

Roman Marecik*, **Paweł Cyplik***, **Bernard Król****, **Joanna Wojtera*****,
Alicja Szulc****, **Damian Ambrożewicz******, **Łukasz Ławniczak******,
Mikołaj Owsianiak****, **Krystyna Prochaska******, **Łukasz Chrzanowski******

INHIBICJA KIEŁKOWANIA NASION W WYNIKU DZIAŁANIA ŚRODKÓW PIANOTWÓRCZYCH I ICH MIESZANIN Z OLEJEM NAPĘDOWYM

FOAMING AGENTS AND THEIR MIXTURES WITH DIESEL OIL INHIBIT THE SEED GERMINATION OF COMMON PLANT SPECIES

Słowa kluczowe: olej napędowy, środki pianotwórcze, testy kiełkowania, toksyczność.

Key words: diesel oil, foaming agents, germination tests, toxicity.

*Foaming agents are often left behind after fire fighting actions in the form of post-extinguishing waste water. Because of their high toxicity such substances are considered as a major environmental threat. The aim of this study was to evaluate the toxicity of 13 chosen foaming agents by using four common crop species: *Medicago sativa*, *Sorghum bicolor*, *Sinapis alba*, *Cardamine pratensis*. The effect of mixtures containing foaming agents and diesel oil was also studied. The EC_{50} values were measured based on the seed germination tests. The obtained results suggest that the synthetic foaming agents (PROTEKTOL SAT-10, ROTEOR M and STHAMEX K) were the most toxic. Additionally each of the studied plant species showed a different level of tolerance towards a given substance. Blending the foaming agents with diesel oil resulted in a significant increase of the overall toxicity.*

* *Dr inż. Roman Marecik, dr inż. Paweł Cyplik – Katedra Biotechnologii i Mikrobiologii Żywności, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Wojska Polskiego 48, 60-627 Poznań.*

** *Mgr inż. Bernard Król – Zakład Środków Gaśniczych, Szkoła Główna Służby Pożarniczej, ul. Słowackiego 52/54, 01-629 Warszawa.*

*** *Dr Joanna Wojtera – Zakład Biochemii, Instytut Biologii Molekularnej i Biotechnologii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Umultowska 89, 61-614 Poznań.*

**** *Mgr inż. Alicja Szulc, mgr inż. Damian Ambrożewicz, mgr inż. Łukasz Ławniczak, mgr inż. Mikołaj Owsianiak, dr hab. inż. Krystyna Prochaska, dr inż. Łukasz Chrzanowski – Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, pl. M. Skłodowskiej-Curie 2, 60-965 Poznań; tel.: 61 665 37 16, fax.: 61 665 36 49; e-mail: lukasz.chrzanowski@put.poznan.pl*

1. WPROWADZENIE

Powszechne stosowanie substancji powierzchniowo czynnych w przemyśle, gospodarstwach domowych oraz podczas akcji gaśniczych sprawia, że związki te stanowią istotne zagrożenie dla środowiska [Harris 2009]. Pianotwórcze środki gaśnicze (PŚG) dzięki swym właściwościom zwiększają skuteczność gaśniczą wody. Preparaty te są wykorzystywane przede wszystkim do gaszenia pożarów cieczy, zarówno w zakładach przemysłowych, jak i na terenach miejskich oraz niezurbanizowanych. Dzięki zwiększonej zdolności zwilżania ciał stałych stosowane są także przy gaszeniu tworzyw sztucznych oraz materiałów pochodzenia celulozowego. Pianotwórcze środki gaśnicze są również wykorzystywane podczas działań ratownictwa chemicznego, jako bariery hamujące rozprzestrzenianie się par substancji niebezpiecznych.

Zakres skutecznego działania poszczególnych środków pianotwórczych zależy przede wszystkim od ich składu chemicznego oraz zastosowanego stężenia. Wśród podstawowych grup klasyfikujących te substancje wyróżnia się proteinowe i syntetyczne środki pianotwórcze.

Preparaty pianotwórcze wykorzystuje się najczęściej w sytuacjach wyjątkowego zagrożenia dla życia ludzkiego lub mienia o znacznej wartości, co sprawia, że zagadnienia związane z ich wpływem na środowisko zostają najczęściej zepchnięte na drugi plan lub całkowicie pominięte. Jeśli jednak pianotwórcze środki gaśnicze będą przez dłuższy czas zalegać na danym obszarze, to do skażenia środowiska może dojść stosunkowo łatwo. Dzieje się tak na skutek przemieszczania się składników pian w głąb profilu glebowego, do wód gruntowych lub powierzchniowych. Podczas pojedynczej akcji gaśniczej, do środowiska trafia średnio od 1200 do 3200 litrów roztworu gaśniczego, zawierającego koncentrat środka pianotwórczego. Zalecane stężenie koncentratu zależy od jego rodzaju i zwykle zawiera się w przedziale od 0,1–6 % [Mizerski 2006]. Szacuje się, że w wyniku działań gaśniczych prowadzonych na terenie Polski środki te po przedostaniu się przez system kanalizacyjny do oczyszczalni ścieków, mogą poważnie zakłócać pracę osadu czynnego, a także poszczególnych elementów oczyszczalni ścieków, np. separatorów substancji olejowych i tłuszczowych [www.angusfire.co.uk].

Należy jednak pamiętać, że potencjalne ryzyko skażenia występuje nie tylko w trakcie prowadzenia akcji gaśniczej, ale także po jej zakończeniu oraz podczas ćwiczeń treningowych [Moody i in. 2002]. W szczególnych przypadkach, np. w pobliżu ośrodków szkoleniowych straży pożarnej, odnotowuje się skażenie wód gruntowych na poziomie 125–7090 µg/l [Moody i Field 1999]. W wielu krajach Europy służby ratownicze nie mają wypracowanych standardów postępowania ze ściekami popożarowymi, które pozostają po akcjach ratunkowych oraz ćwiczeniach z użyciem pian gaśniczych. Nawet w zakładach przemysłowych, składach i magazynach paliw wyposażonych w systemy zabezpieczające środowisko przed skażeniem dochodzi do sytuacji skutkujących przedostaniem się znacznych ilości zanie-

czyszczeń do środowiska, najczęściej w postaci mieszaniny pian i paliw węglowodorowych [Buncefield, Raport to the Health and Safety Commission].

Toksyczność pianotwórczych środków gaśniczych jest zróżnicowana. Zależy przede wszystkim od rodzaju zawartego w nich środka powierzchniowo czynnego, ale istotnym czynnikiem są także substancje pomocnicze wchodzące w skład danego preparatu [Cancilla 1998]. Poza substancjami pianotwórczymi w skład preparatu wchodzi m.in. rozpuszczalniki organiczne (alkohole, glikoetery, wyższe alkohole, amoniakalne kompleksy soli kwasów tłuszczowych), dodatki ułatwiające wzajemną rozpuszczalność składników (mocznik, toluenosulfonian sodu, ksylenosulfonian sodu), dodatki obniżające temperaturę krzepnięcia (glikole) oraz inhibitory korozji. Istotnym składnikiem środków gaśniczych, stosowanym w przeszłości, były polichlorowane (PCB) oraz polibromowane bisfenyle (PBB), których produkcja została mocno ograniczona ze względu na wyjątkową toksyczność, trwałość w środowisku oraz potencjalnie rakotwórcze działanie [Manahan 2010]. Choć w USA wstrzymano produkcję tych związków w 1978 r., to szacuje się, że aż 30% PCB wyprodukowanych od czasów pierwszej syntezy (1864 r.) przedostało się do środowiska naturalnego [McGuinness i Dowling 2009].

Wpływ gaśniczych środków pianotwórczych na środowisko to temat, który cieszy się coraz większym zainteresowaniem producentów, bezpośrednich użytkowników oraz regulacji administracyjnej. Ryzyko oddziaływania tych substancji na środowisko (ERA – environmental risk assessment) może być oceniane za pomocą określonych testów biologicznych. Testy ekotoksykologiczne są najczęściej odpowiednio dobrane do środowiska, na które badana substancja może potencjalnie oddziaływać. Szkodliwy wpływ związków toksycznych na organizmy żywe może pojawić się przy dużo niższym stężeniu, aniżeli mogłyby to sugerować analizy chemiczne, dlatego testy ekotoksykologiczne spełniają doskonałą rolę w określeniu biodostępności ksenobiotyków już przy ich bardzo niskim poziomie [Banks i Schultz 2005]. Przykładowo – ze względu na wysoką wrażliwość sałaty (*Lectuca sativa L.*) na toksyczne substancje – nasiona tej rośliny znalazły szerokie zastosowanie w testach ekotoksykologicznych amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska (USEPA, United States Environmental Protection Agency). Analiza kiełkowania kilku gatunków roślin, przeprowadzona w obecności oleju silnikowego, wykazała, że sałata jest najczulsza na zanieczyszczenie podłoża [Banks i Schultz 2005]. Istnieje potrzeba określenia szerszego spektrum gatunkowego roślin mających zastosowanie w testach biologicznych, które pozwolą ocenić toksyczność badanych substancji. Ponadto, testy te powinny charakteryzować dużą wrażliwość na zmiany środowiska, powinny one też dostarczać szybkiej odpowiedzi i dawać powtarzalne wyniki [Breitholtz 2006].

W prezentowanej pracy badaniom poddano zarówno czyste preparaty pianotwórcze, dostępne komercyjnie, jak i ich mieszaniny zawierające dodatek oleju napędowego, aby zasymulować potencjalną sytuację katastrofy ekologicznej i jej wpływ na środowisko przyrodnicze. Niekontrolowany wyciek paliwa ze stacji benzynowej w wyniku awarii lub w cza-

się transportu to jak najbardziej realne zagrożenie dla otoczenia. W efekcie tych zdarzeń może bowiem dojść do wybuchu i pożaru, co wiąże się z akcją gaśniczą i zastosowaniem pianotwórczych środków gaśniczych, które wraz z olejem napędowym mogą przedostać się do środowiska i je zanieczyścić. Na podstawie otrzymanych wyników w przeprowadzonych badaniach podjęto próbę oceny toksyczności kilku preparatów pianotwórczych wobec kiełkowania nasion wybranych gatunków roślin. Sprawdzono również wpływ dodania oleju napędowego do badanego układu. Tym samym czułość wybranych gatunków roślin można wykorzystać w skonstruowaniu odpowiedniego testu biologicznego, oceniającego toksyczność środków gaśniczych w kombinacji ze związkami ropopochodnymi.

2. MATERIAŁY I METODY

2.1. Materiał roślinny

Do badania toksyczności preparatów pianotwórczych wykorzystano kwalifikowane nasiona czterech gatunków roślin:

- 1) lucerny (*Medicago sativa*),
 - 2) sorgo (*Sorghum bicolor*),
 - 3) gorczycy (*Sinapis alba*)
- oraz
- 4) rzeżuchy (*Cardamine pratensis*).

2.2. Odczynniki

Komercyjny olej napędowy, o gęstości 0,8197 g/ml, został zakupiony na stacji benzynowej należącej do PKN Orlen Polska. Środki pianotwórcze wykorzystane podczas badań zestawiono w tabeli 1. Substancje te zostały dostarczone przez Zakład Środków Gaśniczych Szkoły Głównej Służby Pożarniczej w Warszawie.

Tabela 1. Handlowe preparaty gaśnicze stosowane w badaniach

Table 1. The studied foaming agents

Nazwa preparatu	Stężenie (w działaniach gaśniczych), %	Przynależność do grupy środków pianotwórczych
TUTOGEN U 6%	6	proteinowe (P)
SCHAUMGEIST 6%	6	
SCHAUMGEIST 3%	3	
FLUOROSCHAUMGEIST 6%	6	fluoroproteinowe (FP)
SCHAUMGEIST FFFP 3%	3	fluoroproteinowe tworzące film wodny (FFFP)

PROTEKTOL SAT-10	3	standardowe syntetyczne (S) (uniwersalne)
ROTEOR M	3	
STHAMEX K	1	
EXPYROL A3F 3%	3	syntetyczne tworzące film wodny (AFFF)
LIGHT WATER AFFF 6%	6	
FINIFLAM A3F 3%	3*	
STHAMEX Class A	3	pianotwórcze klasy A
SINTAN	10–100	zmywające powierzchnie drogowe

* Dla preparatu Sthamex Class A powinno być 1%.

2.3. Określenie wpływu stężenia ksenobiotyków na kiełkowanie nasion

Testy kiełkowania wykonano zgodnie z normą EPA OPPTS 850.4200., w obecności handlowych preparatów pianotwórczych oraz, osobno, z olejem napędowym. Nasiona poszczególnych gatunków roślin (30 sztuk) wysiewano na płytki Petriego wyłożone bibułą, nasączoną roztworem środka pianotwórczego w stężeniu 0, 25, 50, 100, 150, 300 mg/l. Efekt działania środków pianotwórczych obserwowano po upływie 4 i 7 dni od wysiewu. Na podstawie liczby skielkowanych nasion obliczano stężenie substancji pianotwórczej powodującej 50-procentowe zahamowanie kiełkowania (EC_{50}) oraz wyznaczano szereg toksyczności badanych surfaktantów. Wartość EC_{50} obliczono stosując równanie modelowe:

$$Y_{obl.} = \frac{Y_{max}}{\left(1 + \left(\frac{[C]}{IC_{50}}\right)^s\right)} + Y_{min} \quad (2.1)$$

gdzie:

Y_{max} , Y_{min} – odpowiednio wartość maksymalna i minimalna;

$[C]$ – stężenie badanego inhibitora;

IC_{50} – badana wielkość dawki letalnej czy hamującej.

2.4. Określanie wpływu mieszanin środków pianotwórczych oraz oleju napędowego na kiełkowanie nasion

W badaniach zastosowano 12 handlowych preparatów gaśniczych oraz jeden preparat do zmywania zanieczyszczeń olejowych (SINTAN), w stężeniach powodujących 50-procentowe zahamowanie kiełkowania nasion poszczególnych gatunków roślin. Preparaty te zmieszano z olejem napędowym (PKN Orlen Polska) w stężeniu 5, 10, 25, 50, 100 ml/l. Doświadczenie prowadzono w warunkach analogicznych do prezentowanych w pkt. 2.2. Inhibicję kiełkowania nasion obserwowano po 4 i 7 dniach od wysiewu.

3. WYNIKI

Przebadane środki pianotwórcze wykazywały różną toksyczność, w zależności od ich rodzaju, stężenia, czasu oddziaływania na rośliny oraz gatunku roślin. Toksyczność większości z badanych środków zwiększała się wraz z wydłużeniem czasu inkubacji nasion traktowanych daną substancją.

Największą toksyczność w stosunku do testowanych roślin wykazywały dwa środki pianotwórcze: Sthamex K i Sthamex Class A. Uśrednione wyniki wskazują, że substancje te powodowały 50-procentowe zahamowanie kiełkowania nasion w czwartym dniu inkubacji już przy stężeniach odpowiednio 42 i 52 mg/l.

Wydłużenie czasu inkubacji do 7 dni zwiększyło znacznie negatywne oddziaływanie środków pianotwórczych na rośliny, skutkując zmniejszeniem wartości EC_{50} odpowiednio do 12,7 i 11 mg/l.

Duża toksyczność odznaczała także substancje należące do grupy syntetycznych środków pianotwórczych oraz syntetycznych środków pianotwórczych tworzących film wodny. W zależności od czasu inkubacji wartość EC_{50} dla tych związków osiągnęła poziom odpowiednio 66 i 24 mg/l.

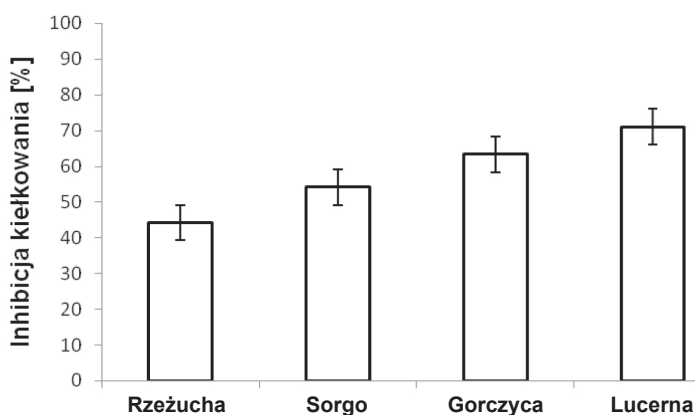
Najmniejszą toksyczność zaobserwowano dla pianotwórczych środków gaśniczych należących do grup proteinowych i fluoroproteinowych. Po czterodniowej inkubacji wartość EC_{50} dla tych związków wyniosła średnio 220 mg/l, po siedmiodniowej inkubacji natomiast – 130 mg/l (tab. 2).

Tabela 2. Wartości EC_{50} dla badanych gatunków roślin

Table 2. The EC_{50} value for the studied plant species

Rodzaj środka pianotwórczego	Gatunek roślin							
	rzeżucha		gorczyca		sorgo		lucerna	
	po 4 dniu	po 7 dniu	po 4 dniu	po 7 dniu	po 4 dniu	po 7 dniu	po 4 dniu	po 7 dniu
TUTOGEN 6%	>300	291	138	113	>300	291	138	113
SCHAUMGEIST 6%	>300	161	183	29	>300	161	183	29
SCHAUMGEIST 3%	>300	161	174	95	>300	161	174	95
FLUOROSHAUMGEIST 6%	>300	154	163	60	>300	154	163	60
SCHAUMGEIST FFFP 3%	>300	121	120	32	>300	121	120	32
EXPYROL A3F 3%	159	146	112	9	159	146	112	9
LIGHT WATER AFFF 6%	154	27	67	21	154	27	67	21
FINILAM A3F 3%	159	11	53	23	159	11	53	23
STHAMEX K	122	16	11	10	122	16	11	10
ROTEOR M	30	12	40	16	30	12	40	16
PROTEKTOL SAT-10	97	10	35	14	97	10	35	14
STHAMEX Class A	131	12	14	10	131	12	14	10
SINTAN	>300	36	45	28	>300	36	45	28

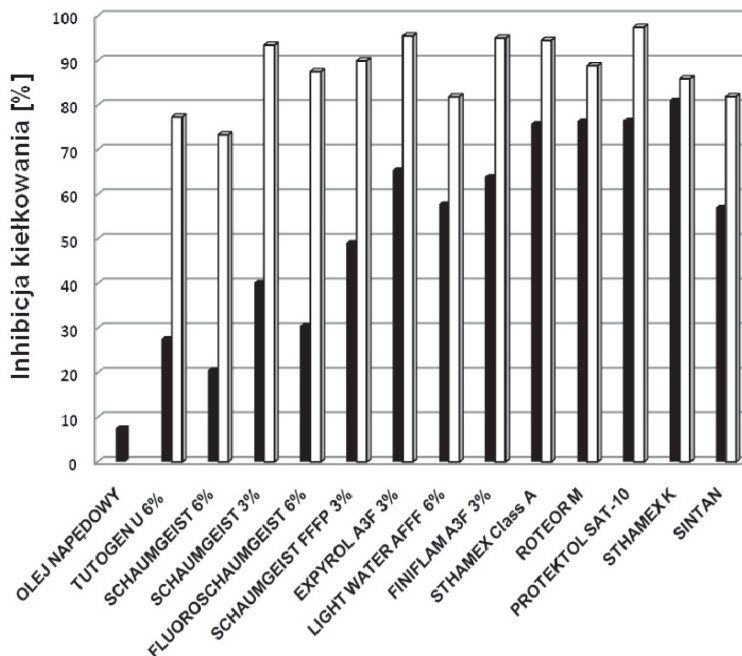
Uśrednienie wyników badań wszystkich substancji pianotwórczych pozwoliło na porównanie wrażliwości badanych roślin wobec tych środków. Spośród testowanych gatunków, lucerna (*Medicago sativa*) okazała się rośliną najbardziej wrażliwą na działanie pianotwórczych środków gaśniczych (PŚG). Analiza ilości kiełkujących nasion przy poszczególnych stężeniach pianotwórczych środków gaśniczych wskazuje na ponad 70-procentowe zahamowanie kiełkowania nasion lucerny, dla gorczycy (*Sinapis alba*) natomiast wartość ta wyniosła około 63%, a dla sorgo (*Sorghum bicolor*) 54%. Rzeżucha (*Cardamine pratensis*) okazała się najbardziej odpornym gatunkiem na działanie PŚG, osiągając w testach inhibicji kiełkowania najniższy wynik równy 44% (rys.1).



Rys.1. Porównanie wrażliwości badanych gatunków roślin na obecność PŚG (wartości uśrednione)

Fig.1. Comparison of the susceptibility of the studied plant species to the presence of foaming agents (mean values)

Doświadczenia prowadzone w celu określenia wpływu mieszanin PŚG (stężenie środków pianotwórczych odpowiadające wartości EC_{50}) z dodatkiem oleju napędowego na kiełkowanie i wzrost roślin wykazały negatywny efekt działania takiej mieszanki. Nawet w obecności najmniejszych stężeń oleju napędowego obserwowano znaczne zahamowanie kiełkowania nasion. Inhibicję wzrostu roślin pogłębiało także wydłużenie czasu inkubacji z 4 do 7 dni. Po 4 dniach inkubacji zaobserwowano około 46-procentową inhibicję kiełkowania, podczas kolejnych dni natomiast następowało zamieranie roślin skiełkowanych, co skutkowało wzrostem poziomu inhibicji do około 90%. Obserwowano wyraźny synergizm działania mieszaniny typu PŚG z dodatkiem oleju napędowego. Toksyczność mieszaniny w stosunku do badanych roślin znacznie przekraczała toksyczność środków pianotwórczych oraz toksyczność oleju napędowego (rys. 2).



Rys. 2. Inhibicja kiełkowania nasion badanych gatunków roślin: ■ – preparaty gaśnicze; □ – mieszanki PŚG i oleju napędowego

Fig. 2. The inhibition of seed germination for the studied plant species: ■ – pure substances; □ – mixtures of foaming agents and diesel oil

4. PODSUMOWANIE

Niewiele wiadomo na temat toksyczności pianotwórczych środków gaśniczych (PŚG) wobec organizmów żywych [Moody i Field 2000]. Obecność PŚG w otoczeniu jest oczywista, ponieważ po akcji gaśniczej przedostają się one do wody i gruntu w postaci rozcieńczonych roztworów wodnych o stężeniach 1 – 6 % obj. Poza szczególnymi przypadkami, są to największe wartości stężeń koncentratów, jakie mogą zagrozić organizmom żywym.

W praktyce roztwory przedostające się do cieków wodnych ulegają szybkiemu rozcieńczeniu, w efekcie czego maksymalne zanotowane stężenia incydentalnie rzadko przekraczały 10 g/litr³, ok. 1 % obj. [Foam and the Environment].

W nielicznych pracach wykazano znaczną toksyczność środków pianotwórczych, co może niekorzystnie wpływać na faunę i florę w obrębie zanieczyszczonego środowiska.

Organizmami najbardziej wrażliwymi na obecność pianotwórczych środków gaśniczych są organizmy wodne, dla których LC₅₀/96h (stężenie powodujące śmierć 50% populacji po 96 godzinach inkubacji) niektórych preparatów występuje już przy stężeniu 7 ppm.

Za najbardziej toksyczne dla organizmów wodnych uznawane są syntetyczne środki pianotwórcze (typu S), a następnie środki fluorosyntetyczne, tworzące film wodny. Jednak w porównaniu do innych substancji pianotwórczych tworzących film wodny (AFFF – aqueous film forming foams) ich toksyczność wobec organizmów wodnych występuje dopiero przy stężeniu około 6 g/l [Salazar 1985]. Za najmniej toksyczne uznano proteinowe środki pianotwórcze [Foam and the Environment]. Pozostałe organizmy, zarówno zwierzęta, jak i rośliny, są mniej wrażliwe na działanie substancji pianotwórczych, jednakże i w tym wypadku zanieczyszczenie PŚG może powodować zmiany populacyjne w ekosystemach [Kinner 1998].

Według Rupperta i in. [2005] toksyczność PŚG zmniejsza się w szeregu $S > AFFF > AFFF-AR > P > FP$. Większa toksyczność środków pianotwórczych typu S i AFFF wynika z obecności w ich składzie rozpuszczalników organicznych: butylocellosolu i butylokarbitolu, w ilości nawet do 40% wag. (z reguły $20 \div 25\%$ wag.). Rozpuszczalniki te nie wchodzi w skład koncentratów pianotwórczych na bazie proteinowej (typu P, FP i FFFP), w których stosuje się mniej toksyczne rozpuszczalniki, jak glikol etylenowy i glikol heksylenowy w łącznej ilości do 20% wag. Syntetyczne środki pianotwórcze zawierają także surfaktanty w ilości do 20% wag. Koncentraty pianotwórcze na bazie proteinowej (typu FP i FFFP) zawierają z reguły tylko do 5% wag. surfaktantów fluorowanych lub perfluorowanych. Wysoka toksyczność środków typu S jest również związana z obecnością m.in. alkilosiarczanów i alkiloarylosulfonianów [Adams i Simmons 1999, Vyas i in. 1996, Hamilton i in. 1996].

Moody i Field [2000] zwracają jednakże uwagę na zmienność toksyczności poszczególnych partii produkowanych preparatów oraz na zależność ich toksyczności od jakości transportu i czasu przechowywania.

Badania Larsona i Newtona [1996] dotyczące wpływu PŚG otrzymywanych na bazie surfaktantów syntetycznych na roślinność wykazały znaczne różnice zmian zachodzących w poszczególnych ekosystemach traktowanych środkami pianotwórczymi. Na ogół na badanym obszarze stwierdzano zmniejszenie bioróżnorodności. Ponadto obserwowano szybszy wzrost niektórych gatunków i jednocześnie całkowite obumarcie innych [Hamilton i in. 1998]. Najprawdopodobniej zjawisko to jest związane ze zróżnicowaniem komórkowych systemów detoksyfikacyjnych oraz antyoksydacyjnych u gatunków roślin należących do różnych rodzin. Wyniki uzyskane w prezentowanych doświadczeniach mogą częściowo stanowić potwierdzenie tej teorii. Różnice w odporności każdego z badanych gatunków na toksyczne działanie PŚG, zaobserwowane podczas przeprowadzonych badań (rys. 1), dowodzą, że niektóre rośliny (np. rzeżucha) cechuje o wiele większa tolerancja niż inne (np. lucerna).

W razie długotrwałego obcowania ze skażeniem jest możliwe całkowite wymarcie gatunków mniej odpornych w danym ekosystemie, co w efekcie może skutkować dominacją gatunków o większej tolerancji wobec zanieczyszczenia środowiska.

Obecność oleju napędowego w środowisku wywołuje zmianę w ilości i składzie chemicznym substancji organicznych gleby, utrudnienie wymiany powietrznej na skutek zapelnienia porów glebowych przy jednoczesnym wzroście zapotrzebowania na tlen, zaburzenie stosunku zawartości węgla do azotu i fosforu (C:N:P), tzw. pierwiastków biogennych, co negatywnie wpływa na wzrost drobnoustrojów glebowych [Kołoczek i Kaszycki 2004]. Ponadto, obecność związków ropopochodnych w środowisku roślin hamuje kiełkowanie nasion, redukuje wytwarzanie barwników fotosyntetycznych i asymilację substancji odżywczych, a nawet może prowadzić do zniszczenia błon komórkowych [Peng i in. 2009]. Stopień zahamowania kiełkowania i wzrostu roślin jest uzależniony od ich gatunku, czasu ekspozycji, stężenia oleju napędowego i zawartości jego lotnych frakcji [Adam i Duncan 2002].

Z badań przeprowadzonych przez Palmroth i in. [2002] wynika, że skażenie gleb olejem napędowym powoduje zmniejszenie produkcji biomasy koniczyny *Trifolium repens* (white clover) i mieszanki traw o odpowiednio 64 i 43%. Pod wpływem oleju napędowego może dochodzić do nekrozy, zasychania i opadania liści topoli *Populus nigra* i wierzy *Salix* [Trapp i in. 2001]. Poza bezpośrednim oddziaływaniem, olej napędowy może także niekorzystnie wpływać na kiełkowanie i wzrost roślin przez tworzenie wokół nasion czy korzeni nieprzepuszczalnej warstwy oleistego filmu, który może zakłócać procesy wydzielania i pobierania substancji z otoczenia [Adam i Duncan 2002].

Toksyczność mieszaniny środków pianotwórczych oraz węglowodorów w postaci oleju napędowego stanowi zupełnie nowe zagadnienie w tematyce ochrony środowiska. Jak dotąd brak jest publikacji na temat oddziaływań tego typu mieszanin na organizmy żywe. W najnowszych badaniach podkreśla się jednak negatywny wpływ środków pianotwórczych na biologiczną degradację frakcji węglowodorowych w oczyszczalniach ścieków. Środki pianotwórcze hamują aktywność mikroorganizmów przez emulsyfikację węglowodorów, co powoduje obniżenie skuteczności separatorów i skażenie środowiska niezdegradowanymi frakcjami węglowodorów [Ruppert i in. 2010].

Analiza porównawcza toksyczności badanych środków pianotwórczych wobec roślin (rys. 2) potwierdza wyniki otrzymane przez Brittain'a [1993] dla organizmów wodnych. Stopień toksyczności preparatów bez dodatku oleju napędowego zwiększa się w szeregu P < FP i FFFP < AFFF < S. Dodatek oleju napędowego powoduje, że jego mieszaniny z różnego rodzaju PŚG osiągają porównywalny poziom toksyczności, który zwiększa się we wszystkich badanych środkach pianotwórczych, szczególnie typu P.

Duża toksyczność mieszaniny oleju napędowego i środków pianotwórczych wynika prawdopodobnie ze zwiększenia rozpuszczalności frakcji węglowodorowej w wodzie, dzięki obecności środków powierzchniowo czynnych oraz w konsekwencji zmian w obrębie błon biologicznych, prowadzących do zwiększania ich przepuszczalności, co skutkuje zaburzeniem metabolizmu komórkowego [Harris i in. 2009]. Teoria ta może częściowo wyjaśniać obserwowane przez autorów niniejszej publikacji rezultaty. Solubilizacja węglowodo-

rów i modyfikacja struktur na poziomie komórkowym mogły być przyczyną osobliwej synergii pomiędzy składnikami badanej mieszaniny, co spowodowało, że wzrost toksyczności nie był addytywny.

Opracowanie szczegółowego mechanizmu wyjaśniającego efekt zwiększonej toksyczności oraz znalezienie metod pozwalających na efektywne usuwanie tego typu mieszanin ze środowiska to wyzwania, z którymi należy zmierzyć się w przyszłych badaniach. Z dotychczasowych analiz natomiast wynika, że pozyskanie odpowiednich mikroorganizmów, posiadających zdolności efektywnego rozkładu substancji toksycznych, może być kluczem do rozwiązania tego problemu [Chrzanowski i in. 2009a, 2009b, 2010a, 2010b, 2010c; Ławniczak i in. 2010; Mańczak i in. 2010; Owsianiak i in. 2009a, 2009b, 2009c; Szulc i in. 2010].

Niniejsze badania zostały częściowo zrealizowane w ramach grantu KBN ID 18672 N N305 035434.

PIŚMIENICTWO

- ADAM G., DUNCAN H. 2002. Influence of diesel fuel on seed germination. *Environmental Pollution* 120: 363–370.
- ADAMS R., SIMMONS D. 1999. Ecological Effects of Fire Fighting Foams and Retardants. Australian Bushfire Conference, Albury 1999, <http://www.csu.edu.au/special/bushfire99/papers/adams/>
- BANKS M.K., SCHULTZ K.E. 2005. Comparison of plants for germination toxicity tests in petroleum-contaminated soils. *Water, Air and Soil Pollution* 167: 211–219.
- BREITHOLTZ M., RUDÉN C., HANSSON S.O., BENGTSSON B.E. 2006. Ten challenges for improved ecotoxicological testing in environmental risk assessment. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 63(2): 324–335.
- BRITAIN J. 1993. Foam versus the environment. *Fire Prevention* 259(5): 24–27.
- BUHL K.J., HAMILTON S. 2000. Acute toxicity of fire-control chemicals, and surfactants to rainbow trout. *Translation of the American Fisheries Society* 129: 408–418.
- Buncefield. Hertfordshire Fire and Rescue Service's Review of Fire Response.** The Stationer Office, London 2006. Buncefield Major Incident Investigation.
- CANCILIA D.A., MARTINEZ J., AGGELEN G.C.V. 1998. Detection of Aircraft Deicing/Anti-icing Fluid Additives in a Perched Water Monitoring Well at an International Airport. *Environmental Science Technology* 32: 3834.
- CHRZANOWSKI Ł., OWSIANIAK M., LISIECKI P., SZULC A., CYPLIK P. 2009a. Two petroleum – degrading bacterial mixed cultures show different responses to biodiesel supplementation with respect to biodegradation of a synthetic mixture of aromatic hydrocarbons. Poster session presented at: Microbial Degradation of Soil Pollutants – Processes and Impact. CREAM and RECETO Symposium. KU-LIFE, Copenhagen, Denmark.

- CHRZANOWSKI Ł., STASIEWICZ M., OWSIANIAK M., SZULC A., PIOTROWSKA-CYPLIK A., OLEJNIK-SCHMIDT A.K., WYRWAS B. 2009b. Biodegradation of diesel fuel by a microbial consortium in the presence of 1-alkoxymethyl-2-methyl-5-hydroxypyridinium chloride homologues. *Biodegradation* 20: 661–671.
- CHRZANOWSKI Ł., OWSIANIAK M., SZULC A., LISIECKI P., CYPLIK P. 2010a. Comparison of fatty acid methyl esters and hydrocarbon biodegradation in diesel fuel, biodiesel and B20 blend under aerobic and nitrate reducing conditions. *Microbial Contaminant Degradation at Biogeochemical Interfaces: RaiseBio*, Leipzig, Helmholtz Centre for Environmental Research – UFZ, Leipzig: 8.
- CHRZANOWSKI Ł., OWSIANIAK M. 2010b. Environmental biodegradation of petroleum - a unique feature or microbial routine? Central European Congress of Life Sciences "Eurobiotech 2010" / Jagiellonian University, Kraków [i in.]. – Kraków, Poland, 20th – 22nd September 2010, 2010: 9.
- CHRZANOWSKI Ł., OWSIANIAK M. 2010c. Mikroorganizmy a ropa naftowa - nierozzerwalny duet. *Wiek Nafty* 69: 17–22.
- GAIKOWSKI M.P., HAMILTON S.J., BUHL K.J., MCDONALDS S.F., SUMMERS C.H. 1996. Acute toxicity on three fire-retardant and two fire-suppressant foam formulations to the early life stages of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environmental Toxicology and Chemistry* 15(8): 1365–1374.
- HAMILTON S.J., MCDONALD S.F., GAIKOWSKI M.P., BUHL K.J. 1996. Toxicity of Fire Retardant Chemicals to Aquatic Organisms: Progress Report. International Wildland Fire Foam Symposium, Thunderbay, Ontario, 1996, <http://www.npwrc.usgs.gov/resource/habitat/fireweb/nimish.htm>; Angus Fire: Managing Fire Fighting Foams in the Environment.
- HAMILTON S., LARSON D., FINGER S., POULTON B., VYAS N., HILL E. 1998. Ecological Effects of Fire Retardants and Fire Suppressant Foams. Jamestown, Northern Prairie Wildlife Research Center Home Page, <http://www.npwrc.usgs.gov/resource/othrdata/fireweb/fireweb.htm> (Version 02MAR98).
- HARRIS C.A., BRIAN J.V., POJANA G., LAMOREE M., BOOY P., MARCOMINI A., SUMP-TER J.P. 2009. The influence of a surfactant, linear alkylbenzene sulfonate, on the estrogenic response to a mixture of (xeno)estrogens in vitro and in vivo. *Aquatic Toxicology* 91: 95–98.
- <http://www.angusfire.co.uk>
- <http://www.angusfire.co.uk/foamconc/foamat/enviro.htm> (Foam and the Environment).
- <http://www.fia.uk.com>
- KINNER D.L. 1998. Sea birds suffering again In *The Florida Times-Union*: Jacksonville, FL, 1998: B–1.
- KOŁOCZEK H., KASZYCKI P. 2004. Biologiczne mechanizmy oczyszczania skażeń organicznych w glebie: 28–40; (<http://fundacja.ogr.ar.krakow.pl/pdf/Koloczek%20Kaszycycki%20str%2028-0.pdf>).

- LARSON D., NEWTON W. 1996. Effects of Fire Retardant Chemicals and Fire Suppressant Foam on North Dakota Prairie Vegetation. *Proceedings of North Dakota Academy of Science* 50: 137–144.
- ŁAWNICZAK Ł., MARECIK R., SZULC A., CHRZANOWSKI Ł. 2010. Is bioaugmentation with microbial consortia coupled with biosurfactant application a good strategy to clean up diesel fuel-contaminated soils? *Central European Congress of Life Sciences "Eurobiotech 2010" / Jagiellonian University, Kraków [i in.]*. – Kraków, Poland, 20th – 22nd September 2010: 18.
- MANAHAN S.E. 2010. *Toksykologia środowiska. Aspekty chemiczne I biochemiczne*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- MAŃCZAK K., CYPLIK P., MARECIK R., SZULC A., LISIECKI P., ŁAWNICZAK Ł., OWSIANIAK M., CHRZANOWSKI Ł. 2010. Biodegradacja mieszanin oleju napędowego i biodiesla w środowisku glebowym. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 43: 126–137.
- MCGUINNESS M., DOWLING D. 2009. Plant-associated bacterial degradation of toxic organic compounds in soil. *Int Journal Environ Res Public Health* 6(8): 2226–2247.
- MIZERSKI A., SOBOLEWSKI M., JABŁONOWSKI M. 2006. Piana kontra środowisko. Biodegradowalność środków pianotwórczych. *Przegląd Pożarniczy* 1:33.
- MOODY C.A., FIELD J.A. 1999. Determination of perfluorocarboxylates in ground water impacted by fire-fighting activity. *Environmental Science and Technology* 33: 2800–2806.
- MOODY C.A., FIELD J.A. 2000. Perfluorinated surfactants and the environmental implications of their use in fire-fighting foams. *Environmental Science and Technology* 34(18): 3864–3870.
- MOODY C.A., MARTIN J.W., WAI CHI KWAN. 2002. Monitoring perfluorinated surfactants in biota and surface water samples following an accidental of fire-fighting foam into Eto-biocoque Creek. *Environmental Science and Technology* 36(4): 545–551.
- OWSIANIAK M., CHRZANOWSKI Ł., SZULC A., HEIPIEPER H.J. 2009a. Effect of surfactants on biodegradation of diesel fuel and relation to cell surface hydrophobicity: studies on 218 microbial consortia isolated from contaminated soils. Poster session presented at: *Microbes and Man – Interdependence and Future Challenges*. 3rd FEMS Congress for European Microbiologists; Gothenburg, Sweden.
- OWSIANIAK M., CHRZANOWSKI Ł., SZULC A., STANIEWSKI J., OLSZANOWSKI A., OLEJNIK-SCHMIDT A., HEIPIEPER H.J. 2009b. Biodegradation of diesel/biodiesel blends by a consortium of hydrocarbon degraders: effect of the type of blend and the addition of biosurfactants. *Bioresource Technology* 100: 1497–1500.
- OWSIANIAK M., SZULC A., CHRZANOWSKI Ł., CYPLIK P., BOGACKI M., OLEJNIK-SCHMIDT A.K., HEIPIEPER H.J. 2009c. Biodegradation and surfactant-mediated biodegradation of diesel fuel by 218 microbial consortia are not correlated to cell surface hydrophobicity. *Applied Microbiology and Biotechnology* 84: 545–553.

- PALMROTH M.R.T., PICHTEL J., PUHAKKA J.A. 2002. Phytoremediation of subarctic soil contaminated with diesel fuel. *Biosource Technology* 84: 221–228.
- PENG S., ZHOU Q., CAI Z., ZHANG Z. 2009. Phytoremediation of petroleum contaminated soils by *Mirabilis Jalapa L.* in a greenhouse plot experiment. *Journal Hazard Mater* 168(2–3): 1490–1496.
- Raport to the Health and Safety Commission and the Environment Agency of the investigation into the explosions and fires at the Buncefield oil storage and transfer depot, Hemel Hempstead.** 11 December 2005, Health and Safety Executive 2006, <http://buncefieldinvestigation.gov.uk>, 22.11.2007.
- RUPPERT W.H., VERDONIK D.P., HANAUSKA CH. 2005. Environmental Impact of Fire Fighting Foams. Hughes Associates Inc.
- RUPPERT W.H., VERDONIK D.P., HANAUSKA C. 2010. Environment impact of fire fighting foams. Proceedings of Fourth International Symposium on Tunnel Safety and Security, March 17–19, Frankfurt am Main, Germany.
- SALAZAR S.M. 1985. Toxicity of Aqueous Filmforming Foams to Marine Organisms: Literature Review and Biological Assessment. Technical Document 825. Naval Ocean Systems Center, San Diego, CA.
- Seed germination/root elongation toxicity test.** EPA OPPTS 850.4200.
- SZULC A., KRÓL B., CHRZANOWSKI Ł., OWSIANIAK M., CYPLIK P., MARECIK R., PROCHASKA K. 2010. Oznaczenie toksyczności pian gaśniczych względem zdolności kiełkowania 4 wybranych roślin wzorcowych. Nowoczesne metody przygotowania próbek i oznaczania śladowych ilości pierwiastków. XIX Poznańskie Konwersatorium Analityczne; 8–9 kwietnia 2010 Poznań – Matusiewicz Henryk, Raciborski Maciej [oprac. red.]. PRODRUK, Poznań: 106.
- TRAPP S., KOHLER A., LARSEN L.C., ZAMBRANO K.C., KARLSON U. 2001. Phytotoxicity of fresh and weathered diesel and gasoline to willow and poplar trees. *Journal of Soil and Sediments* 2: 71–76.
- VYAS N.B., SPANN J.W., HILL, E.F. 1996. Effects of Silv-Ex on Terrestrial Wildlife. Proceedings of the North Dakota Academy of Science, <http://www.npwrc.usgs.gov/resource/habitat/fireweb/nimish.htm>