Ochrona środowiska jest dzisiaj jednym z najważniejszych zadań na przyszłość. Skutki ingerencji człowieka w środowisko naturalne mają charakter nie tylko lokalny, ale też globalny [98]. Groźnej dewastacji ulega szczególnie gleba. Zanieczyszczenia powodują zmianę zabarwienia wody i powstanie niepożądanych bakterii wydzielających toksyczne substancje, które mogą być przyczyną groźnych chorób. Zanieczyszczenie gleby powoduje pojawienie się nieprzyjemnego zapachu i smaku wody. Obecnie najważniejszym wyzwaniem dla ludzkości staje się rozwiązywanie problemów ekologicznych, gdyż mogą one w przyszłości zagrozić istnieniu wielu gatunków w tym ludzkiego.

Usuwanie zanieczyszczeń ropopochodnych ze środowiska eliminuje ich negatywny wpływ na organizmy żywe, powinno jednak być przeprowadzone w sposób zapewniający maksymalną efektywność oczyszczenia przy minimalnych skutkach negatywnych związanych z prowadzonymi działaniami. Zagadnienie to dotyczy także środków chemicznych stosowanych w akcjach ratowniczo-gaśniczych zawierających ZPC (surfaktanty).

Ze względu na rosnące zagrożenie środowiska związane ze wzrostem produkcji chemikaliów oraz ilości i częstotliwości przewozów prowadzone są prace nad opracowaniem nowych substancji i metod usuwania zanieczyszczeń. Do głównych tendencji proekologicznych, które uwidoczniły się w dziedzinie surfaktantów jest wzrost zainteresowania stosowaniem surowców łatwo ulegających biodegradacji. Dla środowiska naturalnego ważne jest, aby surfaktant był wytworzony z wykorzystaniem technologii przyjaznych środowisku oraz ze związków możliwych do odzyskania (recyklingu).

Określenie substancja szkodliwa definiuje się jako czynnik chemiczny, który w warunkach kontaktu z organizmem człowieka może wywołać określone efekty biologiczne lub zdrowotne, występujące w trakcie narażenia lub w okresie późniejszym, a także w następnych pokoleniach [99].

W Polsce podstawowym aktem prawnym dotyczącym niebezpiecznych substancji chemicznych jest ustawa o substancjach i preparatach chemicznych [100]. Definiuje ona karty charakterystyki jako zbiory informacji o niebezpiecznych właściwościach substancji oraz zasady, według których należy je bezpiecznie stosować. Pozwala to na identyfikację zagrożeń

szkodliwych dla zdrowia człowieka i środowiska spowodowanych przez substancje chemiczne. Obecnie istnieje wiele zatwierdzonych do użytku preparatów dyspergujących produkty naftowe, których skład pozostaje zastrzeżony.

Związki chemiczne mogą mieć szeroki zakres oddziaływania na zdrowie. W zależności od tego, jak i gdzie stosuje się substancje chemiczne wymagane są różne rodzaje badań toksyczności.

9.3.1 Substancje stosowane w preparatach dyspergujących stosowanych do usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych

Wpływ dyspergentów usuwających zanieczyszczenia ropopochodne na środowisko i ludzi zależy głównie od składników mieszanin z jakich są zbudowane. Aby nie powodować dodatkowego obciążenia środowiska przez wprowadzanie substancji chemicznych stosowanych do usuwania skażeń i zanieczyszczeń, substancje te powinny być nieszkodliwe dla środowiska i ludzi, nie zawierać substancji żrących (silne kwasy, zasady), palnych (rozpuszczalniki organiczne), środków odżywczych dla bakterii glebowych (fosforanów i azotanów). Jednakże mimo eliminowania z receptur substancji niebezpiecznych lub zastępowania związków żrących oraz szkodliwych składnikami o niskim oddziaływaniu na środowisko, wiele z produkowanych na świecie preparatów zawiera w swym składzie groźne dla organizmów rozpuszczalniki organiczne, środki powierzchniowo czynne, wodorotlenek sodowy, kwas nitrylotrioctowy, stabilizatory, substancje konserwujące [101,102,103]. Preparaty do usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych są mieszaninami wielu związków chemicznych, a możliwość interakcji poszczególnych składników jest wysoka, jednak również trudna do przewidzenia.

9.3.2 Oddziaływanie surfaktantów na środowisko

Najczęściej stosowanymi surfaktantami są surfaktanty anionowe, w następnej kolejności- niejonowe. Surfaktanty kationowe używane są rzadziej z powodu gorszych zdolności do biodegradacji. Surfaktanty amfoteryczne ze względu na wysoki koszt, są używane w zastosowaniach specjalistycznych [104].

Szkodliwie oddziaływanie surfaktantów na środowisko naturalne, może przejawiać się na kilka sposobów. Po pierwsze, w większości surfaktanty są toksyczne w stosunku do

zwierząt wodnych. Najwyższą toksyczność wykazują surfaktanty kationowe, jednakże związki te nie stwarzają większego zagrożenia ekologicznego, gdyż udział ich w globalnej masie produkowanych surfaktantów nie przekracza 7-10 %, a po drugie, trafiając do ścieków tworzą kompleksy z anionowymi związkami powierzchniowo czynnymi, występującymi tam w znacznie większym stężeniu i ulegają wytrąceniu [105].

Biologiczny efekt działania surfaktantów na ryby związany jest z ich właściwościami adsorpcyjnymi. Stwierdzono, że surfaktanty nie są wchłaniane przez przewód pokarmowy, ale ulegają silnej adsorpcji na skrzelach blokując procesy oddechowe.

Kolejny aspekt szkodliwości surfaktantów wynika z ich właściwości fizykochemicznych, a mianowicie wskutek adsorpcji na powierzchni wody utrudniają przenikanie tlenu w głąb wód naturalnych. Tym samym utrudniony jest rozwój organizmów żywych, a także samooczyszczanie się zbiorników wodnych w procesach biodegradacji. Poza tym podczas rozkładu biochemicznego samych surfaktantów zużywa się tlen, co pogłębia deficyt tlenowy wód. Ponadto, przy większej ilości surfaktantów występuje pienienie się wody, co zakłóca pracę różnego typu urządzeń, m.in. turbin i urządzeń napowietrzających w oczyszczalniach ścieków.

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 czy węglowodorów. Te, zazwyczaj bardzo trudno rozpuszczalne w wodzie substancje, w formie zemulgowanej są znacznie łatwiej wchłaniane przez organizmy żywe, tak więc obecność surfaktantów wzmacnia ich toksyczne działanie.

Pewne ilości surfaktantu mogą adsorbować się na glebie i kumulować w niej po procesie przemywania. Możliwe jest również przeniknięcie surfaktantów do wód gruntowych. Dlatego też stosowane surfaktanty powinny być łatwo biodegradowalne i nietoksyczne dla mikroorganizmów glebowych i wodnych [4].

Niebezpieczne skutki użycia dyspergentów można podzielić na dwie grupy. Pierwsza związana jest bezpośrednio z działaniem toksycznym środków zawartych w preparatach dyspergujących zanieczyszczenia ropopochodne. Do drugiej grupy można zaliczyć wpływ na środowisko połączeń składników preparatów dyspergujących ze składnikami ropy naftowej.

Opisy patentowe substancji przeznaczonych do odłuszczenia różnych powierzchni lub usuwania olejów pozwalają na identyfikację konkretnych składników i ocenę ich potencjalnej toksyczności. Kompozycje takie mają zastosowanie zarówno jako środki czyszczące w gospodarstwie domowym, procesach technologicznych, jak też w preparatach usuwających rozlewy olejowe ze środowiska. Poniżej przedstawiono przykładowe opisy patentowe:

Zmywacz plam olejowych -patent PL 194122. Zmywacz plam olejowych, składający się z octanu etylu, węglowodorów aromatycznych, denaturatu, eteru butylowego glikoli, chlorowanych węglowodorów, znamienny tym, że zawiera tetrahydrofuran w ilości 5 ÷ 35 części wagowych. Przedmiotem wynalazku jest zmywacz plam olejowych, przeznaczony do usuwania zabrudzeń z powierzchni kostki brukowej, kamiennej lub innych elementów betonowych, z substancji oleistych. Zastosowanie tetrahydrofuranu przyspiesza i uskutecznia rozpuszczanie zabrudzeń olejowych z podłoży betonowych, również o powierzchni porowatej.

Środek do odłuszczenia ciał stałych, zwłaszcza metali – patent PL 161882. Środek do odłuszczenia powierzchni ciał stałych wg wynalazku, zawiera wagowo 1÷15% środka wspomagającego w postaci polifosforanów, jak trójpolifosforan sodowy i pirofosforan czterosodowy, 1÷15 % soli nieorganicznych, jak węglan sodowy, metakrzemian sodowy, chlorek sodowy i fosforan sodowy, 1÷25% środka powierzchniowo czynnego o charakterze anionowym, niejonowym lub ich mieszaniny, 0,1÷5,0% składnika zagęszczającego, w postaci soli sodowej karboksyloskrobi lub soli sodowej karboksymetylocelulozy, 1÷40% oleju mineralnego, 1÷5% glikolu etylowego oraz 0,1÷1,0% środka konserwującego, zwłaszcza benzoesanu sodowego, charakteryzuje się tym, że zawiera 1÷30% proszku tytoniowego, o wielkości ziaren 0,1÷3,0 mm, stanowiący produkt odpadowy w przemyśle tytoniowym oraz wodę w ilości do 100% wagowych.

Concrete surface cleaning composition and method – patent US5990067. Kompozycja i metoda czyszczenia powierzchni betonowych i asfaltowych z plam oleju i smaru, składa się z wielu składników a mianowicie: soda oczyszczona, węglan wapnia, mielona kukurydza, detergent, lotny popiół, cement portlandzki i popiół wielkopieczowy. Inne kompozycje zawierają dodatkowo piasek kwarcowy, mielone kolby kukurydzy, mikroorganizmy i barwniki. Metoda zakłada kontakt niniejszego preparatu z betonem lub asfaltem

najkorzystniej w obszarze plamy olejowej, która ma zostać usunięta. Środek jest rozgarniany za pomocą miotły, aby osiągnąć jednolite pokrycie plamy olejowej. Woda jest dodawana, aby zwilżyć preparat a tym samym aktywować detergent zawarty w preparacie oraz po to, aby zapobiec unoszeniu się pyłu podczas czyszczenia. Preparat spoczywa na powierzchni przez odpowiedni czas, aby detergent i pozostałe składniki rozpuściły lub rozproszyły plamę olejową. Potem należy zebrać preparat pozostawiając czystą od olejów i smarów powierzchnię.

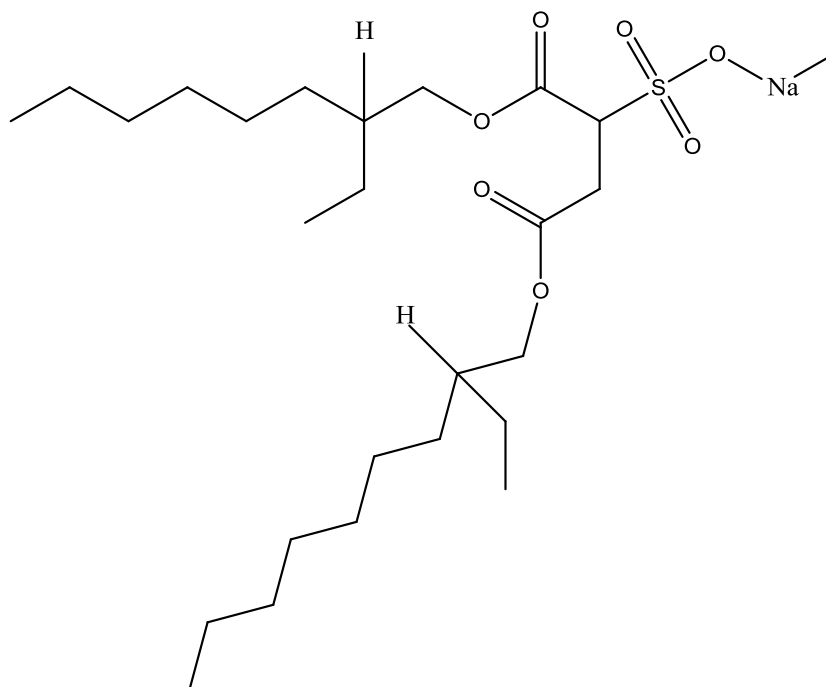
Preparat czyszczący do betonu/asfaltu do usuwania plam z betonu/asfaltu zawiera: około 5 do 30% detergentu, 5÷30% węgla wapnia, 2÷40% mielonej kukurydzy/ łusk kukurydzianych, 1÷10% sody oczyszczonej, lotny popiół, cement portlandzki, popiół wielkopieczowy, lub mieszanina tych składników.

Środek do czyszczenia i odtłuszczania powierzchni – patent PL197171. Przedmiotem wynalazku jest środek do czyszczenia i odtłuszczania powierzchni o odczynie zasadowym do wszechstronnego mycia różnego rodzaju wyrobów, w tym silników i części maszyn, elementów budowlanych metalowych i z tworzyw sztucznych oraz powierzchni ceramicznych, plastikowych, laminowanych, betonowych, itp. Środek do czyszczenia i odtłuszczania powierzchni według wynalazku charakteryzuje się dużą zdolnością penetracji, w tym również trudno dostępnych miejsc, przez co posiada wysoką skuteczność usuwania wszelkiego rodzaju zanieczyszczeń, łącznie z zabrudzeniami olejowymi. Preparat ten nie pozostawia smug na powierzchni, a jego różne stężenia w wodzie zapewniają jego uniwersalność i szeroką gamę zastosowania. Środek według wynalazku posiada przyjazny, niedrażniący zapach, nie stanowiący toksycznego zagrożenia dla stosującego. Dzięki ograniczonej zawartości substancji mydlących jest środkiem niskopieniącym, eliminującym konieczność dodatkowego, intensywnego spłukiwania umytej powierzchni. Środek do czyszczenia i odtłuszczania powierzchni, według wynalazku charakteryzuje się wysoką biodegradowalnością, rzędu 88,5%. Środek do czyszczenia i odtłuszczania powierzchni składa się z: izopropanolu w ilości 11,6 części wagowych, rokanolu L 10 w ilości 4,5 części wagowych, sulforokafenolu N 680 w ilości 3,0 części wagowych, bikanolu B 23 w ilości 2,0 części wagowych, glikolu propylenowego w ilości 1,5 części wagowych, wody sanitarnej w ilości 72,0 części wagowych, wodorotlenku sodu w ilości 2,5 części wagowych, czynnik elektrostatyczny w ilości 0,2 części wagowych, dwuetanoloaminy w ilości 2,7 części wagowych.

Środek do czyszczenia i odtłuszczania powierzchni -patent PL 210636. Przedmiotem wynalazku jest środek do czyszczenia i odtłuszczania powierzchni wykazujący zdolność do submigracji, mający zastosowanie w różnych procesach oczyszczania i obróbki powierzchniowej, zarówno w różnych gałęziach przemysłu, jak i w gospodarstwie domowym. Istotną cechą preparatu według wynalazku jest wysoka podatność preparatu na biodegradację, definiowaną, jako usuwanie związków organicznych polegające na ich biochemicznym rozkładzie z udziałem biocenozy. Środek do czyszczenia i odtłuszczania powierzchni zgodnie z wynalazkiem zawiera: pochodną glikolu dwuetylenowego w ilości 5 ÷ 30% wagowych, pochodne amin I i III - rzędowych w ilości 6 ÷ 40% wagowych, anionową substancję powierzchniowo czynną będącą pochodną oksyetylenowanego i siarczanowego alkoholu korzystnie o wzorze ogólnym $R-O-(OC_2H_4)_nSO_3M$ w ilości 1 ÷ 10% wagowych, gdzie: R - oznacza rodnik alkilowy o 11 ÷ 17 atomach węgla, n - średni stopień oksyetylenowania wynoszący 1 ÷ 4, M - oznacza metal alkaliczny, oraz od 0,5 do 6% wagowych niejonowych substancji powierzchniowo czynnych będących eterami poliglikoli i alkoholi tłuszczowych korzystnie o ogólnym $R-O-(C_2H_4O)_nH$ gdzie: R - oznacza głównie C 9 do C 15, n - średni stopień oksyetylenowania wynoszący 6÷9, a także 14 ÷ 87,5% wagowych wody sanitarnej.

Do preparatów, które były stosowane w akcjach ratowniczych na całym świecie podczas likwidacji skutków katastrof ekologicznych, zalicza się np. Biodispers, Corexit 9500, Corexit 9527, Dispersit SPC 1000, Mare clean 200, Neos AB3000, Nokomis 3-AA, Nokomis 3-F4, Saf-ron Gold JD-2000, JD-109, Chemlink D609, Finasol OSR7, Cold Clean 500. Na podstawie analizy kart charakterystyki tych substancji można stwierdzić, że głównymi składnikami tworzącymi mieszaniny dyspergentów są:

– **dioktylosulfobursztynian sodu (DSS) (CAS 577-11-7) [106,107,108,109,110,111]**



Rys. 15 Struktura DSS [106]

Dioktylosulfobursztynian sodu jest anionowym środkiem powierzchniowo czynnym i powszechnym składnikiem artykułów gospodarstwa domowego. Płyn jest silnie drażniący dla oczu i może podrażniać skórę. Działa drażniaco na płuca, a połknięcie może powodować działania niepożądane takie jak biegunka, wzdęcia i bóle jelit, czasami skurcze. Działanie DSS nie jest znane jako rakotwórcze, mutagenne lub teratogenne. Zachodzi podejrzenie, że jest neurotoksyczny oraz działa toksycznie na krew. Badania prowadzone na szczurach spowodowały (podanie doustne) zmniejszenie masy ciała (dorosłych i młodych szczurów) oraz deformację płodów. Ekspozycja środka na skórę powoduje rumień, obrzęk, przedwczesną śmierć skóry, podrażnienie. Wykazano również, że 10% DSS jest silnie szkodliwy dla oczu królika. Toksyczność dla różnych gatunków zwierząt różni się znacznie; dla gatunków takich jak: krewetki $LD_{50}=100$ mg/l, fitoplanktonu $LD_{50}= 8$ mg/l, ryby $LD_{50}=28$ a 37 mg/l. Dioktylosulfobursztynian ulega biodegradacji w glebie i wodzie, 90% do 17 dni. Przedostanie się związku do środowiska morskiego powoduje możliwość absorpcji w osadzie.

– **2-Butoksyetanol** (2-BE) (CAS 111-76-2) [107,112,113]

2-Butoksyetanol stosowany jest jako rozpuszczalnik organiczny do farb i produktów czyszczących. Inne produkty, które zawierają 2-butoksyetanol to, np. akrylowe preparaty

żywiczne, asfaltowe preparaty antyadhezyjne, piany gaśnicze, środki dyspergujące. Związek ten jest toksyczny dla ludzi, w wysokich dawkach działa szkodliwie na ośrodkowy układ nerwowy (zawroty głowy, nudności, wymioty, utrata koordynacji, ataksja, depresja, utrata przytomności) oraz powoduje uszkodzenia wątroby i nerek. Jest również drażniący dla powierzchni skóry i dróg oddechowych. 2-butoksyetanol powinien być traktowany jako czynnik rakotwórczy z najwyższą ostrożnością, powoduje nowotwory wątroby u zwierząt. U osób narażonych na wysoki poziom związku po kilku godzinach zaobserwowano podrażnienia nosa, oczu, gardła, bóle głowy, metaliczny smak w ustach oraz wymioty, może dojść do uszkodzenia płodu. Ustalono również, że doustne spożycie dużej ilości może powodować problemy z oddychaniem, obniżać ciśnienie krwi, poziom hemoglobiny, występowanie krwi w moczu. W wielu badaniach na zwierzętach (psy, małpy) odnotowano również niski poziomu czerwonych krwinek w śledzionie, nerkach, wątrobie. Istnieją ograniczone dowody, na to że 2-BE może uszkodzić układ rozrodczy męski i wpływać na płodność u zwierząt. Badania laboratoryjne [113] wykazały, że wdychanie wysokich stężeń 2-BE (100 - 500 ppm) może powodować powstawanie guzów u zwierząt.

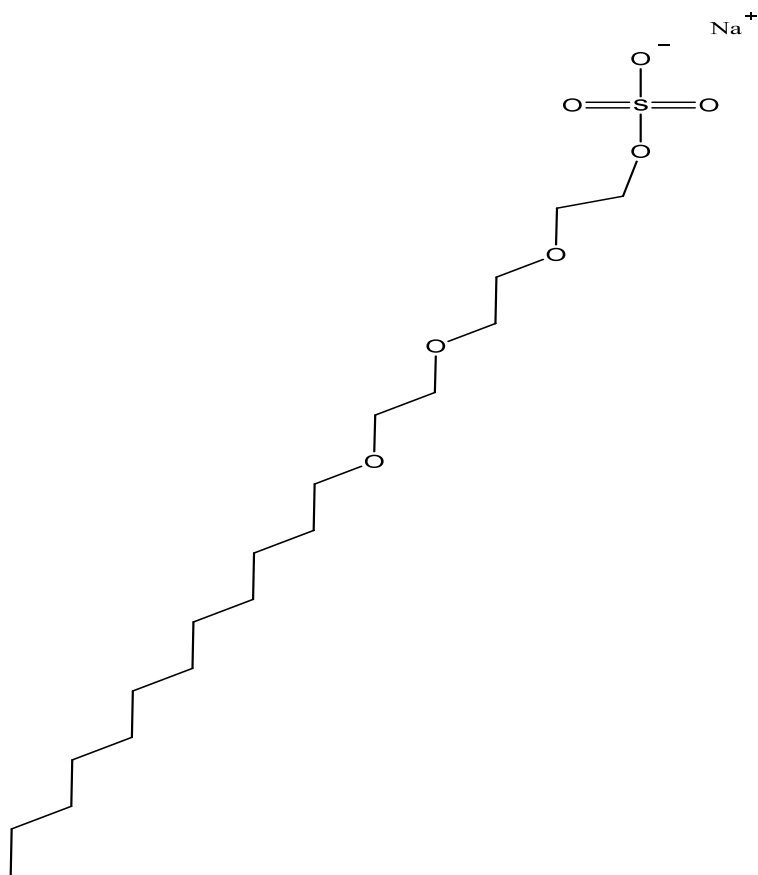
W środowisku wodnym związek nie wykazuje negatywnych skutków dla środowiska morskiego. Szybko rozkłada się w obecności powietrza w ciągu kilku dni, nie absorbuje w zawieszynie i osadzie. Nie wykazuje ostrej toksyczności do skorupiaków, ryb i zooplanktonu.

– Eter dipropylu glikolu monobutyłowego (DPnB) (CAS 29911-28-2) [101,102,114]

Niewiele istnieje badań określających toksyczność DPnB w literaturze fachowej, jednakże pojawiają się badania na szczurach, w których wykazano że LD_{50} przy podaniu doustnym wynosi 4000 mg/kg lub 1850 mg/kg, 2160 mg/kg (badania na myszach), podczas czterogodzinnej inhalacji $LC_{50} > 2040$ mg/m³ (>262 ppm) nie zaobserwowano zgonów, a po 24 godzinnej aplikacji na skórę $LD_{50} > 2000$ mg/kg również nie zaobserwowano zgonów. DPnB badany na szczurach powodował uszkodzenia centralnego układu nerwowego i oddechowego, depresję, senność, osłabienie, ataksję, utratę przytomności. Inne objawy jakie pojawiły się to nadmierne ślinienie się, płytki i szybki oddech, drgawki, opadanie powiek, łzawienie, krew wokół oczu i pyska, brak łaknienia. Określono jego potencjalne skutki dla zdrowia ludzkiego jako neurotoksyczne, a w badaniach na królikach DPnB stwierdzono lekkie właściwości drażniące skórę i oczy. Długotrwałe narażenie na skórę może powodować

wysuszenie skóry, a 13 tygodniowe badania na szczurach spowodowały miejscowe podrażnienia skóry przy określonych dawkach NOAEL (poziom niewywołujący dających się zaobserwować szkodliwych skutków) 0.1 ml/kg-dzień i LOAEL (najniższa dawka ujawnienia zatrucia) 0.3 ml/kg-dzień. 2 tygodnie wdychania przez szczury DPnB wykazały, że próg toksyczności wynosi od 320 mg/m³ (40 ppm) do 810 mg/m³ (104 ppm). Objawami toksyczności były przede wszystkim zmiany histopatologiczne w wątrobie i błonie śluzowej nosa. W środowisku wodnym ryby doświadczyły 50% śmiertelność przy stężeniu 841 mg/litr wody przez 4 dni. U bezkręgowców wodnych, nie wystąpiły jakiegokolwiek objawy po ekspozycji przy stężeniu 1000 mg/litr wody przez 2 dni. Długotrwałe narażenie doustne na szczurach, trwające 13 tygodni powodowało niewielkie powiększenie wątroby i nerek bez zmian histopatologicznych i łagodne zmiany skórne (pojawił się rumień, obrzęk). W raporcie opisującym 2 letnie badania nad rakotwórczymi właściwościami DPnB na myszach i szczurach, zaobserwowano wzrost zachorowań na nowotwór wątroby u myszy płci męskiej i żeńskiej, ale nie u szczurów, dlatego należy przyjmować z pewną ostrożnością, że DPnB należy do związków kancerogennych.

– Alkohole etoksylowane (AES) [103,109,115]



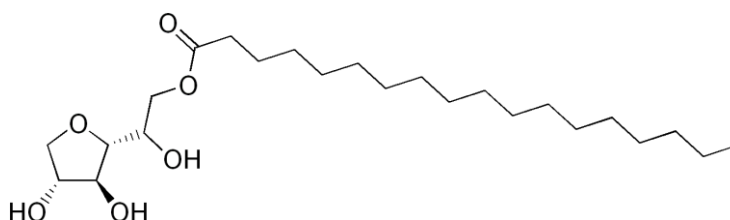
Rys. 16 Struktura AES

AES zwykle składają się z długiego łańcucha alkoholu tłuszczowego (C₈-C₁₅) oraz łańcucha glikolu polietylenowego. Ilość węgli w łańcuchu jak również grup etoksyłowych służy do określenia właściwości toksycznych tych niejonowych środków powierzchniowo-czynnych. W dyspergentach do usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych, np. Biodispers lub Dispersit SPC 1000 zawarte są alkohole etoksyłowane o łańcuchu węglowym C₁₂-C₁₄. Są względnie łagodne, ale ulegają utlenieniu, tworząc nadtlenki i aldehydy, które to mogą podrażniać skórę. Dla szeregu homologicznego surfaktantów istnieje pewna długość łańcucha alkilowego, przy którym występuje podrażnienie skóry (przy długości łańcucha zawierającego 12 atomów węgla w cząsteczce).

AES o łańcuchu węglowym C₁₂-C₁₆ podczas wdychania mogą być szkodliwe, działają drażniąco na oczy i drogi oddechowe, mogą powodować oparzenia skóry i oczu, są bardzo

toksyczne dla organizmów wodnych. Natomiast z łańcuchem węglowym C₉-C₁₁ w długotrwałym kontakcie ze skórą mogą ją podrażniać, powodować jej zaczerwienienie. Wywołują uczucie pieczenia, zaczerwienienie, obrzęk lub niewyraźne widzenie oczu. Spożycie może powodować drobne przykrości układu pokarmowego. W przypadku spożycia prowadzi do podrażnienia jamy ustnej, gardła, przełyku i żołądka. Wdychanie mgieł lub aerozoli może powodować doprowadzić do reakcji alergicznej u nadwrażliwych osób. Badania na zwierzętach wykazały umiarkowaną toksyczność dla ryb, dla organizmów wodnych LC₅₀ dla gatunku *Pimephales promelas* wynosi 8,5 mg/l po 96 godzinach, a LC₅₀ dla rozwielitka 5,3 mg/l po 48 godzinach.

– Sorbitan oktanianu i jego pochodne polioksyetylenowe [107,109,116,117,118]

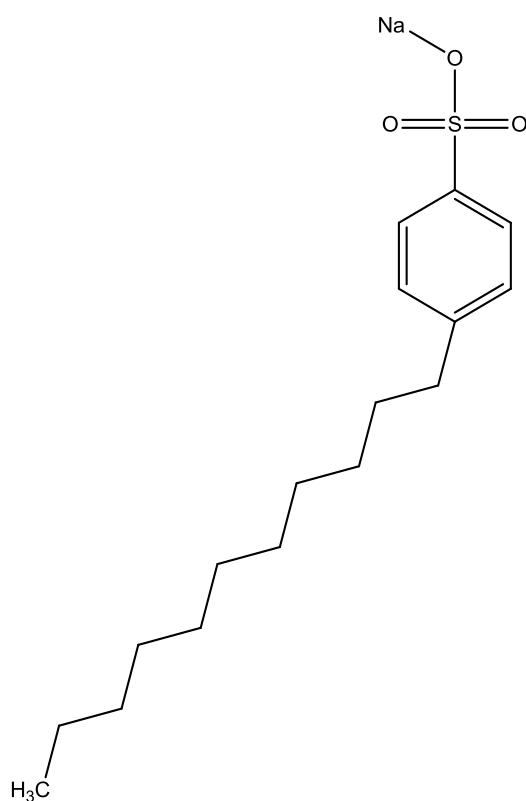


Rys. 17 Struktura monostearynianu sorbitanu [119]

Związki te są szeroko wykorzystywane w żywności, jako dodatki do kosmetyków oraz w preparatach do usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych i posiadają określoną toksyczność. Długotrwały kontakt ze związkiem (Sorbitan mono-(9Z)-9-oktanianu, CAS 1338-43-8) może doprowadzić do egzemy, testy przeprowadzone na szczurach nie doprowadziły do śmierci zwierząt, jedynie zaobserwowano depresję, spowolniony oddech i biegunkę w ciągu 72 godzin. Związek jest praktycznie nietoksyczny. U szczurów karmionych różnymi ilościami tej substancji przez 16 tygodni, zaobserwowano zwiększenie masy wątroby i nerek. Biodegradacja związku wynosi 62% w ciągu 28 dni. Badanie na pstrągu tęczowym narażonym na działanie związku (stężenie 1000 mg/l wody w ciągu 4 dni) nie wykazało żadnej śmiertelności. W badaniach dla związku z 3 łańcuchami alifatycznymi (Sorbitan tri-(9Z)-9-oktanianu, CAS 26266-58-0) nie zaobserwowano żadnego zgonu mysz, a w badaniach w środowisku morskim na rozwielitkach również nie występowały niekorzystne skutki przy dawkowaniu 1000 mg/l wody. Polioksyetylenowe pochodne sorbitanu (CAS 9005-65-6) mają właściwości drażniące oczy, skórę, drogi oddechowe

(powodują zapalenie płuc i problemy z oddychaniem), u zwierząt doświadczalnych wywoływały niekorzystny wpływ na rozwój zarodka i płodu. Badania wykonane na myszach i szczurach, którym podano te same dawki związku przez 14 dni, 13 tygodni i 2 lata potwierdziły niewielkie zmiany w masie ciała zwierząt i śmiertelność wśród szczurów. Naukowcy twierdzą, że niewielki wzrost śmiertelności jest spowodowany aktywnością rakotwórczą, która pojawiła się u samców szczurów.

– ABSNa (alkilobenzenosulfonian sodu) i jego pochodne



Rys. 18 Struktura alkilobenzenosulfonianu sodu

ABSNa jest mieszaniną organicznych związków chemicznych. Zaliczany jest do twardych, nierozkładalnych detergentów, które stosowane są jako składnik środków myjąco-czyszczących, proszków do prania jak również preparatów do usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych.

W testach na zwierzętach, np. szczurach LD_{50} dla alkilobenzenosulfonianu sodowego oraz jego pochodnych alkilowych zostało ustalone na 1470 mg/kg masy ciała. W badaniu na królikach, którym podawano preparat przez skórę zaobserwowano łagodny rumień oraz

obrzęk przy dawce 212 mg/kg masy ciała. W przypadku świnek morskich, działania uczulającego na skórę nie zaobserwowano [120].

Dłuższy kontakt z dodecylobenzenosulfonianem sodu może uszkodzić płód ludzki oraz powodować ból i oparzenia drugiego stopnia, nawet po kilku minutach kontaktu. Wielokrotny kontakt ze skórą może powodować wysuszenie, swędzenie i wysypkę. Efekty narażenia poprzez spożycie obejmują podrażnienie jamy ustnej, przełyku i żołądka, biegunkę, wzdęcia jelit i sporadyczne wymioty. Do poważnych objawów można zaliczyć bóle żołądka. [121,122,123] Związek może wydzielać gazy, które są mocno drażniące dla układu oddechowego. Skutki narażenia mogą obejmować uczucie pieczenia, kaszel, trudności w oddychaniu, duszność i ból gardła[124]. Stężenie związku do 1,0% w wodzie może spowodować poważne podrażnienia[122]. Kontakt z oczami powoduje podrażnienie oczu (łzawienie, zaczerwienienie). W przypadku badania na zwierzętach zaobserwowano znaczące zmiany we wzroście i rozmnażaniu się ślimaków [121]. Dodecylobenzenosulfonian działa również toksycznie na organizmy wodne [124], a jego biodegradacja spada przy niższych temperaturach wody [121]. Natomiast w przypadku ABSNa podczas badań na zwierzętach wodnych ustalono, że w przypadku karpia LC_{50} wyniosło 5.6mg/l, a w teście na roślinach wodnych EC_{50} został osiągnięty przy 36 mg/l, zaobserwowano zmniejszone tempo wzrostu roślin. [120]

Metylobenzenosulfonian sodowy wykazuje niską toksyczność. Objawy narażenia na działanie tego związku mogą obejmować podrażnienie oczu, nosa, gardła i skóry, pęcherze i reakcję alergiczną skóry, kaszel. Inne objawy mogą obejmować biegunkę, wzdęcia jelit i czasami wymioty. Skorupiaki poddawane ekspozycji na metylobenzenosulfonian utraciły zdolność pływania i poniosły śmierć [121,122]

W preparatach do usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych stosuje się również dodecylobenzenosulfonian sodu z izopropylaminą (1:1), którego spożycie powoduje łagodne podrażnienie jamy ustnej i żołądka. Długotrwały kontakt może powodować lekkie podrażnienie skóry i oczu [122]. W badaniach na szczurach LD_{50} wynosił 1836 mg/kg masy ciała, w środowisku morskim dla płotek LC_{50} równe było 22 mg/l, a dla skorupiaków EC_{50} miało wartość równą 2,5 mg/l [120].

– Biosurfaktanty

Związki te są specyficzne ponieważ posiadają zdolność działania w skrajnych warunkach środowiska (temperatura, pH). Można je produkować z wielu surowców, np. z odpadów powstających w przemyśle tłuszczowym. Produkowane są także z udziałem bakterii (np. *Corynebacterium*), drożdży (np. *Saccharomyces*) i grzybów (*Penicillium spiculisporum*).

Ze względu na budowę chemiczną i sposób otrzymywania (biosynteza) dzieli się je na surfaktanty: glikolipidowe, zawierające aminokwasy (lipopeptydy), naturalne lipidy, kompleksy polisacharydolipidowe.

Wykazują wiele zalet, w porównaniu do surfaktantów chemicznych. Biosurfaktanty są bardziej efektywne w obniżaniu napięcia powierzchniowego i międzyfazowego od związków syntetycznych [78]. Charakteryzuje je większa biodegradowalność oraz niska toksyczność w stosunku do ludzi i środowiska. Ponadto są one bardzo skuteczne w różnych zastosowaniach, np. w procesie rafinacji ropy naftowej, ich wykorzystanie w wielu dziedzinach zamiast syntetycznych środków powierzchniowo czynnych pozwala spełnić coraz bardziej restrykcyjne normy środowiskowe [59,60].

Istnieje niewiele publikacji poświęconych ściśle toksyczności biosurfaktantów. Badania toksyczności są raczej częścią szerszego badania nad użytecznością tych związków [125,126, 127]. Pomimo tego biosurfaktanty są powszechnie uważane za mało lub w ogóle nietoksyczne. W przypadku biosurfaktantów wyprodukowanych przez pałeczkę ropy błękitnej (*Pseudomonas aeruginosa*) stwierdzono, że nie powodują one szkodliwych efektów dla serca, nerek, płuc, wątroby i nie wpływają na czas krzepnięcia krwi kozy. Biosurfaktanty otrzymane przez śluzowate szczepy tej bakterii (mucoid strain) mogą powodować silniejszą hemolizę u ludzi niż szczepy niesluzowate [128]. Glikolipid (*R. ruber* IEGM 231), który podano samcom myszy nie spowodował szkodliwych efektów na układ nerwowy, zmian w zachowaniu i utraty wagi [129]. Natomiast Surfactin C (*B. subtilis*) podany dorosłym myszom w ciągu 28 dni nie doprowadził do żadnego zgonu, duże dawki obniżyły wagę ciała przy normalnej konsumpcji wody i pokarmu. Przeprowadzono również testy histopatologiczne wątroby, płuc, serca, śledziony, tarczycy, jąder, jajników, nerek i nie stwierdzono skutków ubocznych, poza znacznym zwiększeniem się wagi wątroby przy dawkach 1 i 2 (g/kg) [130].

– Betainy

Betaina lub *N,N,N*-Trimetyloglicyna jest naturalnie występującym jonem obojnaczym, który po raz pierwszy odkryto w burakach cukrowych (obecnie izoluje się ją za pomocą krystalizacji w postaci chlorowodoru), ale występuje również w wielu roślinach i organizmach zwierzęcych. Betainy jako klasa związków, są strukturalnie do siebie podobne i wytwarzane syntetycznie. Mają szerokie zastosowanie w wielu branżach. Należą do jednych z najłagodniejszych surfaktantów dostępnych do produkcji preparatów do pielęgnacji ciała np. do mycia twarzy. Badania przeprowadzone przez DeGroota wskazały, że amidoaminy obecne w kokamidopropylobetainie wydają się być czynnikiem uczulającym. Jednakże nie sprecyzowano czy problem był spowodowany obecnością DMAPA (dwumetyloaminopropylamina) lub kokamidopropylodimetyloaminą. Ostatnie dane wskazują, że może to być spowodowane obydwoma związkami [131].

Obecnie kokamidopropylobetaina jest bezpiecznym składnikiem stosowanym, np. w produktach spłukiwanych. Producenci produktów, które zawierają ten związek chemiczny zmniejszyli tak dawkę DMAPA (zawiera mniej niż 10 ppm) i kokamidopropylobetainy (mniej niż 0,5%), aby ich produkty nie powodowały uczuleń. Związek ten wywiera stosunkowo niewielkie działanie drażniące na skórę. Betainy potrafią zmniejszać drażniące działanie surfaktantów anionowych i kationowych.

Ochrona środowiska jest dzisiaj jednym z najważniejszych zadań na przyszłość. Skutki ingerencji człowieka w środowisko naturalne ma charakter nie tylko lokalny, ale też globalny [132]. Groźnej dewastacji ulega szczególnie gleba. Zanieczyszczenia powodują zmianę zabarwienia wody, powstanie niepożądanych bakterii wydzielających toksyczne substancje, które mogą być przyczyną groźnych chorób. Zanieczyszczenie gleby powoduje pojawienie się nieprzyjemnego zapachu i smaku wody. Obecnie najważniejszym wyzwaniem dla ludzkości staje się rozwiązywanie problemów ekologicznych, gdyż mogą one w przyszłości zagrozić istnieniu wielu gatunków w tym ludzkiego.

Do głównych tendencji proekologicznych, które uwidoczniły się w dziedzinie surfaktantów to wzrost zainteresowania stosowaniem surowców łatwo ulegającym biodegradacji. Dla środowiska naturalnego ważne jest, aby surfaktant był wytworzony

z wykorzystaniem technologii przyjaznych środowisku i w miarę możliwości ze związków możliwych do odzyskania (recyklingu).

W Tabeli 4 i Tabeli 5 zestawiono wiadomości dotyczące właściwości preparatów podawane przez producentów w karcie charakterystyki badanego produktu. W tabelach zestawiono porównanie najważniejszych z punktu widzenia prowadzenia doświadczeń oraz użytkowania właściwości badanych cieczy.

Tabela 4

Właściwości dostępnych na rynku preparatów do usuwania oleju– dane zawarte w kartach charakterystyki produktów

Właściwości	Nazwa preparatu			
	Sintan	Aquaquick 2000	Rotquick	Absonet Active
Skład	Anionowe SPC < 1% Niejonowe SPC < 10%	Anionowe SPC < 5 % Niejonowe SPC 5-15 % Mydła < 5 %	Eter polioksyetylenoglikolowy alkoholu tłuszczowego 2,5-10% (polimer) C8-C10 alkilooligoglukozydy 1-2,5 %	C9-C11 etoksy alkohole (polimer) Sól sodowa C10-C16 monoalkilopochodna kwasu benzenosulfonowego
Kontrola narażenia w miejscu pracy	Silnie odtłuszczający. Wskazane używanie kremów i rękawic ochronnych. Brak wymogów, w razie potrzeby używać gogli.	Podczas rozcieńczania używać rękawic i gogli. Z rozcieńczonym produktem nie trzeba przestrzegać środków ochrony osobistej.	Stosować rękawice, gogle, odzież ochronną. Po pracy z substancją umyć ręce i twarz. Pracować w wentylowanym pomieszczeniu.	Stosować rękawice, maseczki i odzież ochronną oraz gogle.
T zapłonu	b.d.	b.d.	<100 °C	b.d.
Rozpuszczalność w wodzie	całkowita	całkowita	całkowita	całkowita
Informacja toksykologiczne	Nie posiada właściwości toksycznych. Nie wydziela trujących par. Kontakt ze skórą powoduje możliwe podrażnienia	Kontakt z oczami powoduje podrażnienia. LD 50 (szczur) \geq 5 gr./kg.	Kontakt z oczami powoduje podrażnienia.	Kontakt z oczami, ze skórą powoduje podrażnienia. Działa drażniąco na drogi oddechowe. Połknięcie powoduje chemiczne zapalenie płuc.
Informacja ekologiczne	Brak szkodliwego oddziaływania na środowisko. Ulega biodegradacji w 97-99,7 % (według OECD).	Produkt całkowicie biodegradowalny. Oczyszczalnie wody: 100% < 60 min. Wody powierzchniowe: 100% < 21 dni. Forma skoncentrowana szkodliwa dla organizmów wodnych	Biodegradacja tlenowa dla głównego składnika wynosi 76%. Nie usuwać do kanalizacji. Nie dopuścić do zanieczyszczenia wód powierzchniowych i gruntowych	Nie dopuścić do zanieczyszczenia kanalizacji, wód powierzchniowych i gruntowych.

Tabela 5

Właściwości dostępnych na rynku preparatów stosowanych w zastępstwie środków do usuwania oleju, zawarte w kartach charakterystyki produktów

Właściwości	Badane preparaty			
	Roteor M	Protoktol SAT 10	Ludwik –płyn do mycia naczyń	Deteor ME-10 3%
Skład	<p>Wodny roztwór soli sodowej siarczanowanego oksyetylowanego alkoholu C₁₂-C₁₅ 19%</p> <p>Wodny roztwór soli sodowej siarczanowanego alkoholu laurylowego C₁₂-C₁₄ 15%</p> <p>n-butanol</p> <p>glikol</p>	<p>Sól sodowa siarczanowanego alkoholu C₁₂-C₁₅ ok. 10 %</p> <p>(C₁₂-C₁₆)Olefinian sodowy <5-15 %</p> <p>Eter monobutyłowy glikolu etylenowego < 10 %</p>	<p>Wodny roztwór kwasów sulfonowych, C₁₄-C₁₆ - hydroksyalkano i C₁₄-C₁₆ -alkeno, soli sodowych</p> <p>Amidy, C₈-C₁₈ i C-18 nienasycone, N,N-bis (hydroksyetylowe) alkohole C₁₂-₁₄, etoksyłowane (1-2.5 TE), siarczanowane sole sodowe</p>	<p>C9-C11 etoksy alkohole (polimer)</p> <p>Sól sodowa C10-C16 monoalkilopochodna kwasu benzenosulfonowego</p>
pH	6,5-7,5.	8,0-9,5.	5,3 – 5,8	7,5 ± 0,5.
T zapłonu	ok.65 °C	>100. °C	Nie ma zastosowania	b.d.
Rozpuszczalność w wodzie	dobra	całkowita	nieograniczona	całkowita
Informacja toksykologiczne	Nie posiada właściwości toksycznych. Nie wydziela trujących par. Kontakt ze skórą powoduje możliwe podrażnienia	Substancja drażniąca. Układ oddechowy i oczy	Kontakt z oczami powoduje podrażnienia.	Kontakt z oczami, ze skórą powoduje podrażnienia. Działa drażniąco na drogi oddechowe. Połknięcie powoduje chemiczne zapalenie płuc.
Informacja ekologiczne	Zawiera n-Butanol; LD50 n-Butanolu (dla szczura) wynosi 790 mg/kg. Ulega biodegradacji w 88 % (według OECD 302B).	Uciążliwy dla środowiska z powodu silnego pienienia. Rozkład BZT ₂₀ /ChZT= 80%	Biodegradowalność: 70 – 80%. Nie ulega bioakumulacji	Stopień degradacji powyżej 90%. Produkt nie jest toksyczny dla ludzi, ryb lub zwierząt. Deteor ME-10 3% jest wolny od PFOS (perfluorooctanyl sulfonianów) i PFOA.

10. OCENA SKUTECZNOŚCI USUWANIA SUBSTANCJI ROPOPOCHODNYCH Z GRUNTÓW I POWIERZCHNI UTWARDZONYCH

Katarzyna Radwan, Zuzanna Ślosorz, Joanna Rakowska

Pomimo wieloletniego stosowania i dużego rozpowszechnienia materiałów ropopochodnych, będących nieodłącznym elementem działalności człowieka, nie zostały jeszcze opracowane niezawodne metody unieszkodliwiania zanieczyszczeń powstających podczas ich produkcji, magazynowaniu, przesyłaniu i eksploatacji. Trafiające w ten sposób do ekosystemu środki chemiczne mogą ulegać całkowitej lub częściowej degradacji. Zdarza się jednak, że w wyniku nagromadzenia tworzą one zanieczyszczenia wtórne, często bardziej toksyczne od pierwotnych.

Przedostawanie się zanieczyszczeń olejowych wprost do otoczenia, stanowi duże zagrożenie dla środowiska i organizmów żywych. Sytuacja związana z postępowaniem z odpadami ropopochodnymi powstającymi w wyniku awarii przemysłowych i nagłych zdarzeń drogowych np.: wypadków komunikacyjnych, nieszczelności cystern przewożących substancje ropopochodne, pozostałości po tankowaniu na stacjach benzynowych, wycofywanych maszyn i urządzeń przemysłowych z użycia na skutek utraty zdolności eksploatacyjnych, jest daleka od poprawnej, zwłaszcza biorąc pod uwagę stosowane metody usuwania i unieszkodliwiania resztek ropopochodnych. Dlatego też należy zwrócić szczególną uwagę na możliwość opracowania innowacyjnych metod oczyszczania infrastruktury drogowej i przemysłowej z zanieczyszczeń pochodzenia antropogenicznego.

Efekt działań mających na celu wyeliminowanie ze środowiska uwolnionych podczas awarii lub katastrofy związków ropopochodnych może być oceniony na podstawie badań analitycznych i testów użytkowych. Testy użytkowe odzwierciedlają konkretną sytuację rzeczywistą i określają możliwości praktycznego stosowania metody oczyszczania. Do takich badań zalicza się np. zdolność emulgowania olejów i trwałość powstałej emulsji, stopień dyspersji faz, zdolność wymywania zanieczyszczenia z porów materiału stałego.

10.1 Zdolności emulgowania

Na podstawie badań literaturowych zestawiono i poddano ocenie różnego typu metody emulgowania oraz zaproponowano i zweryfikowano metodę własną.

Pierwsza metoda, której podjęto się próby weryfikacji jest określona przez polską normę PN-C-77003 PT „Płynne środki do ręcznego mycia naczyń”. Badanie proponowane przez PKN polega na porównawczej ocenie efektu mycia za pomocą gąbki w kąpielii wzorcowej i roztworze badanego płynu 30 sztuk talerzy, na które uprzednio naniesiono standardowe zabrudzenia. Po umyciu i wysuszeniu talerze zostały zanurzone w roztworze jodu, który ze skrobią pozostającą na naczyniach, tworzy związek o intensywnym zabarwieniu ułatwiający ocenę skuteczności mycia i umożliwiający określenie punktu granicznego w którym badany środek nie emulguje już tłuszczu [133]. Metoda ta ze względu na brak informacji na temat: czasu emulgowania, szybkości emulgowania oraz sposób przeprowadzenia i wykorzystania tego procesu w praktyce, nie znajduje zastosowania przy opracowaniu innowacyjnego środka przeznaczonego do usuwania zanieczyszczeń i skażeń z infrastruktury drogowej i przemysłowej.

Kolejnym sposobem emulgowania, który poddano ocenie jest sposób opisany w artykule Mortada Daaou oraz Dalile Bendedouch [134]. Metoda pomiaru polega na przeprowadzeniu testu z wykorzystaniem butelki na grupie badanych roztworów. Podczas pomiaru do butelki wlewa badany roztwór oraz olej. Następnie tak otrzymaną miksturę wytrząsano. Po procesie emulgacji, obserwowano trwałość wytworzonej w butelce emulsji olejowej. Stwierdzono, że trwałość emulsji jest odwrotnie proporcjonalna do ilości powstającej wody a wprost proporcjonalna do ilości powstającej emulsji. Na podstawie tego doświadczenia określono ilość oddzielonej wody od emulsji oraz rozproszonych kropelek wody w fazie olejowej, a także stwierdzono, że przy stabilizowaniu emulsji neutralne pH jest bardziej wydajne aniżeli środowisko kwaśne czy też zasadowe. Wynioskowano również, że w odniesieniu do kationowych i anionowych środków powierzchniowo czynnych, które nie wykazują żadnej poprawy pod względem kompatybilności fazy olej/woda, dodanie niejonowych surfaktantów do roztworu wpływa pozytywnie na poprawę trwałości emulsji. Opisana metoda ze względu na brak dokładnego określenia stosowanych parametrów badawczych takich jak: czas, prędkość oraz częstotliwość wstrząsów butelki nie jest

odpowiednia do prowadzenia badań porównawczych oraz obiektywnej oceny produktów przeznaczonych do usuwania zanieczyszczeń i skażeń z infrastruktury drogowej i przemysłowej

W artykule K. Grabas, B. Kołwzan, E. Śliwka [135] został przedstawiony kolejny sposób przeprowadzenia procesu emulgowania. Opisana metoda, sprowadza się do przygotowania kolb Erlenmayera w których znajdowały się odpowiednie ilości podłoża mineralnego, węglowodorów lub ich mieszaniny oraz surfaktantów w charakterze emulgatorów. Tak przygotowane próbki były poddawane procesowi mechanicznej emulgacji przez 5 minut przy 11 tysiącach obrotów na minutę. Jako urządzenie mieszające podczas badań użyto homogenizatora. Następnie do każdej z próbek wprowadzono zaszczep bakteryjny i tak otrzymaną hodowlę prowadzono przez określony czas w odpowiednich warunkach. W trakcie postępu badań oceniono trwałość emulsji olejowej wytworzonej z średniego oleju napędowego oraz wybranych surfaktantów w temperaturze pokojowej, metodą wizualną- mierząc stopień rozwarstwienia emulsji. Metoda emulgowania opisana przez K. Grabas i współautorów [135] ze względu na wykorzystanie szczepów bakteryjnych wymaga prowadzenia oceny przez określony czas. Natomiast parametry dotyczące szybkości mieszania substancji oraz metoda badań trwałości emulsji olejowej mogą być zastosowane w ocenie produktów ze względu na powiązanie z praktyką działań podczas oczyszczania zaolejonych powierzchni drogowych lub przemysłowych.

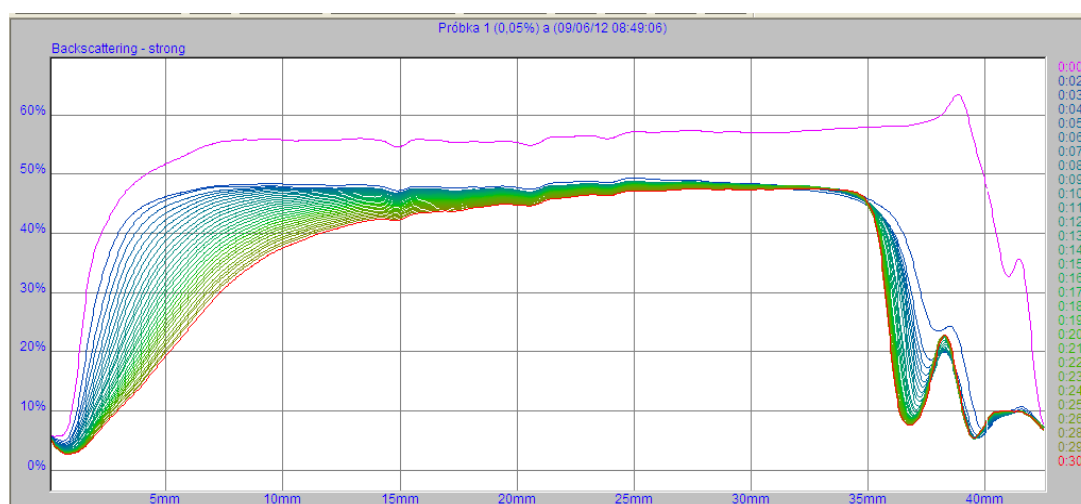
W artykule „Badania laboratoryjne nad wytwarzaniem mikroemulsji woskowych metodą wysokociśnieniowej homogenizacji” H. Syrek, A. Antosza i A. Pirowskiego [136] została omówiona kolejna z metod emulgowania. Opisana metoda dotyczy procesu emulgowania ciśnieniowego i można ją prowadzić dwoma technikami: metodą pośrednią i metodą bezpośrednią. Do wytwarzania emulsji za pomocą niejonowych środków powierzchniowo-czynnych stosowana jest metoda pośrednia. Polega ona na zmieszaniu w zbiorniku (homogenizatorze) w określonej temperaturze o 10°C wyższej od temperatury topnienia wosku i pod odpowiednim ciśnieniem całej ilości wosków, wody, emulgatorów oraz dodatków (przeciwpiennych i regulatorów pH). Następnie uformowaną w ten sposób emulsję poddawano gwałtownemu schładzaniu pod ciśnieniem atmosferycznym, stosując efektywnie działający, zewnętrzny wymiennik ciepła. Metoda pośrednia stosowana jest dla wszystkich typów emulsji, w szczególności emulsji wytwarzanych przy użyciu anionowych

i kationowych środków powierzchniowych. Polega ona na wytworzeniu wstępnej emulsji – zawierającej wszystkie komponenty woskowe, środki powierzchniowo-czynne i dodatki oraz część z przewidzianej ilości wody. Pozostała woda wprowadzana jest w kontrolowanych ilościach i w określonej temperaturze, powodując inwersję wytworzonej emulsji typu „woda w wosku” w emulsję typu „wosk w wodzie”. Następnie, podobnie, jak w przypadku metody bezpośredniej, uformowaną emulsję gwałtownie się schładza pod ciśnieniem atmosferycznym, stosując efektywny, zewnętrzny wymiennik ciepła. Zasadniczym elementem aparatury do wytwarzania emulsji woskowych są homogenizatory pracujące w zakresie od 50 do 1500 bar oraz homogenizatory ultradźwiękowe. Metoda ciśnieniowa pozwala na uzyskanie cząstek fazy rozproszonej o wielkości poniżej 1 mikrometra, przy zastosowaniu emulgatorów w ilościach od 1% (*m/m*) do maksimum 4,5% (*m/m*) w emulsji. Otrzymanie mikroemulsji w warunkach terenowych jest trudne do wykonania, dlatego też metoda ciśnieniowego emulgowania nie jest wykorzystywana w badaniach cech użytkowych środków czyszczących do usuwania związków ropopochodnych powierzchni infrastruktury.

Tworzenie emulsji związane jest z nakładem energii, na ogół mechanicznej lub potencjału chemicznego składników. Metody wykorzystujące energię mechaniczną (mieszanie przy wysokim ścinaniu, wysokociśnieniowe homogenizatory i generatory ultradźwiękowe) są zaprojektowane jako układy wytwarzania dyspersji metodami wysokoenergetycznymi, podczas gdy metody wykorzystania energii chemicznej zmagazynowanej w komponentach są określane jako kondensacja lub niskoenergetyczne metody emulsji [137]. Porównanie metody mieszania mechanicznego z techniką wytwarzania emulsji za pomocą ultradźwięków o niskiej częstotliwości wykazało, że dla danej średnicy kropli, wymagana ilość środka powierzchniowo czynnego była mniejsza, a także emulsje wytworzone metodą ultradźwiękową są bardziej jednorodne i stabilne [138]. Metoda emulgowania ultradźwiękowego olejów w warunkach prowadzenia akcji usuwania substancji ropopochodnych z powierzchni dróg i gruntów nie ma zastosowania. Wykorzystywana jest jedynie do celów przemysłowych oraz laboratoryjnych.

Badania stabilności emulsji, zawiesin i pian oraz ich właściwości fizykochemicznych takich jak wielkość, stężenie oraz średnia średnica cząstek w próbce dokonuje się także za pomocą TurbiscanuLab^{Expert}. Turbiscan umożliwia zarówno prostą kontrolę stabilności, jak również, liczbowe określenie postępu fizycznej destabilizacji produktu. Metoda pozwala na

wizualizację kinetyki zmian stabilności, ocenę efektów starzenia emulsji, ocenę efektywności separacji zawiesin z cieczy, itp. Program komputerowy umożliwia analizę produktów, które destabilizują się bardzo szybko i kontrolę jakości produktów stabilnych. Dostępny jest tryb całkowania, służący do wykreślenia kinetyki zjawisk oraz procedura porównywania krzywych kinetyki. Aparat znajduje zastosowanie do badania takich zjawisk jak: pienienie, śmietankowanie, separacja faz, flokulacja, sedymentacja oraz koalescencja. Pozwala na charakteryzowanie cząstek oraz ocenę stabilności układów zdyspergowanych. Przykładowy wykres otrzymany dla badanej próbki umieszczono na Rys. 19.



Rys. 19 Przykładowy odczyt otrzymany podczas badania stabilności emulsji

Specyfikacja techniczna Turbiscanu:

- zakres wielkości mierzonych cząstek: 0,05 – 1000 μm ,
- stężenie cząstek: do 95% obj. dla emulsji,
- technika pomiaru: badanie rozproszenia i transmitancji strumienia światła,
- zakres temperaturowy: 5 $^{\circ}\text{C}$ – 60 $^{\circ}\text{C}$ z dokładnością 0,5 $^{\circ}\text{C}$,
- butelka pomiarowa: szklana butelka z płaskim dnem (średnica 27,5 mm, wysokość 70 mm),
- maksymalna objętość próbki: 22 ml,
- powtarzalność: dla pomiarów ręcznych $\pm 0,1\%$, dla pomiarów automatycznych $\pm 0,05\%$.

Do opisu stabilności próbek możliwe jest zastosowanie współczynnika TSI (turbiscan stability index). Współczynnik TSI można wyznaczyć ze wzoru (Równanie 11) :

$$TSI = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_{T,BS})^2}{n-1}}$$

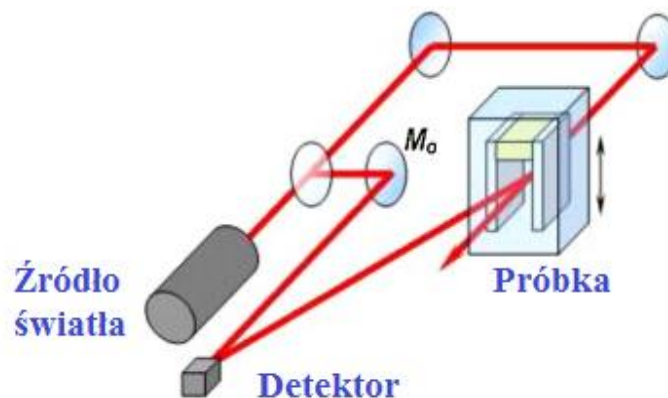
Równanie 11

gdzie: x_i oznacza średnią transmisja i wsteczne rozproszenie w i -tej minucie, $x_{T,BS}$ to średnia ze wszystkich x_i , natomiast $n-1$ oznacza ilość stopni swobody.

Współczynnik TSI umożliwia porównanie próbek między sobą i znalezienie najbardziej stabilnego układu. Analiza TSI nie uwzględnia zjawiska niestabilności. Do obliczeń stosuje się uśrednienia z transmisji oraz z wstecznego rozproszenia światła przez materiał próbki. Im mniejsza wartość TSI, tym badana próbka jest bardziej stabilna.

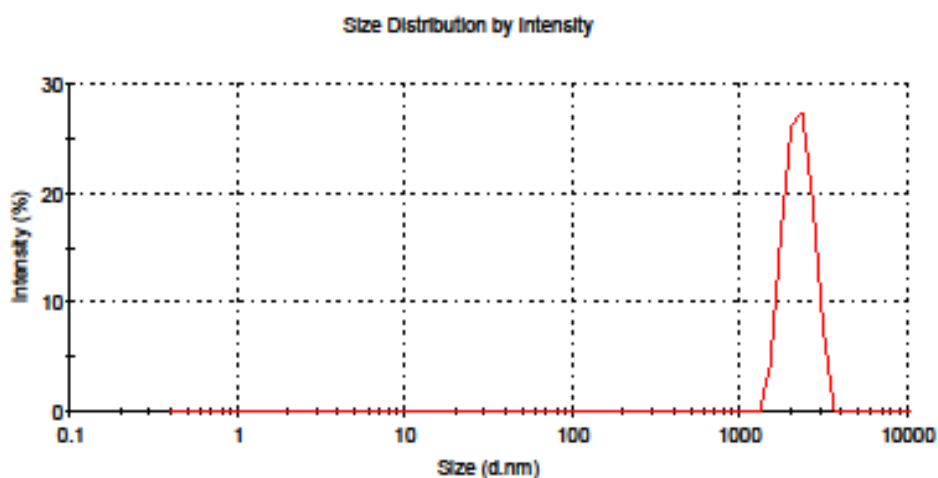
Inną techniką pomiarową stosowaną do oceny stabilności emulsji jest pomiar wielkości kropeł fazy rozproszonej. Metoda taka była stosowana w wielu pracach badawczych m.in. [139,140]. Do badania wielkości cząstek i potencjału elektrokinetycznego często stosuje się aparat Zetasizer Nano ZS.

Zetasizer Nano ZS jest analizatorem wielkości cząsteczek bazującym na efekcie dynamicznego rozpraszania światła (z ang. DynamicLightScattering), jak również mierzy potencjał Zeta z elektroforetycznej ruchliwości wykorzystując efekt Dopplera (z ang. Laser Doppler Microelectrophoresis) oraz masę cząsteczkową korzystając z statycznego efektu elektroforetycznego rozpraszania światła (z ang., StaticLightScattering). Zasadę działania Zetasizer Nano ZS zaprezentowano na **Rys. 20**.



Rys. 20 Schemat działania aparatu Zetasizer Nano ZS

Przykładowe wyniki badań stopnia dyspersji emulsji przedstawiono na **Rys. 21**, zaś Tabela 6 zawiera wyniki badań trwałości emulsji.



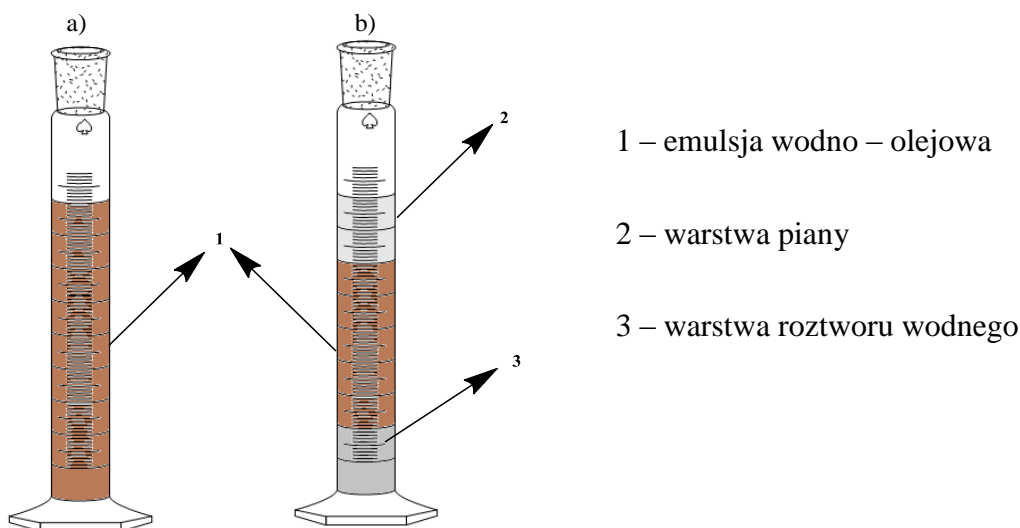
Rys. 21 Wykres wielkości kroplel fazy rozproszonej w emulsji oleju napędowego z 0,01 % wodnym roztworem ZPC Dehypon LS 531

Tabela 6

Wartości TSI dla 5 % roztworów badanych w temperaturze 10°C

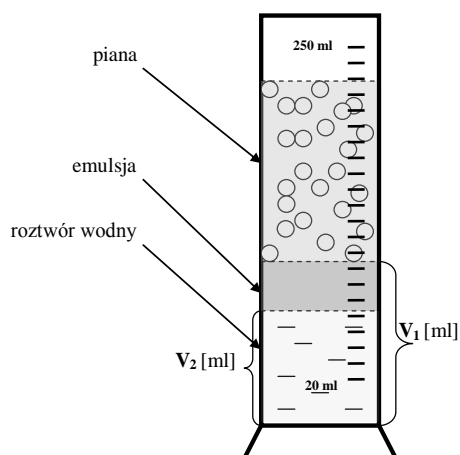
Nazwa próbki (stężenie 5%)	TSI
Dehypon LS 531	6,57
ABSNa	37,05
Rokanol L10	23,37

W Centrum Naukowo-Badawczym Ochrony Przeciwpożarowej stosowano metodę badania zdolności emulgowania i trwałości emulsji opisaną w [141] opracowaną przez pracowników laboratorium. Schemat badania przedstawiono na Rys. 22.



Rys. 22 Badanie trwałości emulsji

Metoda ta polega na umieszczeniu odpowiednich ilości badanego roztworu roboczego oraz oleju opałowego lekkiego w naczyniu homogenizera i ich wymieszaniu przez czas 60 s z prędkością 14 000 obrotów na minutę. Następnie prowadzono obserwację trwałości emulsji olejowej. W tym celu zawartość naczynia homogenizatora wlewano do cylindra miarowego o określonej objętości i obserwowano przemieszczanie się granic faz piana-emulsja oraz emulsja-roztwór wodny oraz mierzono objętości fazy emulsyjnej i roztworu wodnego. Jako kryterium oceny jakości emulsji przyjmowano sumę objętości V_1 i V_2 (Rys. 23). Wartość tego parametru powinna zawierać się od 150 do 180 ml.



Rys. 23 Schemat rozdziału faz oraz mierzonych objętości wg metodyki [141]

Opracowana metoda została zmieniona i udoskonalona poprzez dobranie odpowiedniego:

- oleju będącego stosownym reprezentantem grupy produktów ropopochodnych,
- czasu emulgowania roztworu,
- prędkości obrotowej użytej podczas procesu wahającą się pomiędzy 1000 a 100 000 obrotów na minutę (zgodnie z Tabela 7),
- zmianę sposobu interpretacji wyników objętości faz powstałych po emulgowaniu.

Tabela 7

Typowe prędkości obrotowe dla różnego rodzaju procesów [142]

Proces	Zakres współczynnika ścinania, s ⁻¹		
	100 000	-	1 000 000
Druk offsetowy	10 000	-	1 000 000
Powlekanie obrotowe	10 000	-	1 000, 00
Rozpylanie przez dyszę	10 000	-	100 000
Powlekanie ostrzowe	1 000	-	100 000
Mieszanie	10	-	1 000
malowanie	10	-	1 000
Pompowanie	1	-	1 000
Wytłaczanie	1	-	100
Powlekanie kurtynowe	1	-	100
Wyrównanie powłoki	0,01	-	0,1
obciekanie	0,001	-	0,1
Sedymentacja	0,000001	-	0,0001

10.2 Zdolność wymywania zanieczyszczeń ropopochodnych

Innym parametrem umożliwiającym praktyczną ocenę efektu oczyszczania jest zdolność wymywania zanieczyszczeń ropopochodnych z gleb i powierzchni infrastruktury drogowej i przemysłowej. Metody wymywania zanieczyszczeń najczęściej wiążą się z remediacją gleb i odmywaniem zanieczyszczeń ropopochodnych z gruntów. Oczyszczanie gruntów przeprowadza się w warunkach *in situ* - bez wybierania zanieczyszczonego gruntu

lub *ex situ* - po usunięciu gruntu z miejsca skażenia i ułożeniu w miejscu wytypowanym do remediacji.

Odmywanie gleby to metoda oczyszczania gleb stosowana *ex-situ*, pozwalająca na usunięcie z zanieczyszczonej gleby przede wszystkim zanieczyszczeń nieorganicznych, takich jak metale ciężkie, radionuklidy, toksyczne aniony i inne zanieczyszczenia. Może także znaleźć zastosowanie do usuwania z zanieczyszczonej gleby niektórych typów zanieczyszczeń organicznych. Używane jest tu szerokie spektrum roztworów lęgających, poczynając od wody, a kończąc na roztworach mocnych kwasów. Proces prowadzony jest w specjalnych instalacjach, wymaga zatem wydobycia oczyszczanej gleby z miejsca jej występowania.

W procesie przemywania gleby prowadzonym *in situ* w wyniku obniżenia napięć międzyfazowych pomiędzy zanieczyszczeniem i gruntem oraz zmniejszenia sił kapilarnych odpowiedzialnych za zatrzymanie zanieczyszczeń w porach gruntu, możliwe jest zwiększenie mobilności tych zanieczyszczeń resztkowych (mobilizacja). Cały układ staje się bardziej mobilny i szybciej przemieszcza się w porach gruntu.

W odróżnieniu do przemywania gleby realizowanego *in situ* metoda oczyszczania stosowana *ex situ* (odmywanie gleby) polega na usuwaniu zanieczyszczeń rozpuszczalnych w czynniku ekstrahującym poprzez intensywne mieszanie gleby i ekstrahenta. W procesie tym dodatek surfaktantu prowadzi do obniżenia napięć międzyfazowych, poprawy zwilżalności gleby oraz ułatwia oderwanie zanieczyszczeń hydrofobowych od cząstek gleby. Zanieczyszczenia zostają przeniesione do fazy wodnej dzięki procesowi emulgowania oraz solubilizacji w fazie micelarnej. W metodzie *in situ* powstające emulsje o dużej lepkości powodują zatykanie porów i uniemożliwiają przepływ roztworu przemywającego przez złożę. W metodzie odmywania emulsja umożliwia zdyspergowanie znacznych ilości hydrofobowych zanieczyszczeń w roztworze surfaktantu. Odmywanie gleby jest metodą efektywną i umożliwia usunięcie dużych ilości zanieczyszczeń. Solubilizacja to zjawisko, w którym wodny roztwór surfaktantu o stężeniach wyższych od wartości CMC rozpuszcza różne substancje hydrofobowe [59].

Odmywanie gleby metodą *ex situ* opisaną w pracy [4] przeprowadzono w szklanych zlewkach pojemności 500 cm³. Do zlewki wprowadzano 250 g zanieczyszczonej gleby i 300 cm³ roztworu surfaktantu. Następnie całość mieszano za pomocą mieszadła mechanicznego IKA OST Basic przez 30 minut, przy częstotliwości 300 obrotów na minutę. Po upływie tego czasu roztwór odmywający usuwano ze zlewki, a glebę odmywano trzema porcjami wody destylowanej (po 80 cm³ każda). Zawartość zanieczyszczeń olejowych w glebie oznaczano wagowo metodą ekstrakcji eterem naftowym w aparacie Soxhleta.

Podobną metodą przeprowadzono wymywanie gleby roztworami surfaktantów cukrowych i geminid [143]. Glebę wykorzystywaną w procesie odmywania poddano przesianiu, celem oddzielenia frakcji większej niż 2,5 mm. Następnie glebę zaolejano heksadekanem w stężeniu 3% wag. Procesy odmywania heksadekanu z gleby prowadzono metodą dynamiczną w systemie *ex-situ*. Każdorazowo przemywano 150 g zanieczyszczonej gleby roztworem surfaktantu w objętości 200 cm³. Próbkę mieszano przez 30 min przy częstotliwości 300 obr/min stosując mieszadło mechaniczne IKA OST Basic. Procesy prowadzono w zlewkach pojemności 600 cm³. Po procesie odmywania usuwano roztwór odmywający, a glebę przemywano dodatkowo trzema porcjami wody destylowanej, każdorazowo po 80 cm³. Glebę po odmyciu heksadekanu pozostawiano na 24 godz. do wysuszenia. Stężenie heksadekanu w glebie (zarówno przed, jak i po procesie odmywania) analizowano chromatograficznie (Chrompack CP9001), po uprzedniej ekstrakcji heksadekanu z gleby za pomocą heksanu.

Metody wymywania zanieczyszczeń z wykorzystaniem mieszadła mechanicznego nie znajdują zastosowania przy badaniu środków zmywających przeznaczonych do oczyszczania powierzchni utwardzonych oraz kruchych materiałów sypkich.

W artykule [144] opisano metodę ze szklaną kolumną. W szklanej kolumnie o długości 57 cm i średnicy 3,0 cm z filtrem szklanym na dnie umieszczano wcześniej przygotowaną glebę. W kolumnie utrzymywano wilgotność 20 %. Następnie do kolumny dodawano ropę naftową w takiej ilości, aby końcowe stężenie oleju w glebie wynosiło 10%. Roztwory surfaktantów (300 ml) aplikowane są do kolumny od góry. Badaniu poddane zostały roztwory surfaktantów oraz woda destylowana. Ścieki z kolumny zbierano w szklanych lejkach. Faza olejowa została oddzielona i użyta do analizy. Poziomy wody,

oleju i roztworu surfaktantu, penetrujące glebę w kolumnie mierzone były w 15 i 30 minutowych ostępach czasu. Wyniki przedstawiono jako procentowe wysokości rdzenia gleby. Gleba w kolumnie została ekstrahowana 300 ml chloroformu w celu usunięcia pozostałości oleju. Rozpuszczalnik odparowuje się w 50°C, a ilość wydobytej ropy ustala się wagowo.

Metody wykorzystujące grawitacyjny przepływ roztworów przez zanieczyszczony materiał nie zawierają elementu emulgowania oleju na skutek sił mechanicznych związanych z podawaniem strumienia środka usuwającego zanieczyszczenie i z tego powodu nie odzwierciedlają rzeczywistych warunków procesu likwidacji zanieczyszczenia z powierzchni dróg oraz z gruntów.

Metoda wymywania zanieczyszczeń z zastosowaniem kolumny przedstawiona została również w pracy [78]. Zaolejony piasek w ilości 500 g umieszczano w kolumnie, a następnie przemywano roztworami surfaktantów w stężeniu przekraczających krytyczne stężenia micelarne badanych surfaktantów (0,25 – 10 g/dm³). Zaolejony piasek przemywano 2 dm³ roztworów surfaktantów, a w celu odmycia pozostałości oleju, kolumnę przemywano wodą destylowaną.

W literaturze [145] przedstawiono metodę usuwania ropy naftowej z gleby w zależności od zastosowanej objętości związków roztworów związków powierzchniowo czynnych. Stosowano stężenia surfaktantów 0,05 do 5%. Aby uniknąć powstawania emulsji, wymywanie prowadzono w niewielkich ilościach roztworów surfaktantów oraz niewielkiej ilości oleju. Badanie prowadzone w 20°C, stosując 5 g zanieczyszczonej gleby, wytrząsając w naczyniu testowym z częstotliwością 200 uderzeń(obrotów)/min przez 20 minut.

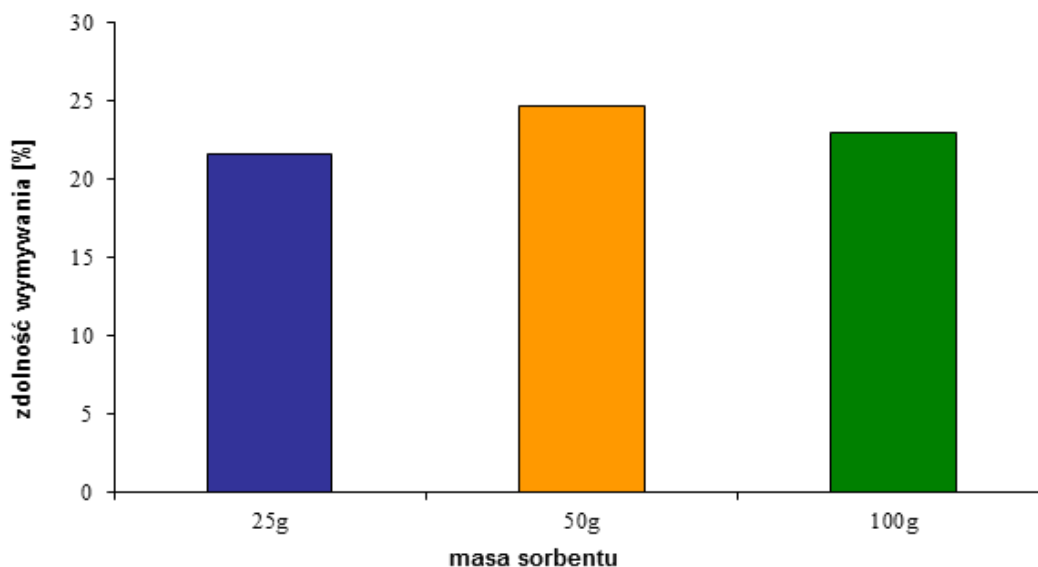
Kolejna, rozważana metoda opisana w [141] była stosowana podczas badań dopuszczających do stosowania w działaniach ratowniczo-gaśniczych jednostek Państwowej Straży Pożarnej. Według tej metodyki badanie należy wykonać odważając do kolb o pojemności 500 ml po 100 g sorbentu zaolejonego olejem opałowym lekkim i wlewając 150 ml preparatu wymywającego. Następnie kolby wstawia się do wytrząsarki i całość wytrząsa przez 30 min. przy ustawieniach wytrząsarki na ok. 260 obr/min. Potem sorbent należy odsączyć na lejkach przy użyciu sączków z bibuły filtracyjnej. Po odsączeniu sorbent

powinien być umieszczony na 12 godzin w suszarce próżniowej nastawionej na temp. 50 °C, a następnie w suszarce laboratoryjnej również w temperaturze 50 °C. Suszenie sorbentu należy kontynuować do uzyskania stałej masy. Równocześnie badania należy wykonać stosując n-heptan jako czynnik wmywający. Kryterium oceny badanego preparatu była zdolność wmywania nie mniejsza niż 60 % zdolności wmywania n-heptanu.

Po przeprowadzeniu szeregu eksperymentów dotyczących optymalnych warunków suszenia zaolejonych, sypkich materiałów mineralnych stwierdzono, że proces suszenia przy swobodnym obiegu powietrza przebiega szybciej i daje dużo lepsze rezultaty niż suszenie w suszarce w temperaturze nie przekraczającej 60 °C ze względu na zwiększenie powierzchni parowania podczas swobodnego suszenia materiału rozłożonego na dużej powierzchni. Ponadto metoda ta nie powoduje nasilenia procesu ulatniania się lekkich frakcji zanieczyszczeń ropopochodnych. Dodatkowo zaobserwowano niekorzystny wpływ zanieczyszczeń olejowych na elementy suszarki i utratę właściwości funkcjonalnych uszczelki, a w efekcie zmianę parametrów pracy urządzenia w przebiegu suszenia.

Wykonano również badania mające na celu ustalenie odpowiedniej ilości zaolejonego sorbentu optymalnej dla dokładności i powtarzalności wyniku badania (**Rys. 24**). Do badań przygotowano naważki 25g, 50g oraz 100g zaolejonego sorbentu, a następnie do odważonego sorbentu wlewano odpowiednio 38ml, 75ml oraz 150ml preparatu wmywającego. Kolby o pojemności 500ml wytrząsano na wytrząsarce ustawionej na 80% pełnych obrotów (ok. 260 obr/min) przez 30 minut, po czym zawartość przesączono i suszono do stanu powietrznie suchego przez 7 dni.

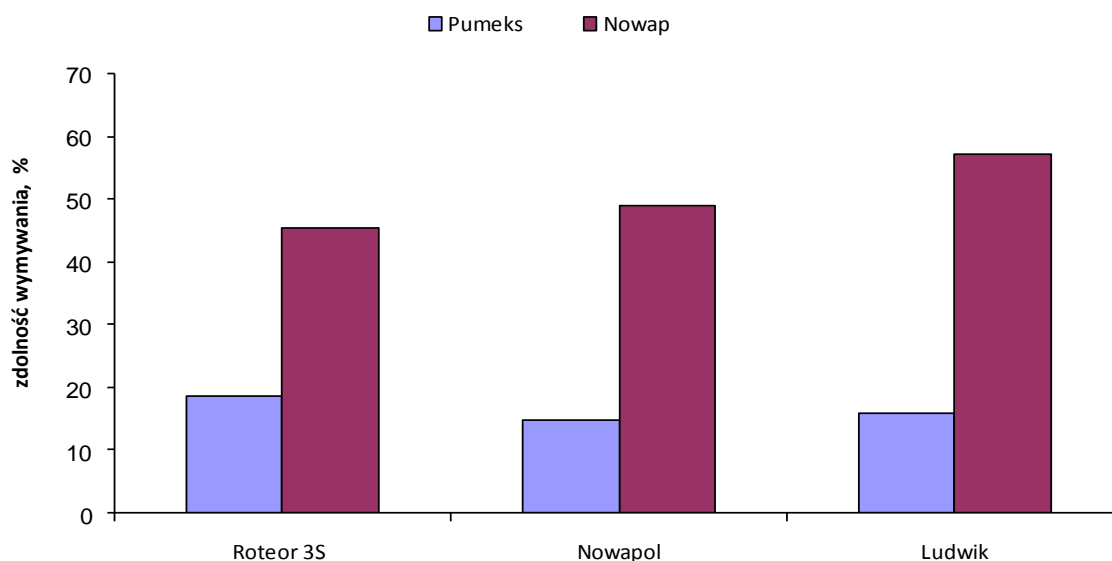
Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że najbardziej efektywnie proces wmywania przebiega przy zastosowaniu 50g zaolejonego sorbentu (**Rys. 24**). Przy zastosowaniu 25g sorbentu istnieje ryzyko popełnienia zbyt dużego błędu pomiaru, natomiast przy zastosowaniu 100g przy objętości kolby 500 ml, badany, rozdrobniony materiał może być niezbyt dokładnie obmywany przez roztwór wmywający.



Rys. 24 Zdolność wymywania w zależności od masy zaolejonego sorbentu

Opracowaną, opisaną powyżej metodą przeprowadzono badania zdolności wymywania dla różnych sorbentów stosując 50 g zaolejonego pumeksu ogrodniczego oraz sorbentu Nowap. Jako roztwory wymywające zastosowano zmywacz Nowapol, syntetyczny środek pianotwórczy Roteor 3S o stężeniu 3% oraz płyn do mycia naczyń Ludwik o stężeniu 10%. Otrzymane wyniki przedstawia **Rys. 25**.

Przeprowadzone badania potwierdziły, że rodzaj zastosowanego sorbentu ma wpływ na wartość zdolności wymywania. Zdolność wymywania zależy od właściwości chemicznych, granulacji i porowatości danego sorbentu.

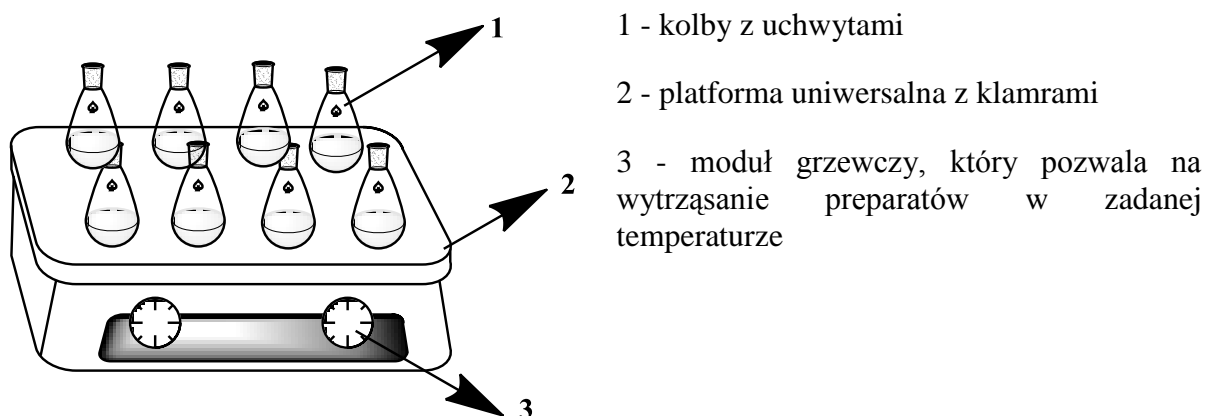


Rys. 25 Porównanie zdolności wymywania w zależności od rodzaju sorbentu

Podczas sączenia sorbentu na sączkach z bibuły filtracyjnej część oleju po wymywaniu zostaje na sączku. Rozwiązaniem tego problemu może być kilkakrotne przemywanie zaolejonego sorbentu roztworem wymywającym, zwiększając porcję do przemywania względem zaolejonego sorbentu tak, aby roztwór swobodnie obmywał zaolejony sorbent. Należy również rozważyć sączenie sorbentu po wymywaniu na metalowych sitach, zamiast na sączkach bibułowych. Niewielkie oczka sit nie powinny negatywnie wpływać na wyniki pomiarów.

Na podstawie analizy stosowanych metod pomiarowych oraz własnej praktyki opracowano metodę badań zdolności wymywania zanieczyszczeń z infrastruktury drogowej i przemysłowej przez środki do usuwania skażeń ropopochodnych. Postępowanie jest następujące. Do kolb o pojemności 500 ml odważyć po 50 g sorbentu Damsorb K 0,5-1,0 zanieczyszczonego badanym olejem. Wlać 150 ml preparatu wymywającego. Następnie kolby wstawić do wytrząsarki (Rys. 26) na 30 min. przy ustawieniach wytrząsarki na ok. 300 obr/min. Potem sorbent należy odsączyć na lejkach przy użyciu sączków z bibuły filtracyjnej. Po odsączeniu sorbent powinien być suszony przez 7 dni w stanie rozłożonym, w temperaturze ok. 20 °C, w miejscu zapewniającym swobodny przepływ powietrza. Po

wysuszeniu materiał zanieczyszczony należy zważyć i z różnicy mas obliczyć procentową pozostałość oleju.



Rys. 26 Wytrząsarka laboratoryjna wykorzystywana w procesie wmywania

W niniejszym opracowaniu, w oparciu o doniesienia literaturowe dotyczące oczyszczania z węglowodorów ropopochodnych wybranych materiałów modelowych, porównano metody prowadzenia tego procesu i na ich podstawie opracowano metodyki wmywania oleju z nawierzchni ciągów komunikacyjnych.

Do analizy wytypowano następujące powierzchnie modelowe:

- kostkę brukową,
- granit,
- beton,
- asfalt.

Sposoby badania i skład chemiczny wybranych powierzchni modelowych (materiałów używanych w budownictwie) są szczegółowo opisane dla poszczególnych z nich w patentach oraz Polskich Normach [146,147,148,149,150,151,152,153,154]

Problem plam ropopochodnych można rozwiązać stosując odpowiednie impregnaty zabezpieczające przed ich wchłanianiem przez kostkę brukową czy granitową. Niestety nie rozwiązuje to problemu zebrania pozostałości oleju z nawierzchni. W przypadku usuwania zanieczyszczeń olejowych na innych powierzchniach np. betonu czy asfaltu należy zebrać rozlany olej z ich powierzchni za pomocą sorbentu, a następnie zastosować środek czyszczący/doczyszczający o właściwościach emulgujących. Głównie ze względów

ekonomicznych, nie ma możliwości zaimpregnowania nawierzchni użytkowej przed ewentualnym wypadkiem z udziałem substancji ropopochodnych. Paradoksalnie impregnowanie nawierzchni użytkowych może wpływać negatywnie na środowisko naturalne dostarczając związków chemicznych do ekosystemu.

W literaturze [155] zostały opisane standardowe metody analizy wyrobów ceramicznych. W każdej z norm można wyróżnić badania mające na celu sprawdzenie cech zewnętrznych oraz badania laboratoryjne

Badania cech zewnętrznych polegają na zweryfikowaniu:

- wymiarów
- wielkości skrzywień
- odchylenia powierzchni bocznych i płaszczyzn cięcia od kąta prostego
- rozmiarów i liczby szczerb i pęknięć
- dźwięku
- odporności na uderzenie
- przełomu
- procentowej liczby cegieł połówkowych
- wichrowatości krawędzi i skrzywień powierzchni
- pęknięć, odbić i zagnieceń żłobków oraz odbić i zagnieceń zaczepu
- obciążenia zaczepu
- jednolitości barwy
- wielkości spłaszczenia
- wielkości strzałki wygięci
- stanu powierzchni

Badania laboratoryjne polegają na sprawdzeniu:

- nasiąkliwości
- wytrzymałości na ściskanie
- wytrzymałości na złamanie
- przesiąkliwości
- masy

- gęstości pozornej
- odporności na działanie mrozu
- odporności na zmiany temperatury
- obecności szkodliwej zawartości marglu
- obecności szkodliwej zawartości soli rozpuszczalnych.

Sposób przeprowadzania poszczególnych badań laboratoryjnych zamieszczono w **Tabela 8**.

Tabela 8

Sposób przeprowadzania badań laboratoryjnych dla wyrobów ceglarskich

Nazwa badania	Opis
Nasiąkliwość	Wszystkie wyroby zalewa się wodą najpierw do połowy wysokości. Po 2 godzinach dolewa się wody do $\frac{3}{4}$ wysokości wyrobów, a po upływie dalszych 2 godzin- aż do całkowitego ich pokrycia. Po ustaleniu masy oblicza się nasiąkliwość. Stosuje się do wszystkich materiałów.
Wytrzymałości na ściskanie	Badanie polegające na poddaniu próbki działaniu sił ściskających. Stosuje się do wszystkich materiałów.
Wytrzymałości na złamanie	Badaniu wytrzymałości na złamanie poddaje się dachówki i gąsior ceramiczne w stanie powietrzno-suchym.
Prześlakliwości	Badanie to ma na celu ustalenie, czy dachówka wyprodukowana z danej masy położona na dachu zabezpieczy budynek przed opadami atmosferycznymi.
Masy	Badanie polega na określeniu masy każdej próbki
Gęstości pozornej	Gęstość pozorną oznacza się przez określenie masy wyrobu w stanie suchym oraz obliczenie objętości bez uwzględnienia objętości otworów.

Nazwa badania	Opis
Odporności na działanie mrozu	Badanie polegające na sprawdzeniu wytrzymałości na działanie mrozu.
Odporności na zmiany temperatury	Badania mają na celu sprawdzenie wytrzymałości materiału na działanie temperatury(próbki ustawia się w taki sposób, aby utworzyły kanał spalinowy- trójnóg, na wierzchu kanału umieszcza się termoelement żelazokonstan, bez obudowy. Nagrzewanie i studzenie elementów wykonuje się pięciokrotnie. Wynik jest pozytywny gdy maksymalnie 2 badane elementy osiągnęły negatywne wyniki)
Obecności szkodliwej zawartości marglu	Badanie polega na umieszczeniu próbek w taki sposób, aby się nie stykały ze sobą w naczyniu z wrzącą wodą. Zwierciadło wody w naczyniu powinno znajdować się w odległości kilku centymetrów od próbek. Następnie naczynie przykrywa się i pozostawia na czas dwóch godzin. Po procesie wyjmuje się próbki z naczynia, osusza i stwierdza liczbę powstałych odprysków i uszkodzeń.
Obecności szkodliwej zawartości soli rozpuszczalnych	Próbki przeznaczone do badania oczyszcza się z zew. zanieczyszczeń. Następnie ustawia się je pionowo w naczyniu płaskodennym (antykorozyjnym). Naczynie uzupełnia się wodą destylowaną w proporcji 250 cm ³ na każdy kilogram próbki. Wysokość zanurzenia próbek powinna wynosić 50 mm. Powierzchnie wody pokrywa się warstwą parafiny. Badanie prowadzi się w miejscu przewiewnym. Po zakończeniu badania próbki wyjmuje się, suszy i sprawdza się ilość nalotów soli rozpuszczalnych.

W artykule [156] zostały opisane pozytywne aspekty używania sorbentów (organicznych i nieorganicznych). Autor podkreśla ich zalety w usuwaniu dużych ilości rozlewów ropopochodnych, jednocześnie zaznaczając, że mniejsze zanieczyszczenia olejowe bardzo skutecznie można usunąć za pomocą alkalicznych roztworów wodnych z zastosowaniem preparatów typu ASF (aktywny alkaliczny środek czyszczący) czyszcząc je metodami stosowanymi przez funkcjonariuszy Państwowej Straży Pożarnej.

Na podstawie zestawienia dostępnych metod oczyszczania wytypowanych powierzchni modelowych opracowano propozycję metodyki prowadzenia badania wmywania oleju.

W celu przeprowadzenia procesu należy przygotować stanowisko badawcze, w skład którego wchodzi:

- badana próbka (powierzchnia modelowa powinna być jak najbardziej zbliżona do warunków rzeczywistych. Analizowana powierzchnia powinna być stosunkowo jak największa- materiału nie powinno się kruszyć. Należy przyjąć, że badany materiał jest jednorodny),
- olej,
- preparat czyszczący,
- kuweta,
- stoper,
- piec,
- wirówka.

Sposób wykonania:

Badaną próbkę materiału wysuszyć w piecu i doprowadzić do stałej masy. Następnie, tak przygotowaną próbkę umieścić w naczyniu (kuwecie) i wylać na powierzchnię 50 ml oleju i pozostawić do nasiąknięcia. Następnie próbkę nasączoną olejem należy umieścić w kuwecie zawierającej preparat czyszczący. Wmywanie oleju można przeprowadzić analogicznie do zaolejania próbki, tj. poprzez zanurzenie badanego materiału w kuwecie z preparatem czyszczącym lub z użyciem szczotki umożliwiającej szorowanie. Czas

zanurzenia w roztworze powinien wynosić 15-30 minut; w przypadku szorowania czynność kontynuować przez 5 minut.

Po zakończeniu procesu wymywania, pozostawić analizowaną próbkę do wyschnięcia, a powstały roztwór preparatu czyszczącego oraz oleju rozdzielić w wirówce przy obrotach 300 obr./min. przez 3 minuty. Następnie zważyć wyschniętą próbkę i na podstawie różnicy mas oraz ilości oddzielonej z mieszaniny po wymywaniu substancji ropopochodnej, określić ilość wymytego oleju.

11. PODSUMOWANIE

Analiza zdarzeń związanych z uwalnianiem do środowiska zanieczyszczeń wskazuje, że głównym skażeniem są substancje ropopochodne. Znaczna część substancji toksycznych przedostaje się do ekosystemu w pobliżu szlaków komunikacyjnych oraz w rejonach silnie uprzemysłowionych. Z tego powodu techniki i środki likwidacji skutków tych zdarzeń powinny uwzględniać miejsce prowadzenia akcji ratowniczej. Należy przy tym pamiętać, że wszystkie elementy drogi są narażone na zanieczyszczenia substancjami ropopochodnymi podczas wypadków z udziałem tych substancji, nie tylko pasy ruchu, ale również pobocza oraz obiekty im towarzyszące. Dlatego na zanieczyszczenia narażone są również gleby oraz wody gruntowe. Przedostawanie się substancji ropopochodnych do otwartych zbiorników wodnych, wód gruntowych i gleb uprawnych na skutek wycieków tych substancji, może spowodować poważne następstwa wynikające z ich toksycznego i mutagennego charakteru.

Do usuwania resztek zanieczyszczeń ropopochodnych stosowane jest dyspergowanie oleju za pomocą preparatów zawierających związki powierzchniowo czynne. Dodatek surfaktantów do środków do doczyszczania powierzchni zaolejonych zwiększa mobilność zanieczyszczeń, a przez to zwiększa skuteczność ich usuwania.

Podczas usuwania rozlewów olejowych metodą przemywania roztworami związków powierzchniowo czynnych ważne są przede wszystkim właściwości użytkowe stosowanego surfaktantu i ze względu na to w preparatach do usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych najczęściej stosowane są surfaktanty niejonowe. Jednak nie wszystkie niejonowe związki powierzchniowo czynne są dostatecznie biodegradowalne oraz nietoksycznie dla środowiska. Dlatego przy stosowaniu tych preparatów do oczyszczania powierzchni należy zwrócić uwagę

na użyte w kompozycji surfaktanty, czy nie wpływają szkodliwie na środowisko i organizmy żywe oraz czy są czynnikiem przyspieszającym biodegradację

Stopień zanieczyszczenia substancjami naftowymi oraz sposoby ich usuwania w dużej mierze zależą od właściwości zanieczyszczonego podłoża. W zależności od przeznaczenia nawierzchni, zarówno powierzchni jezdne jak i przemysłowe, powstają z wielu różnych materiałów.

Ze względu na sposób oddziaływania, produkty ropopochodne można podzielić na destrukcyjne w stosunku do betonu (ropa naftowa, część olejów mineralnych) i nie destrukcyjne (benzyna, nafta, alkohole). Emulsje wodno-olejowe podwyższają, a olejowo-wodne obniżają parametry fizyczno-mechaniczne betonu.

Oddziaływania fizykochemiczne substancji organicznych na grunty lub powierzchnię utwardzoną polega na konkurencji polarnych molekuł w nich zawartych z molekułami wody. Porównanie działania fizykochemicznego wody z działaniem produktów ropopochodnych pozwala stwierdzić, że szkodliwe dla betonu są substancje polarne z łańcuchem węglowodorowym.

Możliwe jest zwiększenie odporności betonów na destrukcyjne działanie czynników ropopochodnych za pomocą ochrony materiałowo-strukturalnej oraz ochrony powierzchniowej.

Dobór metod likwidacji zanieczyszczeń gleb i powierzchni utwardzonych oraz wód substancjami ropopochodnymi stanowi jeden z najpoważniejszych problemów ochrony środowiska. Z tego powodu zarówno substancje stosowane w preparatach oczyszczających, jak i technologie ich wytwarzania, powinny być przyjazne dla środowiska. Należy również opracowywać nowe techniki remediacji uwzględniające kompozycje oparte na biodegradowalnych, nietoksycznych składnikach oraz wykorzystujące ekologiczne technologie.

SPIS SYMBOLI I OZNACZEŃ

Γ - nadmiar powierzchniowy, mol/m²,

γ_0 – napięcie powierzchniowe rozpuszczalnika, mN/m,

Π_{CMC} - ciśnienie powierzchniowe odpowiadające krytycznemu stężeniu micelizacji, mN/m

γ_{CMC} – napięcie powierzchniowe roztworu, przy którym osiągnięte zostało krytyczne stężenie micelarne CMC, mN/m,

ΔG_{ads} - standardowa swobodna energia adsorpcji ,

γ_i – napięcie powierzchniowe roztworu składnika i, mN/m,

Π - ciśnienie powierzchniowe, mN/m,

A – powierzchnia cząsteczki w warstwie adsorpcyjnej,

A_{min} – minimalna powierzchnia zaadsorbowanej cząsteczki w warstwie adsorpcyjnej,

BTEX – lotne związki organiczne: benzen, toluen, etylobenzen, paraksylen, metaksylen oraz ortoksylen,

c – stężenie surfaktantu, mol/dm³,

C- całkowite stężenie związku organicznego w roztworze micelarnym, mol/dm³,

C_{CMC} – rozpuszczalność związku organicznego w roztworze o stężeniu surfaktantu micelarnym, mol/dm³,

c_i – stężenie składnika i,

CMC - krytyczne stężenie micelarne (*critical micelle concentration*),\

c_{min} - efektywność adsorpcji (*efficiency of adsorption*)

C_{surf} – stężenie surfaktantu w roztworze micelarnym, mol/dm³,

HLB - równowaga hydrofilowo-lipofilowa,

M – masa molekularna całej cząsteczki.

M_h – masa molekularna hydrofilowej części cząsteczki,

MSR molowy współczynnik solubilizacji,

$n-1$ - ilość stopni swobody,

N_A - liczba Avogadro; $6,023 \cdot 10^{23}$, 1/mol,

NAPL – zanieczyszczenia nie mieszające się z wodą (Non-Aqueous Phase Liquid),

P - współczynnik podziału solubilizatu,

pC_{min} – ujemny logarytm minimalnego stężenia substancji do utworzenia nasyconej granicy faz,

R – stała gazowa 8,314, J/mol·K,

T – temperatura, K,

TSI – współczynnik stabilności próbel (turbiscan stability index)

W_h - hydrofilowe liczby grupowe,

W_l - lipofilowe liczby grupowe

X – ułamek molowy surfaktantu w fazie objętościowej,

x_i - średnia transmisja i wsteczne rozproszenie w i -tej minucie,

X_m – ułamek molowy solubilizatu w fazie micelarnej,

$x_{T,BS}$ - średnia wszystkich x_i ,

X_w – ułamek molowy solubilizatu w fazie wodnej.

SPIS ILUSTRACJI

Rys. 1 Ilość zdarzeń z udziałem węglowodorów ropopochodnych w latach 2001-2011	5
Rys. 2 Udział substancji ropopochodnych w zdarzeniach powiązanych z substancjami niebezpiecznymi.....	7
Rys. 3 Warstwy konstrukcyjne nawierzchni asfaltowych	11
Rys. 4 Proces rafinacji ropy naftowej	18
Rys. 5 Formy występowania produktów ropopochodnych w glebie	21
Rys. 6 Zmiana wytrzymałości na ściskanie betonu po oddziaływaniu ropy naftowej	38
Rys. 7 Separator; a) bez powłoki ochronnej, b) z powłoką ochronną.....	51
Rys. 8 Typowe kształty miceli surfaktantów w roztworach wodnych.....	69
Rys. 9 Adsorpcja surfaktantu z roztworu micelnego	73
Rys. 10. Solubilizacja związków niepolarnych w miceli laminarnej	74
Rys. 11 Solubilizacja związków niepolarnych w miceli sferycznej	74
Rys. 12 Solubilizacja związków słabo polarnych w miceli kulistej	74
Rys. 13 Schematy budowy cząsteczek amfifilowych	78
Rys. 14 Mechanizm usuwania brudu	84
Rys. 15 Struktura DSS	95
Rys. 16 Struktura AES	98
Rys. 17 Struktura monostearynianu sorbitanu	99
Rys. 18 Struktura alkilobenzenosulfonianu sodu.....	100
Rys. 19 Przykładowy odczyt otrzymany podczas badania stabilności emulsji.....	1111
Rys. 20 Schemat działania aparatu Zetasizer Nano ZS.....	1122
Rys. 21 Wykres wielkości kropeł fazy rozproszonej w emulsji oleju napędowego z 0,01 % wodnym roztworem ZPC Dehypon LS 531	1133
Rys. 22 Badanie trwałości emulsji	1144
Rys. 23 Schemat rozdziału faz oraz mierzonych objętości wg metodyki	1144
Rys. 24 Zdolność wymywania w zależności od masy zaolejonego sorbentu	1200
Rys. 25 Porównanie zdolności wymywania w zależności od rodzaju sorbentu	1211
Rys. 26 Wytrząsarka laboratoryjna wykorzystywana w procesie wymywania	1222

SPIS TABEL

Tabela 1 Wybrane wartości dopuszczalne stężeń węglowodorów w gruncie	22
Tabela 2 Wymagania dla betonu	37
Tabela 3 Zakres przydatności niejonowych tenzydów w zależności od wartości HLB obliczonych metodą Griffina.....	82
Tabela 4 Właściwości dostępnych na rynku preparatów do usuwania oleju– dane zawarte w kartach charakterystyki produktów	105
Tabela 5 Właściwości dostępnych na rynku preparatów stosowanych w zastępstwie środków do usuwania oleju, zawarte w kartach charakterystyki produktów	106
Tabela 6 Wartości TSI dla 5 % roztworów badanych w temperaturze 10°C.....	113
Tabela 7 Typowe prędkości obrotowe dla różnego rodzaju procesów	115
Tabela 8 Sposób przeprowadzania badań laboratoryjnych dla wyrobów ceglarskich.....	124

12. BIBLIOGRAFIA

- 1 Statystyka KGSP, <http://www.straz.gov.pl/page/index.php?str=2375>, 18.06.2012
- 2 Jasińska Ł., Grosset R., Edukacja społeczeństwa w zakresie zagrożeń chemicznych. Materiał szkoleniowy dla szefów obrony cywilnej powiatów i gmin, KG PSP, Warszawa 2006
- 3 Gierak A., Zagrożenie środowiska produktami ropopochodnymi, *Ochrona środowiska*, 1995, 57, 31-34
- 4 Pastewski S., Czacharowski P., Mędrzycka K.; Usuwanie hydrofobowych zanieczyszczeń ropopochodnych z gleby metodą odmywania za pomocą roztworów związków powierzchniowo czynnych, *Polska Inżynieria Środowiska pięć lat po wstąpieniu do Unii Europejskiej*, red. J. Ozonek, M. Pawłowska. - Lublin, Monografie Polskiej Akademii Nauk Komitet Inżynierii Środowiska, 2009, T.1, nr 58, 183-189
- 5 Makles Z.: Bezpieczeństwo pracy przy magazynowaniu i transporcie ropy naftowej oraz produktów ropopochodnych, *Bezpieczeństwo pracy*, 2004, nr 1, 15-20
- 6 PN-EN ISO 14688-1:2006 Badania geotechniczne -- Oznaczanie i klasyfikowanie gruntów -- Część 1: Oznaczanie i opis
- 7 PN-EN ISO 14688-2:2006/Ap1:2010 Badania geotechniczne -- Oznaczanie i klasyfikowanie gruntów -- Część 2: Zasady klasyfikowania
- 8 Wielka Encyklopedia PWN, wyd. pierwsze, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2005
- 9 Sarbak Z., Wykorzystanie sorbentów w procesach oczyszczania gruntów, *Chemia Dydaktyka Ekologia Metrologia* 2010., (15), 1, 77-92
- ¹⁰ Roczniki Gleboznawcze, tom XL Nr 3/4, Systematyka Gleb Polski, wyd. 4 PWN, Warszawa 1989 r.
- 11 J. Piłat, P. Radziszewski, Nawierzchnie asfaltowe, Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, Warszawa 2010
- 12 WT-2 2010 Mieszanki mineralno-asfaltowe, Wymagania Techniczne, Warszawa 2010, zał. Nr 2 do zarządzenia Nr 102 Generalnego Dyrektora Dróg Krajowych i Autostrad z dnia 19 listopada 2010 r.
- 13 A. Szydło, P. Mackiewicz, Nawierzchnie betonowe na drogach gminnych. Poradnik, Polski cement, Kraków 2005
- 14 www.prefabrykaty.pl/pdf/kostka_brukowa.pdf, Kostka brukowa, obrzeża chodnikowe, krawężniki drogowe, data 20.06.2012 r.
- 15 Brylicki W., Kostka brukowa z betonu wibroprasowanego, Polski Cement Sp. zo.o., Kraków 1998
- 16 <http://floorsystems.pl>, data 20.06.2012 r.
- ¹⁷ http://www.floorbet.pl/index.php?id=oferta_etapy&et=8 (14.12.12)
- 18 Surygała J.: Ropa naftowa: właściwości, przetwarzanie, produkty. Vademecum Rafinera, WNT, Warszawa 2006
- ¹⁹ www.achtel.com.pl, 12.08.2012r.
- 20 <http://www.sgsp.edu.pl/uczelnia/kdrg/zrch/lab/przesiakliwosc.pdf>, 06.11.2012r.
- 21 Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi.
- 22 Rożek A., Jarzynowska L., Wolicka D., Biologiczne utlenianie monopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w środowiskach sprzyjających redukcji siarczanów, *Ochrona środowiska i Zasobów Naturalnych*, 2011, 50, 403-412
- 23 Piekutin J., Zanieczyszczenia wody gruntowej związkami organicznymi, *Inżynieria Ekologiczna*, 2011, Nr 26, 95-101

-
- 24 Rozporządzenie Ministra środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód i ziemi, oraz w sprawie substancji szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz. U. nr 137, poz. 984 z późn. zm.)
- 25 Gmitrzuk N., Wpływ roślinności na rozkład substancji ropopochodnych-potencjalne możliwości w podczyszczaniu wód opadowych, *Ochrona środowiska i Zasobów Naturalnych*, 2011, 50, 193-201
- 26 Chodorowski J., Wyznaczanie przepuszczalności gleb po wyciekach substancji ropopochodnych, Szkoła Główna Służby Pożarniczej
- 27 Liste H., Felgentreu D., Crop growth, culturable bacteria, and degradation of petrol hydrocarbons in a long term contaminated field solid. *Applied Soil Ecology*, 2006, 31, 43-52
- 28 Chen K. F., Kao Ch. M., Chen Ch., Surampalli R. Y., Lee M.S., Control of petroleum-hydrocarbon contaminated groundwater by intrinsic and enhanced bioremediation. *J. Environ. Sci.*, 2010, 22, 846-871
- 29 Mohsenzadeh F. and all. Phytoremediation of petroleum-polluted-solis. 2010, 73, 613-619
- 30 Izdebska-Mucha D., Wpływ zanieczyszczeń ropopochodnych na wybrane geologiczno-inżynierskie właściwości gruntów spoistych, *Przegląd Geologiczny*, 2005, 53 (9), 766-769
- 31 Małuszyński M. J., Małuszyńska I., Odporność wybranych gatunków roślin na zanieczyszczenie gleby przeparowanym olejem silnikowym, *Inżynieria Ekologiczna*, 2009, Nr 21, 40-47
- ³² Szczeklik A., Choroby wewnętrzne, *Medycyna Praktyczna*, Kraków, 2006
- ³³ Dembińska-Kieć A., Naskalski J., Diagnostyka laboratoryjna z elementami biochemii klinicznej, Elsevier, Urban Partner, Wrocław, 2010
- ³⁴ Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin
- ³⁵ Lebrecht G., Czerczak S., Szymczak W., Benzen, *Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy*, 2003, 1 (35), 5-60.
- 36 Bastian S. (red.), Stan krajowych prac badawczych z zakresu technologii betonu. PAN, IPPT, Studia z zakresu inżynierii, 31, PWN, Warszawa 1991
- 37 PN-EN 858-1:2005/A1:2007 Instalacje oddzielaczy cieczy lekkich (np. olej i benzyna) -- Część 1: Zasady projektowania, właściwości użytkowe i badania, znakowanie i sterowanie jakością
- 38 T. Błaszczyński; Destrukcja betonu pod wpływem produktów ropopochodnych, Poznań 1995
- 39 Onabolu O. A., Some properties of crude oil-soaked concrete – II. Exposure at ambient temperature, *Journal of ACI Materials*, 1989, 86 (3), 205-213
- 40 Biczok J., Concrete corrosion – Concrete protection. 8th ed. *Academiai Kiado*, Budapest 1972
- 41 Pużak T., Beton odporny na oddziaływanie paliw ropopochodnych oraz cieczy lekkich, http://www.polskicement.pl/3/1/artykuly/2007_3_60-62.pdf, dostęp 6.XII 2012
- ⁴² Detwiler R.J., Mehta P.K., Chemical and physical effects of silica fume on the mechanical behaviour of concrete. *Journal of ACI Materials*, 1989, 86, 609-614
- ⁴³ Larbi J. A., The cement paste- aggregate interfacial zone in concret. Ph.D. Thesis, Delft University of Technology, Delft 1991.
- ⁴⁴ Goldman A., Bentur A., Effects of pozzolanic and non-reactive microfillers on the transition zone in high strength concretes. *Proceedings of the RILEM International Conference on Interfaces in Cementitious Composites*, Toulouse 1992, 53-62.
- ⁴⁵ Tscherner J., Schutz von Beton vor Mineralolprodukten., *Schmierungstechnik*, 1986, 17 (7), 217-222
- 46 Zadroga B., Olańczuk-Neyman K., Ochrona i rekultywacja podłoża gruntowego: aspekty geotechniczno-budowlane, Wydaw. Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 2001

-
- 47 T. Wilczyński, Sorbenty. Podział i kryteria doboru, *Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza*, 2006, 02/03/04, 155-160
- 48 Ustawa o odpadach z 27 kwietnia 2001 roku (Dz. U. z 2001 r. Nr 62, poz. 628) z późn. zm.
- 49 Solecki T., Technologie i technologie usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych z gruntu i wód gruntowych, Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Wiernictwa, Nafty i Gazu, Kraków, 2009
- ⁵⁰ Pużak T., Beton odporny na oddziaływanie paliw ropopochodnych oraz cieczy lekkich, *Budownictwo, Technologie, Architektura* 3(39)/2007, 60-62
- 51 Oma K.H.: In Situ Vitryfikation, in: D.J.Wilson, A. A. Clarke (Eds.): *Hazardous Waste Soil Remediation. Theory and Application of Innovative Technologies*. Marcel Dekker, Inc., New York 1994, 457-493
- 52 Furdyn G., Kawala Z., Odnowa zanieczyszczonych gruntów metodami in situ, *Ochrona Środowiska* 2 (61) 1996, 27-34
- ⁵³ Rożenek A., i in., Biologiczne utlenienie monopierscieniowych węglowodorów aromatycznych w środowiskach sprzyjających redukcji siarczanów, *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 2011, 48, 403-412.
- ⁵⁴ Muszyński P., Wpływ surfaktantów na sorpcję izoproturonu w glebach, *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 2011, 49, 288-299
- ⁵⁵ Gmitrzuk N., Wpływ roślinności na rozkład substancji ropopochodnych –potencjalne możliwości w podczyszczaniu wód opadowych, Część I. Interakcje zachodzące w glebie skażonej substancjami ropopochodnymi, *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 2011, 50, 193-201
- ⁵⁶ Kluk D., Badanie szybkości biodegradacji substancji ropopochodnych w odpadach wiertniczych, *Nafta-Gaz*, 2010, 27-33
- 57 Kaplan C., Kitts C.: Bacterial succession in a petroleum land treatment unit, *Applied and Environmental Microbiology* 2004, 70 (3), 1777-1786
- 58 Nowak J.; Bioremediacja gleb z ropy naftowej i jej produktów, *Biotechnologia*, 2008, 1 (80), 97-108.
- 59 Zieliński R., Surfaktanty, budowa właściwości zastosowania, Wyd. Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu, Poznań 2009 r.
- 60 Tadros Th.F.: *Applied Surfactants: principles and applications*, Weinheim, Wiley VCH Verlag 2005
- 61 Farn R.J.: *Chemistry and Technology of Surfactants*, Oxford, Ames, Carlon; Blackwell Publishing 2006
- 62 Rosen M.J.: *Surfactants and interfacial phenomena*, Wiley-Interscience, 2004
- 63 Loewe D.F., Oubre C.L., Ward C.H., *Surfactants and Cosolvents for NAPL Remediation. A Technology Practice Manual*, Lewis Publishers 2000
- 64 Homberg K., *Handbook of Applied surface and colloid chemistry*, John Wiley and Sons, LTD, T.2.i 2. 2001
- ⁶⁵ Myres D., *Surfactants Science and Technology*, John Wiley & Sons, New Jersey 2006
- ⁶⁶ Chatteraj D.K., Birdi K.S., *Adsorption and the Gibbs surface excess*, New York, Plenum Press 1984.
- ⁶⁷ Tanford C., *The hydrophobic effect: Formation of micelles and biological membranes*, New York, Wiley-Interscience 1980.
- ⁶⁸ Y. MOROI, R. MATURA: SIZE DISTRIBUTION OF ANIONIC SURFACTANT MICELLES, *JOURNAL PHYSICAL CHEMISTRY* 89 (13), (1985), 2923–2928.
- ⁶⁹ Davies J.T., Rideal E.K., *Interfacial phenomena*, London, Academic Press 1963.
- ⁷⁰ Gu B., Rosen M.J., Surface concentrations and molecule interactions in cationic-anionic mixed monolayers at various interfaces, *Journal of Colloid and Interface Science* 129, (1989), 537-553.

-
- ⁷¹ Rosen M.J., Murphy D.S., Effect of the monoaqueous phase in interfacial properties of surfactants. 2. Individual and mixed nonionic surfactants in hydrocarbon/water systems, *Langmuir* 7, (1991), 2630-2635.
- ⁷² Eastone J., Surfactant aggregation and adsorption at interfaces, in: *Colloid Science Principles, Methods and applications*, Blackwell Publishing Ltd, Oxford 2005
- ⁷³ Buchner R., Baar C., Fernandez P., Schrödle S., Kunz W., Dielectric spectroscopy of micelle hydration and dynamic in aqueous ionic surfactant solutions, *Journal of Molecular Liquids* 118 (1-3), 179-187 (2005).
- ⁷⁴ Bennett M.K., Zisman W.A., Relation of wettability by aqueous solutions to the surface constitution of low-energy solids, *J. Physycal Chemistry* 63 (1959), 1241-1246.
- 75 H.-J. Butt, K. Graf, M. Kapp: *Physics and Chemistry of Interfaces*. Wyd. Drugie. Wiley-VCH, 2006
- ⁷⁶ Kufelnicki A.: "Ćwiczenia z Chemii Fizycznej" ., Łódź 2000.
- 77 J. Przondo: *Związki powierzchniowo czynne i ich zastosowanie w produktach chemii gospodarczej*, Politechnika Radomska Wydawnictwo, 2007
- 78 Hallmann E., *Fizykochemiczne aspekty oczyszczania zaolejonych gruntów z wykorzystaniem surfaktantów syntetycznych i biosurfaktantów*, rozprawa doktorska, Politechnika Gdańska, Gdańsk 2008.
- 79 Soberón-Chávez G., *Biosurfactants: From Genes to Applications*, Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 2011.
- 80 G. Mohanty, S. Mukherji: Effect of an emulsifying surfactant on diesel degradation by cultures exhibiting inducible cell surface hydrophobicity, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 82 (11) 2007, 1004-1011(8)
- 81 Kołwzan B, Adamiak W, Grabas K, Pawełczyk A: *Podstawy mikrobiologii w ochronie środowiska*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, wydanie II, Wrocław 2006].
- 82 pat. USA 52071032, 1996
- 83pat. USA 2283A1 1998
- 84 pat. EP 0300070 2009
- 85 Zhang Y., Miller RM, Effect of Rhamnolipid (Biosurfactant) Structure on Solubilization and Biodegradation of n-Alkanes, *Applied And Environmental Microbiology* 1995, 61 (6), 2247-2251
- 86 Bai, G., Brusseau M.L., Miller R.M., Biosurfactant-enhanced removal of hydrocarbon from soil, *J. Contam. Hydrol.* 25, 1997, 157-170
- 87 Barathi S., Vasudevan N., Utilization of petroleum hydrocarbons by *Pseudomonas fluorescens* isolated from a petroleum contaminated soil, *Environment International* 26, 2001,413-416
- ⁸⁸ *Przemysłowe środki smarne*, Poradnik, Rozdział IV Podstawowe metody oceny jakości przemysłowych środków smarnych i ich znaczenie eksploatacyjne, TOTAL, Warszawa 2003
- ⁸⁹ Stauffer C.E., *Emulgatory*, WNT, Warszawa 2001
- 90 Daou, D. Bendedouch, Water Ph surfactant addition effects on the stability of an Algerian crude oil emulsion, Department of Industrial Chemistry, Faculty of Sciences, University of Sciences and Technology of Oran, 25 January 2011
- ⁹¹ Griffin C.W., *J.Soc.Cosmetic Chemistis.* 5, 249.(1954)
- ⁹² Morrison T., Boyd R. *Chemia organiczna Tom 2*, PWN, Warszawa 1996
- ⁹³ <http://www.aboutcleaningproducts.com/science/surfactant-science/>
- ⁹⁴ Mei Han, Guodong Ji, Jinren Ni *Washing of field weathered crude oil contaminated soil with an environmentally compatible surfactant, alkyl polyglucoside*, *Chemosphere* 76 (2009), 579–586

-
- ⁹⁵ Cheah E., Reible D., Valsaraj K., Constant W., Walsh B., Thibodeaux L., Simulation of soil washing with surfactants, *Journal of Hazardous Materials* **59** (1998), 107–122
- 96 Mohanty G.; Mukherji S., Effect of an emulsifying surfactant on diesel degradation by cultures exhibiting inducible cell surface hydrophobicity, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **82**, (11) 2007, 1004-1011
- 97 R. Zieliński, *Surfaktanty, towaroznawcze i ekologiczne aspekty ich stosowania*, Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego, Poznań, 2000
- 98 Paryjczak T., Lewicki A., *Przemysł Chem.*, **82** (8-9), 525, 2003
- 99 Jakubowski M. i wsp. "Słownik terminów stosowanych w toksykologii", Wydawnictwo Secesja, Kraków 1994
- 100 Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin
- 101 Arkusz substancji niebezpiecznej 2-Butoksyetanolu z bazy New Jersey Department of Health & Senior Services z dnia Luty 2001 r., aktualizacja Sierpień 2008 r
- 102 Karta charakterystyki produktu DPnB z bazy Megaloid Laboratories 2221 Ninth Line Oakville, Ontario L6H 7G7, luty 2010 r
- 103 Bodin, A., Linnerborg M, Nilsson JL, Karlberg AT. Structure elucidation, synthesis, and contact allergenic activity of a major hydroperoxide formed at autooxidation of the ethoxylated surfactant C12E5. *Chem. Res. Toxicol.* 2003, **16**, 575-582.
- 104 M. Małaczyński, *Nadzwyczajne zagrożenia środowiska cz. I Zagrożenia środowiska rozlewami olejowymi*, Szkoła Aspirantów Państwowej Straży Pożarnej, Kraków, 1994
- 105 J.C. Amante, J.F. Scamehorn, J.H. Harwell, *J. Colloid Interf. Sci.* **144**, (1991) 1
- 106 Baza substancji chemicznych, <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>, 2012 r.
- 107 Hazardous Substances Data Bank, POISINDEX(R) Information System Micromedex, Inc., Englewood, CO, 2012; CCIS Volume 154, edition expires November, 2012 r.
- 108 Kegley, S. E.; Hill, B. R.; Orme, S.; Choi, A. H. Dioctyl sodium sulfosuccinate - Identification, toxicity, use, water pollution potential, ecological toxicity and regulatory information, PAN Pesticide Database, Pesticide Action Network, North America (San Francisco, CA, 2010 r.)
- 109 Database of Hazardous Materials, Office of Response and Restoration, NOAA's Ocean Service, National Oceanic and Atmospheric Administration. USA.gov., CAMEO Chemicals version 2.3 rev 1, 15.10. 2012
- 110 Karta charakterystyki produktu, The Sigma-Aldrich Library of Chemical Safety Data, Edition II., 06.09.2012 r.
- 111 EPA - United States Environmental Protection Agency, 29 października 2012 r.
- 112 Arkusz substancji niebezpiecznej 2-Butoksyetanolu z bazy New Jersey Department of Health & Senior Services z dnia Luty 2001 r., aktualizacja Sierpień 2008 r.
- 113 U.S. Department of Health and Human Services Public Health Service National Institutes of Health, Ntp technical report on the toxicology and carcinogenesis studies of 2-butoxyethanol (cas no. 111-76-2) in f344/n rats and b6c3f1 mice (inhalation studies) ntp tr 484 nih, Publication No. 00-3974, Marzec 2000 r
- 114 Propylene glycol ethers, UNEP publications, Sids Initial Assessment Report For Siam 17, Arona, Italy, 11-14 November 2003
- 115 Karta charakterystyki alkoholi etoksylogowanych z bazy Chemcas z dnia 22 września 2003r.
- 116 Karta charakterystyki Span™ 80, sigma aldrich, Wersja 5.0 Przejrzano dnia 11.07.2012

-
- 117 Karta charakterystyki produktu z bazy Fisher Safety z dnia 15.07.1999 r. , aktualizowana 29.11.2007 r.
- 118 National Toxicology Program National Institutes of Health, Toxicology and Carcinogenesis Studies of Polysorbate 80 (CAS No. 9005-65-6) in F344/N Rats and B6C3F₁ Mice (Feed Studies), styczeń 1992 r.
- 119 <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=6452261>
- 120 EPA - United States Environmental Protection Agency, 30 listopada 2012 r.
- 121 Hazardous Substances Data Bank, POISINDEX(R) Information System Micromedex, Inc., Englewood, CO, 2012; CCIS Volume 154, edition expires November, 2012 r.
- 122 Database of Hazardous Materiale, Office of Response and Restoration, NOAA's Ocean Service, National Oceanic and Atmospheric Administration. USA.gov., CAMEO Chemicals version 2.3 rev 1, 15 października 2012 r.
- 123 Karta charakterystyki, Brenntag Polska Sp. z o. o., 13.10.2011 r..
- 124 Międzynarodowa karta charakterystyki dodecylobenzenosulfonianu sodu, The National Institute for Occupational Safety and Health z dnia 10 Sierpnia 2002 r.
- ¹²⁵ Khopade A., Ren B., Liu X.-Y., Mahadik K., Zhang L., Kokare C.; Production and characterization of biosurfactant from marine *Streptomyces* species B3, *Journal of Colloid and Interface Science* 367 (2012), 311–318
- ¹²⁶ Jaysree R.C. and all., Isolation of biosurfactant producing bacteria from environmental samples, *Pharmacologyonline* 3: 1427-1433 (2011)
- ¹²⁷ Najafi A.R. and all. Enhancing biosurfactant production from an indigenous strain of *Bacillus mycoides* by optimizing the growth conditions using a response surface methodology, *Chemical Engineering Journal* 2010, 163 (3), 188–194
- ¹²⁸ Mukherjee A.K., Das K., Characterization of biochemical properties and biological activities of biosurfactants produced by *Pseudomonas aeruginosa* mucoid and non-mucoid strains isolated from hydrocarboncontaminated soil samples., *Applied Microbiology and Biotechnology*, 69, 192-199, 2005.
- ¹²⁹ Kuyukina M. S., Ivshina I. B., Gein S. V., Baeva T. A., In Vitro Immunomodulating Activity of Biosurfactant Glycolipid Complex from *Rhodococcus Ruber.*, *Bulletin of Experimental Biology and Medicine*, 144 (3), 326-330, 2007.
- ¹³⁰ Hwang Y.H., Kim M.S., Song I.B., Park B.K., Lim J.H., Park S.C., Yun H.I., Subacute (28 day) Toxicity of Surfactin C, a Lipopeptide Produced by *Bacillus subtilis* in Rats., *Journal of Health Sciences*, 55 (3), 351-355, 2009
- ¹³¹ DeGroot A.C., Cocamidopropyl betaine: a new important cosmetic allergen., *Dermatosen in Beruf und Umwelt*, 45(2), 60–63, 1997.
- 132 T. Paryjczak, A. Lewicki, *Przemysł Chem.*, 82 (8-9), 525, 2003
- ¹³³ PN-C-77003 Wyroby chemii gospodarczej. *Płynne środki do ręcznego mycia naczyń*. Wymagania Badań
- ¹³⁴ M. Daaou, D. Bendedouch, *Water Ph surfactant addition effects on the stability of an Algerian crude oil emulsion*, Department of Industrial Chemistry, Faculty of Sciences, University of Sciences and Technology of Oran, 25 January
- ¹³⁵ K. Grabas, B. Kołwzan, E. Śliwka, Zastosowanie surfaktantów do stymulacji biodegradacji produktów naftowych, *Technologie odolejania gruntów, odpadów, ścieków*
- ¹³⁶ H. Syrek, A. Antosz, A. Pirowski, „Badania laboratoryjne nad wytwarzaniem mikroemulsji woskowych metodą wysokociśnieniowej homogenizacji” *Nafta-Gaz*, Kraków, 2010 nr 8 s. 724-732
- 137 N. Usón, M.J. Garcia, C. Solans Formation of water-in-oil (W/O) nano-emulsions in a water/mixed non-ionic surfactant/oil systems prepared by a low-energy emulsification method *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 250, Issues 1–3, 10 December 2004, Pages 415-421

-
- 138 Tadros wsp. 2004 T. Tadros, P. Izquierdo, J. Esquena, C. Formacja Solans i stabilność nano-emulsji Postępy w Koloidów i interfejsu Nauki, 108-109 (2004), s. 303-318
- ¹³⁹J. Vilasau, C. Solans, M.J. Gómez, J. Dabrio, R. Mújika-Garai, J. Esquena 'Influence of a mixed ionic/nonionic surfactant system and the emulsification process on the properties of paraffin emulsions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **392** (1), 2011, 38–44
- ¹⁴⁰K. Westesen, T. Wehler: Particle size determination of a submicron-sized emulsion *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (**78**), 1993, 125-132
- 141 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 użytkowania, Dz. U. 143, poz. 1002
- 142 https://www.brainshark.com/malvern/vu?pi=zGTzYmFBlz125wz0&tx=enews_jan12, 12.01.2012
- 143 Pastewski S., Anna Bardachowska, Krystyna Mędrzycka, Usuwanie hydrofobowych zanieczyszczeń organicznych z gleby metodą odmywania roztworami mieszanin surfaktantów cukrowych i gemini, *Inż. Ap. Chem.* 2011, nr, 84-85
- 144 Kuyukin M. S., Ivshina I. B., Makarov S. O., Litvinenko L. V., Cunningham C. J., Philp J. C., Effect of biosurfactants on crude oil desorption and mobilization in a soil system, *Environment International* 31 (2005) 155– 161,
- 145 Pekdemir T., Copur M., Urum K., Emulsification of crude oil–water systems using biosurfactants, *Process Safety and Environmental Protection*, 83(B1) s. 38–46
- 146 PN-EN ISO 12570:2002 Ciepłno-wilgotnościowe właściwości materiałów i wyrobów budowlanych -- Określanie wilgotności przez suszenie w podwyższonej temperaturze
- 147 PN-EN 1344:2004 Ceramiczna cegła drogowa -- Wymagania i metody badań
- 148 PN-B-12046:2005 Wyroby budowlane ceramiczne -- Cegła klinkierowa drogowa
- 149 PN-EN 58:2012 Asfalty i lepiszcza asfaltowe -- Pobieranie próbek lepiszczy asfaltowych
- 150 PN-EN 1425:2012 Asfalty i lepiszcza asfaltowe -- Ocena organoleptyczna
- 151 PN-EN 206-1:2003 Beton -- Część 1: Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność
- 152 PN-EN 1340:2004 Krawężniki betonowe -- Wymagania i metody badań
- 153 PN-EN 1339:2005/AC:2007 Betonowe płyty brukowe -- Wymagania i metody badań
- 154 PN-EN 1338:2005 Betonowe kostki brukowe -- Wymagania i metody badań
- 155 A. Rusiecki, J Raabe, Pracownia technologiczna ceramiki, WSiP, Warszawa, 1972 r.
- 156 W. Paleczek, J. Rajczyk, Z., Modyfikowane sorbenty organiczne do usuwania płynnych substancji olejowych i ropopochodnych, *Zesz. Nauk. PCzest.* 158 Bud.z.10, 119-122