

bryg. dr hab. inż. Rafał Porowski<sup>a,b)\*</sup>, prof. dr hab. inż. Zbigniew Kuźnicki<sup>a)</sup>,  
bryg. mgr inż. Daniel Małozieć<sup>b)</sup>, mgr inż. Anna Dziechciarz<sup>b)</sup>

<sup>a)</sup>Wydział Inżynierii Środowiska, Geomatyki i Energetyki, Politechnika Świętokrzyska / Faculty of Environmental, Geomatic and Energy Engineering, Kielce University of Technology

<sup>b)</sup>Centrum Naukowo-Badawcze Ochrony Przeciwpożarowej – Państwowy Instytut Badawczy / Scientific and Research Centre for Fire Protection – National Research Institute

\*Autor korespondencyjny / Corresponding author: rporowski@cnbop.pl

## Oznaczanie toksyczności produktów spalania – przegląd stanu wiedzy

Determination of Toxicity in Combustion Products – State of the Art

Определение токсичности продуктов сгорания – обзор наличия информации

### ABSTRAKT

**Cel:** Celem artykułu jest przedstawienie przeglądu stanu wiedzy w zakresie oceny toksyczności produktów spalania, emitowanych przede wszystkim podczas rozwoju pożaru w pomieszczeniach. Opisano prace badawcze prowadzone przez ośrodki naukowe na całym świecie, ze szczególnym nastawieniem na badania eksperymentalne w zakresie zjawiska oznaczania toksyczności produktów spalania oraz mierzone podczas tych badań parametry wpływające na zdrowie i życie ludzi. Wyjaśniono również podstawy teoretyczne związane z oddziaływaniem toksycznych produktów spalania, scharakteryzowano czynniki mające wpływ na ich powstanie podczas procesów spalania, jak również parametry krytyczne niezbędne do oceny toksyczności produktów spalania.

**Wprowadzenie:** Najczęstszą przyczyną śmierci w pożarach stanowi oddziaływanie na organizm ludzki toksycznych gazów. Gazowe produkty spalania – takie jak tlenek węgla i cyjanowodór – są głównym składnikiem toksyn prowadzących do zgonu. Do produktów spalania zalicza się również inne gazy duszące czy drażniące. Ich działanie w układzie oddechowym, w przeciwieństwie do tlenu węgla, polega głównie na utrudnieniu oddychania poprzez powstający śluz. Drażniące działanie na oczy utrudnia ucieczkę z miejsca objętego pożarem. W związku z powyższym pojawia się potrzeba szczegółowych badań nad toksycznością produktów spalania poszczególnych materiałów i wyrobów budowlanych, które są powszechnie stosowane w architekturze oraz budownictwie. Bez wątpienia należą do nich również kable elektryczne, których powłoki zewnętrzne składają się z licznych polimerów i innych tworzyw sztucznych. Każdy pożar charakteryzuje się określonymi etapami rozwoju. Pierwszy z nich stanowi prawie zawsze powolny rozkład termiczny. Temperatura, w jakiej materiał zostaje poddany rozkładowi termicznemu, również ma duże znaczenie dla rodzaju i ilości uwalnianych się substancji chemicznych.

**Metodologia:** Artykuł został opracowany na podstawie przeglądu literatury oraz dostępnych wyników prac naukowych dotyczących oznaczania toksycznych produktów spalania – szczególnie podczas rozwoju pożarów w pomieszczeniach.

**Wnioski:** W środowisku pożaru odkryto dużą ilość znanych chemikaliów o właściwościach drażniących. Wytwarzają się one podczas pirolizy i utleniania materiałów. Produkty spalania powstałe z różnych materiałów są często bardzo podobne. Dla wielu tworzyw organicznych, a szczególnie dla prostych polimerów węglowodorowych (takich jak polipropylen lub polietylen) główne produkty pirolizy składające się z różnych fragmentów węglowodorowych są nieszkodliwe. Kiedy polipropylen poddany jest pirolizie, powstają produkty takie jak etylen, etan, propen, cyklopropan, metanal, butan, aldehyd octowy, toluen, styren, a ich atmosfera nie ma wpływu na ssaki naczelne. Gdy produkty zostaną utlenione podczas bezpłomieniowego rozkładu w powietrzu, niektóre z nich są przekształcane w bardzo drażniące produkty. Taka atmosfera okazała się silnie drażniąca dla myszy i ssaków naczelnych. Oprócz toksycznych gazów pożarowych, utratę podstawowych funkcji życiowych w organizmie ludzkim podczas pożaru może również powodować dym. Ogranicza on nie tylko widoczność, ale także zawiera rozdrobnioną materię, która jest na tyle mała, by stwarzać zagrożenie dla układu oddechowego. Rozkład wielkości cząstek zależy od materiału, temperatury i stanu pożaru. Typowy rozmiar kulistych kropelek dla spalania płynnego wynosi 1 µm, podczas gdy nieregularne cząstki sadzy są znacznie większe. Ich badanie jest jednak bardziej wymagające i w znacznym stopniu zależne od technik pomiaru i próbkowania.

**Słowa kluczowe:** toksyczność pożarowa, produkty spalania, gazy pożarowe

**Typ artykułu:** artykuł przeglądowy

Przyjęty: 05.12.2018; Zrecenzowany: 11.12.2018; Zatwierdzony: 21.12.2018;

Identyfikatory ORCID autorów: R. Porowski – 0000-0001-7912-4222; D. Małozieć – 0000-0003-4929-8656; A. Dziechciarz – 0000-0003-4014-7819;

Procentowy wkład merytoryczny: R. Porowski – 60%; Z. Kuźnicki – 10%; D. Małozieć – 10%; A. Dziechciarz – 20%;

Proszę cytować: BiTP Vol. 52 Issue 4, 2018, pp. 82–98, <https://dx.doi.org/10.12845/bitp.52.4.2018.5>;

Artykuł udostępniany na licencji CC BY-SA 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>).

## ABSTRACT

**Aim:** The aim of this paper is to present the state of the art on toxicity assessment of combustion products which may occur during indoor fire development. The authors described the results of studies carried out by research institutions all over the world, with a particular focus on the determination of combustion products and parameters measured during such studies which have an impact on human life and the environment. An outline was also presented of the fundamental and theoretical aspects of mechanisms of toxic combustion product formation and certain factors contributing to such formation during combustion processes as well as critical parameters which may prove essential for the assessment of combustion product toxicity.

**Introduction:** Most of deaths caused by fires result from the impact of toxic gases on the human body. Gaseous combustion products, such as, carbon monoxide and hydrogen cyanide, are the major components of lethal toxins. The combustion products also include other asphyxiant or irritant gases. Their action in the respiratory system, in contrast to carbon monoxide, consists mainly in causing difficulty of breathing as a result of the produced mucus. And their eye-irritating effect makes it difficult to escape from the place of the fire given the limited visibility caused by smoke. Due to the above, there is a need for detailed research on the toxicity of combustion products of specific construction materials and products that are commonly used in architecture and construction. The materials and construction products in question include electric cables, whose external coatings often contain a whole range of polymers and other plastics. Each fire is characterised by specific stages of development. The first of them will almost always be a slow thermal breakdown. The temperature at which the material is subjected to thermal decomposition is also important for the type and amount of chemicals released.

**Methodology:** The paper was prepared on the basis of the state of the art taken from the available literature and research results on determination methods of toxic combustion products in particular during indoor fire development.

**Conclusions:** A large number of known irritant chemicals have been found in the fire environment. Irritant chemicals are formed during the pyrolysis and oxidation of materials, and the combustion products of various materials are often very similar. For many organic materials, and especially for simple hydrocarbon polymers, such as polypropylene or polyethylene, the main pyrolysis products consisting of various hydrocarbon fragments are harmless. Polypropylene pyrolysis products include ethylene, ethane, propene, cyclopropane, formaldehyde, butane and styrene are formed, which do not affect primates. When products are oxidised during flameless decomposition in the air, some of them are transformed into very irritating products. Such an atmosphere proved strongly irritating to mice and primates. In addition to toxic fire gases, the loss of basic vital functions in humans during a fire can also be caused by smoke. It not only limits visibility, but also contains fragmented matter, which is small enough to pose a threat to the respiratory system. The particle size distribution depends on the material, temperature and stage of the fire. The typical size of spherical droplets for smoldering is 1 µm, while irregular soot particles are considerably larger, harder to identify and heavily dependent on the measurement and sampling methods.

**Keywords:** fire toxicity, combustion products, fire effluents

**Type of article:** review article

Received: 05.12.2018; Reviewed: 11.12.2018; Accepted: 21.12.2018;

Authors' ORCID IDs: R. Porowski – 0000-0001-7912-4222; D. Małozieć – 0000-0003-4929-8656; A. Dziechciarz – 0000-0003-4014-7819;

Percentage contribution: R. Porowski – 60%; Z. Kuźnicki – 10%; D. Małozieć – 10%; A. Dziechciarz – 20%;

Please cite as: BiTP Vol. 52 Issue 4, 2018, pp. 82–98, <https://dx.doi.org/10.12845/bitp.52.4.2018.5>;

This is an open access article under the CC BY-SA 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>).

## АННОТАЦИЯ

**Цель:** Целью данной статьи является представление общего состояния знаний в области оценки токсичности продуктов сгорания, выделяемых преимущественно при возникновении пожара в помещениях. Были описаны исследовательские работы, проводимые исследовательскими центрами по всему миру, с особым акцентом на экспериментальные исследования феномена токсичности продуктов сгорания и параметры, влияющие на здоровье человека и жизнь, определенные в ходе этих испытаний. Была также объяснена теоретическая основа, связанная с воздействием токсичных продуктов сгорания, охарактеризованы факторы, влияющие на их образование в процессе сгорания, а также критические параметры, необходимые для оценки токсичности продуктов сгорания.

**Введение:** Наиболее распространенной причиной смерти при пожарах является воздействие токсичных газов на организм человека. Газообразные продукты сгорания, такие как угарный газ и цианистый водород, являются основным компонентом токсинов, приводящим к смерти. Продукты сгорания также включают другие удушающие газы или раздражители. Их влияние на дыхательную систему, в отличие от угарного газа, состоит главным образом в затруднении дыхания через возникающую слизь. Раздражающее действие на глаза затрудняет выход из зоны, покрытой огнем. В связи с вышесказанным возникает необходимость детального исследования токсичности продуктов сгорания конкретных материалов и строительных изделий, которые широко используются в архитектуре и строительстве. Несомненно, они также включают в себя электрические кабели, внешние оболочки которых состоят из многочисленных полимеров и других пластиков. Каждый пожар характеризуется определенными этапами развития. Первый из них, почти всегда – это медленное термическое разложение. Температура, при которой материал подвергается термическому разложению, также имеет большое значение для типа и количества высвобождаемых химических веществ.

**Методология:** Статья была составлена на основе обзора литературы и имеющихся результатов научных работ по определению токсичных продуктов сгорания, особенно при возникновении пожаров в помещениях.

**Выводы:** В условиях пожара было обнаружено большое количество известных химикатов с раздражающими свойствами. Они образуются во время пиролиза и окисления материалов, и продукты сгорания, полученные из различных материалов, часто очень похожи. Для многих органических материалов, и особенно для простых углеводородных полимеров (таких как полипропилен или полиэтилен), основные продукты пиролиза, состоящие из различных углеводородных фрагментов, безвредны. Когда полипропилен подвергается пиролизу, образуются такие продукты, как этилен, этан, пропен, циклопропан, метан, бутан, ацетальдегид, толуол, стирол, и их действие не оказывает влияния на человекообразных приматов. Когда продукты окисляются во время беспламенного разложения на воздухе, некоторые из них превращаются в очень раздражающие продукты. Такая атмосфера оказалась сильно раздражающей для мышей и приматов. В дополнение к токсичным газам при пожаре, к потере основных жизненно важных функций организма человека во время пожара также может привести дым. Он ограничивает не только видимость, но и содержит фрагментированные мелкие вещества, которые представляют угрозу для дыхательной системы. Распределение частиц по размерам зависит от материала, температуры и условий пожара. Типичный размер сферических капель при тлении составляет 1 мкм, в то время как нерегулярные частицы сажи намного крупнее, их сложнее определить и такое определение в значительной степени зависит от метода измерения и положения при отборе проб.

**Ключевые слова:** пожарная токсичность, продукты сгорания, пожарные газы

**Вид статьи:** обзорная статья

Пинята: 05.12.2018; Рецензирована: 11.12.2018; Одобрена: 21.12.2018;

Идентификаторы ORCID авторов: R. Porowski – 0000-0001-7912-4222; D. Małozieć – 0000-0003-4929-8656; A. Dziechciarz – 0000-0003-4014-7819;

Процентное участие в подготовке статьи: R. Porowski – 60%; Z. Kuźnicki – 10%; D. Małozieć – 10%; A. Dziechciarz – 20%;

Просим ссылаться на статью следующим образом: *BiTP* Vol. 52 Issue 4, 2018, pp. 82–98, <https://dx.doi.org/10.12845/bitp.52.4.2018.5>;

Настоящая статья находится в открытом доступе и распространяется в соответствии с лицензией CC BY-SA 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>).

## Wprowadzenie

Najczęstszą przyczyną śmierci w pożarach jest oddziaływanie na organizm ludzki toksycznych gazów. Gazowe produkty spalania – takie jak tlenek węgla i cyjanowodór – są głównym składnikiem toksyn prowadzących do zgonu. Do produktów spalania zalicza się również inne gazy duszące czy drażniące. Ich działanie w układzie oddechowym, w przeciwieństwie do tlenku węgla, polega głównie na utrudnieniu oddychania poprzez powstający śluz. Drażniące działanie na oczy utrudnia ucieczkę z miejsca objętego pożarem. W związku z powyższym pojawia się potrzeba szczegółowych badań nad toksycznością produktów spalania poszczególnych materiałów i wyrobów budowlanych, które są powszechnie stosowane w architekturze oraz budownictwie. Bez wątplenia należą do nich również kable elektryczne, których powłoki zewnętrzne składają się z licznych polimerów i innych tworzyw sztucznych.

Każdy pożar charakteryzuje się określonymi etapami rozwoju. Pierwszy z nich stanowi prawie zawsze powolny rozkład termiczny. Temperatura, w jakiej materiał zostaje poddany rozkładowi termicznemu, również ma duże znaczenie dla rodzaju i ilości uwalnianych się substancji chemicznych [4]. Jednym ze składników dymu pożarowego jest sadza [5]. Ilość sadzy, która jest wytwarzana podczas procesów spalania związków organicznych, zależy od rodzaju płomienia. Sadza i inne stałe substancje węglowe powstają przede wszystkim przy niedoborze tlenu, który określa się poprzez stosunek C/O. Dlatego też duża emisja sadzy ma miejsce wówczas, gdy wielkość wskaźnika C/O przekroczy krytyczną wartość równą 1. Na podstawie wielu badań doświadczalnych dowiedziono, że rodzaj płomienia, jak również rodzaj spalanej paliwa mają wpływ na właściwości utworzonej sadzy [6]. W związku z powyższym próbkowanie i analiza produktów spalania są niezbędne w wielu dziedzinach ochrony życia oraz w badaniach nad wpływem danych procesów na środowisko. Typowym wynikiem takich analiz jest lista związków chemicznych oraz ich koncentracja w spalinach w danym czasie lub w jego przedziałach, a także w danym miejscu podczas (oraz prawdopodobnie po) okresie generacji spalin. W zależności od celu takiego badania, wymagania dotyczące jego efektów mogą być bardzo różnorodne – począwszy od bardzo dokładnych, uwzględniających funkcję czasu oraz określających poszczególne udziały masowe związków i zamkniętych w obszernej liście, kończąc na zwykłym oszacowaniu pojedynczego komponentu. Sporadycznie wykorzystywane metody w innych dyscyplinach nauki – w tym na przykład w inżynierii środowiska

## Introduction

The most common cause of death in fires is the impact of toxic gases on the human body. Gaseous combustion products, such as carbon monoxide and hydrogen cyanide, are the main components of deadly toxins. Combustion products also include other asphyxiant and irritant gases. Their action in the respiratory system, as opposed to carbon monoxide, consists mainly in causing difficulty breathing as a result of the produced mucus. An eye-irritating effect makes it difficult to escape from the place of the fire given the limited visibility caused by smoke. Due to the above, there is a need for detailed research on the toxicity of combustion products of specific construction materials and products that are commonly used in architecture and construction. The materials and construction products in question include electric cables, whose external coatings often contain a whole range of polymers and other plastics.

Each fire is characterised by specific stages of development. The first of these is almost always a slow thermal breakdown. The temperature at which the material is subjected to thermal decomposition is also important for the type and amount of chemicals released [4]. One of the components of fire smoke is soot [5]. The amount of soot produced during the combustion of organic compounds depends on the type of flame. Soot and other carbon solids are formed primarily in the conditions of oxygen deficiency determined by the C/O ratio. Soot emission is high when the C/O ratio exceeds the critical value equal to 1. Based on numerous experimental studies it was proven that the types of flame and fuel have an impact on the properties of the generated soot [6]. Due to the above, sampling and analysis of combustion products is necessary in various areas related to the protection of life, and in research on the influence of specific processes on the environment. A typical outcome of such analyses is a list of chemicals and their concentration in fumes over a specific time or time intervals as well as in a specific location during (and presumably after) the fumes generation. Depending on the objective of the analysis, requirements as to its results may vary, from very detailed, time-specific data on the mass content of compounds arranged in a comprehensive list, to a simple estimation of a single component. Methods rarely used in other scientific disciplines, such as environmental engineering for determining atmospheric pollution, require special sampling and an-depth analysis of components and of chemical reactivity in order to generate reliable results. Due to the destructive impact of combustion products on human health,

w zakresie zanieczyszczenia atmosfery – do wygenerowania wartościowych wyników wymagają specjalnego próbkowania oraz dogłębnej analizy składu, jak również reaktywności chemicznej. Ze względu na destruktywny wpływ produktów spalania na zdrowie ludzkie równie istotna jest znajomość procesów zachodzących z upływem czasu i w różnej odległości od źródła spalania. Typowe właściwości produktów spalania, które sprawiają, że bardziej tradycyjne metody próbkowania oraz analizy są nieodpowiednie, to przede wszystkim [7]:

- wysoka temperatura, która może przekraczać 1000°C;
- obecność aerozoli (stałych i ciekłych) z szeroką gamą rozmiarów cząstek oraz ich rozkładem, wraz z zaadsorbowanymi i zaabsorbowanymi związkami chemicznymi;
- zawartość kondensujących i niekondensujących organicznych i nieorganicznych gazów (np. pary wodnej);
- duża turbulencja, z przestrzenną i czasową różnorodnością koncentracji;
- bardzo szeroka gama związków, jak również ich koncentracja, szybko zmienna w czasie i przestrzeni w zależności od źródła spalania;
- obecność kwasowych lub powodujących korozję związków;
- obecność związków rozpuszczalnych w wodzie i/lub wysoko reaktywnych związków skutkujących ubytkami podczas próbkowania.

## Oddziaływanie toksycznych produktów spalania na organizm ludzki

Główne toksyczne produkty spalania podzielić należy na gazy duszące, gazy drażniące oraz cząstki stałe [6]. Duszące gazy obniżają zaopatrzenie tkanek organizmu w tlen.

W rezultacie uszkodzony zostaje ośrodkowy układ nerwowy, dochodzi do utraty świadomości i w końcu do śmierci. Negatywny wpływ gazów na organizm zwiększa się wraz z ich dawką. W skład gazów duszących wchodzi tlenek węgla oraz cyjanowodor [1]. Działanie toksyczne tlenku węgla polega na tym, że hemoglobina zawarta w erytrocytach krwi dwiście razy lepiej łączy się z tlenkiem węgla niż z tlenem. Połączenie tworzone z hemoglobiną zwane jest karboksyhemoglobiną COHb. Jest ono trwalsze w stosunku do połączenia tlenu z hemoglobiną, oksyhemoglobiną, mającą na celu transport tlenu do tkanek [9]. Powoduje ono zanik mentalnej i mięśniowej ochrony organizmu. Tlenek węgla łączy się również z mioglobina w komórkach mięśniowych, co zmniejsza dyfuzję tlenu do mięśnia sercowego i mięśni szkieletowych. Ekspozycja na poziomie 10 ppm w krótkim czasie powoduje osłabienie mentalne oraz percepcji wzrokowej. Do 100 ppm występują zawroty i ból głowy oraz osłabienie. Na poziomie 250 ppm dochodzi do utraty przytomności. Oddychanie przy 1000 ppm prowadzi do nagłej śmierci. Podejrzuje się, że długotrwała ekspozycja niskiego poziomu tlenku węgla skutkuje zaburzeniami układu oddechowego oraz działania mięśnia sercowego [1]. Cyjanowodor jest w przybliżeniu dwadzieścia pięć razy bardziej toksyczny od tlenku węgla. W wyniku hydrolizy we krwi powoduje powstanie jonu

the knowledge of processes occurring after specific time and at various distances from the source of combustion is also essential. The typical properties of combustion products for which the more traditional sampling and analysis methods are unsuitable include especially [7]:

- high temperature which may exceed 1000°C;
- the presence of (solid and liquid) aerosols with various particle sizes and distribution, along with adsorbed and absorbed chemicals;
- the presence of condensing and non-condensing organic and inorganic gases (e.g. water vapor);
- high turbulence with spatial and temporal concentration variability;
- an extensive range of compounds and their concentration rapidly changing over time and across space, depending on the source of combustion;
- the presence of acidic or corrosive compounds;
- the presence of compounds soluble in water and/or highly reactive compounds resulting in losses during sampling.

## The impact of toxic combustion product on human body

The main toxic combustion products can be divided into asphyxiant gases, irritant gases and solid particles [6]. Asphyxiant gases reduce oxygen supply to bodily tissues, leading to the damage of the central nervous system, loss of consciousness and eventually death. The negative impact of gases on the body increases with dose. Asphyxiant gases include carbon monoxide and hydrogen cyanide [1]. The toxic effect of carbon monoxide is due to the fact that haemoglobin present in erythrocytes is two hundred times more likely to bind with carbon monoxide than with oxygen. The complex with haemoglobin is called carboxyhaemoglobin (COHb). It is more stable compared to the oxygen-haemoglobin complex, oxyhaemoglobin, which transports oxygen to tissues [9]. It causes the body to lose its mental and muscular protection abilities. Carbon monoxide also binds with myoglobin in muscle cells, which reduces oxygen diffusion to the heart and skeletal muscles. Exposure at the level of 10 ppm quickly impairs mental powers and visual perception. With an exposure up to 100 ppm the symptoms include dizziness, headache and weakness. At the level of 250 ppm, there is loss of consciousness. Breathing in a concentration of 1000 ppm leads to sudden death. It is suspected that long-term exposure to low levels of carbon monoxide may result in respiratory system and cardiac disorders [1]. Hydrogen cyanide is approximately twenty five times more toxic than carbon monoxide. As a result of hydrolysis, cyanide ions are formed in blood [9]. Unlike carbon monoxide, which remains in blood, cyanide ions

cyjanku [9]. W odróżnieniu od tlenku węgla, który pozostaje we krwi, jony cyjanku są rozpraszane w płynie pozakomórkowym tkanek i narządów. Działanie cyjanowodoru identyfikują dwa mechanizmy. Pierwszy to łączenie się z jonem żelaza w mitochondrialnej oksydazie cytochromowej, hamowanie transportu elektronów w układzie cytochromu oraz użycia tlenu przez komórki. Drugi to znaczne pogorszenie częstotliwości oddechu, a także niedotlenienie organizmu, drgawki, zatrzymanie oddechu i śmierć. W przeciwieństwie do dobrze zdefiniowanych efektów gazów duszących, efekty gazów drażniących są bardziej złożone. Obezwładniające substancje drażniące oraz dym mogą być przyczyną problemów podczas ucieczki z pożaru. Większość drażniących produktów spalania powoduje oznaki i symptomy podrażnienia zmysłów i górnych dróg oddechowych oraz podrażnienia płucne. Jednakże wyniki sekcji zwłok pokazują, iż wymienione symptomy są podobne do skutków działania wysokiej temperatury. Podrażnienia sensoryczne oraz górnych dróg oddechowych wywołują stymulację trójdzielnego receptorów nerwu błędnego w oczach, nosie, gardle, górnych drogach oddechowych, powodując dyskomfort i silny ból [1, 9]. Ośrodkowy system nerwowy u myszy w odpowiedzi na kwaśne i organiczne gazy drażniące hamuje częstotliwość oddechów do 10% normalnej wartości, podczas gdy u ludzi i pozostałych naczelników ten sam bodziec powoduje hiperwentylację, zwiększając przyjmowanie innych substancji toksycznych [1]. Skutki działań drażniących to łzawienie, mrugające powieki, ból w nosie, gardle i klatce piersiowej, a także kaszel, nadmierne wydzielanie śluzu, skurcz krtani i oskrzeli, zatrzymanie oddechu. Przy dostatecznie dużym stężeniu lub przy połączeniu z cząstkami mikronowymi (takimi jak sadza) większość substancji drażniących może wniknąć głębiej do płuc, wywołując podrażnienie płucne, które może spowodować niewydolność oddechową i śmierć. Zwykle występuje ona od kilku godzin do kilku dni po ekspozycji, z powodu obrzęku płucnego [2].

Chlorowodor HCl i bromowodor HBr są silnymi kwasami, które całkowicie dysocjują w wodzie. Obydwa mogą być obecne w gazach pożarowych, wydzielając się np. z polichloroku winylu lub z bromowanych środków zmniejszających palność. Ponieważ uszkodzenia spowodowane przez kwasowość H<sup>+</sup> są niezależne od anionów Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, omówione właściwości chlorowodoru mają również zastosowanie do bromowodoru [9]. Chlorowodor jest gazem powodującym silne efekty drażniące przy niewielkich stężeniach (ok. 100 ppm). Przy 30-minutowej ekspozycji stężenie powodujące śmierć w przypadku myszy wynosi 2600 ppm, szczurów – 4700 ppm [2].

Fluorowodor HF jest bardzo drażniącym i żrącym gazem. Reakcja z wodą zachodzi szybko, prowadzi do wytworzenia ciepła oraz kwasu fluorowodorowego [10]. Jest on słabym kwasem, ale w tym przypadku jego toksyczność nie pochodzi z kwasowości. Fluorowodor jest silnie drażniący dla skóry, oczu i nosa. Wysokie stężenie tego gazu może powodować przedostanie się go do płuc. W rezultacie wywołuje obrzęk i krwawienie. ISO wyznaczyło graniczną dawkę na poziomie 500 ppm [11].

Tlenek azotu NO i dwutlenek azotu NO<sub>2</sub> to niepalne gazy występujące w środowisku pożaru. W wysokich stężeniach tlenek azotu NO jest szybko utleniany do dwutlenku azotu NO<sub>2</sub>. Jednak w sytuacji pożarowej większość NO pozostaje bez zmian.

are distributed in extracellular fluid to tissues and organs. Hydrogen cyanide's action is based on two mechanisms. The first is binding with iron ions in the mitochondrial cytochrome oxidase, preventing the transport of electrons in the cytochrome system and inhibiting the cellular intake of oxygen. The second is a considerable reduction in respiratory rate, anoxia, spasms, respiratory arrest and death. In contrast to well-defined effects of asphyxiant gases, the effects of irritant gases are more complex. Overpowering irritants and smoke may cause problems with escaping from a fire. Most irritating combustion products cause signs and symptoms of sensory irritation and irritation of the upper respiratory tract and lungs. However, autopsy results show that these symptoms are similar to the effects of high temperatures. Sensory and upper respiratory tract irritation stimulates triple receptors of the vagus nerve in the eyes, nose, throat and the upper respiratory tract, causing discomfort and severe pain [1, 9]. In response to acidic and organic irritant gases, the central nervous system in mice reduces respiratory rate to 10% of the normal value, while in primates and humans the stimulus causes hyperventilation, increasing the intake of other toxic substances [1]. The irritating effects include lacrimation, blinking, pain in the nose, throat and chest, cough, excessive production of mucus, laryngeal and bronchial spasms and respiratory arrest. In sufficiently high concentrations, or in combination with micron-sized particles (such as soot), most irritant substances can get deeper into the lungs, causing irritation, which may lead to respiratory failure and death, usually after several hours to several days post exposure due to pulmonary oedema [2].

Hydrogen chloride (HCl) and hydrogen bromide (HBr) are strong acids which completely dissociate in water. Both can be present in fire effluents, released, e.g., from polyvinyl chloride or brominated fire retardants. Since damage caused by the acidity of H<sup>+</sup> is independent of Cl<sup>-</sup> and Br<sup>-</sup> anions, the information on hydrogen chloride also applies to hydrogen bromide [9]. Hydrogen chloride is a gas with strong irritant effect even in low concentrations (approx. 100 ppm). With a 30-minute exposure, the deadly concentration for mice is 2600 ppm and for rats 4700 ppm [2].

Hydrogen fluoride (HF) is a highly irritant and caustic gas. It reacts with water fast, leading to the generation of heat and hydrofluoric acid [10]. It is a weak acid, but in this case its toxicity is not due to acidity. Hydrogen fluoride has highly irritant effects on the skin, eyes and nose. In high concentrations, the gas can reach the lungs, causing oedema and bleeding. The threshold value set by ISO is 500 ppm [11].

Nitric oxide (NO) and nitric dioxide (NO<sub>2</sub>) are inflammable gases found in fire environments. In high concentrations, nitric oxide is quickly oxidised, forming nitric dioxide (NO<sub>2</sub>). However, in the case of fire, most of NO remains unchanged. Nitric dioxide reacts with water, and the reaction generates a mixture of nitric acid and nitrous acid [12]. High concentrations of these gases can lead to pneumothorax and death. In low concentrations, nitric oxide is used to treat respiratory disorders. In blood it binds with oxyhaemoglobin 5 to 20 times faster than oxygen [12]. As a result, methaemoglobin is formed. The compounds dissolve slowly, resulting in hypoxia. If oxygen levels in blood



Dwutlenek azotu szybko reaguje z wodą, a w wyniku reakcji tworzy mieszaninę kwasu azotowego i azotowego [12]. Wysokie stężenie tych gazów może powodować odmę oraz śmierć. Niskie stężenie tlenu azotu wykorzystywane jest do leczenia zaburzeń oddechowych. We krwi łączy się od 5 do 20 razy szybciej niż tlen z oksyhemoglobina [12]. W efekcie powstaje methemoglobina. Otrzymane związki rozkładają się powoli, dając efekty niedotlenienia. Jeżeli stężenie tlenu we krwi jest niskie, tlenek azotu może łączyć się z hemoglobina, tworząc hemoglobinę azotową. Nadmierny poziom tlenu azotu we krwi powoduje obniżenie ciśnienia. Dym tytoniowy może zawierać do 1000 ppm, jednak nie powoduje to śmierci [1].

W środowisku pożaru odkryto dużą liczbę znanych drażniących chemikaliów [13]. Uwalniane w pożarze, powstające podczas pirolizy i utleniania materiałów, produkty spalania z różnych materiałów są często bardzo do siebie podobne. Dla wielu tworzyw organicznych, a szczególnie dla prostych polimerów węglowodorowych (takich jak polipropylen lub polietylen), główne produkty pirolizy składające się z różnych fragmentów węglowodorowych są nieszkodliwe. Kiedy polipropylen poddany jest pirolizie, powstają produkty takie jak etylen, etan, propen, cyklopropan, metanal, butan, aldehyd octowy, toluen, styren. Ich atmosfera nie ma wpływu na ssaki naczelne. Gdy produkty zostaną utlenione podczas bezpłomieniowego rozkładu w powietrzu, niektóre z nich są przekształcane w bardzo drażniące produkty. Taka atmosfera okazała się silnie drażniąca dla myszy i ssaków naczelnych [1]. Poza działaniem toksycznych gazów pożarowych przyczyną utraty podstawowych funkcji życiowych w organizmie ludzkim podczas pożaru może być również dym. Nie tylko ogranicza on widoczność, ale także zawiera rozdrobnioną materię, która jest na tyle mała, by stwarzać zagrożenie dla układu oddechowego. Rozkład wielkości cząstek zależy od materiału, temperatury i stanu pożaru. Typowy rozmiar kulistych kropelek dla spalania tłęcego wynosi 1  $\mu\text{m}$ , podczas gdy nieregularne cząstki sadzy są znacznie większe. Ich badanie jest jednak bardziej wymagające i w znacznym stopniu zależne od techniki pomiaru i pozycji próbkowania [6]. Głównym działaniem cząstek stałych w organizmie jest uwalnianie płynu i powodowanie zapalenia oskrzeli, utrudniających wymianę gazową w pęcherzykach płucnych. Zapalenie oskrzeli może skutkować ich całkowitym zablokowaniem [1]. W budynkach mieszkalnych zapaleniu ulegają przede wszystkim elementy konstrukcyjne i wyposażenie – wykonane zazwyczaj z tworzyw sztucznych [8]. Wiadomo, że najbardziej niebezpiecznymi produktami rozkładu spalania termicznego oraz spalania materiałów są tlenek węgla, cyjanowodor, chlorowodor, tlenki azotu, tlenki siarki oraz WWA. Poniżej przedstawiono krótką charakterystykę wybranych związków powstających w środowisku pożaru [9–11]:

- izocyjanianów;
- lotnych związków organicznych: styren, benzen;
- wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA): pirenu i dibenzopirenu;
- nieorganicznych produktów spalania:  $\text{CO}_2$ , CO, HBr, HCl, HCN,  $\text{NO}_x$  i Sb.

are low, nitric oxide can bind with haemoglobin, forming nitric haemoglobin. Excessive nitric oxide levels in blood reduce blood pressure. Tobacco smoke can contain up to 1000 ppm, but this does not lead to death [1].

Many known irritant chemicals were identified in the fire environment [13]. Products of combustion of various materials released in a fire, formed through pyrolysis and oxidation, are often very similar to one another. For many organic materials, especially simple hydrocarbon polymers (such as polypropylene and polyethylene), the main products of pyrolysis consisting of various hydrocarbon fragments are harmless. When polypropylene is subjected to pyrolysis, its products include ethylene, ethane, propene, cyclopropane, formaldehyde, butane, acetaldehyde, toluene and styrene, and their atmosphere does not impact primates. When these products are oxidised during flameless decomposition in the air, some of them form very irritant products. Such atmosphere turned out to be highly irritant to mice and primates [1]. In addition to toxic fire effluents, the loss of basic vital functions in humans during a fire can also be caused by smoke. It not only limits visibility, but also contains fragmented matter, which is small enough to pose a threat to the respiratory system. The particle size distribution depends on the material, temperature and stage of the fire. The typical size of spherical droplets for smoldering is 1  $\mu\text{m}$ , while irregular soot particles are considerably larger, harder to identify, and heavily dependent on the measurement and sampling methods [6]. The main effect of solid particles on the human body is releasing fluid and causing bronchitis, which hinders gas exchange in alveoli. Bronchitis may cause the complete blocking of alveoli [1]. In residential buildings, the main elements subject to combustion are structural elements and furnishing, usually made of plastics [8]. It is known that the most dangerous products of thermal decomposition and combustion are carbon oxide, hydrogen cyanide, hydrogen chloride, nitric oxides, sulphur monoxide and PAHs. Below is a brief characterisation of selected compounds found in the fire environment [9–11]:

- isocyanates;
- volatile organic compounds: styrene, benzene;
- polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): pyrene and dibenzopyrene;
- inorganic combustion products:  $\text{CO}_2$ , CO, HBr, HCl, HCN,  $\text{NO}_x$  and Sb.

## BADANIA I ROZWÓJ

### Izocyjaniany

Reaktywność izocyjanianów czyni je szkodliwymi dla żywych tkanek. Są trujące i wywołują alergiczne zapalenie płuczek i astmę zawodową. Obie te choroby powstają w wyniku inhalacji oraz kontaktu skórniego, dlatego powinno się unikać zarówno wdychania par izocyjanianów, jak i ich bezpośredniego kontaktu ze skórą.

### Lotne związki organiczne

Lotne związki organiczne występują jako uboczne produkty w wielu procesach przemysłowych i stanowią zasadnicze źródło zanieczyszczeń środowiska. Szczególne znaczenie ma wtórne zanieczyszczenie substancjami powstającymi w wyniku zachodzących w środowisku reakcji chemicznych z ich udziałem. W taki sposób powstaje np. ozon troposferyczny.

### Styren

Dostaje się do organizmu człowieka przez układ oddechowy, a także (w niewielkim stopniu) przez skórę. Styren działa przede wszystkim depresyjnie na ośrodkowy układ nerwowy oraz zaburza przewodnictwo nerwowe. Różne formy tlenku styrenu oddziałują także na poszczególne elementy układu nerwowego. W organizmie człowieka styren jest metabolizowany w wątrobie, głównie szlakiem prowadzącym przez tlenek styrenu, glikol styrenowy, kwas migdałowy lub kwas benzoesowy do kwasów hipurowego i fenylglikosylowego, które są wydalane z moczem. Może prowadzić do marskości wątroby.

### Benzen

W większych ilościach jest toksyczny. Powoduje zarówno ostre, jak i przewlekłe zatrucia. Dochodzi do nich zazwyczaj poprzez wdychanie par, jednak możliwa jest również absorpcja przez skórę i wchłanianie wraz z pokarmem. W ciągu godziny inhalacji dawka ok. 6,4 g/m<sup>3</sup> powoduje ostre zatrucie, zaś dawka dziesięciokrotnie większa – natychmiastowy zgon [1].

### Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)

Udowodniono własności rakotwórcze wielu z nich. Powstają podczas niecałkowitego spalania wszystkich węglowodorów, z wyjątkiem metanu. Wydzielają się także w trakcie spalania drewna iglastego, palenia tytoniu, produkcji asfaltu, pracy pieców koksowniczych. Są obecne w spalinach samochodowych i smole pogazowej. WWA zmieszane z cząsteczkami pary wodnej stanowią element smogu. Wykazują silne właściwości genotoksyczne, mutagenne oraz kancerogenne. Szesnaście rodzajów WWA jest szczególnie niebezpiecznych, a na pierwszym miejscu wymienia się benzo(a)piren. Związki te wykazują stosunkowo niską toksyczność ostrą, ale bardzo wyraźną toksyczność przewlekłą. Organizm ludzki z żywnością przyjmuje 3–4 mg WWA, a ich dopuszczalne stężenie w wodzie wynosi 0,2 mg/dm<sup>3</sup>. Są to związki bardzo niebezpieczne, ponieważ w różnych tkankach wywołują zmiany nowotworowe.

### Piren

W temperaturze pokojowej jest bezbarwną substancją krystaliczną. Powstaje w warunkach niecałkowitego spalania wybranych materiałów stałych. Jest słabo toksyczny, ale bardzo rakotwórczy. Atakuje nerki i wątrobę.

### Isocyanates

The reactivity of isocyanates makes them harmful to living tissues. They are toxic and cause hypersensitivity pneumonitis and occupational asthma. Both these diseases are caused by inhalation and skin contact, which is why inhalation of isocyanate vapours and their direct contact with the skin should be avoided.

### Volatile organic compounds

Volatile organic compounds occur as by-products in many industrial processes and are a major source of environmental pollution. What is of special importance is secondary contamination with substances formed as a result of chemical reactions occurring in the environment involving these compounds. This is how, for instance, tropospheric ozone is formed.

### Styrene

It finds its way inside the body through the respiratory system and, to a limited extent, through the skin. Styrene has a depressive effect on the central nervous system and impairs neural transmission. Various forms of styrene oxide also have an impact on specific elements of the nervous system. In the human body, styrene is metabolised in the liver, mainly through the pathway of styrene oxide, styrene glycol, mandelic acid or benzoic acid to hippuric and phenylglyoxylic acid, which are excreted with urine. It can lead to cirrhosis.

### Benzene

It is toxic in larger quantities, causing acute and chronic intoxication, usually occurring due to inhaling vapours, but also possible through absorption through the skin or with food. A dose of approx. 6.4 g/m<sup>3</sup> inhaled for an hour causes acute intoxication, while a dose ten times higher leads to immediate death [1].

### Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)

Many of these substances have been proven to display carcinogenic properties. They are formed during incomplete combustion of all hydrocarbons but methane. PAHs are also released during the combustion of coniferous wood, tobacco smoking, asphalt production and the operation of coking furnaces. They are present in car fumes and coal tar. PAHs mixed with water vapour are present in smog. They show strong genotoxic, mutagenic and carcinogenic properties. Sixteen types of PAHs are particularly hazardous, with benzo(a)pyrene being considered the most harmful. These compounds usually demonstrate low acute toxicity but pronounced chronic toxicity. Humans consume 3–4 mg of PAHs with food, and the acceptable concentration of PAHs in water is 0.2 mg/dm<sup>3</sup>. These are highly hazardous compounds, as they cause neoplastic lesions in various tissues.

### Pyrene

At room temperature it is a colourless crystalline substance. It is formed during incomplete combustion of selected solids. Pyrene is characterised by low toxicity, but is highly carcinogenic. It attacks kidneys and liver.

### Benzo(a)piren

To jeden z najbardziej toksycznych składników smogu, tj. mgły zawierającej zanieczyszczenia powietrza. Benzo(a)piren gromadzi się w organizmie i może powodować nowotwory, upośledzać płodność i działać szkodliwie na dziecko w łonie matki. Z powodu obecności w dymie benzopireny dostają się do żywności podczas wędzenia potraw.

Powyższe doprowadziło do opracowania nowych metod lub dostosowania istniejących do próbkowania oraz analizy gazów i par zawartych w spalinach. W ostatnich latach powstało kilka metod analizy spalin o wysokim znaczeniu, w związku z czym zostały one poddane normalizacji dotyczącej wybranych gazów i par. Często zdarza się, że aby przeanalizować zagrożenie spowodowane ogniem i w tym celu ustalić wszystkie związki chemiczne, wymagane jest wykorzystanie kilku metod [6].

### Metody wyznaczania toksycznych produktów spalania

Problem toksyczności materiałów oraz wyrobów budowlanych stosowanych w architekturze wnętrz oraz w instalacjach budowlanych stale wzrasta [8]. Istnieją dwie teorie potwierdzające występowanie tego zjawiska. Jedna z nich mówi, że bardzo małe stężenia dymu powstającego podczas rozkładu termicznego tworzyw sztucznych posiadających środki ogniochronne mogą powodować efekty toksyczne. Stwierdzono, że toksyczność konkretnych materiałów można określić na podstawie ich niewielkiej części, wyznaczając stężenie LC50. Teoria ta wymaga znajomości sposobów prowadzenia badań laboratoryjnych na wyznaczanie toksyczności produktów spalania i rozkładu termicznego [1]. Inna teoria mówi, że skład jakościowo-ilościowy produktów spalania jest bardzo podobny we wszystkich powszechnie występujących pożarach. Natomiast porównując aktualnie występujące pożary z tymi z lat wcześniejszych, zauważyć można zwiększenie szybkości rozwoju pożarów i – co za tym idzie – zwiększenie szybkości powstawania toksycznych produktów. Uznano, że sposobem, dzięki któremu można obniżyć toksyczność środowiska pożarowego, jest ograniczenie czynników mających wpływ na rozwój oraz powstanie pożaru [6]. Należy zatem nie dopuścić do rozprzestrzenienia się ognia i zapłonu fazy lotnej oraz obniżyć szybkość, z którą wydziela się dym. W tym przypadku analizowanie składu jakościowo-ilościowego dymu nie jest aż tak bardzo istotne. Na podstawie wyznaczenia głównych produktów oraz zbadania zależności między czasem a profilem stężeń toksyn określić można poziom toksyczności w środowisku pożarowym. Zatem metody laboratoryjne mają za zadanie potwierdzić toksyczność produktów rozkładu termicznego wybranego materiału oraz określić ich wpływ na człowieka lub środowisko [13–15].

### Metodyka badawcza wg ISO/TS 19700

Norma ISO/TS 19700 opisuje użycie stacjonarnego pieca rurowego jako metody generowania produktów spalania, a następnie identyfikacji oraz pomiaru poszczególnych substancji toksycznych. Próbkę, którą umieszczono w piecu rurowym,

### Benzo(a)pyrene

It is one of the most toxic components of smog, i.e. mist containing air pollutants. Benzo(a)pyrene accumulates in the body and may cause neoplasms, impair fertility, or have a harmful effect on unborn babies. Due to their presence in smoke, benzopyrenes are transmitted to food during the smoking process.

The above has led to the development of new methods, or adaptation of the existing ones, for the sampling and analysis of gases and vapours present in fumes. In recent years, several highly significant fumes analysis methods have been developed and standardised for selected gases and vapours. It often happens that, in order to determine all chemical compounds, several methods are used for the analysis of fire-related hazards [6].

### Methods for determining toxic combustion products

The problem of toxicity of construction materials and products used in interior design and building installations is constantly becoming more serious [8]. There are two theories supporting the existence of this phenomenon. One suggests that very low concentrations of smoke produced during the thermal decomposition of plastics with fire retardants can have toxic effects. It has been found that the toxicity of specific materials can be determined on the basis of their small portion by calculating LC50 concentration. The theory requires familiarity with the ways of conducting laboratory tests for determining the toxicity of combustion and thermal distribution products [1]. Another theory is that the qualitative and quantitative composition of combustion products is very similar in all fires in general. However, comparing the recent fires with the earlier ones, it can be noticed that contemporary fires are developing faster and, consequently, the speed of toxic products formation is now higher. A conclusion was made that in order to lower the toxicity of the fire environment it is necessary limit the factors impacting fire breakout and development [6]. Therefore, the spread of fire and the combustion of the volatile phase should be prevented, and the speed at which smoke is produced should be reduced. In this case, analysing the qualitative and quantitative composition of smoke is not essential. The level of toxicity in a fire environment can be determined by identifying the main products and analysing the correlation between time and the toxin concentration profile. Thus, the objective of laboratory methods is to confirm the toxicity of thermal decomposition products of selected materials and to determine their impact on humans or the environment [13–15].

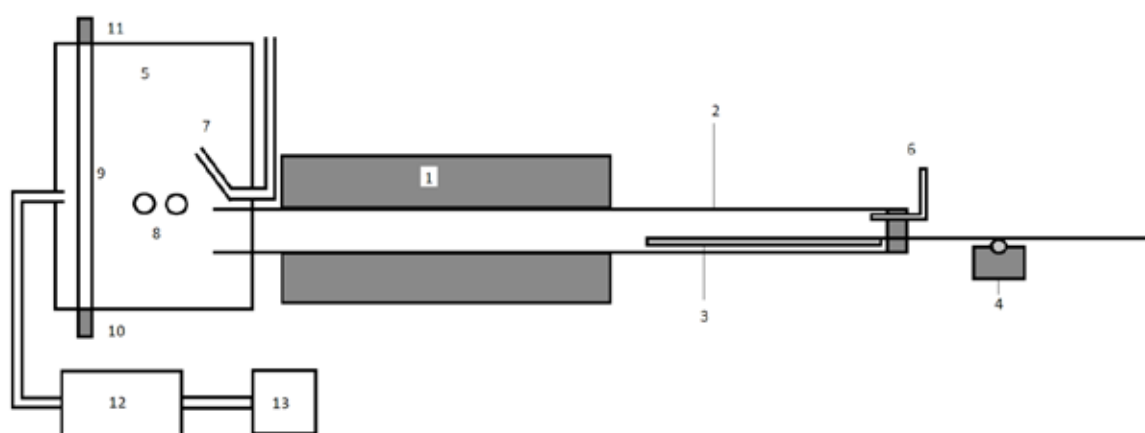
### Research methodology according to ISO/TS 19700

Standard ISO/TS 19700 describes the use of a steady-state pipe furnace as a method for generating combustion products, and the identification and measurement of specific toxic substances. The sample placed in a pipe furnace can be combusted



można spalać w różnych temperaturach, a także regulować zmianę przepływu strumienia powietrza przez piec. Dzięki temu metoda pozwala na spalanie próbek w różnych kontrolowanych warunkach, tak jak w modelu pożaru [16]. Stężenia toksycznych gazów i cząstek zależą przede wszystkim od wskaźnika utraty masy paliwa, wydajności każdej substancji toksycznej oraz dopływu powietrza i rozprzestrzeniania się gazów w zamkniętym pomieszczeniu. Pod uwagę mogą być brane także inne czynniki, takie jak straty z osadzania się na ścianach obudowy [17]. W przypadku określania potrzeb bezpieczeństwa pożarowego w konkretnym obiekcie budowlanym przeanalizowania wymagają również toksyczne produkty spalania paliwa. Ponieważ warunki spalania zmieniają się w czasie i różnią się w zależności od pożaru, konieczne jest również mierzenie wytwarzania się toksycznych produktów w zakresie określonych warunków spalania. Aby przeprowadzić ocenę toksyczności zagrożenia w czasie pożaru, dane dotyczące wytwarzanych toksycznych produktów w różnych warunkach pożarowych obejmują jedną kategorię wymaganych danych wejściowych [15]. Dla dowolnego materiału, intensywność powstawania produktów spalania w pożarach zależy od warunków rozkładu termicznego. Najważniejszymi zmiennymi są: rodzaj spalania (czy jest to proces płomieniowy/ bezpłomieniowy) oraz stosunek paliwa do utleniacza. Na podstawie tych zmiennych można klasyfikować pożary na wiele różnych typów [15]. Powyższa metoda została opracowana w celu pomiaru powstałych toksycznych produktów spalania z materiałów w określonych warunkach rozkładu termicznego. Ustala się je, biorąc od uwagę pod względem stosunku paliwa, powietrza, temperatury w płomieniu, jak również zachowania płomienia w trakcie spalania [16]. Aparatura badawcza składa się w tym przypadku z pieca rurowego i rury kwarcowej pieca, która przechodzi przez piec rurowy do komory mieszania i pomiaru. Mechanizm napędowy popycha tackę z próbką. Przygotowana próbka spala się zatem w ustalonej temperaturze w piecu. Powietrze przemieszcza się w stały i ustalony sposób przez rurę kwarcową do komory mieszania i pomiaru. Kontrolowane zasilanie wtórne powietrza kierowane jest bezpośrednio do komory mieszania oraz pomiaru. Stamtąd, w zamierzonym wcześniej czasie, pobierane są próbki dla kluczowych gazów:  $O_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ . Ciągły przepływ (w przybliżeniu 2 l/min dla wymienionych wyżej gazów) odbywa się przez odpowiedni suszący element oraz system filtracji dymu do odpowiedniego analizatora [17]. Jedną z metod określania gazów kwaśnych, takich jak  $HCN$ ,  $HCL$ ,  $HBr$ ,  $HF$ ,  $NO_x$  i  $SO_2$ , jest ich pochłanianie podczas przepływu gazu przez dwa barbotery umieszczone szeregowo, z których każdy zawiera odpowiednią objętość danego absorbentu. Drugą metodą jest analiza fazy gazowej w podczerwieni z transformatą Fouriera [17]. Lotne związki organiczne wykazują właściwości drażniące. Do oszacowania całkowitej zawartości węglowodorów stosuje się odpowiedni analizator. Frakcja węgla z wycieku w postaci węgla organicznego powinna być określona przez utlenianie próbki wycieku z komory mieszania i pomiaru stężenia  $CO_2$ . Do próbek testowych o znanym składzie lotne związki organiczne należy szacować w przybliżeniu na podstawie zawartości  $CO$ ,  $CO_2$  i cząsteczek sadzy w komorze mieszania, a także na podstawie pomiaru utraty masy próbki [17].

at various temperatures, and the air flow through the furnace can be regulated. As a result, the method enables the combustion of samples in various controlled conditions, as in a model of fire [16]. The concentrations of toxic gases and particles depend primarily on the fuel mass loss rate, the efficiency of each toxic substance, as well as air flow and the spreading of gases within building interiors. Other factors to be taken into consideration include losses from deposition on the enclosure walls [17]. When determining fire safety needs in the analysed building or structure, it is also important to consider the toxic products of fuel combustion. As combustion conditions change during a fire and vary depending on fire type, it is also necessary to measure the levels of toxic products within specific combustion conditions. For the assessment of toxicity during a fire, the data on the generated toxic products in varying specific fire conditions cover one category of required input data [15]. For any specific material, the intensity of combustion product generation in fires depends on the conditions of thermal decomposition. The major variables are types of combustion, whether the combustion is a flame/flameless process, and the fuel to oxidant ratio. On the basis of these variables, fires can be divided into a number of types [15]. The above-mentioned method was developed in order to measure the toxic combustion products generated from materials within specific thermal decomposition conditions. These are determined with respect to the levels of fuel and air, flame temperature and the flame's behaviour during combustion [16]. The research equipment in this case consists of a pipe furnace and a quartz tube passing through the pipe furnace to the mixing and measurement chamber. The driving mechanism pushes the sample plate. The prepared sample burns in the furnace at the set temperature. The steady stationary air flow passes through the quartz tube to the mixing and measurement chamber. The controlled secondary air is supplied directly to the mixing and measurement chamber. At a pre-determined time, samples for the major gases,  $O_2$ ,  $CO$  and  $CO_2$ , are collected from the chamber. The continuous flow (estimated at 2 l/min for the above-mentioned gases) passes through the drying component and the smoke filtration system, reaching the appropriate analyser [17]. One of the methods to determine the levels of acidic gases, such as  $HCN$ ,  $HCL$ ,  $HBr$ ,  $HF$ ,  $NO_x$  and  $SO_2$ , is regulated flow through two gas bubblers arranged in series, each with a suitable volume of a given absorbent. The second method is the analysis of the gaseous phase in infrared with Fourier's transform [17]. Volatile organic compounds have irritant properties. In order to estimate the total hydrocarbon content, a suitable hydrocarbon analyser is used. The carbon fraction from the discharge in the form of organic coal should be specified on the basis of the oxidation of the effluent sample from the mixing chamber, and  $CO_2$  concentration measurement. For the test samples with a known composition, volatile organic compounds should be estimated on the basis of the values of  $CO$ ,  $CO_2$  and soot particles in the mixing chamber and of the sample mass loss measurement [17].



**Rycina 1.** Schemat stanowiska badawczego zgodnie z ISO/TR 19700 [16]

**Figure 1.** Experimental set-up based on ISO/TR 19700 [16]

1 – piec rurowy / tube furnace, 2 – rura kwarcowa / quartz tube, 3 – tacka z próbką / sample plate, 4 – mechanizm popychający tackę / mechanism controlling sample movement, 5 – komora mieszania i pomiaru / mixing and measurement chamber, 6 – pierwsze wejście powietrza / first airflow inlet, 7 – drugie wejście powietrza / second airflow inlet, 8 – porty pobierania próbek / ports for sample collection, 9 – filtr cząstek dymu / smoke particle filter, 10 – źródło światła / light emission source, 11 – fotodetektor / photo-detector, 12 – barboter gazu / gas bubbler, 13 – pompa z przepływomierzem / pump with an airflow meter.

Metoda badawcza przy wykorzystaniu spektroskopii FTIR polega na jednoczesnym oświetleniu próbki wiązką promieniowania z całego badanego zakresu IR [17]. Po przejściu tej wiązki przez próbkę doprowadza się do interferencji z wiązką z tego samego źródła, która nie przeszła przez próbkę. Widmo otrzymuje się, stosując transformację Fouriera rejestrowanego widma interferencyjnego. Wymaga to użycia odpowiedniej aparatury badawczej wraz z oprogramowaniem, które wykonuje operację matematyczną i dostarcza informacji o wibracjach w postaci interferogramu [18]. Należy pamiętać, że interferogram zawiera tę samą informację, co widmo, bo związany jest z nim poprzez operację matematyczną zwaną transformacją Fouriera. Interferogram powstaje z interferencji dwóch wiązek, które dzięki zmieniającej się w czasie różnicy dróg optycznych docierają do detektora przesunięte w fazie. Tak uzyskana zależność natężenia promieniowania od różnicy dróg optycznych wiązek promieniowania zostaje dzięki analizie Fouriera wykonanej przez oprogramowanie komputera przekształcona w widmo, wykres zależności absorpcji od długości fali. Opisane tu wiązki są generowane przez szerokopasmowe polichromatyczne źródło światła z zakresu IR (np. lampa Nernsta) w interferometrze Michelsona [19]. Dwuwiązkowy interferometr został zaprojektowany przez Michelsona w 1891 roku [19]. Światło ze źródła S pada na zwierciadło półprzepuszczalne, które odbija połowę promieniowania, a połowę przepuszcza. Promieniowanie odbite po przejściu drogi optycznej L pada na nieruchome zwierciadło, ulega odbiciu od zwierciadła i wraca z powrotem. Promieniowanie przechodzące podobnie jak promieniowanie odbite pokonuje odległość 2L po odbiciu od zwierciadła drugiego, które jednak – w przeciwieństwie do zwierciadła pierwszego – ma możliwość precyzyjnie kontrolowanego poruszania się o dodatkową odległość  $x/2$ . Tak więc promieniowanie przechodzące pokonuje całkowitą drogę optyczną  $2L + x$ . Różnica

The test method with the use of FTIR spectroscopy consists of simultaneously subjecting the sample to radiation from the whole analysed IR spectrum [17]. After the beam passes through the sample, interference is reached with the beam from the same source which did not go through the sample. The spectrum is achieved through Fourier's transformation of the recorded interference spectrum. This requires appropriate equipment and software which carries out mathematical computations and provides information on vibration in the form of an interferogram [18]. It should be borne in mind that the interferogram contains the same information as the spectrum, as it is related to it through a mathematical operation called Fourier's transformation. The interferogram is based on interference between two beams which, due to the difference in optical distance changing in time, reach the detector with a phase shift. The obtained dependence of the radiation intensity on the difference in optical distance of radiation beams, with Fourier's analysis performed by computer software, is transformed into a spectrum, a diagram showing correlation between absorption and wave length. The described beams are generated by wideband polychrome IR light emission source (e.g. the Nernst lamp) in the Michelson interferometer [19]. A two-beam interferometer was designed by Michelson in 1891 [19]. Light from source S falls on a beam splitter, which reflects half of the radiation and lets through the other half. Radiation reflected after passing optical path L falls on an immobile beam splitter, is reflected, and goes back. The passing radiation, similarly to the reflected radiation, travels distance 2L after being reflected from the second beam splitter, but in contrast to the first beam splitter, it can travel additional distance  $x/2$  while being under precise control. Thus, the passing radiation travels a total optical path of  $2L+x$ . The difference in optical distance at the moment when both beams cross paths on the beam splitter is  $x$ , generating a phase difference

## RESEARCH AND DEVELOPMENT

dróg optycznych w momencie ponownego spotkania się obu wiązek na zwierciadle półprzepuszczalnym wynosi  $x$ , generując różnicę faz i prowadząc do interferencji. Wiązka modulowana poprzez ruch zwierciadła opuszcza interferometr, przechodzi przez próbkę i ostatecznie zostaje skupiona na detektorze. Interferogram rejestrowany przez detektor jest intensywnością promieniowania  $I(x)$  mierzonego w funkcji przemieszczenia  $x$  poruszającego się zwierciadła M2 od odległości  $L$ . Interferencja fal o różnych częstotliwościach jest inna, bowiem dla tej samej drogi  $x$  różnica faz jest inna, czyli w  $I(x)$  dla różnych długości fal zawarta jest informacja o widmie [19]. System wykorzystujący metodę FTIR, służący do uzyskiwania stężeń gazów i par znajdujących się w spalinach, składa się z systemu próbkowania, komórki optycznej, źródła światła, interferometru, kolektora optycznego oraz oprogramowania służącego do wyciągania stężeń związków z uzyskanego sygnału. System próbkowania jest zaprojektowany tak, aby dostarczał strumień gazu do fotokomórki. Strumień ten stanowi żywą reprezentację spalin w znanym obszarze, z którego próbka jest pobierana. Nieścisłości w próbce spalin należy zrozumieć i określić ilościowo [17]. Fourierowska spektroskopia w podczerwieni (FTIR) to ogólna technika pomiarowa stosowana do uzyskania widma absorpcyjnego w podczerwieni, widma emisyjnego, fotoprzewodnictwa lub też efektu Ramana dla ciał stałych, cieczy i gazów [18]. W odróżnieniu od klasycznej spektroskopii dyspersyjnej, w której dane są zbierane osobno z każdej kolejnej fali, spektrometry FTIR gromadzą jednocześnie dane z całego zakresu widma w postaci interferogramu. W technice tej widmo nie jest bezpośrednio obserwowane, lecz otrzymuje się je poprzez transformatę Fouriera sygnału mierzonego w funkcji czasu. Transformata ta jest matematycznym algorytmem pozwalającym przekonwertować dane źródłowe w praktyczne widmo analogiczne do tego otrzymanego metodą dyspersyjną [18].

### Metodyka badawcza wg PN-EN 45545-2

Norma PN-EN 45545-2 została opracowana dla pojazdów szynowych. Napisano ją na podstawie istniejących dokumentów przeciwpożarowych z Międzynarodowego Związku Kolei (UIC) i kilku krajów europejskich [20]. W normie opisano dwie metody, które należy stosować do określania produktów rozkładu termicznego powstałych w wyniku spalania. Na podstawie pomiaru toksyczności wyznacza się Konwencjonalny Indeks Toksyczności (CIT) [20]. Metoda pierwsza zwana „komorą dymu” opiera się na ekspozycji określonego pola powierzchni dla próbki i pomiarze gęstości dymu powstającego ze spalanych materiałów. Nieprzezroczystość dymu określa się poprzez pomiar tłumienia białej wiązki światła przez lotne produkty spalania. Zaciemnienie wytworzone przez dym pożarowy powoduje zmianę wiązki natężenia światła, która dociera do detektora fotometrycznego w stosunku do warunków bez obecności dymu. Metoda składa się z procedury pobierania próbek i analizy gazów obecnych w lotnych produktach spalania w sposób nieciągły za pomocą spektroskopii w technice podczerwieni z FTIR [17]. W tej metodzie zastosowanie FTIR służy do identyfikacji oraz kwantyfikacji związków składających się z dwuatomowych oraz wieloatomowych cząsteczek z wiązaniami heterojądrowymi [18]. Na początku badania należy skierować wiązkę światła przez

and leading to interference. A beam modulated with the motion of the beam splitter leaves the interferometer, passes through the sample and is finally focussed on the detector. The interferogram recorded by the detector is radiation intensity  $I(x)$  measured as shift  $x$  of moving beam splitter M2 from distance  $L$ . Wave interference changes for different densities, as for the same distance  $x$  phase difference varies, i.e.  $I(x)$  for different wave lengths contains information on the spectrum [19]. The system using the FTIR method, used to obtain concentrations of gases and vapours in fumes, consists of a sampling system, an optical cell, a light source, an interferometer, an optical collector and software for computing compound concentrations from the obtained signal. The sampling system is designed in such a way as to supply a gas stream to the photocell. The stream directly represents fumes in the area where the sample is collected. Inaccuracies in the sample should be interpreted and quantified [17]. Fourier's infrared spectroscopy (FTIR) is a general measurement method used to obtain an infrared absorption spectrum, an emission spectrum, photoconductivity or the Raman effect for solids, liquids and gases [18]. In contrast to the traditional dispersion spectroscopy, where data is collected separately from each wave, FTIR spectrometers simultaneously collect data from the whole spectrum range to produce an interferogram. In this method, the spectrum is not directly observed but obtained through Fourier's transform of the signal measured over time. The transform is a mathematical algorithm enabling the conversion of source data into a practical spectrum similar to the one obtained with the dispersion method [18].

### Research methodology according to PN-EN 45545-2

Standard PN-EN 45545-2 has been developed for railway vehicles based on the existing fire protection documents of the International Union of Railways (UIC) and several European countries [20]. That document describes two methods to be used for determining thermal decomposition products formed as a result of combustion. Toxicity measurement constitutes the basis for the Conventional Toxicity Index (CIT) [20]. The first method, referred to as the "smoke chamber", consists in exposing a specific area for the sample and measuring the thickness of the smoke and measurement of the density of smoke generated from the combusted materials. Smoke non-transparency is determined by measuring the suppression of a white light beam by volatile combustion products. The obscurity created by the smoke is determined by the part of the light that reaches the photometric detector in the presence of smoke compared to light permeability without smoke. The method involves the procedure of sample collection and analysis of gases present in volatile combustion products in a non-continuous way with FTIR infrared spectroscopy [17]. In this methodology, FTIR is used to identify and quantify compounds consisting of heteronuclear diatomic and multiatomic molecules [18]. At the beginning, the light beam should pass through the analysis cell and collect the

komórkę analizy i zebrać interferogram we wcześniej ustalonym czasie odpowiadającym 240 lub 480 s, licząc od początku testu. Kolejnym krokiem jest przekształcenie go w widma absorpcji. Następnie należy obliczyć stężenia gazów obecnych w próbce poprzez ocenę wchłoniętej ilości w porównaniu z widmami uzyskanymi dla referencyjnych mieszanin gazów o znanych stężeniach. Analiza widma zebranego podczas badania określa stężenie gazów [18].

interferogram in a predetermined time of 240 or 480 s, counting from the start of the test. The next stage involves converting it into absorption spectra. After that, concentrations of gases present in the sample should be calculated by comparing the absorbed amounts with the spectra obtained for reference gas mixtures with known concentrations. The analysis of the spectrum data collected during the test enables the determination of the concentrations of gases [18].

**Tabela 1.** Referencyjne stężenia składników gazu [20]

**Table 1.** Reference concentration of gas components [20]

Składniki gazu / Gas components	Referencyjne stężenia / Reference concentrations [mg/m <sup>3</sup> ]
CO <sub>2</sub>	72000
CO	1380
HBr	99
HCL	75
HCN	55
HF	25
NOX	38
SO <sub>2</sub>	262

Badanie toksyczności przy użyciu pierwszej metody poprzedzone jest odpowiednim przygotowaniem stanowiska. Na początku należy oczyścić wewnętrzne ścianki komory dymowej, a także podpory i uchwyt na próbkę. Należy również oczyścić sondę do pobierania próbek poprzez wprowadzenie strumienia powietrza, a następnie włożyć czysty filtr do wkładu filtracyjnego przed rozpoczęciem każdego testu. Kolejnym etapem jest ustawienie sprzętu. Niezbędne jest tu sprawdzenie stabilizacji temperatury, a także włączenie pompy do pobierania próbek FTIR [18]. Jeżeli to konieczne, należy wyregulować przepływ próbkowania [20]. Test powinien być wykonywany z następującą sekwencją operacji:

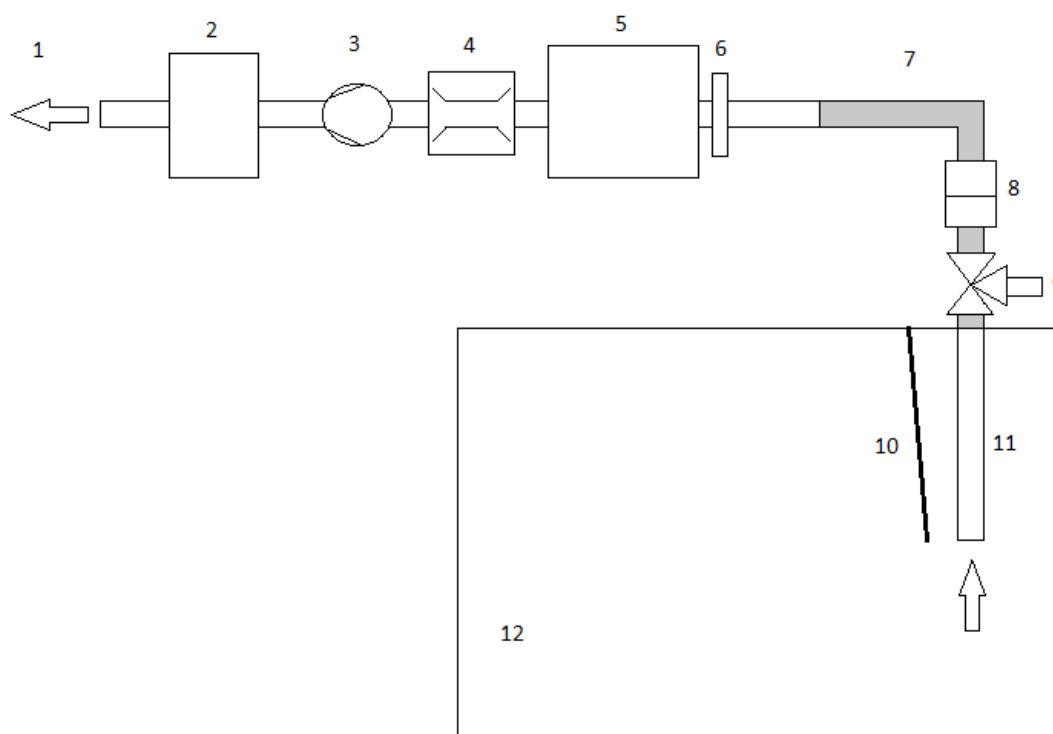
Podczas badania trzeba obserwować i rejestrować czasy występowania nieciągłego płomienia (min. 10 s), zapłonu i wypalenia próbki. W przypadku badania dymu okres próbny wynosi zawsze 20 min. Podczas tej procedury dane dotyczące gęstości dymu należy zbierać w sposób ciągły [8]. Dane, które powinny zostać pozyskane podczas testu [20]:

- początkowa temperatura ścianki komory;
- czas zapłonu i czas wygaśnięcia próbki;
- temperatura sondy z maksymalnym interwałem czasowym 5 s;
- widmo FTIR atmosfer próbkowanych po 240 i 480 s;
- ciśnienie wewnętrzne komory, jeżeli przekracza ono ok. 15 hPa;
- początkowa masa próbki;
- inne (na przykład: opadanie, świecenie lub topnienie próbki w trakcie testu).

Before the toxicity test with the use of the first method, the test stand is prepared. At the beginning, the internal walls of the smoke chamber should be cleaned, along with supports and the sample handle. The probe for sample collection should also be cleaned with an air stream, and a clean filter should be installed in the filter element before each test. The next stage is equipment adjustment. It is necessary to verify temperature stabilisation and switch on the pump for FTIR sample collection [18]. If necessary, the sample flow should be adjusted [20]. The test operations sequence should be as follows:

During the first test, the duration of non-continuous flame (min 10 s), ignition and sample combustion should be observed and recorded. In the case of smoke, the test duration is always 20 min. During the procedure, data on smoke density should be collected in a continuous way [8]. The data to be obtained during the test [20]:

- initial temperature of the chamber wall;
- time of sample ignition and extinction;
- probe's temperature with a maximum time interval of 5 s;
- FTIR spectrum for atmospheres sampled every 240 and 480 s;
- internal pressure in the chamber if higher than approx. 15 hPa;
- initial sample weight;
- other (e.g. subsidence, fluorescence or melting of the sample during the test).



Rycina 2. Schemat stanowiska badawczego według PN-EN 45545-2 [20]

Figure 2. Experimental set-up based on PN-EN 45545-2 [20]

1 – określone natężenie przepływu / dedicated flow velocity, 2 – licznik / measurement equipment, 3 – pompa / pump, 4 – przepływomierz / flow measurement), 5 – komórka gazowa FTIR / FTIR equipment, 6 – filtr zabezpieczający komórkę / protection filter, 7 – podgrzewana linia / hot line, 8 – filtr ciepła / heat filter, 9 – zawór / valve, 10 – termoelement / thermocouple, 11 – sonda do pobierania próbek / sample probe, 12 – wydech / gas outlet.

Metoda tzw. „pieca rurowego” jest kolejnym sposobem na badanie toksyczności opisanym w normie PN-EN 45545-2 [20]. Polega na wykorzystaniu do badań małej masy próbki (ok. 1 g). Sprzęt badawczy umieszcza się w komorze testowej, gdzie nie występuje ruch powietrza, w temperaturze 15–35°C oraz wilgotności względnej 20–80%. Rurowy piec należy ustawić pod wyciągiem, który jest w stanie wydobywać dym z komory po zakończeniu każdego badania. Przed badaniem próbki należy poddać kondycjonowaniu aż do uzyskania stałej masy [20].

### Metodyka badawcza wg PN-B-02855

Metodyka badawcza według normy PN-B-02855 pozwala na klasyfikację materiałów w zależności od powstałej toksyczności spowodowanej rozkładem termicznym i spalaniem [21]. Mimo to norma ta nie pozwala na odzwierciedlenie rzeczywistego zagrożenia występującego podczas pożaru. Stanowisko badawcze składa się z kilku elementów. Głównym blokiem zestawu jest piec, w którym następuje rozkład termiczny próbek. Kolejny blok to urządzenie do regulacji oraz pomiaru temperatury pieca. Następny element służy do przesuwu pieca ze stabilizacją 20 mm/min. Pozostałe bloki to urządzenie do analizowania produktów rozkładu termicznego i spalania próbek oraz system doprowadzania powietrza, który utrzymuje przepływ na stałym poziomie 100 dm<sup>3</sup>/h [22]. Przed wykonaniem badania należy unormować przepływ powietrza oraz ustawić piec w położeniu

The pipe furnace method is another method for testing toxicity described in standard PN-EN 45545-2 [20]. Within that method, tests are based on low-weight samples (approx. 1 g). The test equipment is placed in the test chamber with no air movement, at a temperature of 15–35°C and relative humidity of 20–80%. The pipe furnace should be placed below an air extractor capable of extracting smoke from the chamber after each test. Before testing, the samples should be conditioned for constant weight [20].

### Test methodology according to PN-B-02855

The test methodology according to standard PN-B-02855 makes it possible to rate materials depending on their toxicity caused by thermal decomposition and combustion [21]. However, the standard does not reflect the actual hazard occurring during a fire. The test stand consists of several elements. The main component is the furnace where the thermal decomposition of the samples takes place. Another section is a device for regulating and measuring the furnace's temperature. The next element is for furnace shifting with a shift stabilisation of 20 mm/min. The remaining sections include a device for analysing the products of thermal decomposition and the combustion of samples, and an air supply system which stabilises air flow at the level of 100 dm<sup>3</sup>/h [22]. Before the test, air flow should be stabilised and the furnace should be placed in its initial position. The next



wyjściowym. Kolejnym etapem jest ustawienie temperatury, a następnie jej ustabilizowanie. Następnie należy wprowadzić kuwetę z próbką do rury kwarcowej. Czas trwania badania wynosi 30 min. Roztwór pochłaniający NaOH znajdujący się w płuczkach absorbuje produkty spalania, które zostają następnie odprowadzone do analizatora stężeń tlenku węgla i dwutlenku węgla w podczerwieni Infralyt 2206. Jeżeli różnica w wynikach wynosi ponad 30%, to należy próbkę zbadać trzeci raz [21].

### Ocena toksyczności produktów spalania

Oceny toksyczności produktów spalania można dokonać na podstawie wyników testów przeprowadzonych na zwierzętach lub za pomocą analizy chemicznej.

W Europie odchodzi się od testów na zwierzętach, natomiast wykorzystuje się analizę chemiczną [1]. Polega ona na porównaniu wartości otrzymanych z danej metody pomiarowej ze zgromadzonymi danymi dotyczącymi śmiertelnych ofiar pożaru oraz badań na zwierzętach. W testach na zwierzętach mamy do czynienia z dorosłymi, zdrowymi osobnikami. Reakcja ludzkiego organizmu w warunkach toksycznych nie jest równoznaczna z reakcją zwierząt. Biorąc również pod uwagę fakt, że ofiarami są osoby o różnym stanie psychofizycznym, oddziaływanie toksyczności pożarowej może powodować efekty o innym nasileniu. W celu przełożenia danych reakcji zwierząt na reakcje ludzkie wykorzystywana jest ekstrapolacja. W przypadku analizy chemicznej ocena toksyczności środowiska pożarowego polega na wyznaczeniu parametrów FED i FEC [1]. Do generowania danych o toksyczności środowiska przyjmuje się wartości stężenia śmiertelnego poszczególnych substancji dla 50% badanych w 30-minutowym czasie ekspozycji. W tego typu metodach bazuje się na istniejących danych dotyczących śmiertelności szczurów, jak to opisano w literaturze [1] lub – od niedawna – szacunkowych danych dotyczących ludzi [6]. Opracowano dwa równania do oszacowania FED oparte na tym samym zbiorze danych dotyczących śmiertelności [1]. Zostały one zaczerpnięte z ISO 13344 [23] i wykorzystują wartości LC50, czyli dostarczają informacje o stężeniach poszczególnych gazów. Pozwalają one ustalić poziom toksyczności danego środowiska z wykorzystaniem wyników doświadczeń na szczurach poddanych danemu stężeniu gazu przez 30 min. Model N-gazowy w równaniu (1) zakłada, że efekt toksyczny tlenku węgla jest zwiększony przez wzrost częstotliwości oddechów spowodowany wysokim stężeniem dwutlenku węgla [1]:

$$FED = \frac{m[CO]}{[CO_2] - b} + \frac{21 - [O_2]}{21 - LC_{50,O_2}} + \frac{[HCN]}{LC_{50,HCN}} + \frac{[HCl]}{LC_{50,HCl}} + \frac{[HBr]}{LC_{50,HBr}} \dots \quad (1)$$

Model Pursera przedstawiony w równaniu (2) używa  $V_{CO_2}$  jako mnożnika dla dwutlenku węgla napędzającego hiperwentylację, zwiększając w ten sposób udział FED wszystkich toksycznych substancji. Zawiera również czynnik kwasowy A, który jest odpowiedzialny za toksyczność dwutlenku węgla [1]:

stage is temperature setting, followed by its stabilisation. After that, the tray with the sample should be inserted in the quartz tube. The test's duration is 30 min. A solution absorbing NaOH in the washers absorbs combustion products, and subsequently they are transported to the Infralyt 2206 infrared CO and CO<sub>2</sub> concentration analyser. If the difference in results exceeds 30%, the sample should be tested for a third time [21].

### Assessment of toxicity of combustion products

Assessment of toxicity of combustion products can be performed on the basis of animal studies or chemical analysis. In Europe, animal testing is being abandoned in favour of chemical analysis [1], which consists in comparing the values obtained through some measurement method with data collected on fire fatalities and animal studies. Animal tests are performed on healthy adult organisms. Reaction of a human body in a toxic environment is not the same as that of animals. Taking into consideration the fact that the casualties are people in various mental and physical condition, the impact of fire toxicity may vary across individuals. In order to translate data on animal reactions to human responses, extrapolation is used. In the case of chemical analysis, the assessment of the toxicity of a fire environment requires the determination of FED and FEC parameters [1]. In order to generate data on the fire environment toxicity, the deadly concentration values of particular substances are used for 50% of the studied animals with exposure time of 30 min. These methods employ existing data on rat death rates, as described in [1] and, recently, estimated data on people [6]. Two formulae have been developed for estimating FED based on the same data source on death rates [1]. Both formulae are from ISO 13344 [23] and rely on LC50 values, providing information on the concentrations of specific gases for the calculation of the toxicity of a given environment on the example of rats subjected to specific gas concentrations for 30 min. The N-gas model in formula (1) assumes that the toxic effect of carbon monoxide increases with the rise in respiratory rate caused by a high CO<sub>2</sub> concentration [1]:

$$FED = \frac{m[CO]}{[CO_2] - b} + \frac{21 - [O_2]}{21 - LC_{50,O_2}} + \frac{[HCN]}{LC_{50,HCN}} + \frac{[HCl]}{LC_{50,HCl}} + \frac{[HBr]}{LC_{50,HBr}} \dots \quad (1)$$

Purser's model presented in formula (2) uses  $V_{CO_2}$  as the multiplier for CO<sub>2</sub>, which causes hyperventilation, increasing FED across all toxic substances. It also contains acidic factor A, which is responsible for the toxicity of carbon dioxide [1]:

$$FED = \left\{ \frac{[CO]}{LC_{50,CO}} + \frac{[HCN]}{LC_{50,HCN}} + \frac{[AGI]}{LC_{50,AGI}} + \frac{[OI]}{LC_{50,OI}} \dots \right\} \times V_{CO_2} + A + \frac{21 - [O_2]}{21 - 5,4} \quad (2)$$

$$V_{CO_2} = 1 + \frac{\exp(0,14[CO_2]) - 1}{2}$$

gdzie [AGI] oznacza stężenie drażniących kwaśnych gazów, [OI] – stężenie organicznych substancji drażniących, natomiast [A] to współczynnik kwasowy równy  $[CO_2] \times 0,05$  [1].

Oba równania dotyczą śmiertelności lub przyczyny śmierci. Wiele osób nie jest w stanie uciec z pożaru ze względu na ograniczoną widoczność w dymie, a także jego drażniące składniki oddziaływujące na oczy oraz drogi oddechowe. Równania (3) i (4) zostały zaczerpnięte z ISO 13571 [24]. Pozwalają na obliczenie FED gazów duszących, tlenku węgla i cyjanowodoru, ale bez uwzględnienia niedostatku tlenu lub hiperwentylacji napędzanej przez dwutlenek węgla. Frakcyjne skuteczne stężenie FEC wskazuje na drażniące gazy występujące w pożarze, powodujące problem z ucieczką [1].

$$FED = \sum_{t_1}^{t_2} \frac{[CO]}{35^{\circ}000} \Delta t + \sum_{t_1}^{t_2} \frac{\exp\left(\frac{[HCN]}{43}\right)}{220} \Delta t \quad (3)$$

$$FEC = \frac{[HCl]}{LC_{50,HCL}} + \frac{[HBr]}{LC_{50,HBr}} + \frac{[HF]}{LC_{50,HF}} + \frac{[SO_2]}{LC_{50,SO_2}} + \frac{[NO_2]}{LC_{50,NO_2}} + \frac{[acrolein]}{LC_{50,acrolein}} + \frac{[formaldehyde]}{LC_{50,formaldehyde}} + \sum \frac{[irritant]}{LC_{50,irritant}} \quad (4)$$

Równanie (2) opisuje przypadek, w którym istnieją dwa znaczące duszące gazy pożarowe: tlenek węgla i cyjanowodor. Równanie (4) do oszacowania łącznego efektu wszystkich gazów wykorzystuje zasadę podobną jak w równaniu (1) [25].

## Podsumowanie

Fundamentalnym wymogiem projektowym dla każdej zamkniętej przestrzeni użytkowej (takiej jak budynki czy pojazdy transportowe) jest zapewnienie bezpiecznej ewakuacji ludzi w przypadku pożaru. Główną przyczyną obrażeń i śmierci w pożarach jest narażenie na toksyczne produkty spalania (dym i gazy toksyczne), zaś kolejną wiodącą przyczyną jest narażenie na ciepło. Konieczne jest zatem, aby w razie pożaru umożliwić pasażerom lub użytkownikom obiektów ucieczkę, zanim zostaną obezwładnieni przez toksyczny gaz lub ciepło. Jest to wymóg regulacyjny we wszystkich istniejących na świecie przepisach techniczno-budowlanych. Stanowi on, że budynek powinien być zaprojektowany oraz wykonany w taki sposób, aby istniały odpowiednie warunki dla wczesnego ostrzegania o pożarze oraz odpowiednie środki ucieczki z budynku do miejsca poza nim, które jest bezpiecznie i skutecznie użytkowane we wszystkich istotnych momentach. Zagrożenie pożarowe i bezpieczeństwo pożarowe zależą od wyniku dwóch równoległych linii czasowych. Pierwsza z nich – ASET – jest czasem

$$FED = \left\{ \frac{[CO]}{LC_{50,CO}} + \frac{[HCN]}{LC_{50,HCN}} + \frac{[AGI]}{LC_{50,AGI}} + \frac{[OI]}{LC_{50,OI}} \dots \right\} \times V_{CO_2} + A + \frac{21 - [O_2]}{21 - 5,4} \quad (2)$$

$$V_{CO_2} = 1 + \frac{\exp(0,14[CO_2]) - 1}{2}$$

where [AGI] is the concentration of irritant acidic gases, [OI] is the concentration of organic irritant substances, and [A] is the acidic coefficient equal to  $[CO_2] \times 0.05$  [1].

Both formulae refer to death rates or causes of death. Many people are not able to escape from a fire due to limited visibility in smoke and the presence of substances with irritating effects on the eyes and the respiratory tract. Formulae (3) and (4) are taken from ISO 13571 [24]. They are used to calculate FED for asphyxiant gases, carbon monoxide and hydrogen cyanide, without taking into consideration oxygen deficiency or hyper-ventilation caused by carbon dioxide. The fractional effective dose of FEC is for calculating asphyxiant gases occurring in a fire which cause difficulties with escaping [1].

$$FED = \sum_{t_1}^{t_2} \frac{[CO]}{35^{\circ}000} \Delta t + \sum_{t_1}^{t_2} \frac{\exp\left(\frac{[HCN]}{43}\right)}{220} \Delta t \quad (3)$$

$$FEC = \frac{[HCl]}{LC_{50,HCL}} + \frac{[HBr]}{LC_{50,HBr}} + \frac{[HF]}{LC_{50,HF}} + \frac{[SO_2]}{LC_{50,SO_2}} + \frac{[NO_2]}{LC_{50,NO_2}} + \frac{[acrolein]}{LC_{50,acrolein}} + \frac{[formaldehyde]}{LC_{50,formaldehyde}} + \sum \frac{[irritant]}{LC_{50,irritant}} \quad (4)$$

Formula (2) describes a case where two major asphyxiant fire gases – carbon monoxide and hydrogen cyanide – co-occur. Formula (4) employs a rule similar to (1) to estimate the overall effect of all gases [25].

## Summary

The basic design requirement for any enclosed space with a utility function (such as buildings and vehicles) is to ensure safe evacuation in case of fire. The main cause of death and injuries is exposure to toxic combustion products (smoke and toxic gases), with another leading cause being exposure to heat. Therefore, it is necessary to provide a possibility of escaping from fire before people get overwhelmed by toxic gases or heat. This is a regulatory requirement in all technical and building regulations existing across the world. It states that a building should be designed and made in such a way as to provide suitable conditions for early warning of a fire and appropriate ways of escaping from the building to a safe place, which can be effectively used when necessary. Fire hazard and fire safety depend on two parallel timelines. The first of them, ASET, is the time from the onset of a fire to the creation of an overpowering effect, and the second, RSET, is the time required for a person to get to a safe place [26]. During the assessment of fire hazards, it is important to consider all effects of a fire which can have

od pojawienia się ognia do rozwoju warunków obozujących, druga – RSET – jest czasem niezbędnym na dotarcie przez użytkownika do bezpiecznego miejsca [26]. Podczas oceny zagrożenia pożarowego należy wziąć pod uwagę wszelkie skutki oddziaływania pożaru, które mogą wpłynąć na wydłużenie czasu ucieczki (np. ograniczona prędkość chodzenia), w tym przede wszystkim toksyczne produkty spalania. Konieczne jest również określenie wszelkich efektów oddziaływania toksycznych produktów spalania podczas pożaru w budynkach, które mogłyby uniemożliwić ewakuację lub spowodować śmierć użytkowników tych budynków na skutek narażenia na wpływ toksycznych produktów spalania.

an impact on the escape time (e.g. limited walking speed), with particular emphasis on toxic combustion products. It is also necessary to identify all effects of toxic combustion products during a fire in buildings which could prevent evacuation or lead to the death of the users of those buildings due to exposure to such toxic substances.

## Literatura / Literature

- [1] Stec A.A., Hull T.R., *Fire toxicity*, Wydawnictwo CRC Press, USA, 2010.
- [2] Węgrzyński W., Vigne G., *Experimental and numerical evaluation of the influence of the soot yield on the visibility in smoke in CFD analysis*, „Fire Safety Journal” 2017, 91, 389–398.
- [3] Telejko M., Zender-Świercz E., *Attempt to Improve Indoor Air Quality in Kindergartens*, „Procedia Engineering”, 2016, 161, 1704–1709.
- [4] Zender-Świercz E., Telejko M., *Impact of Insulation Building on the Work of Ventilation*, „Procedia Engineering” 2016, 161, 1731–1737.
- [5] Jankowska G., Przygocki W., Włochowicz A., *Palność polimerów i materiałów polimerowych*, WNT, Warszawa 2007.
- [6] Porowski R., *Awaryjne uwolnienia substancji palnych do środowiska*, Wydawnictwo Szkoły Głównej Służby Pożarniczej, Warszawa 2017.
- [7] Porowski R., *Wprowadzenie do analizy termicznej polimerów*, „Tworzywa Polimerowe w Przemysle” 2018, 5, 26–33.
- [8] Porowski R., Węsierski T., Małozieć D., *Application of data statistics for fire risk analysis in residential buildings*, „Archivum Combustionis” 2016, 36(2), 147–158.
- [9] Hertzberg T., Blomqvist P., M. Dalene M., Skarping G., *Raport z Projektu badawczego nr 324–021*, Particles and isocyanates from fires, SP Swedish National Testing and Research Institute, 2003.
- [10] Blomqvist P., Rossel L., Simonson M., *Emissions from fires, Part 1: Fire retarded and non-retarded TV-sets*, „Fire Technology” 2004, 40, 39–58.
- [11] Blomqvist P., Rossel L., Simonson M., *Emissions from fires, Part 2: Simulated room fires*, „Fire Technology” 2004, 40, 59–73.
- [12] Giebułtowicz J., Rużycka M., Wroczyński P., Pursuer D.A., Stec A.A., *Analysis of fire deaths in Poland and influence of smoke toxicity*, „Forensic Science International” 2017, 277, 77–87.
- [13] Hull T.R., Lebek K., Paul K.T., *Correlation of toxic product yields from tube furnace tests and large scale fires*, Proceedings of the 8 International Symposium of Fire Safety Science, 2015, 1059–1070.
- [14] Hull T.R., Lebek K., Pezzani M., Messa S., *Comparison of toxic product yields of burning cables in bench and large-scale experiments*, „Fire Safety Journal” 2008, 43, 140–150.
- [15] Gann R.G., Babrauskas V., Peacock R.D., Hull J.R., *Fire conditions for smoke toxicity measurements*, „Fire and Materials” 1994, 18, 193–199.
- [16] ISO/TR 19700 Controlled equivalence ratio method for determination of hazardous components of fire effluents. Steady-state tube furnace, 2016.
- [17] ISO 19702 Guidance for sampling and analysis of toxic gases and vapours in fire effluents using Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy, 2015.
- [18] Smith B.C., *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Wydawnictwo CRC Press, Boca Raton 2011.
- [19] Porowski R., Gieras M., *Laboratorium Spalania*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2018.
- [20] PN-EN 45545-2+A1, Kolejnictwo. Ochrona przeciwpożarowa w pojazdach szynowych. Część 2: Wymagania dla materiałów i elementów w zakresie właściwości ogniowych, 2015.
- [21] PN-B-02855 Ochrona przeciwpożarowa budynków. Metoda badania wydzielenia toksycznych produktów rozkładu i spalania materiałów, PKN, 1988.
- [22] Półka M., *Analiza toksyczności produktów rozkładu termicznego i spalania uzyskanych z wybranych materiałów epoksydowych*, BITP Vol. 19 Issue 3, 2010, pp. 73–82.
- [23] ISO 13344 Estimation of the lethal toxic potency of fire effluents, 2004.
- [24] ISO 13571 Life-threatening components of fire – Guidelines for the estimation of time to compromised tenability in fires, 2012.
- [25] Babrauskas V., *Ignition Handbook: Principles and Applications to Fire Safety Engineering, Fire Investigation, Risk Management and Forensic Science*, Fire Science Publishers, 2003.
- [26] Gałaj J., Jaskółowski W., Konecki M., Tofiło P., Tuśnio N., *Interaktywna modułowa platforma oceny zagrożenia pożarowego budynków jako narzędzie wspomagające projektowanie budynków i obiektów budowlanych*, „Zeszyty Naukowe SGSP” 2013, 47(3), 161–175.

## RESEARCH AND DEVELOPMENT

**BRYG. DR HAB. INŻ. RAFAŁ POROWSKI** – w roku 2002 ukończył studia na Wydziale Inżynierii Bezpieczeństwa Pożarowego w Szkole Głównej Służby Pożarniczej. W 2013 r. uzyskał stopień doktora nauk technicznych na Wydziale Mechanicznym Energetyki i Lotnictwa Politechniki Warszawskiej, a w 2019 r. stopień doktora habilitowanego nauk technicznych na Wydziale Instalacji Budowlanych, Hydrotechniki i Inżynierii Środowiska Politechniki Warszawskiej. Jest adiunktem na Wydziale Inżynierii Środowiska, Geomatyki i Energetyki Politechniki Świętokrzyskiej w Kielcach. Specjalność – procesy spalania i modelowanie numeryczne. Od 2018 r. pełni funkcję zastępcy dyrektora Centrum Naukowo-Badawczego Ochrony Przeciwpożarowej – PIB.

**PROF. DR HAB. INŻ. ZBIGNIEW KUŹNICKI** – pracownik naukowy Wydziału Inżynierii Środowiska, Geomatyki i Energetyki Politechniki Świętokrzyskiej, gdzie w Katedrze Fizyki Budowli i Energii Odnawialnej zajmuje się badaniami naukowymi w obszarze fotowoltaiki, energii słonecznej, jak również techniką ciepłą. Autor wielu opracowań i opinii eksperckich, jak również publikacji naukowych.

**BRYG. MGR INŻ. DANIEL MAŁOZIĘC** – absolwent Szkoły Głównej Służby Pożarniczej w Warszawie (1990). Obecnie pełni funkcję kierownika w Zespole Laboratoriów Procesów Spalania i Wybuchowości w CNBOP-PIB. Autor licznych artykułów o tematyce bezpieczeństwa pożarowego, właściwości palnych materiałów budowlanych oraz wielu ekspertyz związanych z ustalaniem przyczyn pożarów.

**MGR INŻ. ANNA DZIECHCIARZ** – absolwentka Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. Od 2013 roku pracuje w Zespole Laboratoriów Procesów Spalania i Wybuchowości w Centrum Naukowo-Badawczym Ochrony Przeciwpożarowej – PIB w Józefowie.

**BRIG. RAFAŁ POROWSKI, D.SC. ENG.** – in 2002 he graduated from the Faculty of Fire Safety Engineering of the Main School of Fire Service. In 2013 he obtained the degree of Doctor of Technical Sciences at the Faculty of Power and Aeronautical Engineering of the Warsaw University of Technology, and in 2019 he was conferred a post-doctoral degree in technical sciences at the Faculty of Building Services, Hydro and Environmental Engineering of the Warsaw University of Technology. Currently works as an Assistant Professor at the Faculty of Environmental, Geomatic and Energy Engineering of the Kielce University of Technology. He specialises in combustion processes and numerical modelling. Since 2018, he has been Deputy Director of the Scientific and Research Centre for Fire Protection – National Research Institute.

**PROF. ZBIGNIEW KUŹNICKI, D.SC. ENG.** – an independent academic at the Faculty of Environmental Engineering, Geomatics and Energy Engineering at the Kielce University of Technology, where in the Department of Building Physics and Renewable Energy he carries out research in the field of photovoltaics, solar energy as well as thermal technology. He is an author of many publications, expert opinions and scientific works.

**BRIG. DANIEL MAŁOZIĘC, M.SC. ENG.** – graduated from the Main School of Fire Service in Warsaw (1990). He currently works as the Head of the Combustion Processes and Explosions Laboratory of CNBOP-PIB. He has written numerous articles on fire safety, the properties of flammable building materials and has prepared a number of evaluations determining the causes of fires.

**ANNA DZIECHCIARZ M.SC. ENG.** – a graduate of the Faculty of Chemical Technology, Poznań University of Technology. Since 2013 she has been working in the Combustion Processes and Explosions Laboratory of CNBOP-PIB in Józefów.



Ministerstwo Nauki  
i Szkolnictwa Wyższego

Stworzenie anglojęzycznych wersji oryginalnych artykułów naukowych wydawanych w kwartalniku „BITP. Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza” – zadanie finansowane w ramach umowy 658/P-DUN/2018 ze środków Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego przeznaczonych na działalność upowszechniającą naukę.