MONIKA BORUCKA

ZANIECZYSZCZENIA POWSTAJĄCE W TRAKCIE SPALANIA ŚRODKÓW OGRANICZAJĄCYCH PALNOŚĆ

MATERIAŁ INFORMACYJNY

CIOP PIB 75 LAT

Zrealizowano na podstawie wyników VI etapu programu wieloletniego pn. „Rządowy Program Poprawy Bezpieczeństwa i Warunków Pracy", finansowanego w zakresie zadań służb państwowych ze środków Ministerstwa Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej.
Zadanie nr: 3.ZS.09,

pt.: Analiza zanieczyszczeń powstających w trakcie spalania tworzyw sztucznych zawierających środki uniepalniające.

Koordynator Programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Autorka: dr inż. Monika Borucka, Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Projekt graficzny: Jolanta Maj Opracowanie: Dorota Marzec

Zdjęcie na okładce: /Freepik.com

DOI: 10.54215/Zanieczyszczenia_powstajace_w_trakcie_spalania_srodkow_ograniczajacych_palnosc_Borucka

© Copyright by Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Warszawa 2025

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

ul. Czerniakowska 16,

00-701 Warszawa

tel. (22) 623 36 98,

www.ciop.pl

1. Wstęp

Tworzywa sztuczne stanowią istotny element wielu przedmiotów codziennego użytku. Materiały polimerowe wykorzystywane w budownictwie, transporcie, meblarstwie czy elektronice muszą więc spełniać rygorystyczne wymagania dotyczące odporności ogniowej. Ma to na celu ograniczenie ryzyka powstania pożaru oraz zapewnienie dodatkowego czasu niezbędnego do bezpiecznej ewakuacji.

W celu zwiększenia ognioodporności materiałów polimerowych dodaje się do nich **środki zmniejszające palność** (uniepalniacze, środki uniepalniające, antypireny lub inhibitory spalania – ang. *flame retardants*). Są to substancje chemiczne o wysokiej temperaturze zapłonu, praktycznie niepalne. Środki uniepalniające stosuje się nie tylko w tworzywach sztucznych, lecz także w innych materiałach, takich jak tekstylia czy drewno.

Środki zmniejszające palność, ze względu na budowę chemiczną **można podzielić na**:

- Uniepalniacze halogenowe – substancje chemiczne zawierające atomy halogenów, takich jak brom i chlor.
- Uniepalniacze bezhalogenowe, które dzielą się na podgrupy w zależności od zawartych związków chemicznych:
  - uniepalniacze fosforowe, np. fosfoniany,
  - uniepalniacze azotowe, np. melamina,
  - uniepalniacze nieorganiczne (wodorotlenki), np. wodorotlenek glinu, wodorotlenek magnezu,
  - uniepalniacze na bazie boru oraz tlenków metali, takich jak tlenek żelaza czy tlenek tytanu.

Rodzaj zastosowanego antypirenu zależy przede wszystkim od końcowego przeznaczenia materiału polimerowego. Istotne znaczenie mają również warunki przetwarzania tworzywa oraz jego kompatybilność z danym dodatkiem. Najważniejszym czynnikiem decydującym o wyborze środka uniepalniającego jest jednak skuteczność jego działania. Za najbardziej efektywne uznaje się uniepalniacze halogenowe oraz fosforowe.

Mechanizm działania środków zmniejszających palność ściśle zależy od ich składu chemicznego. Antypireny mogą oddziaływać na proces spalania zarówno chemicznie, jak i fizycznie, działając w fazie gazowej lub fazie stałej.

Działanie chemiczne:

- w fazie gazowej – neutralizują reaktywne rodniki, które napędzają proces spalania,
- w fazie stałej – sprzyjają tworzeniu się zwęglonej warstwy ochronnej, zabezpieczającej powierzchnię materiału.

Działanie fizyczne:

- w fazie gazowej – rozcieńczają mieszaninę palną i pochłaniają ciepło,
- w fazie stałej – izolują materiał, ograniczając dopływ tlenu oraz działanie wysokiej temperatury.

Dzięki tym mechanizmom środki zmniejszające palność skutecznie spowalniają rozwój pożaru i ograniczają emisję palnych gazów.

Niestety, w przypadku zapłonu materiałów zawierających dodatki uniepalniające, **może dochodzić do emisji toksycznych produktów ich rozkładu**.

2. Toksyczne produkty rozkładu środków ograniczających palność

W dymie pożarowym emitowanym podczas pożarów z udziałem tworzyw sztucznych mogą być obecne liczne toksyczne gazy i związki chemiczne, z których najgroźniejsze to:

- **Tlenek węgla (CO)** jest to najbardziej niebezpieczny składnik gazów pożarowych i główna przyczyna śmiertelnych zatruć podczas pożarów. CO wiąże się z hemoglobiną w krwi około 200-250 razy silniej niż tlen, tworząc karboksyhemoglobinę (HbCO), blokując transport tlenu do tkanek i narządów, co prowadzi do hipoksji (niedotlenienia). Tlenek węgla łączy się również z mioglobiną w komórkach mięśniowych, co zmniejsza dyfuzję tlenu do mięśnia sercowego i mięśni szkieletowych [1].
- **Cyjanowodór (HCN)** to silnie trujący gaz, około **dwadzieścia pięć razy bardziej toksyczny niż tlenek węgla** [1]. Działa na poziomie komórkowym, **blokując enzym oksydazę cytochromową w mitochondriach**, odpowiedzialną za wykorzystanie tlenu. W rezultacie **komórki tracą zdolność oddychania**, co prowadzi do gwałtownego niedotlenienia (hipoksji histotoksycznej), **nawet przy prawidłowym poziomie tlenu we krwi** [2, 3].
- **Ditlenek węgla CO_2** w ilości, które mogą powstać w pożarze nie jest uważany za powodujący znaczną toksyczność. Jednakże wdychanie CO_2 w atmosferze pożaru powoduje efekty fizjologiczne, które zwiększają toksyczność innych produktów spalania. Wzrost stężenia CO_2 stymuluje częstość i głębokość oddechu, zwiększając minutową objętość oddechową. Prowadzi to do wzrostu ilości wszelkich obecnych toksyn, które są wdychane w danym okresie. Długotrwałe narażenie na względnie wysokie stężenia CO_2 wynoszące od 7 do 10 % i trwające kilka godzin może powodować wystąpienie silnego stresu, nudności, a nawet utratę przytomności [4].
- **Tlenki azotu (NOx),** tlenek azotu NO i ditlenek azotu NO_2 to niepalne gazy występujące w środowisku pożaru. W wysokich stężeniach tlenek azotu NO jest szybko utleniany do ditlenku azotu NO_2. Jednak w sytuacji pożarowej większość

NO pozostaje bez zmian. Wysokie stężenie tych gazów może powodować odmę oraz śmierć [1].

- **Akroleina (C_3H_4O)** jest najsilniejszym z czynników drażniących. Działa silnie drażniąco na drogi oddechowe i oczy oraz jest silnym czynnikiem łzawiącym. Wykazano, że stężenia akroleiny w zakresie od 0,5 do 5 ppm powodują łzawienie i podrażnienie oczu u ludzi w ciągu 10 minut ekspozycji. Ekspozycja na akroleinę może spowodować wystąpienie obrzęku płuc, który może ujawnić się dopiero kilka godzin po ekspozycji. Obrzęk płuc jest spowodowany stanem zapalnym błony śluzowej dróg oddechowych wynikającym z denaturacji białek wywołanej przez akroleinę. Wykazano, że narażenie na akroleinę w stężeniach powyżej 10 ppm prowadzi do zgonu w ciągu zaledwie kilku minut [4].
- **Formaldehyd (CH_2O)** jest silnym czynnikiem drażniącym. Wdychanie formaldehydu w wysokich stężeniach powoduje wystąpienie obrzęku krtani i płuc, który może być potencjalnie śmiertelny i może wystąpić z opóźnieniem do kilku godzin po narażeniu [4].
- **Lotne związki organiczne** (VOC, ang. *Volatile Organic Compounds*) to toksyczne substancje chemiczne zawierające węgiel, które łatwo parują w temperaturze pokojowej m.in.: benzen, formaldehyd, toluen, aceton. Najczęściej spotykane VOC w dymach pożarowych to: **benzen, toluen, ksyleny, formaldehyd, aceton, styren, chloroform, aldehydy i ketony**. Strażacy są narażeni na wdychanie VOC podczas gaszenia i prac porządkowych po pożarze. Lotne związki organiczne w dymach pożarowych są poważnym zagrożeniem zdrowotnym. Mają działanie drażniące, toksyczne, a wiele z nich jak: **benzen, butadien, aldehyd octowy** jest rakotwórczych [5, 6] .
- **Średniolotne związki organiczne** (SVOC, ang. *Semi-Volatile Organic Compounds*) substancje organiczne, które parują wolniej niż VOC, ale nadal mogą występować w fazie gazowej lub osadzać się na cząstkach dymu i pyłu [7].

W dymach pożarowych obecne są m.in.:

- **wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne** (WWA, np. benzo[a]piren),
- **ftalany** (stosowane jako plastyfikatory tworzyw),
- **polibromowane etery difenylowe** (PBDE, stosowane jako środki ograniczające palność),
- **dioksyny i furany**,
- **polichlorowane bifenyle** (PCB, produkty spalania m.in. środków ograniczających palność).

SVOC są **trwałymi zanieczyszczeniami organicznymi** – bardzo powoli się rozkładają. Zanieczyszczają glebę, wodę i powietrze wokół pogorzelisk. Wykazują **bioakumulację i biomagnifikację** – wchodzą do łańcuchów pokarmowych i kumulują się w organizmach zwierząt i ludzi. Strażacy i mieszkańcy terenów po pożarach są narażeni na te substancje nie tylko podczas samego zdarzenia, ale także **po wielu**

dniach, a nawet tygodniach. Badania epidemiologiczne wskazują, że powtarzana ekspozycja na WWA, dioksyny i PCB zwiększa u strażaków ryzyko nowotworów i zaburzeń hormonalnych [4 -6, 8-11].

Natomiast dodatek do tworzyw sztucznych środków opóźniających zapłon może powodować, że w gazach i dymach pożarowych obecne będą również substancje takie jak:

- **Chlorowodór (HCl)** jest to silnie drażniący gaz nawet przy niewielkich stężeniach (ok. 100 ppm). Podczas pożaru chlorowodór jest bardzo niebezpieczny, ponieważ działa żrąco i drażniąco na skórę, oczy i drogi oddechowe, wywołując oparzenia, obrzęk krtani, a nawet płuc. Narażenie na chlorowodór może prowadzić do poważnych obrażeń, utrudnienia oddychania i uduszenie. W przypadku pożaru krytyczny jest również kontakt chlorowodoru z wodą gaśniczą, który powoduje wytworzenie się kwasu solnego silnie żrącego i korozyjnego, co stwarza zagrożenie również dla sprzętu ratowniczego i konstrukcji [12].
- **Bromowodór (HBr)** to kolejny gaz z grupy kwasów halogenowych, który może być produktem spalania, zwłaszcza syntetycznych materiałów polimerowych. Dostępne są jedynie bardzo ograniczone dane dotyczące działania drażniącego HBr, które nie zostało zbadane tak dokładnie jak HCl. Oczekuje się, że skutki będą podobne do tych wywołanych przez HCl w porównywalnych stężeniach [1, 4].
- **Pentatlenek difosforu, tlenek fosforu(V) (P_2O_5)**. Spalanie związków zawierających fosfor (będącego składnikiem wielu substancji uniepalniających) może prowadzić do powstania pentatlenku fosforu (P_2O_5) i kwasu fosforowego. Pięciotlenek fosforu działa żrąco na oczy i górne drogi oddechowe, ponieważ łatwo reaguje z wilgocią w błonach śluzowych, tworząc kwas ortofosforowy. Wdychanie P_2O_5 może również prowadzić do obrzęku płuc, którego wystąpienie może być opóźnione o kilka godzin po usunięciu z miejsca narażenia [4].
- **Fenol** to toksyczny i żrący gaz, powodujący oparzenia i uszkodzenia skóry, oczu oraz dróg oddechowych.
- **Chlorowane fenole** to grupa toksycznych, żrących, a w niektórych przypadkach (np. 2,4,6-trichlorofenol, pentachlorofenol) mutagennych i rakotwórczych substancji chemicznych. Chlorofenole stanowią również zagrożenie dla środowiska wodnego.
- **Bromowane fenole** są to silnie toksyczne i żrące substancje chemiczne, powodujące poważne oparzenia i uszkodzenia skóry oraz oczu. Wchłaniają się przez skórę i drogi oddechowe, mogą uszkadzać nerki, wątrobę i układ nerwowy, a długotrwałe narażenie może prowadzić do śmierci.
- **Chlorowane i bromowane węglowodory alifatyczne (CWG i BWG)** toksyczność tych związków rośnie z długością łańcucha węglowodorowego, ze wzrostem ilości atomów chloru/bromu i ich rozmieszczenia w cząsteczce oraz ilości

wiązań pomiędzy atomami węgla. Wykazują działanie toksyczne na ośrodkowy i obwodowy układ nerwowy, wątrobę, nerki i mięsień sercowy. Warto zauważyć, że substancje te same w sobie są szeroko stosowane jako rozpuszczalniki, środki czyszczące i gaśnicze.

- **Chlorowane i bromowane węglowodory aromatyczne** to jedne z najbardziej toksycznych i trwałych, rakotwórczych substancji, które zaburzają układ odpornościowy i hormonalny.

Chloro- i bromobenzeny oraz chloro- i bromofenole są również uznawane za prekursory polihalogenodibenzodioksyn i polihalogenodibenzofuranów.

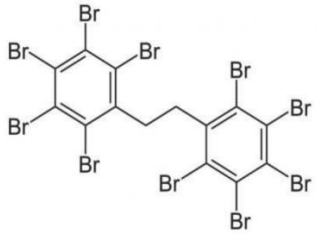
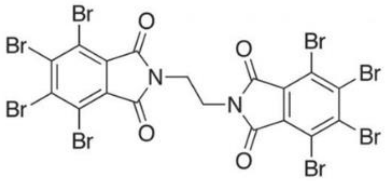
- **Melamina** – obecnie nie ma dowodów na to, że melamina może powodować nowotwory u ludzi. Jednak ekspozycja na wysokie stężenie melaminy może powodować powstawanie kamieni w pęcherzu moczowym u ludzi.
- **Związki boru** – toksyczność tlenku boru oraz jego pochodnych, takich jak kwas borowy czy boraks, zależy od dawki i drogi narażenia. W wysokich stężeniach substancje te mogą być szkodliwe dla organizmu, prowadząc do uszkodzenia nerek, zaburzeń metabolicznych, objawów ze strony układu nerwowego oraz problemów rozrodczych. Borany mogą również gromadzić się w organizmie, wywoływać podrażnienia skóry i oczu oraz stanowić zagrożenie dla środowiska wodnego.
- **Nierozłożone środki opóźniające palność** – ze względu na trwałość, zdolność do bioakumulacji oraz toksyczność uniepalniaczy, w USA i Unii Europejskiej podjęto działania mające na celu ograniczenie lub całkowite wyeliminowanie halogenowych opóźniaczy palenia w niektórych zastosowaniach. Tetra- do heptaPBDE zostały objęte Konwencją Sztokholmską [13,14]. W UE od 2009 roku zakazane jest stosowanie dwóch z trzech technicznych PBDE (pentaBDE i octaBDE), natomiast dekaBDE nie może być używany w urządzeniach elektrycznych i elektronicznych [15]. Na liście Konwencji znajdują się również heksabromocyklododekan (HBCDD) oraz heksabromobifenyl [16]. Substancje te nadal mogą występować w produktach i gotowych wyrobach, a ich wysoka stabilność termiczna sprawia, że w trakcie pożarów mogą być obecne w gazach i dymach pożarowych. Dodatkowo bardzo często brakuje wystarczających danych dotyczących toksyczności współcześnie stosowanych środków ograniczających palność.

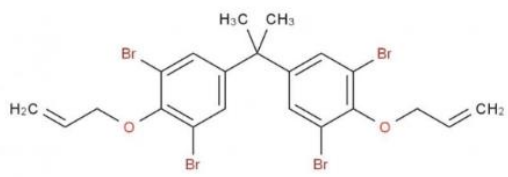
3. Wyniki badań własnych

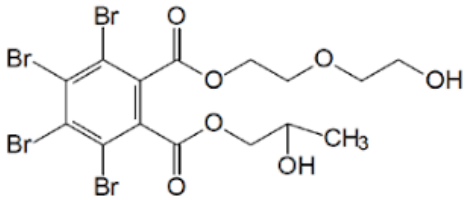
Celem badań była identyfikacja niebezpiecznych substancji emitowanych podczas rozkładu termicznego i spalania wybranych środków opóźniających zapłon. Analizy przeprowadzono dla komercyjnie dostępnych środków uniepalniających — zarówno halogenowych, jak i bezhalogenowych, opartych na związkach fosforu, azotu i boru. Do badań wykorzystano stacjonarny piec rurowy (piec Pursera), analizator gazów duszących i drażniących oraz chromatograf gazowy sprzężony ze spektrometrem mas.

W tabeli przedstawiono charakterystykę wybranych środków zmniejszających palność oraz zestawienie substancji chemicznych zidentyfikowanych podczas przeprowadzonych badań, które mogą powstawać w wyniku termicznego rozkładu i spalania tych środków.

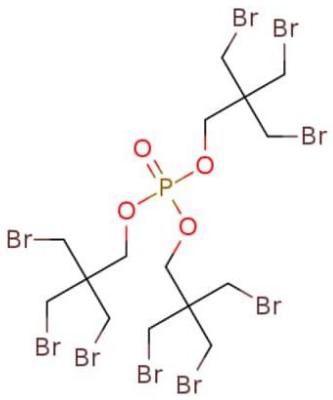
Tabela. Charakterystyka wybranych środków zmniejszających palność oraz zestawienie substancji chemicznych mogących powstawać podczas termicznego rozkładu i spalania tych środków [17-19]

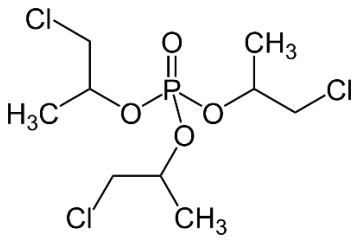
Nazwa środka uniepalniającego	Nr CAS	Wzór strukturalny substancji zmniejszającej palność	Zastosowanie	Zidentyfikowane produkty rozkładu termicznego i spalania
1,2-bis (pentabromofenylo) etan **DBDPE**	84852-53-9		polistyren, tworzywa termoplastyczne, osłony kabli, izolatory, elastomery i tworzywa termoutwardzalne	CO, CO_2, N_2O, NO, NO_2, CH_2O, HCN, C_2H_4, HBr, Br_2, Tribromometan, Tribromoeten, Tetrabromometan, Tetrabromoeten, 1,3,5-tribromobenzen, 1,2,4,5-tetra(bromometylo)-benzen, 1,2,4,5-tetrabromobenzen, 1,5-dibromo-2,6-bis(bromometylo)-naftalen
1,2-bis(tetrabromo ftalimido)etan **EBTEBPI**	32588-76-4		poliolefiny, polistyren, poliestry termoplastyczne (PBT, PET itp.), poliwęglany i elastomery	CO, CO_2, N_2O, NO, NO_2, CH_2O, HCN, NH_3, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_8, HBr, Br_2, Bromek pirydyny, Tribromometan, Tribromoeten, 1,4-bis(1-bromoetylo)-benzen, Tetrabromometan, 1,2-dibromobenzen, 2,5-dibromo-3,6-dimetylobenzonitryl, Tetrabromoeten,

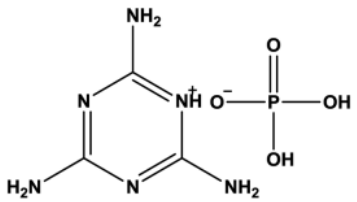
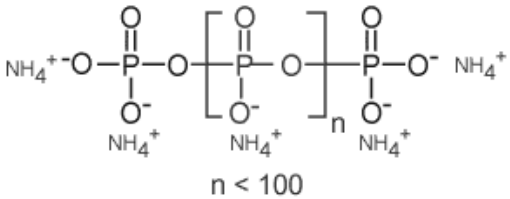
Nazwa środka uniepalniającego	Nr CAS	Wzór strukturalny substancji zmniejszającej palność	Zastosowanie	Zidentyfikowane produkty rozkładu termicznego i spalania
				2-(3,4-dibromofenylo)pirydyna, 1,3,5-tribromobenzen, 2,4,6-tribromofenol, 1,2,4,5-tetrabromobenzen, 2,3,4,5,6-pentabromostyren, 1,5-dibromo-2,6-bis(bromometylo)-naftalen, 3,5,8-tribromo-1,10-fenantrolina
Eter diallilowy tetrabromobisfenolu A **TBBPA-BAE**	25327-89-3		żywica polistyrenowa, nienasycone poliestry, spienione poliestry,	CO, CO_2, N_2O, NO, NO_2, CH_2O, HCN, NH_3, CH_4, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_8, HBr, Br_2, Bromek izopropenylu, Dibromometan, Tribromometan , 1,3-dibromopropan, Bromobenzen, Fenol, Benzofuran, 2-bromofenol, 2-metylobenzofuran, 5-bromobenzofuran, 2-propylofenol, 4-bromofenol, 1-(3-bromo-4-hydrofenylo)etanon, 2,4-dibromofenol, 5-bromo-2-metylobenzofuran, 2,6-dibromobenzen,

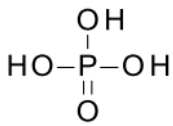
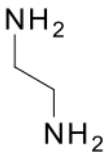
Nazwa środka uniepalniającego	Nr CAS	Wzór strukturalny substancji zmniejszającej palność	Zastosowanie	Zidentyfikowane produkty rozkładu termicznego i spalania
				2-bromo-1,4-benzenodiol,2,4,6--tribromofenol, 2,6-dibromohydrochinon
Diol tetrabromoftalanu **PHT4-DIOL**	77098-07-8		sztywne pianki poliuretanowe klasy V-1 i klasy V-2 zgodnie ze standardem UL 94	CO, CO_2, N_2O, NO, NO_2, CH_2O, HCN, NH_3, CH_4, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_8, C_6H_{14} HBr, Br_2, Propanal, 2-Propen-1-ol, Bromometan, Dibromometan, 2-bromoetanol, Bromoaceton, 1-bromo-2-propanol, 3-pentanol, Tribromometan, 2,3-dibromo-1--propen, Bromobenzen, Tribromoeten, Fenol, Węglan propylene,2-bromofenol, 1,1'-oksybis[2-bromo]etan, Naftalen, 1,4-dibromobenzen, Tetrabromoeten, 5-bromobenzofuran, 4-bromofenol, 2,4-dibromofenol, 4,5-dibromo-3(2H)pirydazynon, 1-bromo-2(2-metoksyetoksy)etan, 1,1'-oksybis[2-(2-bromoetoksy]etan,

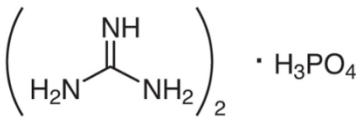
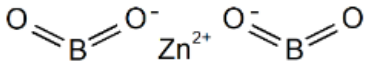
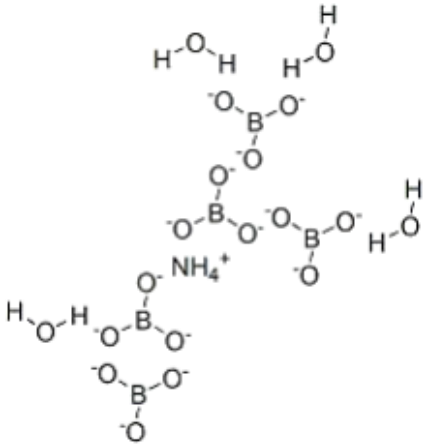
Nazwa środka uniepalniającego	Nr CAS	Wzór strukturalny substancji zmniejszającej palność	Zastosowanie	Zidentyfikowane produkty rozkładu termicznego i spalania
				2,5-dibromo-3,6-dimetylobenzonitryl, 1,2,4-tribromobenzen, 2-bromonaftalen, Dibenzofuran,1,2,4-tribromo-5-metylobenzen, 2,4,6-tribromofenol, 3,6-dibromo-1-karbazoloamina, 1,2,4,5-tetrabromobenzen, 1,4-dibromonaftalen, 2,4,6-tribromo-1,3-benzenodiol, Eter 2,4,4'-tribromodifenylu, 3,4,5,6-tetrabormo-o-ksylen, 2,3,5,6-tetrabormo-o-ksylen, 3,6-dibromobenzo[e]pyren, 1,5-dibromo-2,6-bis(bromometylo)naftalen, Alkohol 2,3,4,5,6-pentabromobenzylowy, 1,2,3,4-tetrabromo-5-metoksy-6-metylobenzen, Kwas 3,4,5-tribromobenzoesowy, 4,5,6,7-tetrabromo-1,3-izobenzofuranodion

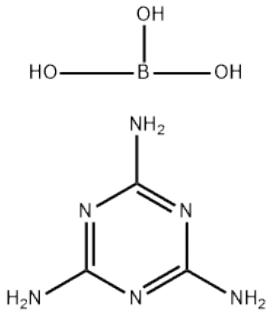
Nazwa środka uniepalniającego	Nr CAS	Wzór strukturalny substancji zmniejszającej palność	Zastosowanie	Zidentyfikowane produkty rozkładu termicznego i spalania
Fosforan (V) tris(tribromo neopentylu) **TTBNPP**	19186-97-1		żywice polipropylenowe	CO, CO_2, N_2O, NO, NO_2, CH_2O, HCN, NH_3, CH_4, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_8, C_6H_{14} HBr, Br_2, Dibromometan, Benzen, 1-bromo-2-metylopropen, 3-bromofuran, 1,1-dibromoetan, 5-bromo-1,3-pentadien, 6-bromo-2-heksyn, Tribromometan, Bromobenzen, 1,4-dibromo-2-buten, Fenol, Benzofuran, 2,4-dibromo-1-buten, 2-bromofenol, 3,4-dibromo-1-penten, Naftalen, 1,4-dibromobenzen, 1,1-dibromo-2-bromomethylocyklopropan, 2,3,4-tribromopentan, 5-bromobenzofuran, 4-bromofenol, 2,4-dibromofenol, 3-bromo-2,2-bis(bromometylo)-1-propanol, bifenyl, 1,2,4-tribromobenzen, 2-bromonaftalen, Dibenzofuran, 1,2,3,4-tetrabromopentan

Nazwa środka uniepalniającego	Nr CAS	Wzór strukturalny substancji zmniejszającej palność	Zastosowanie	Zidentyfikowane produkty rozkładu termicznego i spalania
Fosforan (V) tris(2-chloro-1-metyloetylowy) **TCPP**	1244733-77-4		tworzywa poliuretanowe, żywice epoksydowe, żywice winyloestrowe, nienasycone żywice poliestrowe	CO, CO_2, N_2O, NO, NO_2, CH_2O, HCN, NH_3, CH_4, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_8, C_6H_{14} HCl, Kwas octowy, 1-chloro-2-butyn, benzen, 2-chloro-2-propenal, 1-chloro-2-propanon, 2-chloro-1-propanol, Toluen, Chlorobenzen, Fenyloetyn, Styren, 1,3-dichloro-2-propanol, Benzaldehyd, Fenol, 3-chloro- heksadien, 1,1'-oxybis[3-chloro]-propan, Naftalen, Bifenyl, Acenaftylen, Dibenzofuran, Antracen, Fosforan tris(2-chloro-1-metyloetylowy) **TCPP**, Fosforan bis(2-chloro-1- metyloetylowy) 2-chloropropylowy

Nazwa środka uniepalniającego	Nr CAS	Wzór strukturalny substancji zmniejszającej palność	Zastosowanie	Zidentyfikowane produkty rozkładu termicznego i spalania
O-fosforan melaminy **MP**	20208-95-1		polipropylen i polietylen, bawełna, farby	CO, CO_2, N_2O, NO, NO_2, CH_2O, HCN, NH_3, CH_4, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_8, C_6H_{14} Diazyryna, 5-amino-6-nitrozo- pirimidino-2,4(1H,3H)-dion, Diazometan, Kwas acetohydroksamowy, Mocznik, 1,3,5-triazyno-2,4,6-triamina (**Melamina**), Dicyjanodiamid, 4,4'-(1-metyloethylideno)bis-Fenol
Polifosforan amonu **APP**	68333-79-9		tworzywa sztuczne, tekstylia, powłoki i produkty drewniane	CO, CO_2, N_2O, NO, NO_2, CH_2O, HCN, NH_3, CH_4, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_8, C_6H_{14} 2-propenonitryl, Benzen, Heksadekanonitryl, Oktadekanonitryl, Oleanitryl

Nazwa środka uniepalniającego	Nr CAS	Wzór strukturalny substancji zmniejszającej palność	Zastosowanie	Zidentyfikowane produkty rozkładu termicznego i spalania
O-fosforan etylenodiaminy **SFM31103**	14582-17-6	 	polipropylen	CO, CO_2, N_2O, NO, NO_2, CH_2O, HCN, NH_3, CH_4, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_8, C_6H_{14} Sól monoamonowa kwasu karbaminowy, Etylenodiamina, Aminopirazyna, 2-metylo-5-propylo pirazyna, 2-propenonitryl, Benzen, Toluen, Formamid, Pirazyna, Pirydyna, Fumaronitryl, Etynelopirazyna, Benzaldehyd, 4-pirydyno-karboksyaldehyd, Fenol, Benzonitryl, 1H-Pirrolo-2,5-dion, 6-hydroksy-(1H)-2-Piridinon, 1H-Pirrolo-2-Karbonitril, Naftalen, Chinoksalina, Ftalimid, 2-cyjanobenzaldehyd, Dibenzofuran, Ester bis[(1,1-dimetyloetylo)fenylo]-fenylowy kwasu fosforowego

Nazwa środka uniepalniającego	Nr CAS	Wzór strukturalny substancji zmniejszającej palność	Zastosowanie	Zidentyfikowane produkty rozkładu termicznego i spalania
Fosforan bisguanidynowy **SFM 31107**	5423-23-4		drewno i papier	CO, CO_2, N_2O, NO, NO_2, CH_2O, HCN, NH_3, CH_4, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_8, C_6H_{14} Diazyryna
Bezwodny boran cynku **FIREBREAK 500**	12767-90-7		polieteroketony, polisulfony, fluoropolimery, poliestry, nylon	CO, CO_2, N_2O, NO_2, CH_2O, NH_3, 4,4'-(1-metyloetylideno)bis-fenol
Tetrahydrat pentaboranu amonu	12046-04-7		celuloza, izolacje i papier, pianki epoksydowe, termoplastyczne poliuretany i pianki poliuretanowe	H_2O, N_2O, NO, NO_2, CH_2O, HCN, NH_3, C_2H_4, 1,3,5-triazyno-2,4,6-triamina (**Melamina**)

Nazwa środka uniepalniającego	Nr CAS	Wzór strukturalny substancji zmniejszającej palność	Zastosowanie	Zidentyfikowane produkty rozkładu termicznego i spalania
Boran melaminy **Adforced FR MB**	53587-44-3		tworzywa sztuczne, kleje i tekstylia	CO, CO_2, N_2O, NO, NO_2, CH_2O, HCN, NH_3, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_8, C_6H_{14} Kwas acetohydroksamowy, Diazyryna, 1,3,5-triazyno-2,4,6-triamina (**Melamina**), 1-Nitro-2-propanon, 9-metyleno-9H-fluoren, Pyren

4. Podsumowanie

- Skuteczność środków uniepalniających powinna być oceniana nie tylko pod kątem ich zdolności do ograniczania palności, lecz także toksyczności produktów spalania.
- Choć środki halogenowe cechują się wysoką skutecznością w ograniczaniu palności, należy pamiętać, że podczas spalania materiałów je zawierających dochodzi do emisji szczególnie niebezpiecznych związków chemicznych, takich jak chlorowane i bromowane fenole oraz chlorowane i bromowane węglowodory, w tym również związki aromatyczne.
- Uniepalniacze fosforowo-azotowe zmniejszają ilość toksycznych emisji dzięki tworzeniu warstwy zwęgliny, jednak nadal powodują emisję znacznych ilości amoniaku i cyjanowodoru. W gazach i dymach powstających podczas rozkładu tej grupy środków oraz materiałów je zawierających obecne są również związki fosforu, m.in. pentatlenek fosforu (P_2O_5).
- Środki opóźniające palność na bazie boru nie generują dużych ilości toksycznych produktów spalania, jednak w emitowanych gazach nadal obecne są amoniak, cyjanowodór oraz inne związki azotu i boru. Narażenie na tlenek boru może powodować bóle i zawroty głowy, nudności oraz wymioty, a także prowadzić do uszkodzenia wątroby i nerek.
- Analiza produktów spalania jest kluczowym elementem oceny skuteczności systemów uniepalniających i powinna być uwzględniana przy opracowywaniu nowych rozwiązań. To właśnie toksyczne dymy stanowią główne zagrożenie dla życia i zdrowia ludzi podczas pożaru.

Bibliografia

[1] R. Porowski, Z. Kuźnicki, D. Małozięć, A. Dziechciarz, Oznaczanie toksyczności produktów spalania – przegląd stanu wiedzy, Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza (2018) 82–98. https://doi.org/10.12845/bitp.52.4.2018.5.

[2] About National Institute for Occupational Safety and Health | NIOSH | CDC, (n.d.). https://www.cdc.gov/niosh/about/index.html (dostęp 22.08.2025).

[3] National Library of Medicine (NLM), National Center for Biotechnology Information (NCBI). https://www.ncbi.nlm.nih.gov/home/about/, (dostęp 22.08.2025).

[4] J.C. Wakefield, A toxicological review of the products of combustion, Health Protection Agency, Centre for Radiation, Chemical and Environmental Hazards, Chemical Hazards and Poisons Division, 2010.

[5] T. Barboni, M. Cannac, V. Pasqualini, A. Simeoni, E. Leoni, N. Chiaramonti, Volatile and semi-volatile organic compounds in smoke exposure of firefighters during prescribed burning in the Mediterranean region, Int J Wildland Fire 19 (2010) 606–612. https://doi.org/10.1071/WF08121.

[6] D.T. Ketcherside, D.D. Miller, D.R. Kenerson, P.S. Scott, J.P. Andrew, M.A.Y. Bakker, B.A. Bundy, B.K. Grimm, J. Li, L.A. Nuñez, D.L. Pittman, R.P. Uhlorn, N.A.C. Johnston, Effects of Wildfire Smoke on Volatile Organic Compound (VOC) and PM2.5 Composition in a United States Intermountain Western Valley and Estimation of Human Health Risk, Atmosphere (Basel) 15 (2024). https://doi.org/10.3390/atmos15101172.

[7] Exposure Assessment Tools by Chemical Classes - Other Organics | US EPA, (n.d.). https://www.epa.gov/expobox/exposure-assessment-tools-chemical-classes-other-organics?utm_source=chatgpt.com#vocs (dostęp 22.08.2025).

[8] F. Hewitt, A. Christou, K. Dickens, R. Walker, A.A. Stec, Release of volatile and semi-volatile toxicants during house fires, Chemosphere 173 (2017) 580–593. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.079.

[9] Y. Liang, R.A. Wernis, K. Kristensen, N.M. Kreisberg, P.L. Croteau, S.C. Herndon, A.W.H. Chan, N.L. Ng, A.H. Goldstein, Gas-particle partitioning of semivolatile organic compounds when wildfire smoke comes to town, Atmos Chem Phys 23 (2023) 12441–12454. https://doi.org/10.5194/acp-23-12441-2023.

[10] O. Adetona, TOXICITY OF WILDLAND FIRE SMOKE EVIDENCE AND RESEARCH GAPS Inhalation and Respiratory Specialty Section Society of Toxicology, 2022.

[11] D.T. Ketcherside, D.D. Miller, D.R. Kenerson, P.S. Scott, J.P. Andrew, M.A.Y. Bakker, B.A. Bundy, B.K. Grimm, J. Li, L.A. Nuñez, D.L. Pittman, R.P. Uhlorn, N.A.C. Johnston, Effects of Wildfire Smoke on Volatile Organic Compound (VOC) and PM2.5 Composition in a United States Intermountain Western Valley and Estimation of Human Health Risk, Atmosphere (Basel) 15 (2024). https://doi.org/10.3390/atmos15101172.

[12] PVC – fakty i mity | Strona 3 – Wiadomości – Wortal Plastech, (n.d.). https://www.plastech.pl/wiadomosci/PVC-fakty-i-mity-11374?p=3 (accessed August 26, 2025).

[13] D.C.G. Muir, C.A. de Wit, Trends of legacy and new persistent organic pollutants in the circumpolar arctic: Overview, conclusions, and recommendations, Science of The Total Environment, 408 (2010) 3044- 51.

[14] URL1, Stockholm convention homepage, http://chm.pops.int/default.aspx, accessed 2017-03.

[15] ECJ, European Court Justice, Cases C-14/06 and C-295/06, Judgement of the court, 1 April 2008, Directive 2002/95/EC and Commision Decision 2005/717/EC, 2008.

[16] K. Kay, Polybrominated biphenyls (PBB) environmental contamination in Michigan, 1973–1976, Environmental Research, 13 (1977) 74-93.

[17] M. Borucka, K. Mizera, J. Przybysz, A. Gajek. Sprawozdanie z realizacji projektu 3.ZS.09 pt. Analiza zanieczyszczeń powstających w trakcie spalania tworzyw sztucznych zawierających środki uniepalniające – etap 1: Ocena właściwości palnych i związków powstających w trakcie spalania środków ograniczających palność, zawierających podstawniki halogenowe (chlorowe i bromowe), lata realizacji 2023–2025. Warszawa: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

[18] M. Borucka, K. Mizera, J. Przybysz, A. Gajek. Sprawozdanie z realizacji projektu 3.ZS.09 pt. Analiza zanieczyszczeń powstających w trakcie spalania tworzyw sztucznych zawierających środki uniepalniające – etap 2: Ocena właściwości palnych i związków powstających w trakcie spalania środków ograniczających palność, w których skład

wchodzą reszta kwasu fosforowego i grupy aminowe, lata realizacji 2023–2025. Warszawa: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

[19] M. Borucka, K. Mizera, J. Przybysz, A. Gajek. Sprawozdanie z realizacji projektu 3.ZS.09 pt. Analiza zanieczyszczeń powstających w trakcie spalania tworzyw sztucznych zawierających środki uniepalniające – etap 3: Ocena właściwości palnych i związków powstających w trakcie spalania środków ograniczających palność, zawierających resztę kwasu borowego, krzemowego oraz kwasów organicznych, lata realizacji 2023–2025. Warszawa: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.