

Maciej Celiński  
Monika Borucka  
Agnieszka Gajek  
Kamila Sałasińska

**Palność substancji  
słodzących z grupy  
polialkoholi cukrowych**

MATERIAŁY INFORMACYJNE

Materiały informacyjne CIOP-PIB

Palność 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**

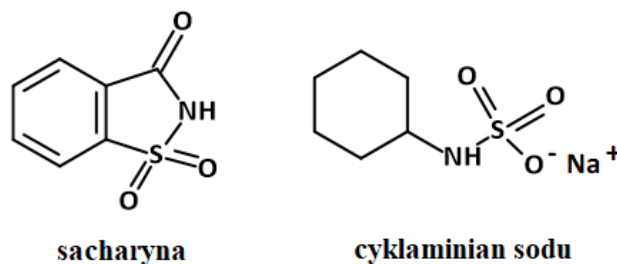
Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

ul. Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa

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

## 1. Wprowadzenie

Alternatywne substancje słodzące zastępujące sacharozę są istotne dla przemysłu spożywczego, profesjonalnej opieki medycznej, a także osób z problemami związanymi zarówno z chorobą cukrzycową, jak i otyłością. W latach 60. ubiegłego wieku cyklaminian i sacharyna (rys. 1) stanowiły popularną mieszankę dodawaną do napojów dietetycznych o obniżonej zawartości cukru.



**Rys. 1.** Schemat budowy cząsteczkowej sacharyny i cyklaminianu sodu  
[źródło: opracowanie własne]

Było to pierwsze praktyczne zastosowanie substancji słodzących w przemyśle. Główne zalety tej mieszaniny stanowiły wysoka słodycz sacharyny (300-krotnie słodsza od sacharozy) oraz maskowanie jej gorzkiego posmaku przez cyklaminian (30-krotnie słodszy od sacharozy). Ponadto połączenie tych dwóch związków dawało efekt synergiczny wielokrotnie zwiększający słodycz mieszaniny. Efekt ten obserwuje się w prawie wszystkich mieszankach substancji słodzących.

Obecnie jest dostępna duża grupa substancji słodzących, np. acesulfam K, neotam (7000-13000 razy słodszy od sacharozy) [1], glikozydy stewiolu, sukraloza, sacharyna etc. Ponadto rozpoznanie obniżonej wartości kalorycznej w grupie polialkoholi cukrowych (polioli) spowodowało znaczny wzrost zastosowania tej klasy związków, zapewniając tym samym lepszy smak potraw i zwiększając wybór konsumentów.

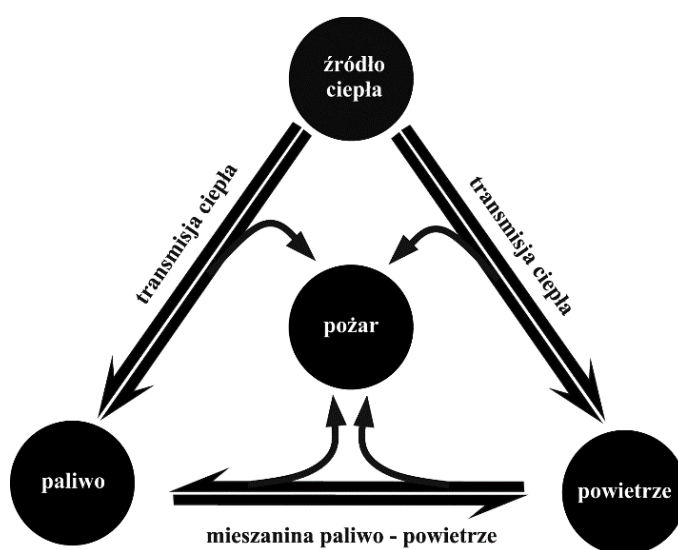
Wspomniany już efekt synergiczny mieszanin substancji słodzących powoduje, że całkowita liczba stosowanych słodzików jest znacznie mniejsza. Ponadto, ponieważ związki te nie reagują ze sobą ani nie rozpadają się na niebezpieczne substancje w trakcie procesu trawienia, ich zastosowanie, przede wszystkim w produktach dietetycznych, stale rośnie.

Ze względu na niską wartość kaloryczną polialkohole cukrowe są stosowane jako zamiennik sacharozy przede wszystkim przez osoby chorujące na cukrzycę. Stanowią one również ważny składnik wyrobów stomatologicznych i związków o znaczeniu leczniczym (prebiotyki, związki anty-

kancerogenne i regulujące pracę układu trawiennego). W medycynie mannitol stosuje się jako środek moczopędny przy niewydolności nerek oraz nadciśnieniu wewnątrzgałkowym [2-6].

### 1.1. Palność i zjawisko pożaru

Warunkiem zapoczątkowania procesu spalania, czyli samopodtrzymującego się egzotermicznego procesu utleniania, któremu towarzyszy zjawisko widzialne w postaci żarzenia lub płomienia, jest obecność trzech czynników, tj. paliwa, utleniacza i źródła energii niezbędnego do zapoczątkowania reakcji spalania. Interakcje pomiędzy tymi czynnikami zostały zilustrowane na schemacie znanym powszechnie jako trójkąt spalania lub trójkąt pożarowy (rys. 2).



Rys. 2. Trójkąt spalania [źródło: opracowanie własne]

Gdy stężenie paliwa i utleniacza (najczęściej tlenu atmosferycznego) w mieszaninie paliwowo-powietrznej jest wystarczające, aby zapoczątkować samopodtrzymującą się reakcję utleniania, a ilość energii dostarczonej do układu pozwala, aby reakcja przybrała charakter samorzutny, wtedy dochodzi do zapłonu. W zależności od ilości i rodzaju dostarczonej do układu energii zapłon może nastąpić samoistnie (gdy temperatura mieszaniny osiągnie wartość tzw. temperatury samozapłonu) lub pod wpływem bodźca, np. iskry elektrycznej lub płomienia. Jeżeli w efekcie zapalenia się mieszaniny paliwowo-powietrznej ilość energii wydzielanej w strefie spalania jest wystarczająca, aby pirolityczny rozkład materiału zachodził z szybkością pozwalającą utrzymać stężenie palnych produktów gazowych powyżej granicy palności w tej strefie, to możemy mówić o zjawisku palenia.

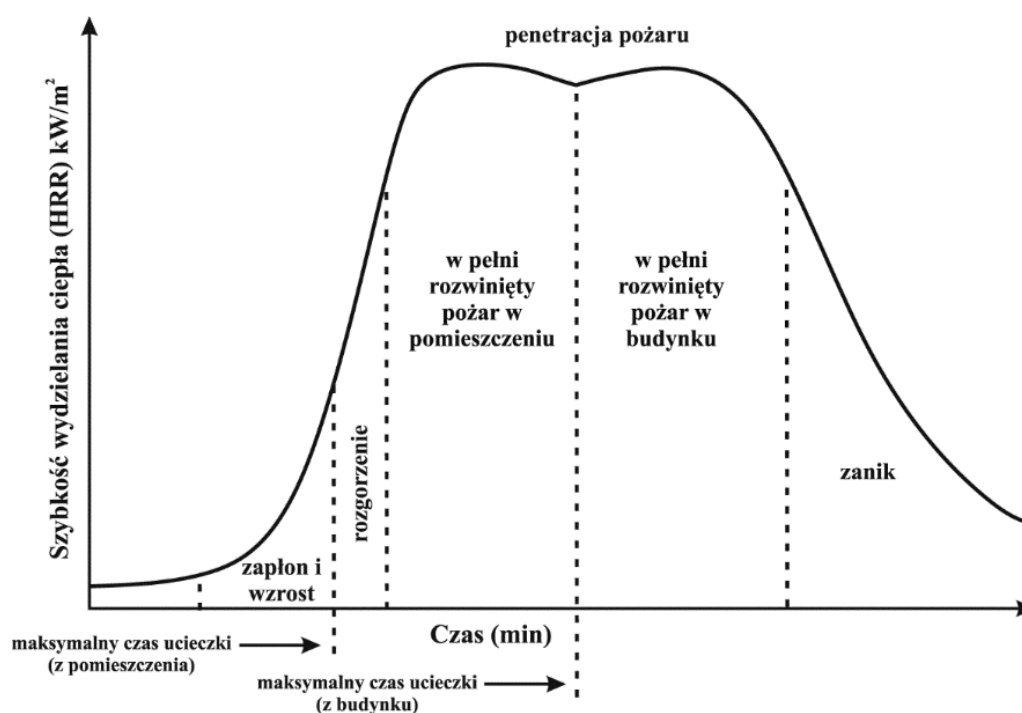
Palenie jest procesem samopodtrzymującym się, gdy ilość energii wytwarzanej w trakcie spalania produktów rozkładu jest wystarczająco duża, aby utrzymać szybkość pirolizy materiału

podstawowego na stałym poziomie, czyli zapewnić dopływ paliwa do strefy spalania. Jeżeli ilość energii powoduje przyspieszenie procesu pirolizy, to spalanie ma charakter również reakcji samonapędzającej. Szybkość spalania materiału jest limitowana najwolniejszym procesem, najczęściej właśnie termiczną degradacją materiału podstawowego.

Jeżeli w wyniku dowolnego zdarzenia kontrola nad procesem spalania zostanie utracona lub proces sam w sobie jest efektem zjawiska niekontrolowanego, np. uderzenia pioruna, to mamy do czynienia z pożarem. Rozwój pożaru wewnątrz zamkniętego pomieszczenia można opisać, definiując kolejne jego fazy [7,8]:

- zapłon,
- wzrost,
- rozgorzenie,
- w pełni rozwinięty pożar,
- zanik.

Schemat typowego rozwoju pożaru został przedstawiony na rysunku 3.



**Rys. 3.** Rozwój pożaru w zamkniętym pomieszczeniu [źródło: opracowanie własne]



## 1.2. Awarie z udziałem sacharozy i substancji słodzących

Sacharoza jest najbardziej popularnym disacharydem stosowanym jako środek słodzący w przemyśle spożywczym. Początkowo wytwarzany z trzciny cukrowej w Azji i w Afryce, związek ten do Europy został sprowadzony przez Greków w IV wieku p.n.e. Po odkryciu Ameryki przez Europejczyków założono tam wielkopowierzchniowe plantacje trzciny cukrowej, z której pozyskiwano cukier.

Pierwsza metoda otrzymywania sacharozy z buraka cukrowego została opracowana w 1747 roku przez niemieckiego chemika Andreeasa Sigismunda Marggrafa. Metoda przemysłowa, jak i pierwsza cukrownia powstały z pomysłu Franza Acharda w Konarach (ówczesne Kunern) na Dolnym Śląsku w 1802 roku.

Przeważnie awarie związane z pyłem cukrowym to wybuchy następujące w wyniku zainicjowania zapłonu mieszaniny pyłowo-powietrznej, jednak odnotowano także szereg zdarzeń, w których, najczęściej w wyniku zapłonu warstwy pyłu, doszło do rozległych pożarów składowisk cukru.

18 października 2013 roku w porcie Santos w Brazylii (około 80 km od São Paulo) miał miejsce największy w historii pożar cukru [9]. W trakcie pożaru w sześciu magazynach spaliło się około 180 000 ton surowego cukru. Ogień pojawił się początkowo w okolicach przenośnika taśmowego, którym cukier trafiał do jednego z magazynów. Pożar szybko się rozprzestrzenił i zanim strażacy zdążyli przejąć nad nim kontrolę, zapaleniu uległo sześć sąsiadujących ze sobą hal magazynujących cukier (rys. 4).



**Rys. 4.** Pożar magazynu cukru w porcie Santos

[źródło: <https://www.pri.org/stories/2013-10-18/brazil-port-warehouse-fire-destroys-300000-tons-sugar>]

Trudności w gaszeniu pożaru były związane m.in. z podziemnymi tunelami łączącymi poszczególne magazyny oraz specyficznym sposobem spalania cukru. Cukier w trakcie pożaru hałdy spala się od zewnątrz do środka z jednoczesnym tworzeniem warstwy zwęglonej na powierzchni. Warstwa ta hamuje przepływ wody do środka hałdy i przyczynia się do kumulacji ciepła w jej wnętrzu. W wyniku pożaru obrażenia odniosło czterech pracowników terminala portowego.

Pomimo braku doniesień o awariach związanych z substancjami słodzącymi uważa się, że te substancje organiczne są względnie łatwopalne, a ich pyły potencjalnie wybuchowe. Krótkie łańcuchy węglowe w połączeniu z dużą liczbą grup hydroksylowych znacząco zwiększają bilans tlenowy tych związków, co powoduje, że zarówno są one dobrym paliwem, jak i mają pewien zapas tlenu, spełniając tym samym dwa kryteria niezbędne do zainicjowania procesu spalania.

## 2. Badanie procesów spalania alkoholi cukrowych

Do uzyskania pełnej charakterystyki bezpieczeństwa pożarowego niezbędne jest określenie podstawowych parametrów zachowania się polialkoholi cukrowych w warunkach pożaru, m.in.: szybkości wydzielania ciepła, ilości wydzielonego ciepła, ilości wydzielonych dymów itp.

Pomiary wykonane za pomocą kalorymetru stożkowego posłużyły do wyznaczania parametrów związanych z szybkością wydzielania ciepła i dymu z próbek badanych materiałów poddawanych oddziaływaniu strumienia cieplnego (*heat flux – HF*). Badania prowadzono zgodnie z normą ISO 5660 [10]. W trakcie pomiarów badane próbki materiałów zostały poddane działaniu zewnętrznego strumienia promieniowania cieplnego symulującego ekspozycję cieplną I fazy rozwoju pożaru.

Szybkość wydzielania ciepła jest kluczowym parametrem potrzebnym do oceny zagrożenia pożarowego, jakie stanowią badane materiały i produkty ich rozkładu. Na jej podstawie można wyciągnąć wnioski na temat wielkości pożaru i tempa jego wzrostu, a w konsekwencji ilości i jakości uwalnianego dymu.

Średnie wartości wyznaczonych parametrów kalorymetrycznych opisujących zachowanie się polialkoholi cukrowych pod wpływem oddziaływania strumienia ciepła o czterech gęstościach (25, 35, 50, 75 kW/m<sup>2</sup>) zostały zestawione w tabeli 1.

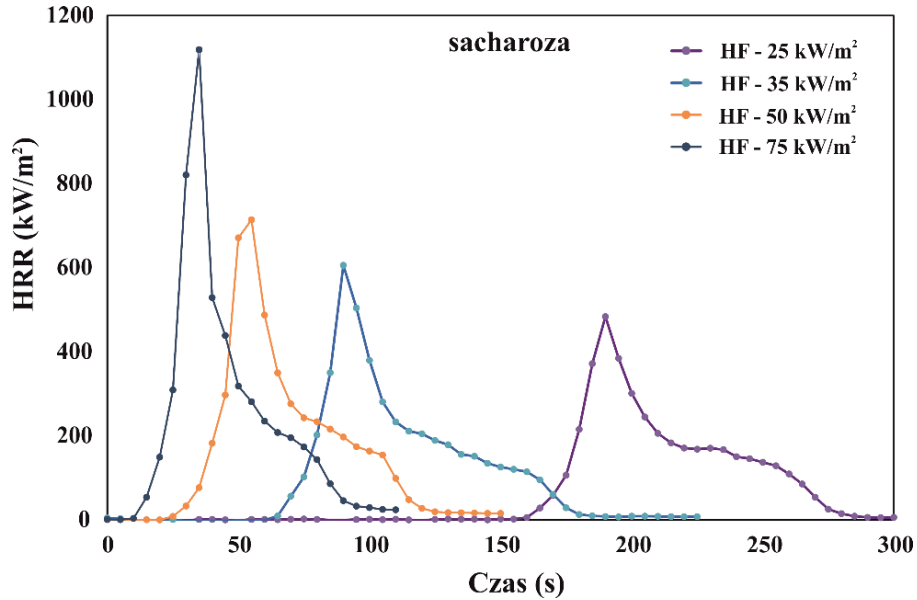
Tabela 1. Zestawienie parametrów kalorymetrycznych alkoholi cukrowych

| Nazwa próbki                    | $t_{ig}$   | MARHE             | FIGRA               | HRR               | pHRR              | t-pHRR     | THR               | TSR                            |
|---------------------------------|------------|-------------------|---------------------|-------------------|-------------------|------------|-------------------|--------------------------------|
|                                 | s          | kW/m <sup>2</sup> | kW/m <sup>2</sup> s | kW/m <sup>2</sup> | kW/m <sup>2</sup> | s          | MJ/m <sup>2</sup> | m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> |
| <b>HF = 25 kW/m<sup>2</sup></b> |            |                   |                     |                   |                   |            |                   |                                |
| D-mannitol                      | 224        | 80,8              | 0,87                | 170               | 256               | 293        | 31,9              | 43,8                           |
| D-sorbitol                      | 197        | 77,4              | 0,88                | 152               | 228               | 260        | 31,7              | 42,1                           |
| ksylitol                        | 144        | 95,2              | 0,96                | 130               | 232               | 242        | <b>33,6</b>       | 52,6                           |
| maltitol                        | 209        | 92,4              | 1,51                | <b>196</b>        | 415               | 285        | 29,0              | <b>60,7</b>                    |
| mezo-erytrytol                  | <b>110</b> | <b>110</b>        | 1,25                | 164               | 247               | 197        | 31,7              | 35,6                           |
| mio-inozytol                    | 116        | 97,0              | 1,77                | 139               | 228               | <b>128</b> | 28,4              | 37,8                           |
| sacharoza                       | 165        | 75,6              | <b>2,59</b>         | 150               | <b>484</b>        | 187        | 20,7              | 5,22                           |
| aspartam                        | 10         | 84,7              | 2,8                 | 100               | 327               | 116        | 45,3              | 323                            |
| <b>HF = 35 kW/m<sup>2</sup></b> |            |                   |                     |                   |                   |            |                   |                                |
| D-mannitol                      | 108        | 134               | 2,33                | 183               | 362               | 155        | 31,7              | 72,9                           |
| D-sorbitol                      | 104        | 129               | 2,22                | 170               | 344               | 155        | 31,3              | 72,9                           |
| ksylitol                        | 77         | 128               | 2,26                | 138               | 301               | 133        | 31,5              | 79,5                           |
| maltitol                        | 88         | <b>171</b>        | 3,9                 | <b>237</b>        | 580               | 148        | 29,8              | <b>98,7</b>                    |
| mezo-erytrytol                  | 72         | 157               | 2,7                 | 185               | 371               | 138        | <b>32,1</b>       | 63,1                           |
| mio-inozytol                    | <b>60</b>  | 127               | 4,46                | 126               | 305               | <b>68</b>  | 28,0              | 65,1                           |
| sacharoza                       | 70         | 134               | <b>6,57</b>         | 161               | <b>614</b>        | 93         | 22,4              | 61,5                           |
| aspartam                        | 3          | 336               | 9,97                | 128               | 797               | 80         | 37,5              | 273                            |
| <b>HF = 50 kW/m<sup>2</sup></b> |            |                   |                     |                   |                   |            |                   |                                |
| D-mannitol                      | 65         | 262               | 4,46                | 263               | 491               | 110        | 34,9              | 207                            |
| D-sorbitol                      | 63         | 220               | 6,32                | 241               | 558               | 88         | 35,2              | 206                            |
| ksylitol                        | 56         | 201               | 4,30                | 224               | 466               | 108        | 36,0              | 214                            |
| maltitol                        | 65         | <b>272</b>        | 7,78                | <b>297</b>        | 764               | 98         | 35,5              | <b>219</b>                     |
| mezo-erytrytol                  | 48         | 234               | 4,50                | 262               | 472               | 105        | <b>36,6</b>       | 202                            |
| mio-inozytol                    | 36         | 216               | 10,4                | 231               | 467               | <b>45</b>  | 32,6              | 165                            |
| sacharoza                       | <b>29</b>  | 219               | <b>14,0</b>         | 197               | <b>771</b>        | 55         | 23,8              | 47,2                           |
| aspartam                        | 2          | 393               | 14,1                | 110               | 878               | 62         | 39,2              | 588                            |
| <b>HF = 75 kW/m<sup>2</sup></b> |            |                   |                     |                   |                   |            |                   |                                |
| D-mannitol                      | 34         | 324               | 14,0                | 281               | 840               | 60         | 33,1              | 105                            |
| D-sorbitol                      | 33         | 311               | 10,7                | 346               | 787               | 73         | 34,7              | 183                            |
| ksylitol                        | 29         | 291               | 8,03                | 272               | 616               | 77         | 34,1              | 162                            |
| maltitol                        | 31         | <b>438</b>        | 20,2                | <b>503</b>        | <b>1144</b>       | 57         | <b>36,2</b>       | <b>230</b>                     |
| mezo-erytrytol                  | 29         | 292               | 7,88                | 300               | 578               | 73         | 35,7              | 211                            |
| mio-inozytol                    | 24         | 307               | 20,4                | 281               | 647               | <b>32</b>  | 32,9              | 184                            |
| sacharoza                       | <b>17</b>  | 341               | <b>29,8</b>         | 250               | 1119              | 35         | 25,7              | 50,7                           |
| aspartam                        | 1          | 598               | 38,8                | 175               | 1743              | 45         | 43,4              | 531                            |



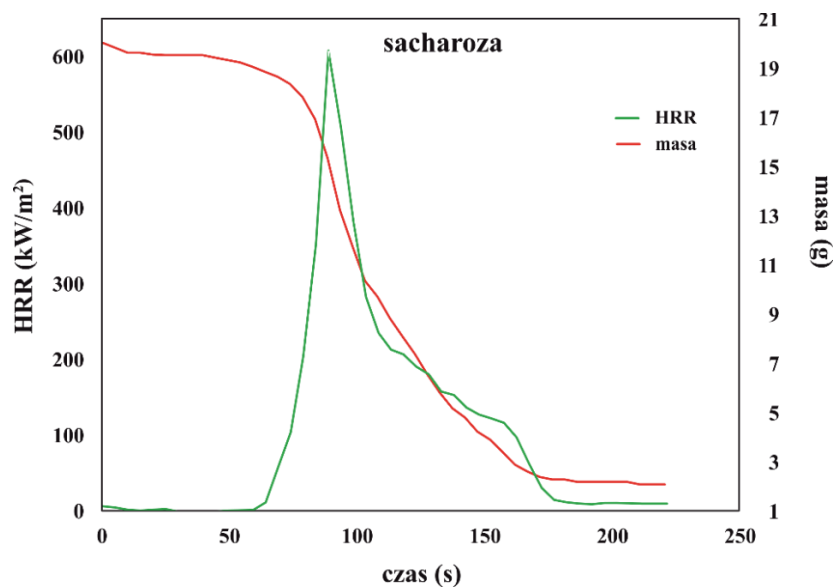
## 2.1. Sacharoza

Analizując przebieg krzywych **HRR** sacharozy, można stwierdzić, że 20-gramowa próbka sacharozy nie jest ilością wystarczającą, aby proces spalania mógł się w pełni rozwinąć i przejść w stan spalania stacjonarnego (rys. 5).



**Rys. 5.** Przebieg krzywych **HRR** sacharozy dla różnych wartości strumienia ciepła [źródło: opracowanie własne]

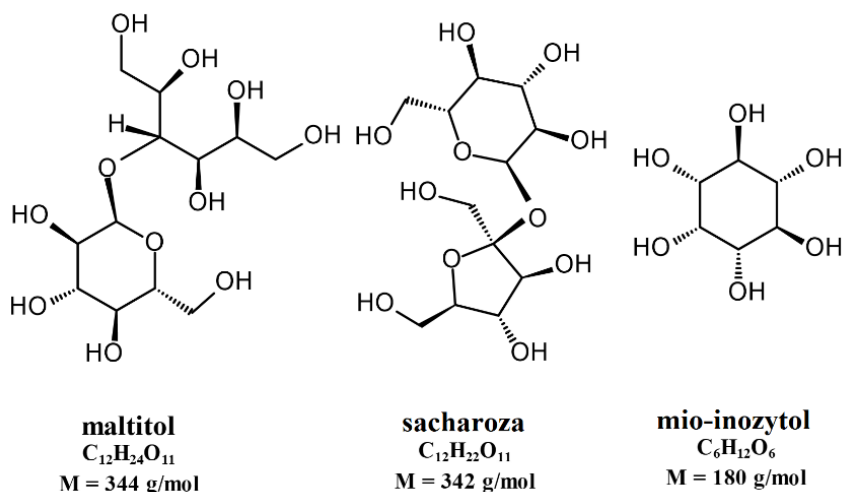
W każdym z czterech przypadków obserwujemy gwałtowny wzrost wartości **HRR** i obecność charakterystycznego piku. Następnie w wyniku wypalenia znacznej ilości (przeszło 50% masowych) badanego materiału następuje redukcja szybkości spalania aż do powolnego wygaszenia (rys. 6).



**Rys. 6.** Zmiany szybkości wydzielania ciepła oraz ubytku masy w trakcie spalania sacharozy [źródło: opracowanie własne]

Jedynie dla  $HF = 25$  i  $35 \text{ kW/m}^2$  można zaobserwować ustabilizowanie się szybkości spalania na poziomie  $200 \text{ kW/m}^2$ , jednak jest to związane z niską ilością materiału organicznego i powolnym spalaniem słabej warstwy zwęgliny powstałej w trakcie procesu pirolizy w niższej temperaturze.

Mimo że sacharoza ma prawie największą masę cząsteczkową spośród badanych związków (jedynie o  $2 \text{ g/mol}$  mniejszą od maltitolu), uzyskuje najniższe wartości parametru **THR**, podczas gdy maltitol jest jednym z najbogatszych energetycznie związków. Wyjaśnienie tego zjawiska wiąże się z budową chemiczną tych związków (rys. 7).



**Rys. 7.** Struktury chemiczne wybranych alkoholi cukrowych [źródło: opracowanie własne]

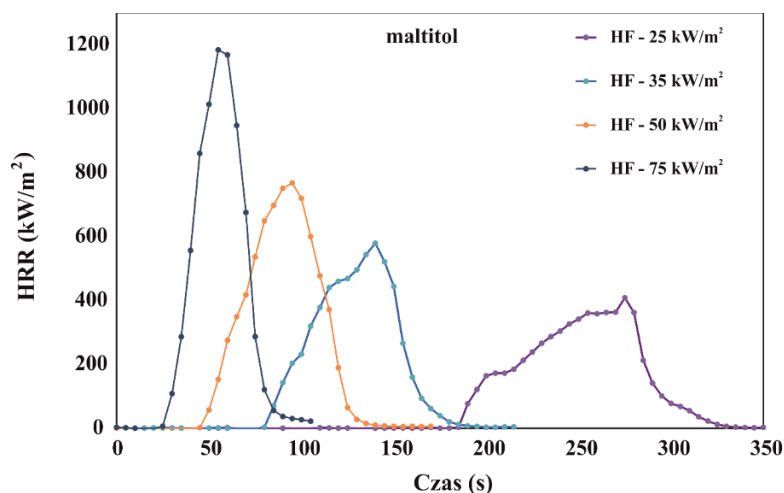
Różnica strukturalna pomiędzy sacharozą a maltitolem jest związana z obecnością pierścienia oksolanu (tetrahydrofuranu) w miejscu łańcucha d-glucitolu. Prawdopodobnie połączenie dwóch cyklicznych pierścieni eterowych mostkiem tlenowym destabilizuje trwałość całej struktury (odpowiada również za karmelizację sacharozy w wyższej temperaturze). Warto również dodać, że pomiar kalorymetryczny jest oparty na analizie składu gazu, w związku z tym nie uwzględnia energii wygenerowanej podczas rozkładu w fazie stałej i ciekłej, który ma miejsce w trakcie procesu karmelizacji, a który wpływa na ogólną wartość rejestrowanej emisji ciepła.

Rozkład w fazie stałej lub ciekłej wiąże się także z krótkim czasem zapłonu. Powstające w trakcie karmelizacji pierścieniowe furany charakteryzują się niskimi temperaturami zapłonu (alkohol furfurylowy –  $77^\circ\text{C}$ ), co szczególnie w przypadku wyższych wartości **HF** znacznie przyspiesza zapłon próbek sacharozy.

## 2.2. Maltitol

Maltitol to jedyny spośród testowanych alkoholi cukrowych, którego masa cząsteczkowa jest większa od masy sacharozy. Związek ten wykazuje dobrą odporność na zapalenie i pali się stosun-

kowo wolno przy niskich wartościach  $HF$ . Analizując przebieg krzywej  $HRR$  dla  $HF = 25 \text{ kW/m}^2$ , można zaobserwować początkowy skok, a następnie jej powolny wzrost aż do osiągnięcia maksimum szybkości wydzielania ciepła. Początkowy gwałtowny skok wiąże się z zapłonem palnych produktów pirolizy, których stężenie w strefie gazowej było wystarczające, aby zapoczątkować samopodtrzymujący się proces spalania. Kolejny etap jest limitowany szybkością rozkładu materiału i emisji palnych produktów do strefy spalania (rys. 8).



**Rys. 8.** Przebieg krzywych  $HRR$  maltitolu dla różnych wartości strumienia ciepła [źródło: opracowanie własne]

Podobne zachowanie się próbki maltitolu można zaobserwować także dla  $HF = 35 \text{ kW/m}^2$ . W tym przypadku szybkość rozkładu materiału jest znacznie większa, stąd i kąt wznoszenia się krzywej jest coraz większy. Charakterystyka ta zmienia się w trakcie oddziaływania próbki maltitolu ze źródłem ciepła o temperaturze w zakresie  $750\text{--}900^\circ\text{C}$  ( $HF = 50\text{--}75 \text{ kW/m}^2$ ). W obu przypadkach trudno oddzielić fazę zapłonu próbki od fazy rozwoju procesu palenia. Szybkość rozkładu materiału w tym zakresie temperatur jest wystarczająco duża, aby ilość dostarczanych produktów do strefy płomieniowej pozwoliła zachować stały przyrost szybkości spalania.

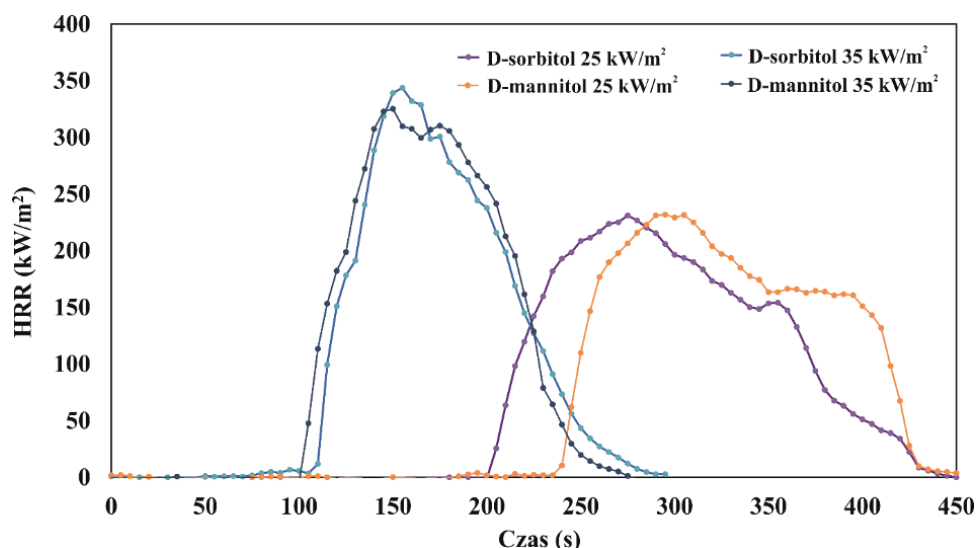
Porównując wartości parametrów zawartych w tabeli, można stwierdzić, że czas zapłonu maltitolu ulega znacznemu skróceniu wraz ze zwiększaniem mocy stożka, jednak wciąż pozostaje jednym z najdłuższych czasów spośród testowanych związków. Szybkość wydzielania ciepła ( $HRR$ ) po zapłonie jest bardzo duża i dla wyższych gęstości promieniowania cieplnego osiąga wartości przewyższające nawet odpowiednie wartości sacharozy.

Maltitol ze względu na dużą masę cząsteczkową i udział grup funkcyjnych charakteryzuje się największą średnią szybkością wydzielania ciepła, największą ilością wydzielonego ciepła, a także

największą ilością wygenerowanych dymów w trakcie procesu spalania. Podobnie jak pozostałe polialkohole cukrowe nie karmelizuje w wyniku działania temperatury. W związku z tym do strefy spalania trafiają wielkocząsteczkowe związki, które w wyniku niecałkowitego spalania tworzą sadzę.

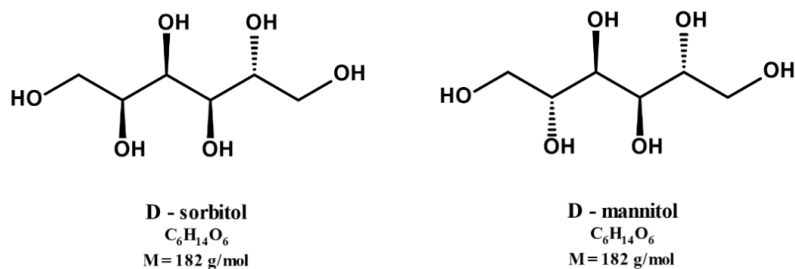
### 2.3. D-sorbitol i D-mannitol

Dwa spośród przebadanych alkoholi cukrowych: D-mannitol i D-sorbitol, charakteryzują się względnie stabilnym procesem spalania w zakresie niskich wartości **HF**, nie osiągając charakterystycznego piku jak w przypadku sacharozy czy maltitolu. Rozwój procesu spalania prowadził do osiągnięcia maksymalnej szybkości wydzielania ciepła po ok. 2,5–3 minutach spalania i trwał do momentu wypalenia się materiału organicznego (rys. 9).



Rys. 9. Krzywe **HRR** D-sorbitolu i D-mannitolu [źródło: opracowanie własne]

Zbliżona charakterystyka procesu spalania tych dwóch polialkoholi wiąże się z ich identycznym składem chemicznym. Oba badane związki są izomerami różniącymi się jedynie orientacją grupy hydroksylowej przy drugim atomie węgla (rys. 10).

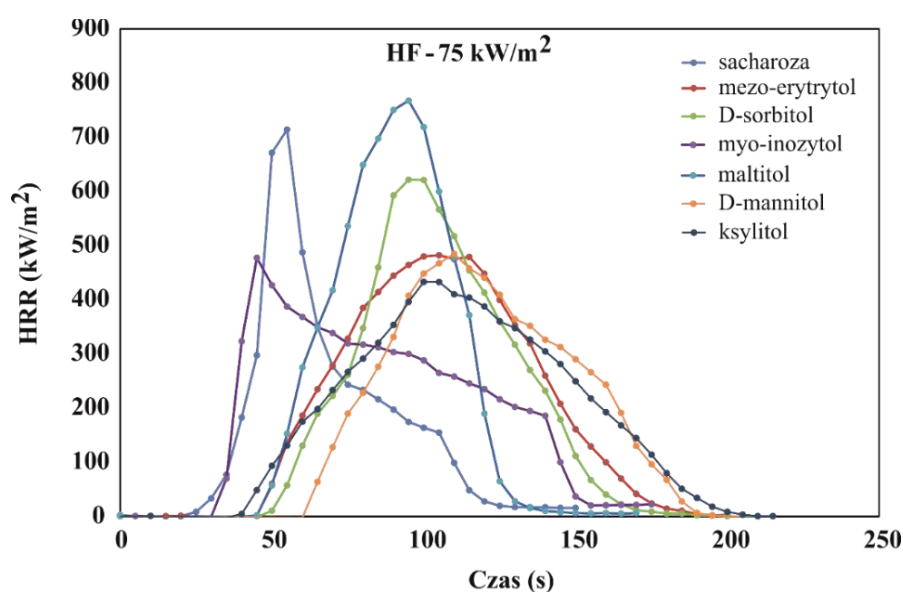


Rys. 10. Strukturalne różnice izomerów: D-sorbitol i D-mannitol [źródło: opracowanie własne]

Niemniej jednak obserwowalne subtelne różnice wartości parametrów mogą być skutkiem różnych energii wiązań. Z danych tabelarycznych (tab. 1) można wywnioskować, że D-mannitol charakteryzuje się wyższą stabilnością termiczną (dłuższym czasem zapłonu) niż D-sorbitol.

## 2.4. Mio-inozytol

Mio-inozytol jest jednym z najbardziej interesujących spośród badanych związków. Charakteryzuje się bardzo krótkim czasem zapłonu oraz stosunkowo wysokimi wartościami parametru **FIGRA** opisującego szybkość rozwoju procesu spalania. Związek ten osiąga jednak niskie wartości piku **HRR**, a jego czas spalania jest znacznie dłuższy w porównaniu do innych badanych substancji (rys. 11).



Rys. 11. Krzywe **HRR** badanych alkoholi cukrowych przy **HF** = 75 kW/m<sup>2</sup>  
[źródło: opracowanie własne]

Taka charakterystyka wiąże się z tworzeniem się warstwy spęcznionej zwęgliny na powierzchni próbki w wyniku procesu pirolizy. Zwarta warstwa zwęgliny powstająca w początkowej fazie spalania jest szybko spęczniana przez dużą ilość gazowych produktów pirolizy materiału organicznego znajdującego się pod spodem (rys. 12).



**Rys. 12.** Warstwa spęcznionej zwęgliny powstająca w trakcie spalania mio-inozytoli  
[źródło: opracowanie własne]

Pierścieniowa budowa cząsteczki mio-inozytoli oraz brak dostępu tlenu z powodu obecności warstwy zwęgliny sprzyjają reakcji dehydratacji. Prowadzi to do powstania wiązań wielokrotnych i syntezy nowych wielkocząsteczkowych substancji współtworzących kolejne warstwy zwęgliny. Efekt spęczniania powoduje zmniejszenie odległości pomiędzy kolejnymi warstwami zwęgliny i wytworzenie zwartej powłoki na powierzchni materiału. Powłoka ta skutecznie ogranicza zarówno dostęp tlenu, jak i ciepła do dolnych warstw materiału, hamując proces pirolizy i wytwarzanie palnych produktów rozkładu, co w konsekwencji prowadzi do wygaszania procesu spalania.

Podobny efekt jest obserwowalny w metodzie intumescent (spęczniania zwęgliny), powszechnie wykorzystywanej w tworzywach sztucznych do obniżenia palności gotowych pianek, żywic, kompozytów itd.

Warto wspomnieć, że szybki rozwój procesu spalania oraz krótki czas zapłonu są istotnymi parametrami w ocenie charakterystyki wybuchowej. W przypadku mieszaniny pyłowo-powietrznej nie ma możliwości wytworzenia warstwy zwęgliny, co oznacza, że proces spalania mio-inozytoli będzie zachodził z maksymalną możliwą szybkością. Może się więc okazać, że wybuch mieszaniny pyłowo-powietrznej mio-inozytoli będzie silniejszy niż samej sacharozy.

## **2.5. Mezo-erytrytol i ksylitol**

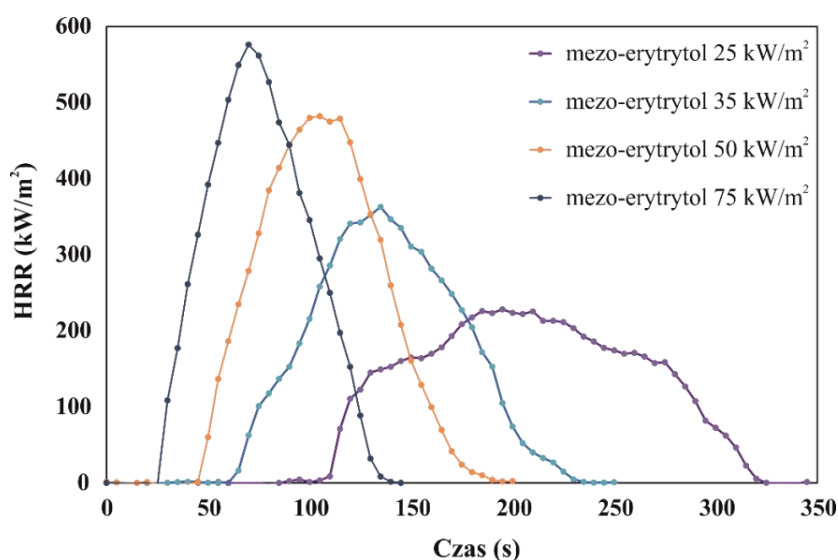
Mezo-erytrytol, podobnie jak większość alkoholi cukrowych, nie ma w swoim składzie grup aldehydowych ani eterowych, w związku z czym nie karmelizuje i jest stosunkowo stabilny w kontakcie ze źródłem ciepła (temperatura zapłonu – 209°C). Oznacza to, że pod wpływem temperatu-



ry mezo-erytrytol topi się, a następnie paruje bez gwałtownego rozkładu w fazie stałej lub ciekłej. Choć mezo-erytrytol charakteryzuje się najkrótszym czasem zapłonu przy  $HF = 25 \text{ kW/m}^2$ , to wraz ze zwiększaniem mocy stożka skrócenie  $t_{ig}$  nie jest tak gwałtowne, jak w przypadku sacharozy czy maltitolu.

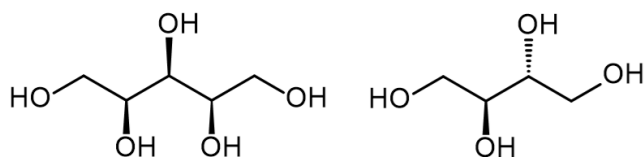
Stosunkowo wolny rozwój procesu spalania bez obecności charakterystycznego pików nawet pod wpływem działania strumienia ciepła o mocy  $50 \text{ kW/m}^2$  powoduje, że związek ten charakteryzuje się także bardzo niskimi wartościami parametru **FIGRA**.

Porównując przebiegi krzywych **HRR** dla różnych wartości **HF**, można stwierdzić, że szybkość wydzielania ciepła dla mezo-erytrytolu nie zmienia się tak gwałtownie, jak dla innych alkoholi cukrowych, a wartość parametru **HRR** przy najwyższym strumieniu ciepła  $HF = 75 \text{ kW/m}^2$  na poziomie  $\sim 580 \text{ kW/m}^2$  powoduje, że związek ten nawet w przypadku zapłonu pali się najwolniej spośród przebadanych cukroli (rys. 13).



**Rys. 13.** Krzywe **HRR** mezo-erytrytolu dla różnych wartości **HF** [źródło: opracowanie własne]

Ksylitol jest związkiem o masie i parametrach zbliżonych do mezo-erytrytolu (rys. 14). Jeden dodatkowy atom węgla i dodatkowa grupa hydroksylowa powodują, że związek ten charakteryzuje się dłuższym czasem zapłonu w porównaniu z mezo-erytrytolem i nieco niższą średnią wartością parametru **HRR**.



**ksylitol**  
 $C_5H_{12}O_5$   
 $M = 152 \text{ g/mol}$

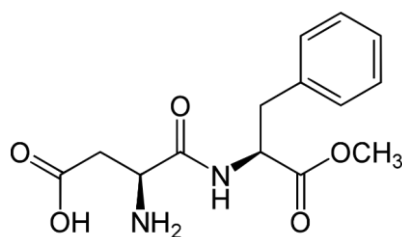
**mezo-erytrytol**  
 $C_4H_{10}O_4$   
 $M = 122 \text{ g/mol}$

**Rys. 14.** Wzory chemiczne ksylitolu i mezo-erytrytolu [źródło: opracowanie własne]

Większość pozostałych parametrów kalorymetrycznych tych dwóch związków jest zbliżona z oczywistych względów. Okazuje się jednak, że tak drobne różnice w budowie cząsteczkowej miały duże znaczenie w dalszych badaniach dotyczących gęstości zadymienia.

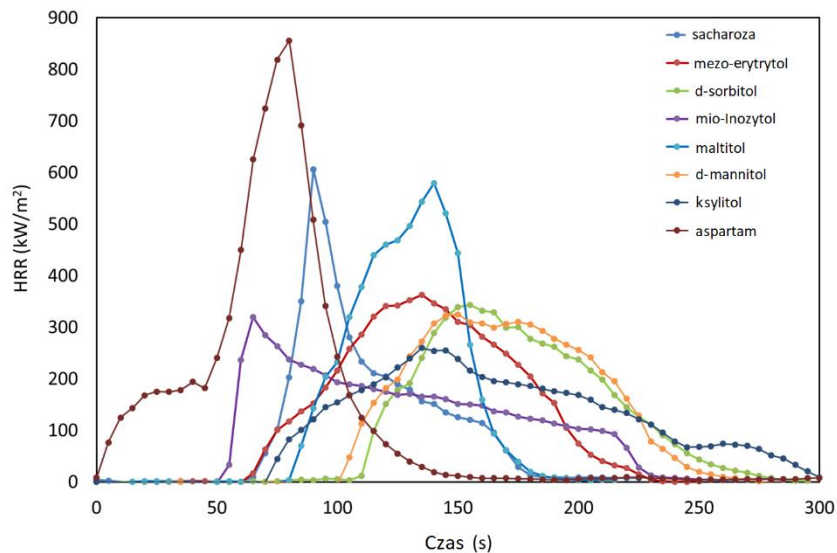
## 2.6. Aspartam

Aspartam jest dwupeptydowym estrem metylowym (ester metylowy L-aspartylo-L-feniloalaniny, rys. 15) i mimo że związek ten nie należy do grupy polialkoholi cukrowych, powszechnie stosuje się go jako substytut sacharozy. Wykorzystuje się go m.in. w niskokalorycznych posiłkach, napojach bezalkoholowych i mrożonych deserach ze względu na stopień słodkości 180 razy wyższy niż sacharozy.



**Rys. 15.** Struktura chemiczna aspartamu [źródło: opracowanie własne]

Mimo że rozwój procesu spalania aspartamu jest raczej wolny, zwłaszcza w pierwszych kilkunastu sekundach, osiąga on wyższe wartości **pHRR** i **FIGRA** dla prawie wszystkich badanych strumieni ciepła (rys. 16).



**Rys. 16.** Wykres **HRR** w funkcji czasu dla poszczególnych substancji słodzących [źródło: opracowanie własne]

Prawdopodobnym wyjaśnieniem tak krótkiego czasu zapłonu aspartamu jest rozerwanie wiązania estrowego i powstawanie palnego metanolu i/lub formaldehydu. Te pojedyncze związki węgla o bardzo niskiej temperaturze zapłonu (metanol – 11–12°C, formaldehyd – 64°C) mogą być odpowiedzialne za pierwszą fazę rozwoju pożaru w przypadku spalania aspartamu.

## Wnioski

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że spośród badanych substancji w zakresie niższych wartości mocy źródła promieniowania cieplnego (25–50 kW/m<sup>2</sup>) sacharoza charakteryzuje się najwyższą maksymalną wartością szybkości wydzielania ciepła (**pHRR**) i szybkości uzyskania w pełni rozwiniętego procesu spalania (**FIGRA**) wśród polialkoholi cukrowych, natomiast najwyższe wartości **HRR** i czas zapłonu zostały zanotowane dla aspartamu, podobnie jak całkowita ilość uwolnionego dymu. Dla mocy źródła promieniowania cieplnego (**HF**) na poziomie 75 kW/m<sup>2</sup> najwyższe wartości parametrów kalorymetrycznych spośród polialkoholu cukrowych uzyskał maltitol, natomiast najkrótszy czas zapłonu uzyskała sacharoza. Mio-inozytol w trakcie badań kalorymetrycznych zapalał się bardzo szybko, w zakresie niskich wartości **HF** szybciej nawet od sacharozy. Ponadto wysokie wartości **FIGRA** świadczyły o gwałtownym przebiegu procesu spalania. Jednakże mio-inozytol kilka sekund po zapaleniu tworzy na powierzchni materiału zwartą warstwę zwęgliny, która przez skuteczne ograniczanie dostępu tlenu i ciepła do niższych warstw próbki spowalniała

proces przedostawania się palnych produktów pirolizy do strefy spalania, co hamowało rozwój pożaru i zaniżało wartości **HRR** tego związku.

Stwierdzono ponadto, że nawet niewielkie zmiany ułożenia podstawników wewnątrz cząsteczki mają wpływ na szybkość spalania związku. Porównując charakterystyki spalania dwóch izomerów (D-sorbitolu i D-mannitolu), odnotowano, że D-mannitol zapala się nieco później niż D-sorbitol zarówno w badaniach na kalorymetrze stożkowym, jak i w komorze dymowej.

Podsumowując, z przeprowadzonych badań wynika, że w specyficznych warunkach niektóre polialkohole cukrowe, np. mio-inozytol, maltitol, mogą wykazywać zbliżone lub wyższe zagrożenie zapłonem i pożarem niż sacharoza. Natomiast niezależnie od warunków temperaturowych związkiem, który zapala się najszybciej i który uzyskuje najwyższą wartość szybkości wydzielania ciepła w trakcie spalania, jest aspartam. Właściwości tego związku powinny zostać szerzej rozpoznane.

## Bibliografia

- [1] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 22 listopada 2010 r. w sprawie dozwolonych substancji dodatkowych. Dz. U. z 2010 r., Nr 232, poz. 1525.
- [2] Livesey G., Health potential of polyols as sugar replacers, with emphasis on low-glycaemic properties, *Nutrition Research Reviews* 2003, 16, 163–191.
- [3] Shankar P., Ahuja S., Sriram K., Non-nutritive sweeteners: review and update, *Nutrition* 2013, 29, 1293–1299.
- [4] Ellwood K.C., Methods available to estimate the energy values of sugar alcohols, *American Journal of Clinical Nutrition* 1995, 62, 1169–1174.
- [5] Grabitske H.A., Slavin J.L., Perspectives in practice low-digestible carbohydrates in practice, *Journal of the American Dietetic Association* 2008, 108, 1677–1681.
- [6] EFSA, Scientific opinion on the substantiation of health claims related to the sugar replacers xylitol, sorbitol, mannitol, maltitol, lactitol, isomalt, erythritol, D-tagatose, isomaltulose, sucralose and polydextrose and maintenance of tooth mineralization by decreasing tooth demineralisation (ID 463, 464, 563, 618, 647, 1182, 1591, 2907, 2921, 4300), and reduction of post-prandial glycaemic responses (ID 617, 619, 669, 1590, 1762, 2903, 2908, 2920) pursuant to Article 13(1) of Regulation (EC) No 1924/2006, *EFSA Journal* 2011, 9(4), 2076.
- [7] Kiliaris P., Papaspyrides C.D., *Polymers on Fire in Polymer Green Flame Retardants*, 2014, 3–8.
- [8] Jaskółowski W., Toksyczność środowiska pożarowego w budynkach a bezpieczna i skuteczna ewakuacja ludzi, *Przegląd Budowlany* 2012, 1, 40–45.

- [9] <https://www.pri.org/stories/2013-10-18/brazil-port-warehouse-fire-destroys-300000-tons-sugar>.
- [10] ISO 5660 (2002) Reaction to fire tests – Heat release, smoke production and mass loss rate. Part 1: Rate of heat release from building products. Part 2: Smoke production rate (dynamic measurements) – Cone calorimeter method.