

Maciej Celiński  
Monika Borucka  
Agnieszka Gajek  
Kamila Sałasińska

**Emisja substancji  
powstających podczas  
pożaru substancji  
słodzących z grupy  
polialkoholi cukrowych  
– materiały informacyjne**

Materiały informacyjne CIOP-PIB

Emisja substancji powstających podczas pożaru substancji słodzących z grupy polialkoholi cukrowych – materiały informacyjne

*Opracowano na podstawie wyników IV etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, sfinansowanego w latach 2017-2019 w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego/Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.*

*Koordinator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy*

*Projekt II.N.8: Badanie parametrów pożarowych i wybuchowych substancji słodzących z grupy polialkoholi cukrowych oraz identyfikacja toksycznych produktów ich spalania*

Autorzy:

dr inż. Maciej Celiński, dr inż. Monika Borucka, dr Agnieszka Gajek, dr Kamila Sałasińska – Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy, Zakład Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych, Pracownia Bezpieczeństwa Chemicznego

Zdjęcie na okładce: Bigstock

© Copyright by

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Warszawa 2019

**CIOP**  **PIB**

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

ul. Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa

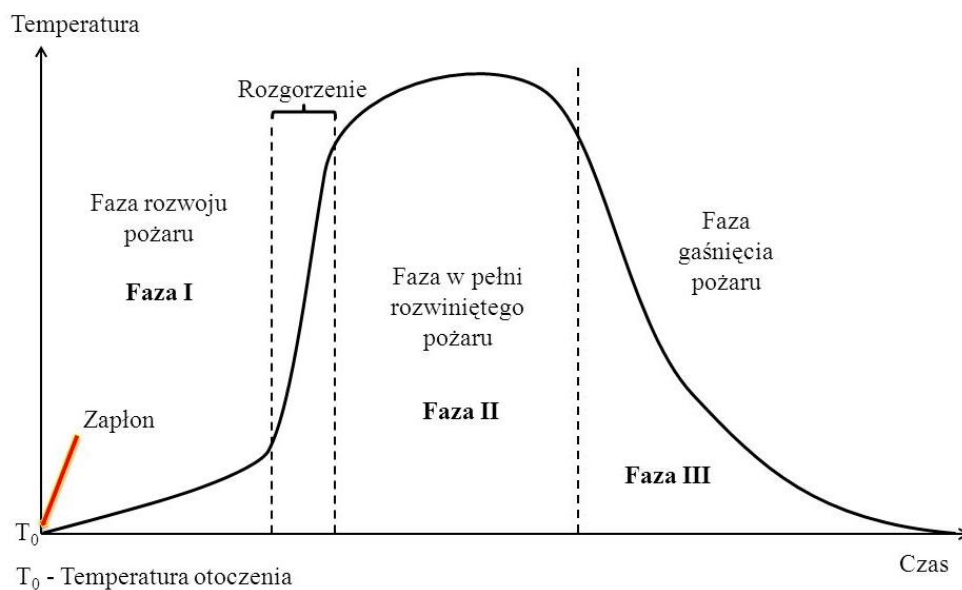
tel. (48-22) 623 36 98, [www.ciop.pl](http://www.ciop.pl)

## 1. Wprowadzenie

### 1.1. Rozwój pożaru

Podczas pożaru człowiek jest narażony na oddziaływanie wielu czynników bezpośrednio wpływających na jego zdrowie i życie. Najczęściej zalicza się do nich: płomienie i gorące gazy pożarowe, dym, toksyczne produkty rozkładu, niedobór tlenu, spadające elementy. Proces przebiegu pożaru zwykle dzielony jest na cztery fazy pożaru (rys. 1).

Faza pierwsza obejmuje etap zwiększania powierzchni pożaru i rozprzestrzenianie się ognia od źródła pożaru. W fazie tej następuje gwałtowny wzrost temperatury pożaru, a na jej koniec występuje zjawisko rozgorzenia. Faza druga to pożar w pełni rozwinięty, w którym płomienie obejmują całe pomieszczenie. Charakteryzuje się ona najwyższą temperaturą i może osiągać 1200°C. W fazie trzeciej następuje dopalanie pozostałości materiałów palnych i spadek temperatury. Ostatnia, czwarta faza to stygnięcie pogorzeliska i osiągnięcie temperatury zewnętrznej.



Rys. 1. Fazy pożaru [źródło: opracowanie własne]

Uwzględniając zjawiska towarzyszące pożarom i ich przebieg, w pożarach wyróżniamy trzy strefy: spalania, oddziaływania cieplnego oraz zadymienia. Strefa spalania to przestrzeń, w której zachodzą procesy rozkładu termicznego, spalanie materiałów palnych. Przy spalaniu bezpłomie-

niowym i tlenu strefa ta jest tożsama z powierzchnią spalania. Strefa spalania generuje ciepło, to ona napędza pożar i to w niej osiąga się najwyższe temperatury.

Kolejną strefą stwarzającą duże zagrożenie jest strefa oddziaływania cieplnego, czyli przestrzeń otaczająca strefę spalania. Dociera do niej duża ilość generowanego ciepła powodująca rozkład materiałów i zmianę ich struktury. Przyjmuje się, że granica tej strefy odpowiada oddziaływaniu cieplnemu niesprawiającemu bólu na nieosłoniętych częściach ciała. Odpowiada to temperaturze gazów pożarowych o wartości około 60–70°C. Postępujący rozkład materiałów palnych w tej strefie stwarza warunki do zapłonu produktów tegoż rozkładu, co przyczynia się do zwiększenia strefy spalania. Ciepło jest przekazywane w tej strefie głównie przez promieniowanie i konwekcję.

Strefa zadymienia to przestrzeń, w której rozprzestrzenia się dym (aerozol produktów spalania i rozkładu). Obejmuje ona zwykle strefę spalania i całą strefę oddziaływania cieplnego lub jej część. W strefie tej stężenie ciekłych i stałych produktów spalania i rozkładu oraz gazów pożarowych jest tak duże, że stanowi bezpośrednie zagrożenie dla życia ludzkiego. Strefę tę wyznacza stopień widoczności oraz stężenie tlenu i toksycznych produktów spalania i rozkładu.

## 2. Emisja zanieczyszczeń w trakcie pożaru

Produkty spalania i rozkładu materii organicznej w dużej mierze zależą od struktury chemicznej materiału palnego, dostępu tlenu i temperatury pożaru. Do głównych grup produktów rozkładu i spalania należą para wodna, ditlenek węgla, tlenek węgla, tlenki azotu, węglowodory organiczne, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne i sadza. W odniesieniu do pożarów pól rolniczych, lasów, łąk i innej biomasy w literaturze można znaleźć dużą liczbę publikacji przedstawiających dane pomiarowe zawartości zanieczyszczeń w powietrzu. Rau i in. [1] przedstawili stężenia pyłów zawieszonych PM<sub>2.5-10</sub> podczas pożarów obszarów rolniczych w Korei. Obserwowane stężenie pyłu zawieszzonego PM<sub>2.5</sub> osiągnęło wartość 110 µg/m<sup>3</sup> przy współczynniku 0,79 PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub>. Wypalanie trzciny cukrowej przed jej zbiorami jest prowadzone regularnie w rejonach rolniczych Brazylii. Lara i in. [2], Allen i in. [3] i Godoi i in. [4] badali wpływ wypalania na stopień zanieczyszczenia powietrza w sezonie wypalania trzciny cukrowej. Częściowy wykaz WWA w pyłe zawieszonym PM<sub>10</sub> przedstawiono w tabeli 1.

**Tabela 1.** Stężenia WWA zawieszane w pyłe PM<sub>10</sub> zebrane podczas pożaru trzciny cukrowej, Araraquara, Brazylia [na podst.: Godoi i in., Fast chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol samples from sugar cane burning]

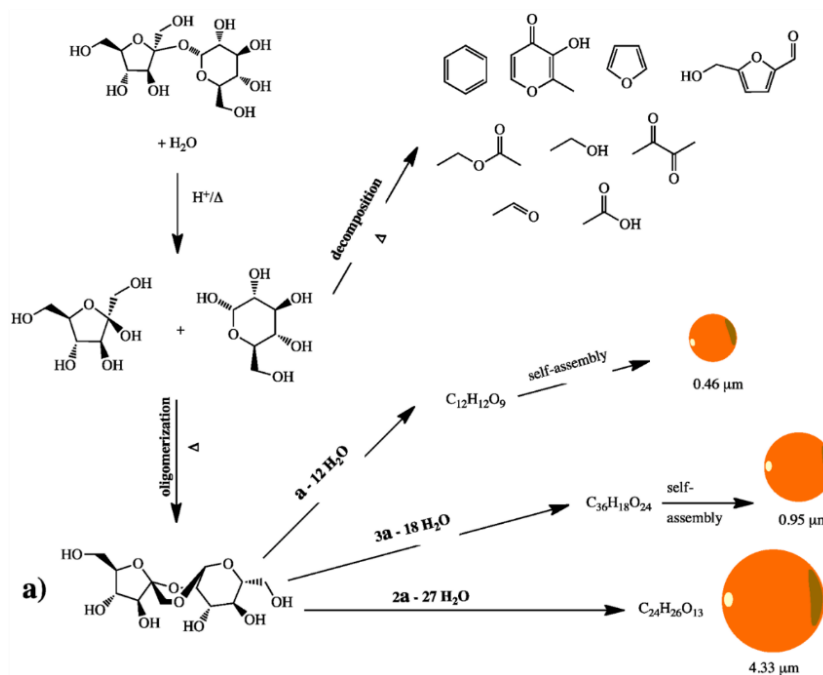
Zanieczyszczenie	Zakres stężenia	Średnia wartość stężenia
	ng·m <sup>-3</sup>	ng·m <sup>-3</sup>
naftalen	0,19 – 0,93	0,42
acenaftylen	0,25 – 2,03	0,95
acenaftalen	0,12 – 1,78	0,70
fluoren	0,11 – 0,91	0,42
fenantren	0,94 – 5,08	2,90
fluoranten	1.10 – 6,50	3,30
piren	0,57 – 6,03	2,50
chryzen	1,70 – 13,8	6,60
benzofluoranten	1,80 – 11,0	5,60
bezno[a]piren	0,74 – 3,30	1,90
benzo[e]piren	1,00 – 4,60	2,70
benzo[ghi]perylene	2,50 – 13,8	8,50
perylene	1,20 – 5,60	3,80

Innym typem pożarów emitującym duże ilości zanieczyszczeń są pożary lasów. Soare Neto i in. [5] analizowali emisje zanieczyszczeń podczas wypalania lasów pod pola uprawne w dorzeczu Amazonki. Średnie emisje z kilograma suchego materiału palnego wynosiły: 1599 g CO<sub>2</sub>, 111,3 g CO, 9,2 g CH<sub>4</sub>, 5,6 g NMHC i 4,8 g PM<sub>2.5</sub>. Jeden hektar wypalonego lasu emitował średnio: 117 000 kg CO<sub>2</sub>, 8100 kg CO, 675 kg CH<sub>4</sub>, 407 kg NMHC i 354 kg PM<sub>2.5</sub>.

## 2.1. Rozkład i spalanie cukrów

W trakcie prowadzenia badań nad procesem rozkładu sacharozy stwierdzono, że skład karmelu powstającego w wyniku pirolizy sacharozy, glukozy, a nawet mąki jest do siebie bardzo zbliżony [6]. W wyniku badań nad procesami rozkładu i spalania cukrów prowadzonych przez Chen i in. [7] oraz Simkovic i in. [8] w stałej temperaturze 185°C, a następnie analizy chromatograficznej stwierdzono obecność szeregu polialkoholi powstających w trakcie procesu karmeliza-

cji sacharozy. Analiza danych wskazuje, że podstawową reakcją termicznej degradacji sacharozy jest rozszczenie wiązania glikozydowego. Inne główne reakcje degradacji termicznej to: rozszczenie wiązania glikozydowego, odwodnienie i enolizacja (tworzenie enoli z aldehydów i ketonów), izomeryzacja, dehydratacja, fragmentacja, tworzenie bezwodników i polimeryzacja (rys. 2).



**Rys. 2.** Termiczna degradacja (karmelizacja) sacharozy [źródło: <http://sciencegeist.net/wp-content/uploads/2011/01/caramelization.png>]

## 2.2. Skala produkcji i wykorzystanie polialkoholi cukrowych

Światowa skala produkcji sacharozy na przełomie 2016 i 2017 roku sięgnęła 171 mln ton rocznie, z czego w Polsce wyprodukowano ok. 2,3 mln ton. Sacharoza jest jednym z największych (tonażowo) produktów przemysłowych na świecie. Produkcją ustępuje między innymi produkcji materiałów drzewnych (ok. 1000 mln ton rocznie), które także można zaliczyć do produkcji polialkoholi, ponieważ materiał drzewny to w większości lignina i celuloza. Bardzo duża skala produkcji powoduje, że prawdopodobieństwo wystąpienia awarii z udziałem cukru drastycznie rośnie. Ponieważ sacharoza jest związkiem silnie energetycznym w trakcie procesu spalania i może stworzyć wybuchową mieszaninę pyłowo-powietrzną, zdarzenia z jej udziałem są stosunkowo częste, a sam pył jest obiektem licznych badań, o których wspomniano powyżej.

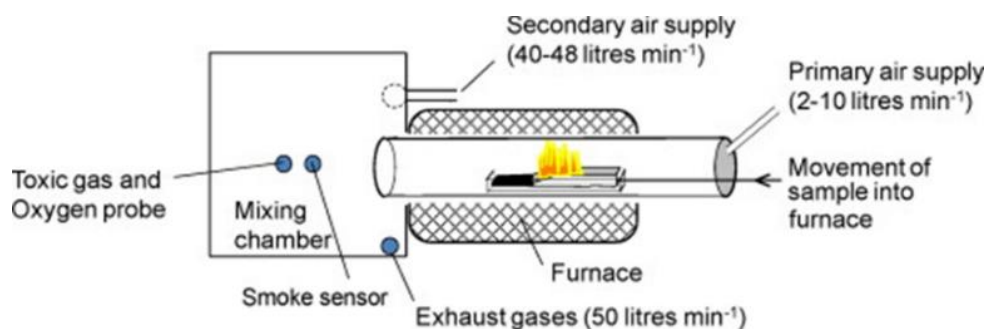
Znaczenie polialkoholi w przemyśle rośnie z roku na rok. Oprócz oczywistego zastosowania, jakim jest substytucja cukru w wyrobach cukierniczych, polialkohole takie jak mannitol, sorbitol czy

maltitol znalazły szerokie zastosowanie w przemyśle tworzyw sztucznych (prekursory „polioil”, częściowo usieciowanych polialkoholi wykorzystywanych w produkcji pianek poliuretanowych i żywic epoksydowych, plastyfikatory) oraz w przemyśle farmaceutycznym (maltitol stosowany jest jako składnik leków moczopędnych, sorbitol jest prekursorem syntetycznej witaminy C).

Światowa skala produkcji wszystkich związków polialkoholi wynosi ok. 17,6 mln ton rocznie, z czego znaczą część stanowi sorbitol (700 tys. ton), ksylitol (190 tys. ton) i maltitol (50 tys. ton). Jako substancje słodzące wykorzystuje się ok. 10% całej światowej produkcji tych związków (ok. 1,7 mln ton). Największymi producentami polialkoholi na świecie są Chiny, Indie i Stany Zjednoczone, brak jest natomiast danych o produkcji i imporcie alkoholi cukrowych do Polski, co oprócz samej wartości jako dana statystyczna może stanowić ważną informację przewozową ze względu na zbliżone, a nawet większe zagrożenie w porównaniu do pyłu sacharozy.

W celu identyfikacji substancji niebezpiecznych powstających podczas termicznego rozkładu i spalania wybranych substancji słodzących przeprowadzono szereg pomiarów z wykorzystaniem rurowego pieca Pursera.

Konstrukcja pieca rurowego umożliwia wykrycie i określenie produktów emitowanych nie tylko bezpośrednio podczas rozkładu badanych materiałów, ale również w wyniku reakcji wtórnych pomiędzy poszczególnymi produktami [9]. Schemat pieca zamieszczono na rysunku 3.



**Rys. 3.** Schemat konstrukcji pieca rurowego (pieca Pursera) [źródło: A. Stec, R. Hull, Assessment of the fire toxicity of building insulation materials]

Próbki substancji słodzących umieszczano w łódeczkach kwarcowych i wprowadzano do pieca (rys. 3). Temperatura pieca wynosiła odpowiednio: 350, 650 lub 825°C w zależności od testowanych warunków pożarowych. Pomiary prowadzono przy stałym natężeniu przepływu powietrza, które również zależało od wybranych warunków pomiarowych (tab. 2).

**Tabela 2.** Warunki stosowane podczas pomiarów prowadzonych z zastosowaniem pieca Pursera

Rodzaj/faza pożaru		Temperatura pieca Pursera [°C]	Podstawowe natężenie przepływu powietrza [L/min]	Całkowite natężenie przepływu powietrza [L/min]
<b>1. Rozkład bezpłomieniowy</b>	1b. Utleniający	350	2	50
	2a. Pożar w zamkniętych pomieszczeniach	650	2	50
<b>2. Pożar w warunkach słabej wentylacji</b>	2b. Warunki porozgorzeniowe ( <i>post-flashover</i> )	825	2	50

Jednym z głównych problemów związanych z analizą próbek gazów i dymów zawierających produkty termicznego rozkładu badanych materiałów emitowanych podczas pomiarów przeprowadzanych z zastosowaniem pieca rurowego jest wybór odpowiedniej procedury analitycznej. Podczas spalania substancji organicznych powstaje szereg tlenków pierwiastków wchodzących w skład badanych materiałów, takich jak: tlenki węgla (CO<sub>2</sub> i CO) oraz znaczne ilości pary wodnej (H<sub>2</sub>O). Informacje na temat tworzenia się tych substancji można znaleźć w kartach charakterystyk, brak jest w nich natomiast informacji dotyczących emisji innych substancji, które również mogą być niebezpieczne. Do pobierania próbek gazów i dymów emitowanych podczas prowadzenia pomiarów z zastosowaniem pieca Pursera zastosowano technikę mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej w połączeniu z chromatografią gazową ze spektrometrią mas.

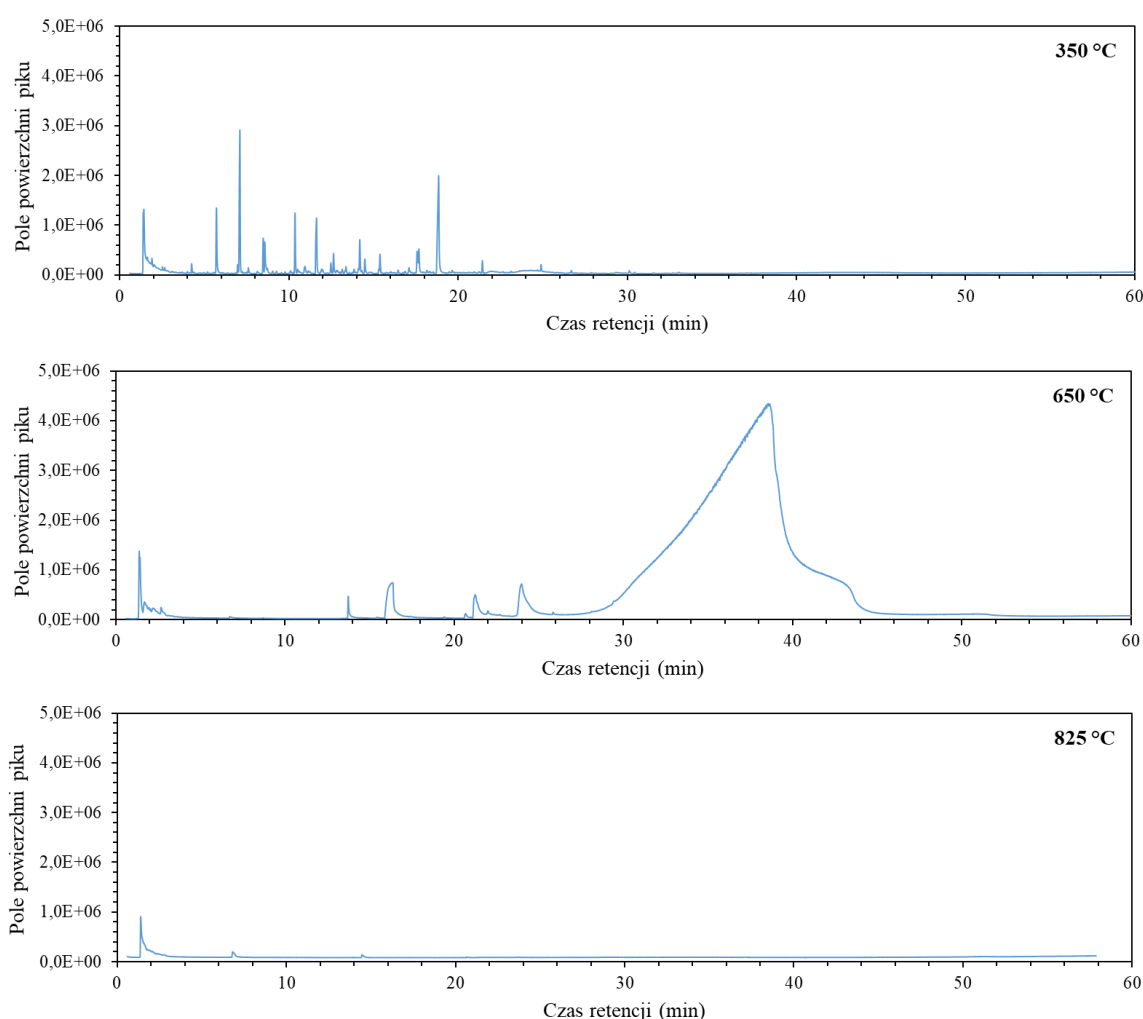
Przed każdym pomiarem przy użyciu pieca Pursera przeprowadzano pomiar tła ślepej próby. Gdy w komorze pieca wykrywano obecność dodatkowych substancji, piec czyszczono, a następnie ponownie przeprowadzano analizę.

### **3. Wyniki badań przeprowadzonych z zastosowaniem pieca rurowego (pieca Pursera)**

W pierwszym etapie badań z zastosowaniem pieca rurowego postanowiono sprawdzić, jak warunki prowadzenia pomiarów (temperatura rozkładu, dostęp powietrza) oraz rodzaj powłoki sorpcyjnej włókna SPME wpływają na liczbę wykrywanych produktów rozkładu. W tym celu



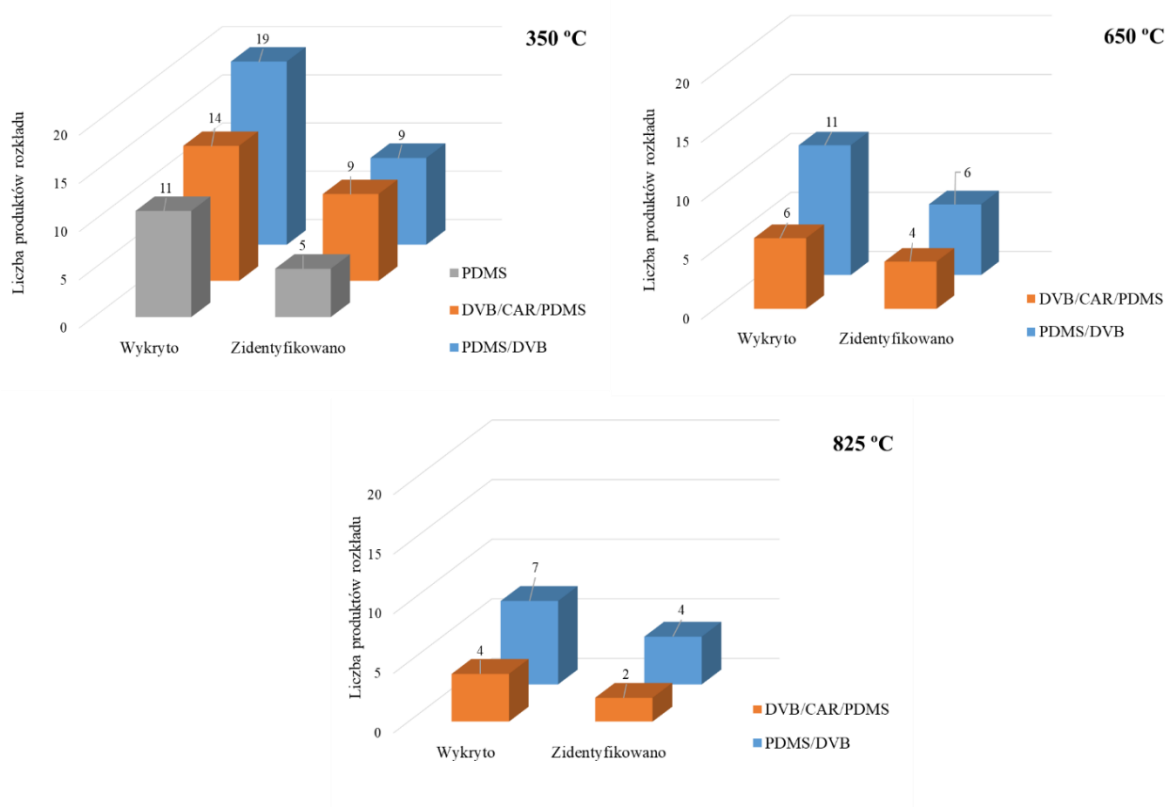
przeprowadzono pomiary dla **mezo-erytrytolu**. Badane preparaty umieszczano w piecu w warunkach odzwierciedlających proces rozkładu bezpłomieniowego ( $T = 350^{\circ}\text{C}$ ) oraz procesy spalania zachodzące przy niewystarczającym dostępie powietrza: pożar w zamkniętym pomieszczeniu ( $T = 650^{\circ}\text{C}$ ) i pożar w warunkach porozgorzeniowych ( $T = 825^{\circ}\text{C}$ ). Sorpcja produktów rozkładu mezo-erytrytolu odbywała się z zastosowaniem powłok sorpcyjnych wykonanych z: polidimetylosiloksanu (PDMS), polidimetylosiloksanu i diwinylobenzenu (PDMS/DVB) oraz diwinylobenzenu, karboksenu i polidimetylosiloksanu (DVB/CAR/PDMS). Przykładowe chromatogramy zarejestrowane podczas analizy próbek gazowych zawierających produkty termicznej degradacji i spalania mezo-erytrytolu zamieszczono odpowiednio na rysunku 4.



**Rys. 4.** Zestawienie przykładowych chromatogramów zarejestrowanych podczas analizy gazów i dymów zawierających produkty rozkładu mezo-erytrytolu. Do sorpcji zastosowano powłoki z PDMS/DVB [źródło: opracowanie własne]

Największą liczbę produktów rozkładu wykryto i zidentyfikowano w próbkach gazów i dymów emitowanych podczas pomiarów prowadzonych w warunkach odzwierciedlających proces rozkła-

du bezpłomieniowego ( $T = 350^{\circ}\text{C}$ ), gdy do sorpcji zastosowano powłokę wykonaną z polidimetylosiloksanu i diwinylobenzenu (PDMS/DVB). W przypadku prowadzenia pomiarów w temperaturze  $650^{\circ}\text{C}$  próbka mezo-erytrytolu zapalała się po ok. 30 sekundach od umieszczenia w strefie grzejnej pieca. Natomiast gdy badaną substancję umieszczono w piecu w temperaturze  $825^{\circ}\text{C}$ , próbka zapalała się od razu po umieszczeniu jej w piecu, po czym rozkładała z wydzielaniem dużej ilości energii. Na podstawie zaobserwowanych wyników uznano, że w dalszych badaniach substancje słodzące zostaną przebadane w warunkach odzwierciedlających proces rozkładu bezpłomieniowego, zaś próbki gazów i dymów będą pobierane przy wykorzystaniu włókna SPME z powłoką z PDMS/DVB. Na rysunku 5 przedstawiono zestawienie liczby substancji chemicznych wykrywanych w próbkach emitowanych gazów i dymów przy zastosowaniu różnych powłok sorpcyjnych SPME.



**Rys. 5.** Zestawienie liczby produktów rozkładu mezo-erytrytolu emitowanych podczas wybranych warunków przy zastosowaniu wybranych powłok sorpcyjnych SPME [źródło: opracowanie własne]

Wśród substancji zidentyfikowanych w próbkach gazów i dymów emitowanych podczas rozkładu mezo-erytrytolu w warunkach rozkładu bezpłomieniowego i płomieniowego przebiegającego przy niedostatecznej ilości tlenu ( $650^{\circ}\text{C}$ ) głównym produktem rozkładu był tetrahydro-trans-3,4-furanodiol. Dodatkowo w tych warunkach w znacznych ilościach były emitowane również

tlenki węgla oraz para wodna. Podczas prowadzenia pomiarów w temperaturze 350°C w mieszaninie emitowanych gazów wykryto również: aldehyd glikolowy, 1-hydroksy-2-propanon, 1,2:3,4-diepoksy-butan, 3-buten-1,2-diol oraz ester 2-oksometylowy kwasu propionowego. Dodatkowo w gazach stwierdzono również obecność nierozłożonego mezo-erytrytolu. Gdy rozkład przebiegał w 650°C, w emitowanej mieszaninie gazów zidentyfikowano zdecydowanie mniejszą liczbę produktów. Natomiast w 825°C wśród produktów rozkładu oprócz tlenków węgla i pary wodnej wykryto 1-hydroksy-2-propanon oraz 5-(1-metyloetylodieno)-1,3-cyklopentadien.

Z analizy otrzymanych wyników można wnioskować, że w trakcie spalania mezo-erytrytolu największe zagrożenie stanowią toksyczne produkty rozkładu, a przede wszystkim tlenek węgla, który był emitowany w znacznych ilościach. Niemniej jednak należy pamiętać, że podczas spalania dużych ilości tej substancji słodzącej mogą również powstawać takie niebezpieczne substancje, jak: aldehyd glikolowy, 1,2:3,4-diepoksybutan oraz 3-buten-1,2-diol. Aldehyd glikolowy wykazuje silne działanie cytotoksyczne i hamuje metabolizm komórkowy, zaburzając szereg biologicznie ważnych procesów w komórce. Zatrucie tą toksyną może więc prowadzić do rozwoju ciężkiej kwasicy metabolicznej, a także uszkodzenia nerek, serca i ośrodkowego układu nerwowego [10].

1,2:3,4-Diepoksybutan (DEB, bioxiran) jest substancją zaklasyfikowaną do grupy substancji rakotwórczych. W Polsce nie ustalono wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia dla tej substancji w powietrzu na stanowiskach pracy. 1,2:3,4-Diepoksybutan może dostawać się do organizmu drogą oddechową, pokarmową i przez skórę. W rozporządzeniu Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 [11] 1,2:3,4-diepoksybutan zaklasyfikowano jako:

- substancję rakotwórczą kategorii 1B (Carc. 1B) z przypisanym zwrotem wskazującym rodzaj zagrożenia dla zdrowia H350 – może powodować raka,
- substancję mutagenną kategorii 1B (Muta. 1B) z przypisanym zwrotem wskazującym rodzaj zagrożenia dla zdrowia H340 – może powodować wady genetyczne,
- substancję toksyczną kategorii 2 (Acute Tox. 2) z przypisanym zwrotem wskazującym rodzaj zagrożenia dla zdrowia H330 – wdychanie grozi śmiercią,
- substancję toksyczną kategorii 3 (Acute Tox. 3) z przypisanym zwrotem wskazującym rodzaj zagrożenia dla zdrowia H311 – działa toksycznie w kontakcie ze skórą,
- substancję toksyczną kategorii 3 (Acute Tox. 3) z przypisanym zwrotem wskazującym rodzaj zagrożenia dla zdrowia H301 – działa toksycznie po połknięciu,
- substancję działającą żrąco na skórę kategorii 1B (Skin Corr. 1B) z przypisanym zwrotem wskazującym rodzaj zagrożenia dla zdrowia H314 – powoduje poważne poparzenia skóry i uszkodzenie oczu [12].

Podczas przebiegającego w 350°C termicznego rozkładu ksylitolu, podobnie jak w przypadku degradacji mezo-erytrytolu, w emitowanych gazach i dymach wykryto aldehyd glikolowy i acetal. Głównymi produktami dekompozycji ksylitolu były: tlenki węgla, mrówczan winylu, furfural, 5-metylo-2(5H)-furanon oraz 2-furanometanol.

Wśród zidentyfikowanych substancji duże zagrożenie stwarza furfural. Ten związek chemiczny jest klasyfikowany jako:

- substancja rakotwórcza kategorii 2 (Carc. 2) z przypisanym zwrotem wskazującym rodzaj zagrożenia dla zdrowia H351 – podejrzewa się, że powoduje raka,
- substancja toksyczna kategorii 3 (Acute Tox. 3) z przypisanym zwrotem wskazującym rodzaj zagrożenia dla zdrowia H331 – działa toksycznie w następstwie wdychania, oraz H335 – może powodować podrażnienie dróg oddechowych,
- substancja toksyczna kategorii 4 (Acute Tox. 4) z przypisanym zwrotem wskazującym rodzaj zagrożenia dla zdrowia H312 – działa szkodliwie w kontakcie ze skórą,
- substancja toksyczna kategorii 3 (Acute Tox. 3) z przypisanym zwrotem wskazującym rodzaj zagrożenia dla zdrowia H301 – działa toksycznie po połknięciu,
- substancja drażniąca kategorii 2 (Eye Irrit. 2) z przypisanym zwrotem H319 – działa drażniąco na oczy [13].

Podczas zachodzącego w 350°C termicznego rozkładu D-sorbitolu, podobnie jak w przypadku rozkładu mezo-erytrytolu, głównym zidentyfikowanym produktem były tlenki węgla. Dodatkowo w emitowanych gazach był obecny również aldehyd glikolowy i acetal, które wykryto także w produktach rozkładu mezo-erytrytolu. Ponadto w znacznych ilościach w mieszaninie gazów i dymów emitowanych podczas dekompozycji D-sorbitolu obecny był ester etenylowy kwasu octowego – mrówczan winylu. Kolejne zidentyfikowane produkty rozkładu to: furfural, 1-(2-furanylo)-etanol, hydrochinon, aldehyd glikolowy i 2-propylofuran.

Wśród zidentyfikowanych produktów uwagę zwraca obecność toksycznego furfuralu oraz hydrochinonu. Hydrochinon jest klasyfikowany jako:

- substancja rakotwórcza kategorii 2 (Carc. 2) z przypisanym zwrotem wskazującym rodzaj zagrożenia dla zdrowia H351 – podejrzewa się, że powoduje raka,
- substancja mutagenna kategorii 2 (Muta. 2) z przypisanym zwrotem wskazującym rodzaj zagrożenia dla zdrowia H341 – podejrzewa się, że powoduje wady genetyczne,
- substancja toksyczna kategorii 4 (Acute Tox. 4) z przypisanym zwrotem wskazującym rodzaj zagrożenia dla zdrowia H302 – działa szkodliwie po połknięciu,

- substancja powodująca poważne uszkodzenie oczu / działanie drażniące na oczy kat. 1 (Eye Dam. 1) z przypisanym zwrotem H318 – powoduje poważne uszkodzenie oczu,
- substancja wykazująca działanie uczulające kategorii 1 (Skin Sens. 1) z przypisanym zwrotem wskazującym rodzaj zagrożenia dla zdrowia H317 – może powodować reakcję alergiczną skóry,
- substancja niebezpieczna dla środowiska kategorii 1 (Aquatic Acute 1) z przypisanym zwrotem wskazującym rodzaj zagrożenia H400 – działa bardzo toksycznie na organizmy wodne,
- substancja niebezpieczna dla środowiska, stwarzająca zagrożenie przewlekłe kategorii 1 (Aquatic Chronic 1) z przypisanym zwrotem wskazującym rodzaj zagrożenia H410 – działa bardzo toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe zmiany [14].

Substancje wykryte i zidentyfikowane w mieszaninie gazów i dymów emitowanych podczas termicznego rozkładu D-mannitolu to m.in.: mrówczan winylu, aldehyd glikolowy, furfural, 2-propylofuran, 2-acetylofuran, hydrochinon i rezorcyna. Dodatkowo w produktach rozkładu D-mannitolu zidentyfikowano keton furylo-hydroksymetylowy, którego nie wykryto w produktach rozkładu D-sorbitolu. Brak różnic w rodzaju substancji chemicznych powstających podczas rozkładu D-sorbitolu i D-mannitolu można wytłumaczyć tym, że obie substancje należą do grupy alkoholi heksahydroksylowych. Porównując jednak udział procentowy poszczególnych zidentyfikowanych produktów, widać pewne nieznaczne różnice w uzyskanych wynikach. Podczas rozkładu D-sorbitolu substancje organiczne emitowane w największej ilości to: mrówczan winylu, furfural, 2-acetylofuran oraz hydrochinon. Natomiast podczas rozkładu D-mannitolu kolejność jest następująca: mrówczan winylu, 2-acetylofuran, 2-hydroksy-3-metylo-2-cyklkopen-1-on oraz hydrochinon.

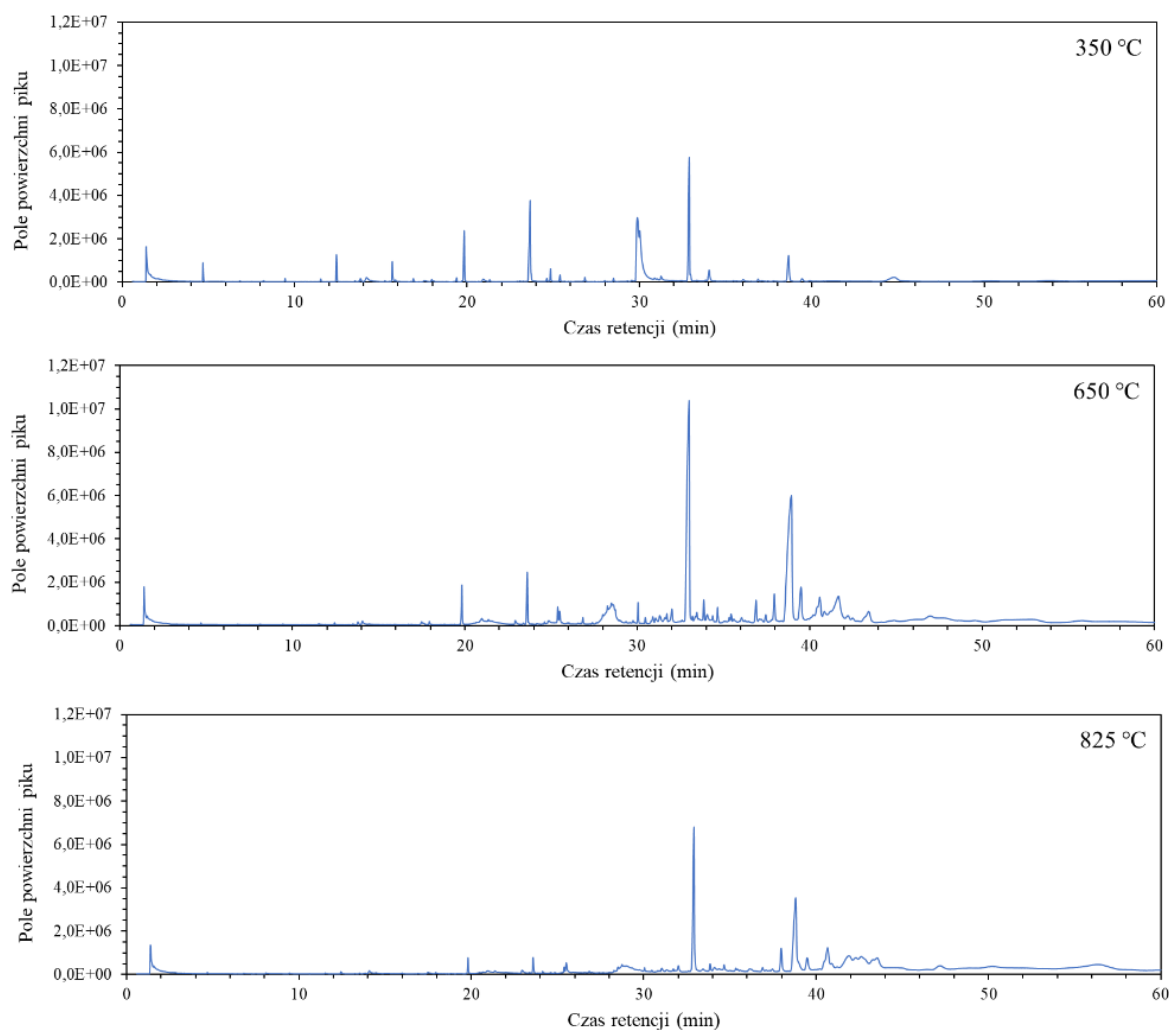
Substancje wykryte i zidentyfikowane w mieszaninie gazów i dymów emitowanych podczas zachodzącego w 350°C termicznego rozkładu mio-inozytolu to m.in.: mrówczan winylu, aldehyd glikolowy, furfural, 2-propylofuran i 2-acetylofuran, w mieszaninie gazów wykryto znaczne ilości: lewoglukozyonu, 5-metylofurfuralu, fenolu, 5-(2-furanylo-metylo)-2-furankarboksyaldehydu i 5-[(5-metylo-2-furanylo)metylo]-2-furankarboksyaldehydu. Lewoglukoza jest organicznym związkiem chemicznym o wzorze sumarycznym  $C_6H_{10}O_5$ , posiadającym strukturę pierścieniową złożoną z sześciu atomów węgla. Substancja ta powstaje w wyniku pirolizy węglowodanów takich jak skrobia czy celuloza. Znaczne ilości można również znaleźć w gazach emitowanych w wyniku pirolizy biomasy (np. drewna) [15]. Lewoglukoza to substancja klasyfikowana jako substancja toksyczna kategorii 4 (Acute Tox. 4) z przypisanym zwrotem H302 – działa szkodliwie po połknięciu,

oraz substancja powodująca poważne uszkodzenie oczu / działanie drażniące na oczy kat. 2A z przypisanym zwrotem H319 – działa drażniąco na oczy [16].

Maltitol jest organicznym związkiem chemicznym z grupy polioli, o złożonej budowie, dlatego też podczas rozkładu powstawało zdecydowanie więcej produktów niż w przypadku prostszych cukrów, takich jak D-sorbitol czy D-mannitol. Głównym produktem termicznej degradacji maltitolu były tlenki węgla. W gazach i dymach zidentyfikowano także znaczne ilości lewoglukozy. Produktami termicznej degradacji maltitolu emitowanymi w znacznych ilościach były również substancje takie jak: furfural, 2-propylofuran, aldehyd glikolowy, 2-acetylofuran i hydrochinon, które wykrywano też w próbkach gazów i dymów powstających podczas rozkładu innych substancji słodzących. Dodatkowo w mieszaninie produktów wykryto wiele substancji o złożonych cząsteczkach, takich jak: 2,2'-metylenobis-furan, 2-(2-furanylo-metylo)-5-metylofuran, 2,2'-metylenobis(5-metylo)-furan, 5-metylofurfural i 5-metylo-2(3H)-furanon. Brak jest dostępnych informacji na temat toksyczności wykrytych substancji, jednak niektóre z nich są składnikami produktów spożywczych, np. 2,2'-metylenobis-furan można znaleźć w kawie, pieprzu, mleku i produktach mięsnych [17], dlatego też można uznać, że związki te w niskich zakresach stężeń nie stanowią zagrożenia dla zdrowia ludzi.

Zidentyfikowano 29 produktów rozkładu w mieszaninie gazów i dymów emitowanych podczas termicznego rozkładu sacharozy zachodzącego w 350°C. Główne wykryte produkty to: furfural, 5-metylofurfural, 5-hydroksymetylofurfural, które były emitowane w większej ilości niż tlenki węgla. Dodatkowo w mieszaninie emitowanych gazów zidentyfikowano 5-acetoksymetylo-2-furaldehyd, który nie pojawił się w próbkach gazów i dymów tworzących się podczas rozkładu pozostałych substancji słodzących.

Zbadano także powszechnie stosowaną substancję słodzącą budzącą wiele kontrowersji – aspartam. Jest on estrem metylowym dipeptydu składającym się z dwóch występujących naturalnie reszt aminokwasowych – fenyloalaniny i kwasu asparaginowego. Na rysunku 6 zamieszczono chromatogramy zarejestrowane podczas analizy próbek gazów i dymów emitowanych podczas prowadzenia termicznego rozkładu i spalania aspartamu w wybranych temperaturach.



**Rys. 6.** Zestawienie chromatogramów zarejestrowanych podczas analizy produktów termicznego rozkładu i spalania aspartamu [źródło: opracowanie własne]

Największą liczbę produktów rozkładu wykryto i zidentyfikowano w próbkach emitowanych w temperaturze 650°C. Niemniej jednak niektóre z substancji (alkohol benzytowy, 3,4-dimetylo-2,4-furanodion, acetofenon, keton benzylometylowy) były obecne tylko w mieszaninie gazów powstającej w warunkach rozkładu bezpłomieniowego ( $T = 350^{\circ}\text{C}$ ). Wszystkie zidentyfikowane produkty rozkładu zestawiono w tabeli 3.

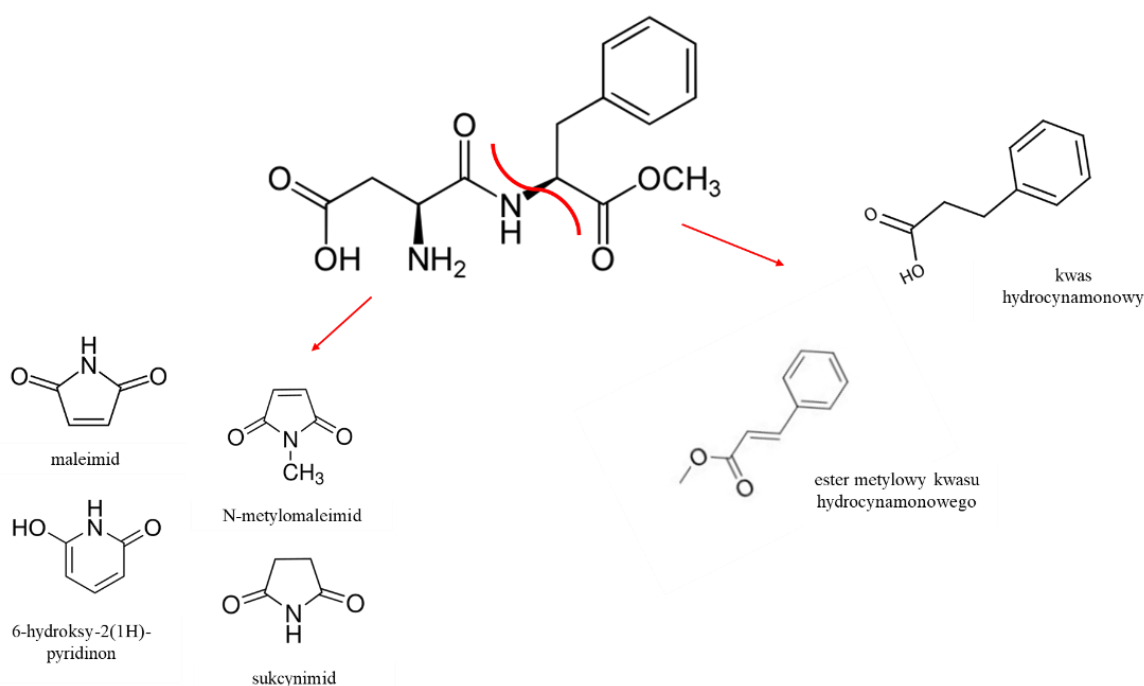
**Tabela 3.** Zestawienia ilości i rodzaju produktów termicznego rozkładu i spalania aspartamu

Lp.	Nazwa zidentyfikowanego produktu rozkładu	Numer CAS produktu	Udział procentowy [%] poszczególnych produktów, gdy rozkład przebiegał w:		
			350°C	650°C	825°C
1	CO, CO <sub>2</sub> , NO, NO <sub>2</sub>	-	8,69	2,64	5,91
2	toluen	108-88-3	1,38	0,07	0,14
3	styren	100-42-5	0,26	0,04	0,10
4	N-metylomaleimid	930-88-1	0,24	0,10	0,13
5	benzaldehyd	100-52-7	2,30	0,10	0,34
6	benzonitryl	100-47-0	0,08	0,05	-
7	fenol	108-95-2	0,41	0,20	-
8	maleimid (1H-pyrrolo-2,5-dion)	541-59-3	1,42	0,38	1,00
9	alkohol benzylowy	100-51-6	2,08	-	-
10	3,4-dimetylo-2,4-furanodion	766-39-2	0,17	-	-
11	acetofenon	98-86-2	0,27	-	-
12	6-hydroksy-2(1H)-pyridinon	626-06-2	0,30	0,30	0,18
13	1-metylo-2,5-pyridienodion	1121-07-9	0,20	0,24	0,55
14	keton benzylometylowy	103-79-7	0,41	-	-
15	1-etylo-2,5-pyridienodion	2314-78-5	-	0,02	-
16	benzylonitryl	140-29-4	5,45	2,10	2,04
17	ester metylowy kwasu benzoctowego	101-41-7	0,22	0,67	-
18	benzenopropanonitryl	645-59-0	12,69	3,08	2,19
19	benzenobutanonitryl	2046-18-6	0,46	0,38	0,19
20	kwas hydrocynamonowy	501-52-0	-	3,80	0,95
21	3-fenyl-L-alaninian metylu	2577-90-4	17,26	0,08	7,03
22	difenylometan	101-81-5	18,25	1,01	0,60
23	acenaftylen	208-96-8	-	0,33	-
24	1-izocyjanianonaftalen	1984-04-9	-	1,89	1,52
25	bibenzyl	103-29-7	17,19	33,98	32,21
26	1,1'-(1-metylo-1,2-etanodiyl) bisbenzen	5814-85-7	0,20	1,75	1,61
27	ester metylowy kwasu styrylowego	303200 (NISTNr.)	2,06	1,40	2,08
28	fluoren	86-73-7	-	1,11	2,00
29	1(2-fenyl-etylo-)-1H-pirol-2,5-dion	6943-90-4	0,41	0,67	1,70
30	stilben	588-59-0	5,50	35,27	35,57

Gdy rozkład przebiegał w warunkach bezpłomieniowych, głównymi produktami rozkładu cząsteczek aspartamu były: difenylometan, bibenzyl, stilben, 3-fenyl-L-alaninian metylu, benzenopropanonitryl i benzylonitryl. Substancje te tworzyły się zarówno w wyniku pęknięcia wiązań



w cząsteczce substancji słodzącej i reakcji utleniania, jak również w wyniku reakcji wtórnych. W mieszaninie gazów emitowanych podczas rozkładu płomieniowego przebiegającego w warunkach niedoboru tlenu w temperaturze 650°C głównymi zidentyfikowanymi substancjami były związki należące do grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA): stilben oraz bibenzyl. WWA zazwyczaj powstają podczas niecałkowitego spalania węglowodorów (z wyjątkiem metanu), dlatego ich obecność w produktach rozkładu aspartamu nie powinna dziwić. Wśród produktów rozkładu zidentyfikowano również cząsteczki kwasu hydrocynamonowego, ester kwasu hydrocynamonowego oraz substancje takie jak: maleimid, sukcyimid i 6-hydrokso-2(1H)-pyridinon. Obecność tych produktów może więc sugerować, że rozkład aspartamu następował według mechanizmu zaproponowanego na rysunku 7.

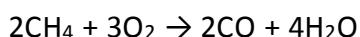


**Rys. 7.** Prawdopodobny mechanizm termicznego rozkładu aspartamu [źródło: opracowanie własne]

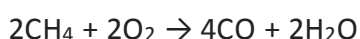
Niestety wśród zidentyfikowanych produktów nie wykryto amoniaku, metanolu oraz 2,5-diokso-piperazyny, których obecność wykryto w produktach rozkładu aspartamu prowadzonego podczas pomiarów TG-FT-IR. Gdy rozkład zachodził w 825°C, głównymi emitowanymi produktami były podobnie jak w przypadku pomiarów w 650°C substancje z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Związki te, mimo że wykazują stosunkowo niską toksyczność ostrą, mają bardzo wyraźną toksyczność przewlekłą. Dodatkowo ponieważ w cząsteczce aspartamu znajdują się aż dwa atomy azotu, należy liczyć się z możliwością tworzenia się podczas rozkładu termicznego tej substancji również pochodnych WWA z wbudowanymi atomami azotu, które charakteryzują się kilkusetkrotnie większym działaniem rakotwórczym niż same WWA.

Kluczowe zagrożenie w przypadku działania toksycznych gazów emitowanych podczas spalania badanych substancji słodzących wynika przede wszystkim z emisji **tlenku węgla**, który powstawał we wszystkich badanych warunkach. W trakcie pożaru ilość tlenu jest przeważnie niewystarczająca, aby cała ilość węgla uległa utlenieniu do ditlenku węgla (półspalanie, spalanie niecałkowite), stąd w przypadku spalania związków organicznych obserwuje się obecność tlenu węgla wśród produktów termicznego rozkładu zgodnie z zachodzącymi reakcjami:

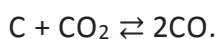
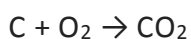
– reakcja półspalania:



– spalanie niecałkowite:



– reakcje w trakcie spalania przy obniżonej zawartości tlenu (np. spalanie koksu):



Zastosowanie atmosfery o zwiększonej zawartości tlenu pozwala pozbyć się tego niezwykle toksycznego produktu, jednakże powoduje również utlenienie większości produktów pirolitycznego rozkładu. Ponadto niezwykle rzadko w trakcie pożaru (nawet zewnętrznego) dochodzi do całkowitego utlenienia węgla do ditlenku węgla. Ponieważ w ramach obecnego projektu badano produkty powstające w trakcie procesu spalania w warunkach możliwie zbliżonych do rzeczywistych, ilości powstających tlenków węgla są stosunkowo wysokie w porównaniu z produktami o bardziej złożonej strukturze.

Kolejnym niebezpiecznym produktem rozkładu polialkoholi cukrowych (z wyjątkiem mezo-erytrytolu) powstającym w znacznych ilościach był **furfural**, patrz tabela 4. Dodatkowo podczas rozkładu D-mannitolu, D-sorbitolu, mio-inozytolu oraz maltitolu w emitowanych gazach zidentyfikowano znaczne ilości: **2-propylofuranu** i **2-acetylofuranu**. Z kolei **lewoglukozynon** powstawał podczas rozkładu mio-inozytolu, maltitolu oraz sacharozy. Produktami termicznej degradacji aspartamu były: tlenki węgla, amoniak, metanol, 2,5-diokso-piperazyna oraz substancje z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych.

**Tabela 4.** Zestawienia ilości i rodzaju produktów termicznego rozkładu i spalania poszczególnych substancji słodzących z grupy cukroli

Lp.	Nazwa zidentyfikowanego produktu rozkładu	Numer CAS produktu	Udział procentowy [%] poszczególnych produktów, zidentyfikowanych podczas rozkładu:						
			Mezo-erytrytol	Ksylitol	D-mannitol	D-sorbitol	Mio-inozytol	Maltitol	Sacharoza
1	CO, CO <sub>2</sub>	-	27,42	21,72	52,12	59,64	18,51	12,74	9,17
2	mrówczan winylu	692-45-5	7,99	8,85	18,29	13,91	4,70	5,17	3,03
3	aldehid glikolowy	141-46-8	3,85	3,06	4,16	3,12	1,58	1,55	1,88
4	1-hydroksy-propanon	116-09-6	3,64	3,15	2,25	-	-	-	0,38
5	<b>furfural</b>	<b>98-01-1</b>	-	<b>7,09</b>	<b>7,94</b>	<b>2,62</b>	<b>14,30</b>	<b>9,71</b>	<b>21,65</b>
6	2-furanmetanol	98-00-0	-	5,87	0,92	-	-	-	-
7	<b>2-propylofuran</b>	<b>4229-91-8</b>	-	-	<b>3,21</b>	<b>3,43</b>	<b>0,32</b>	<b>2,15</b>	<b>0,77</b>
8	3-furaldehyd	498-60-2	-	-	-	-	2,76	3,32	0,88
9	<b>2-acetylofuran</b>	<b>1192-62-7</b>	-	-	<b>5,16</b>	<b>5,43</b>	<b>2,84</b>	<b>3,77</b>	<b>1,05</b>
10	2(5H)-furanon	497-23-4	-	-	-	-	0,86	0,67	0,80
11	2-hydroksy-2-cyklopenten-1-on	10493-98-8	-	-	-	-	1,87	1,11	1,57
12	5-metylo-2(5H)-furanon	591-11-7	-	-	-	-	3,52	5,92	0,97
13	dihydro-3-metyleno-2,4-furanodion	2170-03-8	-	-	-	-	0,27	0,14	0,15
14	5-metylofurfural	620-02-0	-	-	-	-	5,95	2,27	10,12
15	1-(acetyloksy)-2-butanon	1575-57-1	-	-	-	-	0,45	0,45	0,38
16	fenol	108-95-2	-	-	-	-	4,18	1,00	0,51
17	hydrochinon	123-31-9	-	-	3,88	4,99	0,50	4,35	0,28
18	2-hydroksy-3-metylo-2-cyklopenten-1-on	80-71-7	-	-	0,54	5,02	1,31	3,03	1,26
19	tetrahydro-trans-3,4-furandiol	22554-74-1	54,74	42,83	-	-	-	-	0,70
20	2,5-furandikarboksyaldehyd	823-82-5	-	-	1,52	-	0,46	-	3,94
21	<b>keton furylohydroksymetylowy</b>	<b>17678-19-2</b>	-	-	-	<b>1,83</b>	<b>9,62</b>	<b>3,44</b>	<b>7,71</b>
22	2,2'-metylenobisfuran	1197-40-6	-	-	-	-	4,10	4,87	-
23	<b>lewoglukozyon</b>	<b>37112-31-5</b>	-	-	-	-	<b>15,93</b>	<b>27,70</b>	<b>6,71</b>
24	2-(2-furanylo-metylo)-5-metylofuran	13678-51-8	-	-	-	-	1,07	2,34	1,44
25	5-acetoksymetylo-2-furaldehyd	10551-58-3	-	-	-	-	-	-	4,74
26	2,2'-metylenobis(5-metylo)-furan	13679-43-1	-	-	-	-	0,75	1,47	4,70
27	5-hydroksymetylofurfural	67-47-0	-	-	-	-	-	-	9,96
28	5-[(5-metylo-2-furanylo)metylo]-2-furankarboksyaldehyd	34995-74-9	-	-	-	-	1,42	0,34	2,56

## Bibliografia

- [1] Rau, J.Y., Tseng, H.H., Lin, M.D., Wey, M.Y., Lin, Y.H., Chu, C.W., Lee, C.H., 2008. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon emission from open burning of joss paper. *Atmos. Environ.* 42, 1692–1701.
- [2] Lara, L.L., Artaxo, P., Martinelli, L.A., Camargo, P.B., Victoria, R.L., Ferraz, E.S.B., 2005. Properties of aerosols from sugar-cane burning emissions in Southeastern Brazil. *Atmos. Environ.* 39, 4627–4637.
- [3] Allen, A.G., Cardoso, A.A., da Rocha, G.O., 2004. Influence of sugar cane burning on aerosol soluble ion composition in Southeastern Brazil. *Atmos. Environ.* 38, 5025–5038.
- [4] Godoi, A.F.L., Ravindra, K., Godoi, R.H.M., Andrade, S.J., Santiago-Silva, M., Van Vaeck, L., Van Grieken, R., 2004. Fast chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol samples from sugar cane burning. *J. Chromatogr. A* 1027, 49–53.
- [5] Soares Neto, T.G., Carvalho Jr., J.A., Veras, C.A.G., Alvarado, E.C., Gielow, R., Lincoln, E.N., Christian, T.J., Yokelson, R.J., Santos, J.C., 2009. Biomass consumption and CO<sub>2</sub>, CO and main hydrocarbon gas emissions in an Amazonian forest clearing fire. *Atmos. Environ.* 43, 438–446.
- [6] Yildiz, F., 2010. *Advances in Biochemistry*. Boca Raton: CRC Press, 370–371.
- [7] Haisheng Chen, Binlin Dou, Yongchen Song, Yujie Xu, Yi Zhang, Chao Wang, Xuehui Zhang, Chunqing Tan, 2012. Pyrolysis characteristics of sucrose biomass in a tubular reactor and a thermogravimetric analysis, *Fuel* 95, 425–430.
- [8] Simkovic, I., Surina, I., Vrican, M., 2003. Primary reactions of sucrose thermal degradation, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 70, 493–504.
- [9] Stec, A., Hull, R., 2011. Assessment of the fire toxicity of building insulation materials, *Energy Build.* 43, 498–506.
- [10] Caravati, M.E., Erdman, A.R., Christianson, G., Manoguerra, A.S., Booze, L.L., Woolf, A.D., Olson, K.R., Chyka, P.A., 2005. Ethylene glycol exposure: an evidence-based consensus guideline for out-of-hospital management, *Clin Toxicol.* 48, 327–345.
- [11] Rozporządzeniu Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008.
- [12] Kowalska, J., Jeżewska, A., 2016. Metoda oznaczania 1,2:3,4-diepoksybutanu w powietrzu na stanowiskach pracy, *Medycyna Pracy* 67(5), 645–652.
- [13] Furfural – karta charakterystyki zgodnie z rozporządzeniem WE 1907/2006, aktualizacja 14.11.2017.
- [14] Hydrochinon – karta charakterystyki zgodnie z rozporządzeniem (WE) nr 1907/2006 (REACH), zmienionej 2015/830/UE.

- [15] Human Metabolome Database (HMDB), Levoglucosan, <http://www.hmdb.ca/metabolites/HMDB0000640>.
- [16] Lewoglukoza – karta charakterystyki (Sigma Aldrich).
- [17] Human Metabolome Database (HMDB), 5-metylo-2(3H)-furanon, <http://www.hmdb.ca/metabolites/HMDB0029609>.