

MARIA OBLÓJ-MUZAJ

Instytut Chemii Przemysłowej im. prof. I. Mościckiego
ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa

Zachowanie poli(chlorku winylu) w pożarach

FIRE PERFORMANCE OF POLY(VINYL CHLORIDE)

Summary — The behavior of PVC on fire is described. Smoke toxicity involving that of CO, HCl and dioxins, and evolution of heat and its connection with survival, are discussed. The Reports of the German Commissions set up by the Government of North Rhine and Westphalien to study the 1992 Plastics Recycling Plant at Lengerich and the 1996 Düsseldorf Airport fires are summarized. Most recent studies have shown PVC neither to create nor to increase the hazards for health and life; the low rate of heat release does even increase the time for survival. The PVC smoke is as toxic as is the smoke of other natural and synthetic materials; it is determined primarily by the carbon oxide content. Analysis of large fires showed PVC to form insignificant amounts of dioxins; so far, intoxication with dioxins or PAH has never been reported in PVC fires.

Key words: PVC on fire, smoke toxicity, survival time, dioxins, Düsseldorf Airport fire.

Materiały z poli(chlorku winylu) (PVC) już od dłuższego czasu stanowią przedmiot krytyki nieusprawiedliwionej obecnym stanem wiedzy. Podejrzewa się m.in., że są one odpowiedzialne za rezultaty katastrofalnych pożarów z powodu toksyczności dymu oraz możliwego tworzenia się dioksyn. Rozpatrując toksyczność dymu z PVC, należy uwzględnić fakt, że jednym z głównych produktów spalania jest chlorowodór, którego stężenie zmniejsza się w toku pożaru. Poświęcono temu zagadnieniu wiele prac (zwłaszcza we wczesnych latach 80.) prowadzonych zarówno w małej skali, jak i w próbach w bezpośredniej skali pożarów. Doprowadziło to do opracowania komputerowego modelu pożaru [1, 2], włączonego niedawno do modelu oszacowania niebezpieczeństwa pożaru HAZARD I [3]. Opis podstawowych zagadnień dotyczących procesu spalania polimerów znajdzie czytelnik w [4].

SZYBKOŚĆ WYDZIELANIA SIĘ CIEPŁA A CZAS PRZEŻYCIA OFIAR POŻARU

Wykazano ostatnio, że najważniejszym parametrem pożaru jest szybkość wydzielania się ciepła, ponieważ ta właśnie cecha determinuje rozprzestrzenianie się pożaru oraz czas przeżycia człowieka [5]. Wykazano, że dwukrotne zwiększenie zarówno zapalności materiałów wyposażenia wnętrz, jak i potencjału toksycznego tych materiałów nie wpływa na czas przeżycia ofiar pożaru, podczas gdy dwukrotne zwiększenie szybkości wydzielania ciepła raptownie, bo ponad 3-krotnie skra-

ca ten czas [6]. Jest nader ważną i korzystną cechą PVC to, że charakteryzuje się on bardzo małą szybkością wydzielania ciepła, wielokrotnie mniejszą niż poliolefiny, polistyren, terpolimery akrylonitryl/butadien/styren, poliamidy, poli(metakrylan metylu), pianki poliuretanowe lub poliwęglany, nawet jeśli tworzywa takie jak PS bądź ABS są specjalnie uniepalniane [6, 7].

TOKSYCZNOŚĆ DYMU — HCL CZY CO?

Dwa główne produkty spalania PVC to tlenek węgla (podobnie jak w przypadku wszystkich innych materiałów palnych) i chlorowodór. Jak już wspomniałam, stężenie HCl nie jest stałe w trakcie pożaru, lecz zmniejsza się [6]. Ten spadek stężenia HCl jest wyraźniejszy w razie występowania w otoczeniu wilgoci oraz w obecności typowych materiałów konstrukcyjnych, takich jak cement lub gips. Model HAZARD I został rozbudowany tak, by można było przewidywać zanik HCl także w obecności różnych materiałów ciekłych oraz w nieobecności PVC [8].

Badano potencjał toksyczności wielu twardych lub plastyfikowanych materiałów winylowych oraz stopów elastomerów termoplastycznych, które porównywano z uniepalnionym drewnem oraz uniepalnioną pianką poliuretanową. Wyniki badań wskazują, że nie ma różnicy między toksycznością dymu z PVC a uniepalnionych drewna i PUR oraz że wszystkie one plasują się w pobliżu "zwykłych" materiałów o toksyczności dymu mniejszej niż rzeczywista atmosfera CO w pożarze.

Analiza blisko 5000 nieszczęśliwych wypadków [9] doprowadziła do następujących stwierdzeń:

— Toksyczność atmosfery pożaru jest prawie wyłącznie uzależniona od ilości CO, ponieważ ofiary zatruczone czystym CO umierały pod wpływem jego niemal identycznych stężeń jak w przypadku obecności w produktach pożaru i innych składników; nie ma uniwersalnej wartości progowej śmiertelnego poziomu CO — zależy to od wieku i fizycznej kondycji ofiary.

— Populacja ofiar ekspozycji na CO w pożarze i poza nimi różni się: ofiary pożarów są to osoby starsze lub bardzo młode oraz schorowane. Są one bardziej wrażliwe na CO niż ofiary CO poza pożarem.

— Porównanie nieszczęśliwych wypadków z ogniem przed i po nastaniu ery tworzyw sztucznych wskazuje, że stosowanie syntetycznych materiałów wyposażenia domowego nie wpływa na toksyczność atmosfery pożaru [6].

OCENA POŻARÓW Z UDZIAŁEM PVC

W celu odpowiedzi na pytanie, czy dioksyny odgrywają istotną rolę podczas pożaru, przeanalizowano dokładnie dwa wielkie pożary: fabryki w Lengerich w 1992 r. oraz Portu Lotniczego w Düsseldorfie w 1966 r. W żadnym z tych wypadków nie stwierdzono występowania istotnego poziomu wytworzonych dioksyn [10].

Pożar fabryki w Lengerich

W Lengerich pożar zniszczył instalację recyklingu tworzyw sztucznych, gdzie składowano od 1500 do 2500 ton odpadów tworzyw — PVC, PE, PP i PS. Palilo się ponad 500 ton PVC. Ekolodzy i grupy nacisku natychmiast obciążły w mediach PVC odpowiedzialnością za wytworzenie dużej ilości dioksyn, co zmusiło władze Północnej Nadrenii-Westfalii do szczególnie wnikliwego zbadania zanieczyszczeń, zwłaszcza zaś wytworzonych w tym pożarze dioksyn.

Wbrew mitom rozpowszechnianym po katastrofie w Seveso, analizy gazów powstałych na początku pożaru wykazały nieoczekiwanie niski poziom dioksyn i furań — ok. 5 ng TE/m² (TE = równoważnik toksyczności, *Toxic Equivalent*). Wszystkie późniejsze pomiary potwierdziły te wartości. Podobnie nieznaczący okazał się poziom wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, jakkolwiek przewyższał on poziom zawartości dioksyn o 3 rzędy wartości. Rząd Północnej Nadrenii-Westfalii opublikował wyczerpujący raport dotyczący pożaru w Lengerich konkludując w nim, że nie istnieją obawy szkodliwego wpływu pożaru na zdrowie społeczeństwa. Ponadto, nie stwierdzono istotnego zanieczyszczenia okolic miejsca pożaru [11].

Pożar lotniska w Düsseldorfie

1 kwietnia 1996 r. poważny pożar miał miejsce na lotnisku w Düsseldorfie; spowodował on śmierć 16 osób,

a siedemnasta zmarła po paru tygodniach wskutek zatrucia dymem. Łączny bilans tragedii to 17 ofiar śmiertelnych, 87 rannych, w tym 2 osoby ciężko, a straty materialne sięgnęły wieluset milionów marek. Podobnie jak po pożarze w Lengerich, grupy nacisku natychmiast w radiu i telewizji obwiniły PVC — w tym przypadku kable z osłoną z PVC — o spowodowanie śmierci ofiar i o skalę pożaru. Także w polskiej prasie, zwłaszcza o charakterze ekologicznym, PVC stał się wówczas przedmiotem ataków. Rząd Północnej Nadrenii-Westfalii powołał Komisję niezależnych ekspertów do zbadania przyczyn pożaru lotniska w Düsseldorfie oraz wyciągnięcia wniosków z tej katastrofy. Raport Komisji został opublikowany po roku [12, 13], rolę zaś polimerów w tym pożarze przedstawiają opracowania [14, 15].

Zgodnie z raportem Komisji, pożar został spowodowany nieprawidłowo wykonywaną operacją spawania w pobliżu łącznika kompensacyjnego terminalu, pomiędzy halą przylotów a poziomem garaży. Podczas spawania odpady spawalnicze wpadły do otwartego łącznika na wykonane z kauczukopodobnego tworzywa przewodnice wody ściekowej. Te płyty pierwsze zajęły się ogniem. Wytworzone ciepło spowodowało stopienie się przyległej podsufitki ze spienionego polistyrenu, która ostatecznie stanęła w ogniu. Wyściółka z pianki PS grubości 60 mm została zainstalowana w latach 1971 i 1975 jako izolacja termiczna — wbrew niemieckim przepisom budowlanym — i zajmowała powierzchnię 6500 m² sufitu hali przylotów. Nie było automatycznych wykrywaczy dymu ani w tej warstwie, ani też powyżej i poniżej podwieszanego sufitu. Straż pożarna zareagowała z dużym opóźnieniem. Kierowca taksówki, widząc ogień w warstwie sufitowej, poinformował straż o pożarze. Zorganizowanie akcji zabrało strażakom następne 15 minut. W budynku przebywało wówczas ok. 2000 osób i w tej sytuacji operacja ewakuacji ludzi miała pierwszeństwo przed akcją gaśniczą. Pożar znalazł się pod kontrolą dopiero po 3,5 godzinach.

Głównymi powodami nieszczęśliwych wypadków — śmierci oraz obrażeń — a także zniszczenia mienia podczas pożaru lotniska były następujące czynniki:

— obecność palnych materiałów i instalacji w pustych przestrzeniach podwieszanego sufitu (przede wszystkim PS, położonego tam wbrew przepisom budowlanym);

— zajęcie się tych materiałów ogniem wskutek wadliwie prowadzonej operacji spawania;

— duża ilość dymu, głównie z płonącego PS;

— fakt, że dym, nie będąc zarejestrowany, rozprzestrzenił się w całej przestrzeni podwieszanego sufitu (brak wykrywaczy dymu);

— brak wczesnej i efektywnej walki z pożarem;

— szybkie rozprzestrzenienie się dymu w hali przylotów z powodu zarwania się części podwieszanego sufitu;

— praca schodów ruchomych, transportujących cały czas pasażerów z poziomu garaży do wypełnionej dy-

mem hali przylotów (brak blokad i zamknięć);

— wypełnienie dymem schodów i wyjść.

Okolo połowy palnych materiałów stanowiło 11,4 t PS, podczas gdy udział PVC — 5,9 t — wynosił masowo ok. 24%. Gdy jednak uwzględnimy nie masę, lecz obciążenie pożarowe (potencjalne wydzielanie się ciepła), to udział PS stanowił ok. 61% (122 MWh), a PVC tylko 15% (29,5 MWh) [10].

Większość wytworzonych dioksyn i furanów pochodziła ze spalania polichlorowanych bifenyli zawartych w odwadniaczach tysięcy rurek fluorescencyjnych zastosowanych w budynku terminalu [15]. Można to wykazać za pomocą próbek pierwiastków określonej grupy układu okresowego zawartych w dioksynach i furanach, specyficznych dla polichlorowanych bifenyli i nie występujących w PVC.

Trudno określić, jaki wpływ na rozprzestrzenienie się pożaru wywierały kable z osłoną z PVC. Można jednak z całą pewnością stwierdzić, że kable nie zawierające chlorowców i bardziej podatne na pożar spłonęłyby zupełnie z powodu palenia się pianki PS.

WNIOSKI

— PVC nie powoduje w pożarze wytworzenia istotnych ilości dioksyn; potwierdzają to raporty komisji analizujących pożary w Lengerich i na lotnisku w Düsseldorfie. To samo dotyczy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, choć ich poziomy przewyższają o trzy rzędy wartości zarejestrowane poziomy dioksyn.

— HCl wydzielający się podczas spalania PVC może powodować uszkodzenia aparatury elektrycznej i elektronicznej, ale jednocześnie PVC zawarty w wyposażeniu wewnątrz znakomicie przedłuża czas przeżycia ofiar pożaru ze względu na małą szybkość wydzielania ciepła.

— Stężenie HCl zmniejsza się w toku spalania PVC, zwłaszcza w obecności typowych materiałów budowlanych (takich jak gips i cement) oraz w obecności wilgoci.

— Ofiary pożarów zarówno w Düsseldorfie, jak i w innych miejscach zginęły wskutek zatrucia tlenkiem węgla. Nie było zatrucia dioksynami lub wielopierścieniowymi węglowodarami aromatycznymi.

— Toksyczność dymu z PVC jest tego samego rzędu, co z innych materiałów naturalnych i syntetycznych powszechnie obecnie stosowanych; dym z PVC nie stwarza zwiększonego ryzyka dla zdrowia ponad to nieuniknione, związane z obecnością tlenu węgla.

— Kable PVC nie były przyczyną pożaru w Düsseldorfie i nie mogą być obciążane odpowiedzialnością za tę katastrofę.

— Przeprowadzone po omówionych w artykule pożarach badania strażaków wskazują, że nie byli oni ze względu na zwalczanie pożarów z udziałem PVC narażeni na zwiększone ryzyko zdrowotne.

LITERATURA

1. Galloway F. M., Hirschler M. M.: *Europ. Polym. J.* 1987, 23, 66.
2. Galloway F. M., Hirschler M. M., Smith G. F.: *Fire Mat.* 1992, 15, 181.
3. Galloway F. M., Hirschler M. M.: Proceedings of the Natl. Inst. Standards and technology Hazard I and FPETool User's Conference, Rockville, MD, USA, 15—16 października 1992 r.
4. Boryniec S., Przygocki W.: *Polimery* 1999, 44, 87.
5. Babrauskas V., Peacock R. D.: *Fire Safety J.* 1992, 18, 255.
6. Hirschler M. M.: *Progress Rubber Plast. Technol.* 1994, 10, nr 2, 154.
7. Hirschler M. M.: w "Heat Release in Fires", (red. Babrauskas V. i Grayson S. J.), Elsevier, Londyn 1992, str. 375.
8. Galloway F. M., Hirschler M. M.: Proceedings of the 18th Int. Conf. on Fire Safety, Product Safety Corp., San Francisco, CA, USA (red. Hilado C. J.), 11—15 stycznia 1993 r., str. 72.
9. Debanne S. M., Hirschler M. M., Nelson G. L.: w "Fire Hazard and Fire Risk Assessment", ASTM STP 1150, Amer. Soc. Testing and Materials (red. Hirschler M. M.), Filadelfia 1992, str. 9.
10. Troitzsch J.: Proceedings of the EVC (UK) Ltd. Environmental Conference, Birmingham, W. Brytania, 19 października 1998 r.
11. "Grossbrand eines Kunststofflagers in Lengerich im Oktober 1992", Ministerium für Umwelt, Innenministerium und Stadt Lengerich ("Major Fire in a Plastic Warehouse in Lengerich in October 1992" — Documentation. Ministries of the Environment and of the Interior of the Federal State of North Rhine Westphalia and the Town of Lengerich).
12. "Analysis of the Fire on April 11th, 1996. Recommendations and Consequences for Düsseldorf Rhein-Ruhr-Airport", Independent Expert Commission under the Minister President of North Rhine Westphalia for Investigation of the Consequences of the Fire at the Thine-Ruhr Airport in Düsseldorf, 14 kwietnia 1997 r. (w języku niemieckim).
13. "Analysis of the Fire on April 11th, 1996, Recommendations and Consequences for Düsseldorf Rhein-Ruhr-Airport", English Short Version Published by Staatskanzlei Nordrhein-Westfalen, Mannemannufer 1a, D-40190 Düsseldorf, 14 kwietnia 1997 r.
14. Mugge J.: Proceedings of the Flame Retardants '98 Conference, Londyn, 3—4 lutego 1998 r., Inter-science Communications, Londyn 1998.
15. Schiffers H.: Proceedings of the Conference "Fire Damages in Plant Construction", Würzburg (Niemcy), 29—30 września 1997 r.

Otrzymano 26 VII 1999 r.