

dr **Tomasz WĘSIERSKI**  
Zastępca Dyrektora CNBOP  
ds. naukowo-badawczych

## CHEMIA I TOKSYKOLOGIA EPICHLOROHYDRYNY POD KĄTEM PRZYDATNOŚCI DLA DZIAŁAŃ STRAŻY POŻARNYCH. PODSTAWY ANALIZY RYZYKA.

### Streszczenie

Epichlorohydryna (1-chloro - 2,3 - epoksypropan) zawiera w budowie chemicznej pierścień oksiranowy. Hybrydyzacja  $sp^3$  atomu tlenu oraz węgla zawierającego wiązania nasycone powoduje, iż ten trójczłonowy element ze względu na duże naprężenia steryczne nie należy do układów stabilnych i jest wyjątkowo nietrwały w kontakcie z substancjami o charakterze kwaśnym oraz zasadowym. W tym środowisku, a także w obecności nadtlenu oraz niektórych soli może ulec gwałtownej polimeryzacji. Epichlorohydryna jest również wrażliwa na środowisko wodne. W wyniku działania wody o temperaturze  $20^{\circ}\text{C}$  następuje jej hydroliza z czasem połowicznego rozpadu wynoszącym 8,2 dnia [1]. Pożar z udziałem epichlorohydryny powoduje powstanie tak niebezpiecznych substancji jak chlor, chlorowódor czy fosgen. Duże ilości fosgeny powstają zwłaszcza w przypadku niedostatecznej ilości tlenu w środowisku spalania. Praca ratowników w strefie w przypadku uwolnienia się epichlorohydryny, ze względu na jej łatwą hydrolizę i powstający chlorowódor wymaga użycia przez nich ubrania gazoszczelnego. W Polsce do poważnego wypadku między innymi z udziałem tej substancji doszło 2 listopada 1998 roku na terenie stacji Twarda Góra. W wyniku wypadku i wykolejenia się trzech cystern z epichlorohydryną doszło do rozszczelnienia jednej z nich oraz pożaru [2]. Na skutek powstałego skażenia budynek sąsiadujący ze stacją kolejową nakazano wyburzyć.

Publikacja zawiera zestawienie właściwości fizykochemicznych epichlorohydryny oraz mechanizmów działania tej substancji w różnych środowiskach na podstawie dostępnej literatury fachowej. W opracowaniu zawarto również elementy analizy ryzyka. Praca ukazuje niebezpieczeństwa działań ratowników związanych z akcjami ratownictwa chemicznego z udziałem epichlorohydryny.

### Summary

Epichlorohydrin (1-chloro-2,3-epoxypropane) has in its chemical construction oxirane ring. Oxygen and saturated carbon atoms with the  $sp^3$  hybridization contribute to great steric tension in oxirane ring and therefore this arrangement is very unstable in acidic and basic solutions. In this conditions and also in the presence of peroxides or some slats rapidly polimerisation can occur. Epichlorohydrin is also unstable in water conditions and hydrolyze with half-life time 8,2 days [1]. A fire involving epichlorohydrin may give rise to create such

dangerous gases as chlorine, hydrogen chloride or phosgene. The latter concentration when insufficient amounts of oxygen are present. Rescue workers in the hot area where the release of epichlorohydrin have place requires the use of their full chemical gas-tight clothes., because of its easy hydrolysis and the creating of hydrogen chloride. In Poland, a serious accident involving, inter alia, this substance on November 2, 1998 on area rail stations Twarda Góra took place. As a result of the accident and derailment of three tanks with epichlorohydrin was the unsealing of one of them and the fire [2].

The publication summarizes the physicochemical properties of epichlorohydrin and mechanisms of action of this substance in various environments on the basis of the available literature. The paper also contains elements of risk analysis and shows the danger of rescue actions related to disaster with epichlorohydrin.

**Słowa kluczowe:** epichlorohydryna, analiza ryzyka, toksyczność, ratownictwo chemiczne;

**Key words:** epichlorohydrin, risk analysis, toxicity, chemical rescue service.

### Wstęp

Podstawą do zrozumienia niebezpieczeństwa kontaktu z epichlorohydryną i generalnie z jakąkolwiek substancją jest poznanie jest właściwości fizykochemicznych, które są warunkowane przez budowę chemiczną substancji. Istotne znaczenie ma w tym momencie zdolność do dysocjacji, jonizacji, czy też rozpuszczalność omawianej substancji w określonych warunkach. Szczególną wagę mają czynniki biologiczne takie jak wewnątrzustrojowa aktywność biologiczną oraz przenikalność przez błony półprzepuszczalne, z którą wiąże się zdolność do wchłaniania związku. W określonych warunkach nie należy również pomijać czynników osobniczych oraz środowiskowych. To właśnie całościowe ujęcie problemu ukazuje nam skomplikowany problem toksyczności działania związku na organizm ludzki. Rozważając działania na miejscu zdarzenia z udziałem substancji niebezpiecznej należy pamiętać, iż toksyna może wniknąć do organizmu na wieloraki sposób. Jej wchłonięcie może nastąpić poprzez przewód pokarmowy, drogi oddechowe, skórę oraz na skutek przerwania ciągłości tkanki. Ratownik wchodząc do strefy skażonej powinien być należycie zabezpieczony tak, aby przypadkowy kontakt z substancją nie zakończył się dla niego tragicznie. Prowadząc rozważania często należy zastanowić się co należy zrobić, aby akcję przeprowadzić sprawnie, jakie kroki należy podjąć aby komfort pracy ratowników w strefie był odpowiednio wysoki. Zastanawiamy się czy w danym przypadku lepiej użyć ciężki i niewygodny CUG (chemoodporne ubranie gazoszczelne) czy też wystarczy CUP (chemoodporne ubranie przeciwochłapaniowe) lub inne lekkie ubranie przeciwichemiczne? To są pytania na które można sobie odpowiedzieć znając właściwości

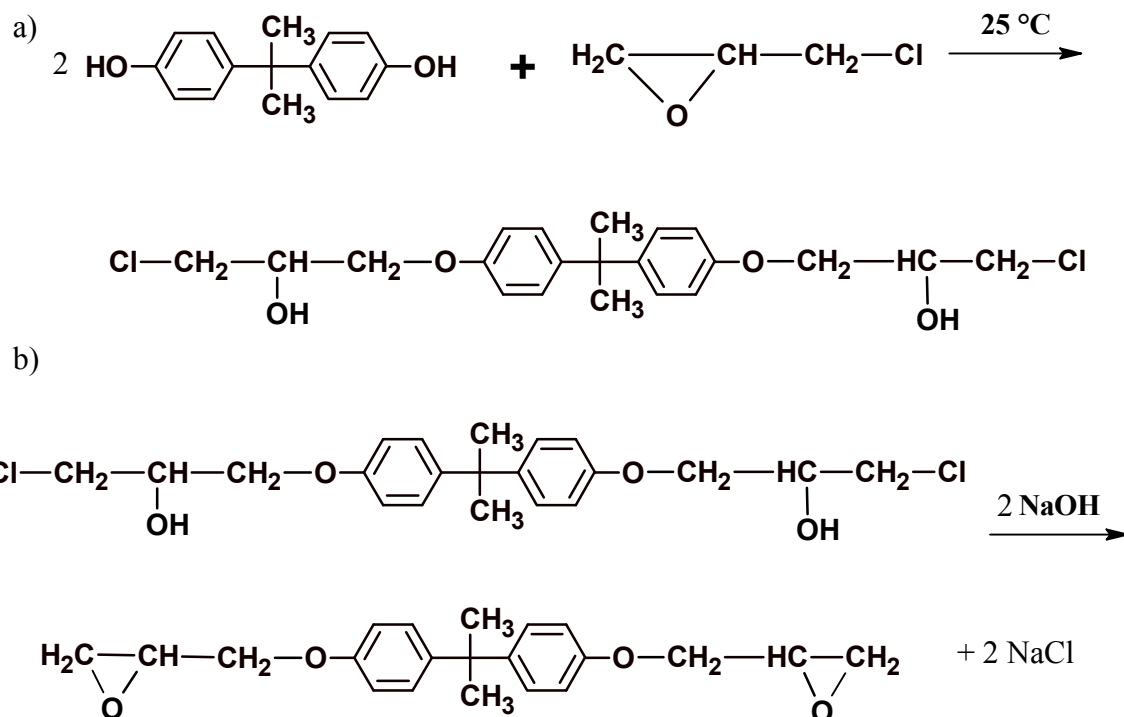
substancji, która została uwolniona. W swych rozważaniach nie należy oczywiście jednak zapominać o tych, dla których ochrony jednostki ratownicze zostały powołane. Niestety ludność cywilna nie posiada stosownej ochrony przed skażeniami. Tak więc element jej zabezpieczenia przed oddziaływaniem par substancji oraz zapobieżenia przedostania się substancji do środowiska jest niezwykle istotny. W Polsce sprzętem ochrony dróg oddechowych nie dysponuje również policja oraz służby medyczne. Jak poważny może to być problem przekonano się w Japonii podczas ataku z użyciem sarinu na tokijskie metro 20 marca 1995 roku. W wyniku zdarzenia śmierć poniosło 12 osób, a zatruciu uległo ponad 3000. Wśród pozbawionego ochrony dróg oddechowych personelu medycznego odnotowano aż 135 przypadków zatrucia. Podczas akcji ujawnił się brak procedur postępowania w przypadku tego typu zdarzeń.

Tak więc problem odpowiedniego podejścia do wypadków z udziałem substancji niebezpiecznych nie jest sprawą prostą. Czasami, tak jak miało to miejsce podczas zdarzenia z epichlorohydryną w Twardej Górze, dowódca zmuszony jest do niełatwych wyborów, z których żaden nie daje 100% satysfakcji. Poznanie jednak właściwości chemicznych niektórych substancji powinno ułatwić dowódcy podjęcie najwłaściwszych rozwiązań w sytuacji zagrożenia.

### **Zastosowanie epichlorohydryny w przemyśle**

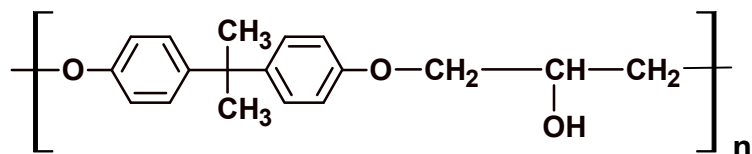
W Europie produkuje się około 290 kiloton epichlorohydryny (ECH) rocznie. W Polsce praktycznie 100% produkcji ECH wytwarzane jest w bydgoskim zakładzie Zachem Ciech. Zdolności produkcyjne zakładu wynoszą około 33 kiloton na rok [2].

Epichlorohydryna (ECH) jest przemysłowo wykorzystywana do produkcji między innymi syntetycznego glicerolu, elastomerów, plastyfikatorów, eterów i estrów glicydydowych, wodoodpornych żywic stosowanych w przemyśle papierniczym oraz żywic epoksydowych, na które przypada 75% produkcji. Te ostatnie powstają w wyniku polikondensacji ECH z bisfenolami w układzie wielofazowym w środowisku silnie alkalicznym. Przykładową reakcję 4,4'-dihydroksydwufenylopropanu z epichlorohydryną pokazano na rys 1.



**Ryc. 1.** Pierwsze dwa etapy reakcji 4,4'-dihydroksydwufenylopropanu z epichlorohydryną. Nowo powstałe w drugim etapie reakcji grupy epoksydowe (oksyranowe) zdolne są do kolejnej reakcji z 4,4'-dihydroksydwufenylopropanem.

Jako końcowy produkt rozważanej reakcji powstaje oligomer o strukturze pokazanej na rys. 2.



**Ryc. 2.** Produkt końcowy reakcji epichlorohydryny z 4,4'-dihydroksydwufenylopropanem

W przemyśle tekstylnym epichlorohydryna jest wykorzystywana do modyfikacji wełny. W wyniku reakcji z zawartymi w jej strukturze grupami karboksylowymi otrzymuje się produkt o podwyższonej odporności na aktywność moli. Inną gamą produktów tekstylnych opartych na wykorzystaniu ECH jest produkcja podatnych na farbowanie włókien polipropylenowych. ECH używana jest również do farbowania włókien bazujących na poliolefinach, poliakrylonitrylu, poli(chloroku winylu), alkoholu poliwinylowym, a także do produkcji włókien antystatycznych.

Przemysł papierniczy wykorzystuje ECH do produkcji papieru wodoodpornego. Jeden z wykorzystywanych procesów bazuje na modyfikacji poliamidów poprzez ECH.

Epichlorohydryna jest stosowana także w produkcji żywic anionowych i kationowymiennych. nierozpuszczalne w wodzie żywice anionowymiennie są syntezowane poprzez reakcję ECH z etylenodiaminą lub jej wyższymi homologami. Między innymi te żywice są stosowane do oczyszczania wody pitnej oraz do pochłaniania zanieczyszczeń powietrza. Żywice kationowymiennie są syntezowane poprzez kondensację ECH z polihydroksyfenolami a następnie poprzez sulfonowanie produktu.

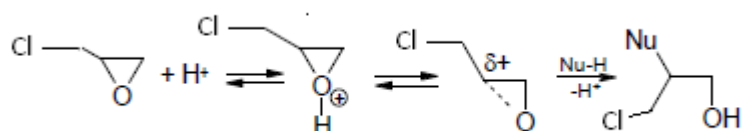
ECH jest wykorzystywana również do produkcji związków powierzchniowo czynnych, insektycydów, bakteriocydów, fungicydów, farmaceutyków, inhibitorów korozji, dodatków do lubrykantów, związków stosowanych w galwanotechnice cynku, polimerów zapewniających izolację przewodów elektrycznych, opóźniaczy zapłonu związków bazujących na uretanach.

### Właściwości chemiczne epichlorohydryny

Hybrydyzacja  $sp^3$  atomu tlenu oraz węgla zawierającego wiązania nasycone powoduje, iż trójczłonowy pierścień oksiranowy, ze względu na duże naprężenia steryczne, należy do układów bardzo reaktywnych. Przy tej hybrydyzacji optymalny kąt pomiędzy wiązaniami powinien wynosić około  $110^\circ$ . W przypadku pierścienia oksiranu jest natomiast zbliżony do  $60^\circ$ .

Epichlorohydryna łatwo ulega działaniu substancji utleniających (zwłaszcza nadtlenków), substancji o charakterze kwasowym oraz zasadowym, a nawet niektórych soli o charakterze kwasów Lewisa. Gwałtowny przebieg niektórych z nich powoduje, iż niekontrolowane mogą doprowadzić do eksplozji w przypadku wystąpienia w zbiornikach zamkniętych.

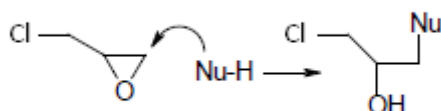
W przypadku czynników o charakterze kwasowym zdolnych do protonowania, następuje atak protonu na oksiranowy atom tlenu wg. mechanizmu przedstawionego na rys 3;



Ryc. 3. Mechanizm reakcji epichlorohydryny w środowisku kwaśnym

W środowisku kwaśnym atak grupy nukleofilowej Nu następuje na bardziej osłonięty atom węgla według mechanizmu  $S_N1$ . Typowy karbokation jako stan przejściowy nie tworzy się.

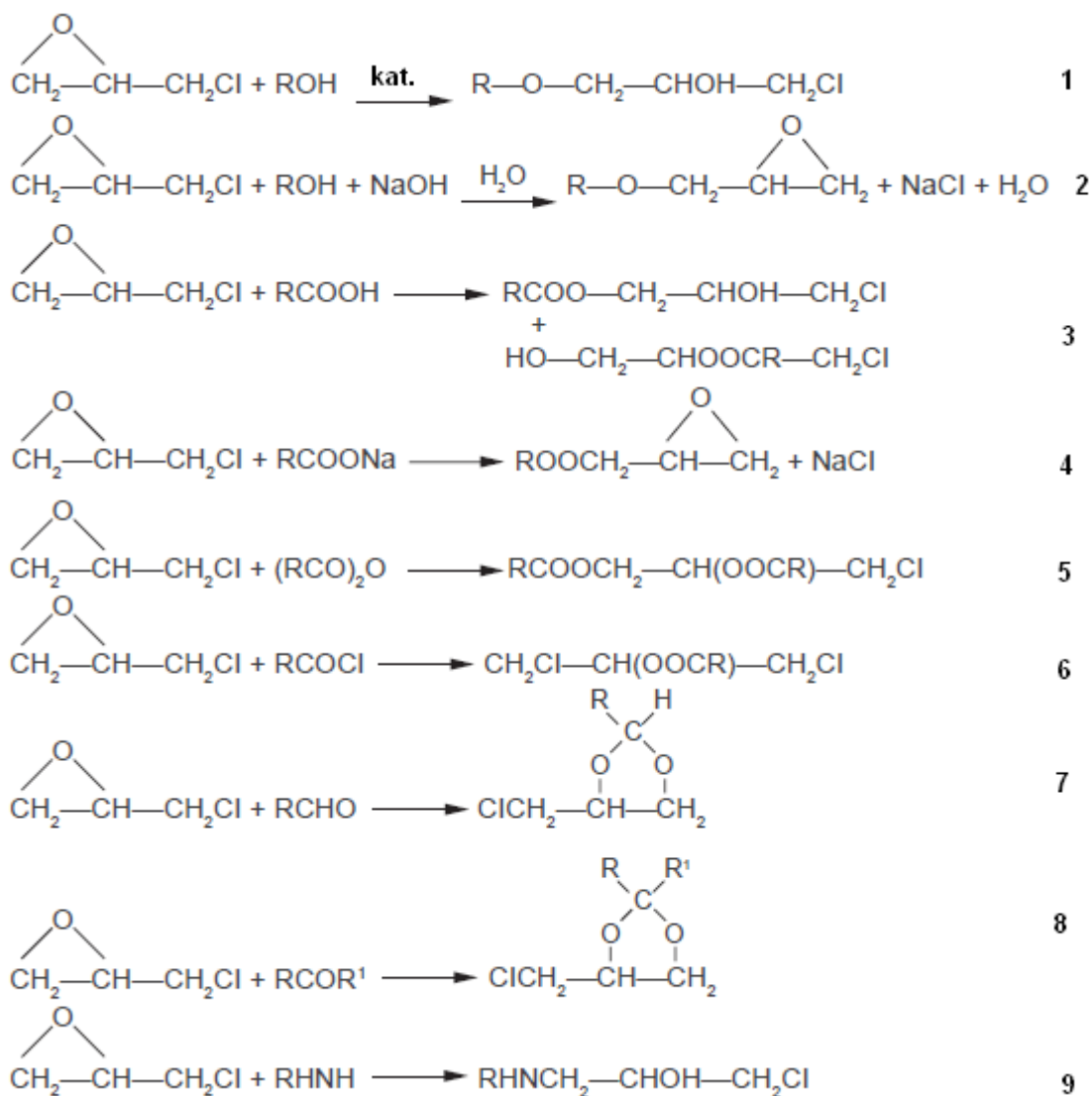
W przypadku środowiska zasadowego oraz obojętnego preferowany jest atak nukleofilowy na atomy węgla pierścienia, które to na skutek obecności silnie elektroakceptorowego atomu tlenu w pierścieniu posiadają zmniejszoną gęstość elektronową. Dodatkowa obecność atomu chloru w pozycji  $\alpha$  od pierścienia powoduje, iż efekt indukcyjny jest spotęgowany. Podobnie jak w przypadku tlenku propylenu preferowane jest przyłączenie się nukleofila do atomu węgla mniej osłoniętego wg. mechanizmu  $S_N2$  (rys. 4).



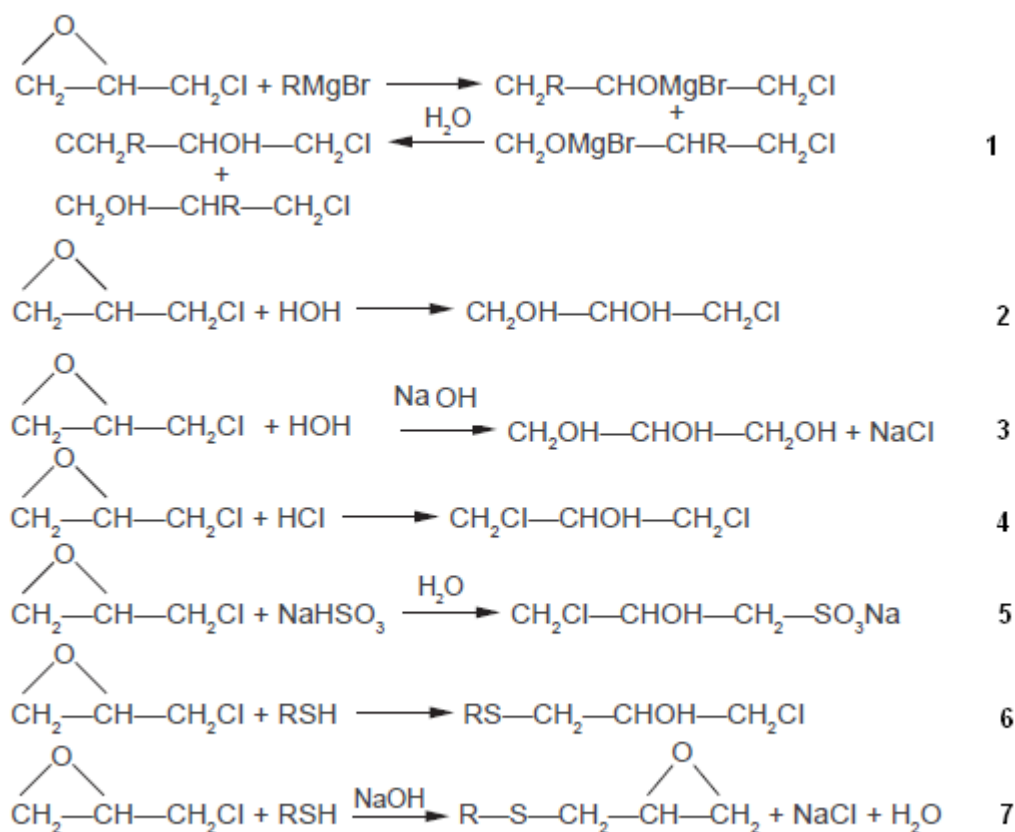
**Ryc. 4.** Mechanizm reakcji epichlorohydryny w środowisku zasadowym oraz obojętnym

Reakcje z udziałem ECH mogą mieć przebieg dość skomplikowany. W przypadku, gdy zasadą jest jon wodorotlenowy, epichlorohydryna w zależności od warunków reakcji może ulec polikondensacji, hydrolizie lub też izomeryzacji końcowej grupy epoksydowej w grupę ketonową lub aldehydową. Obecność w cząsteczce grupy chlorometylowej daje również możliwość substytucji atomu chloru. I tak np. hydroliza ECH w środowisku wodnym przebiega częściowo z etapem tworzenia glicydołu.

Przykładowe reakcje z udziałem ECH z wybranymi związkami oraz grupami związków przedstawiono na rys 5 oraz 6.



**Ryc. 5.** Schemat reakcji ECH z 1. alkoholami 2. alkoholami w środowisku zasadowym 3. kwasami karboksylowymi 4. solami kwasów karboksylowych 5. bezwodnikami kwasów karboksylowych, 6. halogenkami acylowymi 7. aldehydami 8. ketonami 9. aminami [3].



**Ryc. 6.** Schemat reakcji ECH z 1) związkami Grignarda 2) wodą 3) wodnym roztworem NaOH 4) HCl 5) NaHSO<sub>3</sub> 6) merkaptanami 7) merkaptanami w środowisku zasadowym [3].

Wysoka reaktywność epichlorohydryny związana z obecnością pierścienia oksiranowego oraz stosunkowo łatwo odszczepialnego chloru w jej strukturze powoduje, iż substancja ta wykazuje silne właściwości toksyczne. Obecność atomów wodoru oraz węgla warunkuje natomiast jej palność. Niebezpieczeństwa związane z tymi aspektami zostaną omówione w następnej części artykułu.

## Analiza niebezpieczeństwa pożarowego

### Ogólne właściwości pożarowe oksiranów

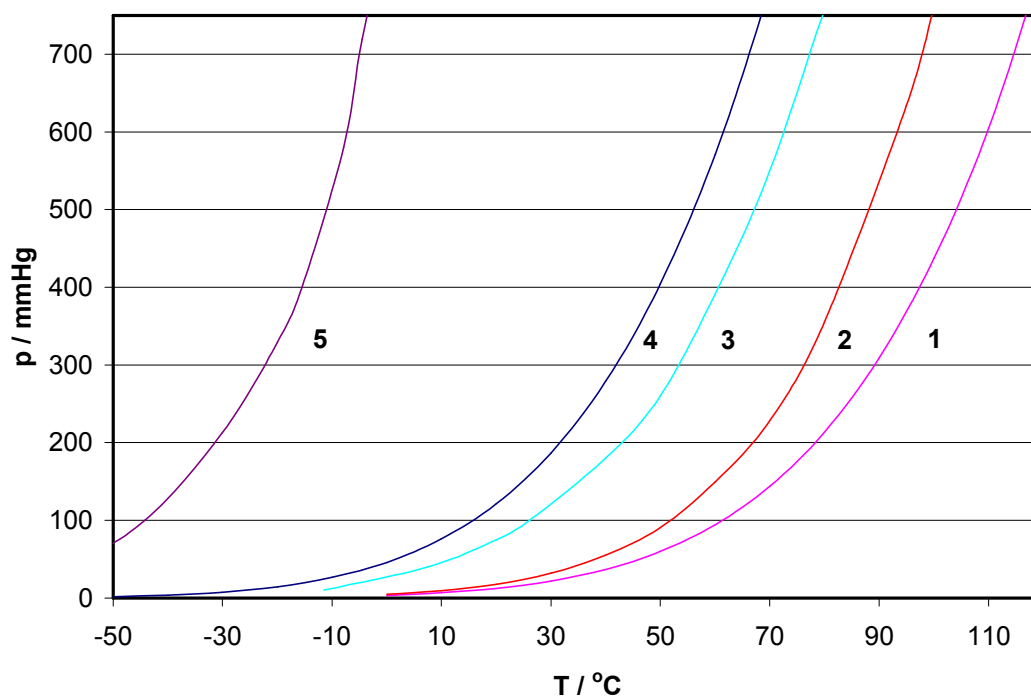
Rozpatrując daną grupę związków chemicznych można zauważyć, iż niebezpieczeństwo pożarowe wzrasta odwrotnie proporcjonalnie do masy molowej związku, natomiast zmniejsza się, jeśli w cząsteczce obecne są atomy halogenów oraz grupy powodujące powstanie wiązań wodorowych takich jak grupa hydroksylowa czy karboksylowa. Obecność wiązań wodorowych powoduje obniżenie lotności substancji, a zatem spadek prężności par. I tak rozpatrując np. grupę oksiranów największe niebezpieczeństwo stwarza sam oksiran (tlenek etylenu), który w warunkach standardowych



jest gazem ( $t_{\text{wrtz}} = 10,73^{\circ}\text{C}$ ) o granicach wybuchowości od 2,6% do około 80 % (w przypadku technicznego tlenku etylenu GGW znacząco wzrasta). Zatem tlenek etylenu (analogicznie do acetylenu), w określonych warunkach może się spalać praktycznie sam bez udziału tlenu z powietrza.

### Właściwości pożarowe epichlorohydryny

Pod względem fizycznym epichlorohydryna jest bezbarwną cieczą przypominająca zapachem chloroform. ECH zaczyna wrzeć w temperaturze  $116,6^{\circ}\text{C}$ . Charakterystyka prężności par nasyconych w funkcji temperatury  $p=f(T)$  wskazuje, iż prężność par epichlorohydryny jest niższa od prężności par niskocząsteczkowych paliw węglowodorowych o liczbie atomów węgla mniejszej niż osiem. Zależność  $p=f(T)$  dla wybranych substancji przedstawiono na wykresie 1.



**Wykres 1.** Zależność prężności par w funkcji temperatury dla; 1) epichlorohydryny 2) wody 3) benzenu 4) heksanu 5) butanu

Temperatura zapłonu ECH a więc temperatura w której stężenie par substancji osiąga wartość DGW wynosi  $28^{\circ}\text{C}$ . Tak więc jest to ciecz trudniej zapalna niż benzyna jednakże łatwiej zapalna od oleju napędowego.

Epichlorohydryna tworzy mieszaniny wybuchowe z powietrzem w zakresie objętościowym  $2,3\% < x < 34,4\%$  przy czym stężenie stechiometryczne ECH wynosi

5,66 % [1]. Dane dotyczące temperatury zapłonu, DGW oraz GGW mogą się różnić, co wynika z czystości produktów otrzymywanych przez rozmaitych producentów, a także metodyki pomiarów [4,5]. W niniejszej publikacji przyjęto za właściwe dane największego producenta ECH w Polsce – firmy Zachem - Ciech. Innym powodem jest również fakt, iż parametry podane przez Zachem Ciech są bardziej niekorzystne pod względem pożarowym, a zatem skłaniające do większej ostrożności.

Pożar z udziałem epichlorohydryny powoduje powstanie tak niebezpiecznych substancji jak tlenek węgla, chlor, chlorowodór, fosgen oraz związków z grupy dioksyn. Duże ilości CO oraz fosgenu powstają zwłaszcza w przypadku niedostatecznej ilości tlenu w środowisku spalania, a więc w przypadku gdy zawartość ECH jest większa od wartości stechiometrycznej określonej dla pełnego spalania. Dolna granica stężenia tlenu, przy której obserwuje się palność ECH wynosi 11,6%. Największy europejski producent w branży chemicznej Dow Chemical Company („Dow”) zaleca jednak przyjęcie bezpiecznego stężenia tlenu równego 8% [3].

### **Uwagi dotyczące stosowanych środków gaśniczych oraz sorbentów**

Jak już wcześniej wspomniano, duże ilości ciepła mogą się również wydzielić w trakcie niekontrolowanej polimeryzacji ECH. W przypadku zamkniętych przestrzeni może to być przyczyną eksplozji. Zważywszy na szeroki wachlarz substancji mogących inicjować polimeryzację istotny jest dobór odpowiednich środków. W przypadku sorbowania resztek ECH należy pamiętać, iż nie powinno się używać sorbentów na bazie gliny oraz glinokrzemianów. Zastosowanie takiego sorbentu może doprowadzić do samozapłonu na skutek dużej ilości wydzielającego się ciepła polimeryzacji [3]. Egzotermiczny przebieg reakcji spowodowany jest istnieniem centrów kwasowych typu Lewisa na powierzchni tego typu sorbentów. Dow Chemical Company zaleca stosowanie sorbentów na bazie polipropylenu, suchego piasku lub też sorbentów specjalistycznych przeznaczonych do usuwania wycieków ECH [3].

Ze względu na właściwości fizyczne ECH jako rozpuszczalnika organicznego o dość znacznym momencie dipolowym (1,86 D) zbliżonym do etanolu (1,69 D) pokrywanie rozlewisk epichlorohydryny powinno mieć miejsce z użyciem piany wytworzonej ze środka alkoholoodpornego.

Stosowanie do gaszenia wód kopalnianych zawierających duże ilości żelaza oraz glinu nie powinno stanowić zagrożenia niekontrolowaną polimeryzacją. Wynika to z faktu, iż

w środowisku wodnym sfera koordynacyjna  $Fe^{3+}$  oraz  $Al^{3+}$  jest wypełniona przez cząsteczki wody a zatem dostateczny efekt katalityczny nie może mieć miejsca.

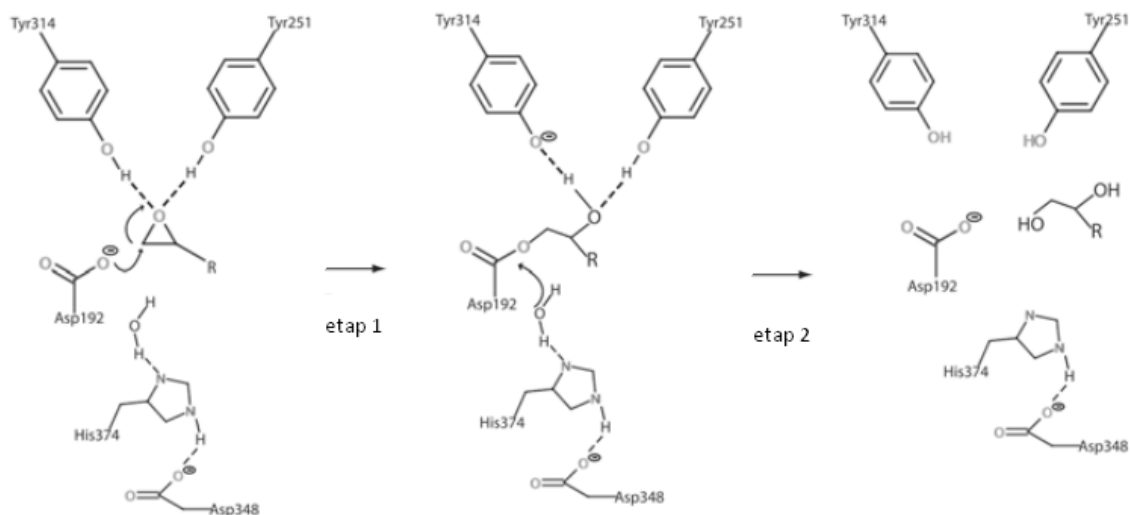
Gasząc pożary ECH należy stosować rozproszone prądy. Stosując prądy zwarte powodujemy rozbryzgiwanie się cieczy, a zatem zwiększenie jej powierzchni parowania, co zwiększa ryzyko zaistnienia wybuchu. Stosowanie rozproszonych prądów wody powoduje efektywne zmniejszanie stężenia par substancji w powietrzu dzięki częściowej rozpuszczalności ECH w wodzie.

## **Toksyczność epichlorohydryny**

### **Metabolizm w organizmie**

Epoksydy występujące w organizmie są produktami przejściowymi lub końcowymi reakcji katalizowanych przez cytochrom P-450. Za względu na duże naprężenia wewnątrzcząsteczkowe wynikające ze znacznego odstępstwa kątów w pierścieniu oksiranowym od wartości właściwych dla hybrydyzacji  $sp^3$ , struktury te są niezwykle podatne na warunki środowiskowe. Podatność na atak nukleofilowy powoduje, że pierścienie oksiranów są bardzo wrażliwe na reakcje z makrocząsteczkami (szczególnie z DNA). Reakcje te powodują, iż związki te wykazują właściwości mutagenne. Związki epoksydowe, które są stosunkowo nietrwałe, o okresie półtrwania krótszym niż kilka minut nie przedstawiają większego niebezpieczeństwa ze względu na to, iż ulegną rozkładowi zanim zdążą przereagować z DNA. Natomiast epoksydy o względnie dużej trwałości mają możliwość takiej reakcji [6]. Pomimo faktu, iż epichlorohydryna uważana jest za substancję o charakterze genotoksycznym, uważa się, iż wykorzystanie modelu wielokrotnej linearyzacji dla oszacowania ryzyka wywołania nowotworu złośliwego jest nieodpowiednie ze względu na fakt, że kancerogeneza następuje jedynie w miejscu wprowadzenia do organizmu, gdzie ECH jest wysoce drażniące.

Generalnie istnieją dwie reakcje enzymatyczne i dwie reakcje nieenzymatyczne powodujące usuwanie powstałych epoksydów. W pierwszej z nich enzym o nazwie hydrolaza epoksydowa (zwany też hydrazą epoksydową) przekształca epoksydy w trans-diole, które to w następnej kolejności mogą ulec sprzęganiu w reakcji glukuronidyzacji. Przekształcenie epoksydów w trans-diole w wyniku reakcji z hydrolazą epoksydową przedstawiono na rys 7.



**Ryc. 7.** Mechanizm działania hydrolazy epoksydowej [7]

Drugi typ reakcji enzymatycznych związany z glutationem (GSH) jest katalizowany przez grupę izozymów określaną wspólną nazwą glutationo-S-transferazy. Posiadają one zróżnicowaną specyficzność do substratów elektrofilowych. Glutationo-S-transferaza katalizuje reakcje pomiędzy epoksydami a glutationem, jak również halogenkami. Produkt sprzężenia ulega następnie hydrolizie z usunięciem reszty kwasu glutaminowego oraz glicyny. Następnym etapem jest N-acetylowanie. Zważywszy, iż epichlorohydryna zawiera zarówno grupę chlorometylową, jak i również epoksydową reakcja może sumarycznie obejmować dwie cząsteczki GSH.

Powstałe produkty ulegają dalej rozszczepieniu do odpowiedniej pochodnej kwasu merkaptomocznego, który ma bardzo dobrą rozpuszczalność w wodzie i może zostać wydalony z moczem.

Reakcje nieenzymatyczne związków epoksydowych obejmują natomiast addycję wody według mechanizmu podobnego do  $S_N2$  oraz przegrupowanie polegające na wewnątrzcząsteczkowym przeniesieniu wodoru.

### Objawy zatrucia

Działanie par epichlorohydryny może spowodować takie objawy jak: zaczerwienienie spojówek, ból i łzawienie oczu, kaszł, duszności, obrzęk i ból nosogardzieli, objawy oskrzelowe, mdłości, wymioty. Wystąpienie objawów może wystąpić nawet parę godzin po narażeniu (badania dla  $c = 80 \text{ mg/m}^3$ ). Istnieje możliwość rozwoju toksycznego zapalenia płuc.

Skażenie skóry ciekłą ECH może wywołać ból, zaczerwienienie, powstanie wykwitów o charakterze pokrzywki lub pęcherzyków. Oblanie dużej powierzchni skóry może wywołać objawy podobne jak przy zatruciu inhalacyjnym.

Wchłonięcie ECH drogą pokarmową może wywołać oparzenie błony śluzowej jamy ustnej i przewodu pokarmowego, biegunkę, ból brzucha, mdłości, wymioty, krwawienie z przewodu pokarmowego. W wyniku działania może nastąpić uszkodzenie nerek.

Objawem zatrucia przewlekłego może być spastyczne zapalenie oskrzeli lub astma oskrzelowa, uszkodzenie wątroby, alergiczne zapalenie skóry w miejscu kontaktu. W dłuższej perspektywie działanie może generować powstanie nowotworu w miejscach kontaktu.

### **Prawdopodobieństwo zajścia śmiertelnego. Probitowa analiza danych**

Popularnym narzędziem stosowanym w celu określenia prawdopodobieństwa wystąpienia urazów ponoszonych wskutek działania bodźców zewnętrznych jest wykorzystanie funkcji probitowych [8]. Modelowanie tego typu można wykorzystać do obliczenia prawdopodobieństwa nie tylko uwolnienia substancji niebezpiecznych, ale i efektów związanych z działaniem strumienia cieplnego czy też fali ciśnieniowej.

Równanie probitu ma następującą postać:

$$P_r = A + B \ln(L) \quad 1)$$

Gdzie:

$P_r$  - funkcja probitowa będąca miarą procentową ludzi, którzy w wyniku ekspozycji na dany typ obciążenia doznają uszkodzenia opisanego daną funkcją probitową;

A - stała równania probitowego zależna od typu urazu oraz rodzaju obciążenia;

B - stała równania probitowego zależna od typu obciążenia;

L - obciążenie (dawka, ładunek obciążający).

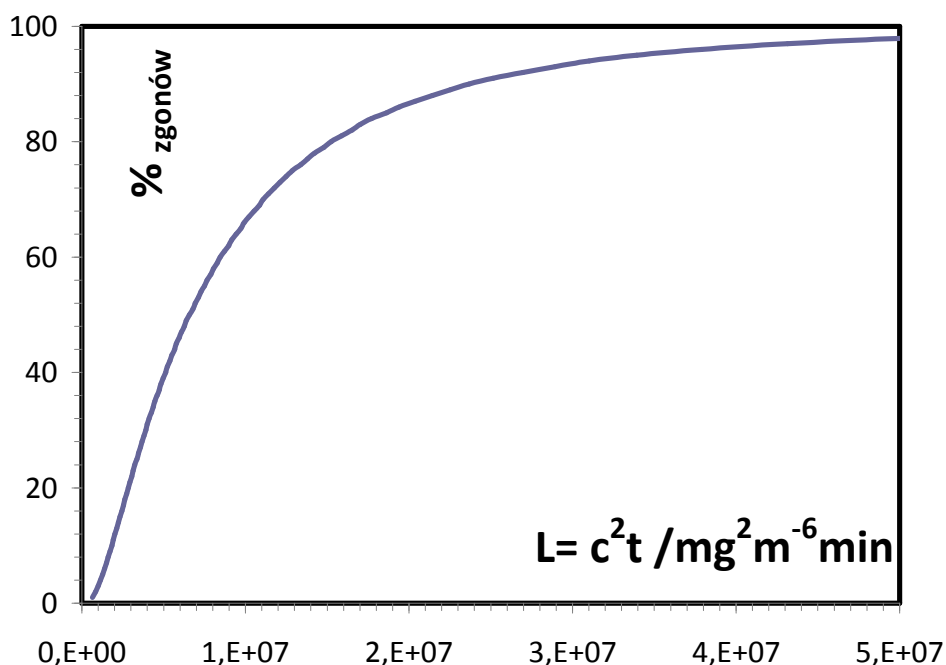
Jedyne znane opracowanie funkcji probitowej dla epichlorohydryny [9] przedstawia się następującym równaniem 2:

$$P_r = -10,7 + 1 \ln(C^2 t) \quad 2)$$

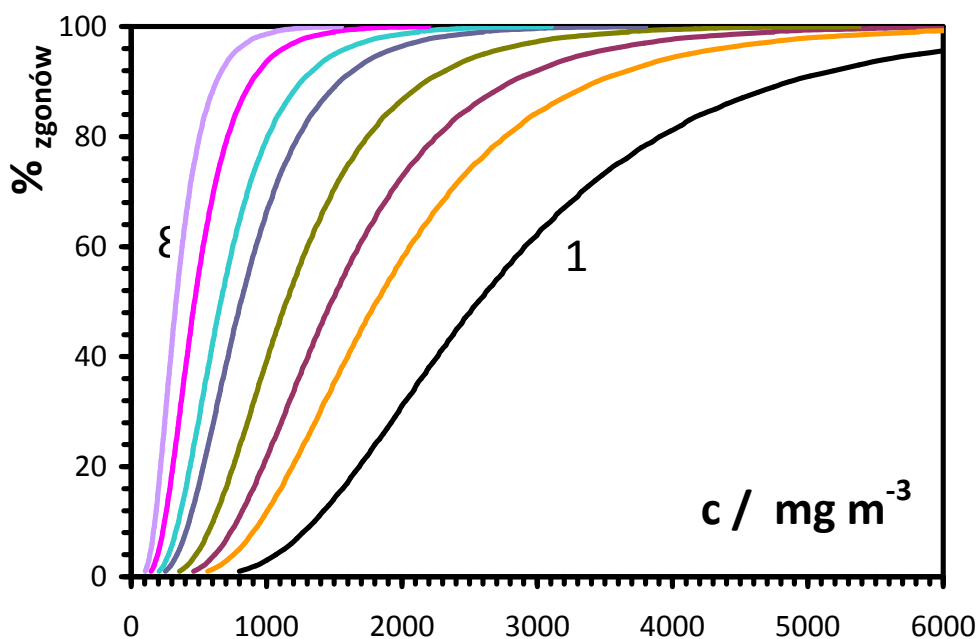
Wartość stężenia określona jest w  $\text{mg/m}^3$ , natomiast jako jednostkę czasu określono minuty. Funkcja ta określona jest dla prawdopodobieństwa zajścia zdarzenia ze skutkiem śmiertelnym na skutek działania par epichlorohydryny.

Funkcja została utworzona na podstawie dość ograniczonych badań na zwierzętach, a więc posiada jedynie charakter przybliżony. Zależność przedstawiono wykorzystując badania Kimmerle`ya i Laskina [10,11] (12 kombinacji stężeniowo-czasowych) oraz Dietza [12] (4 oraz 6 czasów ekspozycji, z rozróżnieniem na płci), gdzie zwierzęta poddano ekspozycji ECH w czasie 240 oraz 360 minut.

Wykorzystując równanie funkcji probitowej (2) dla epichlorohydryny oraz przelicznika miar procentowych na probit można przedstawić zależność procentu populacji ludzi ulegającej śmiertelnemu zatruciu gazem w funkcji ładunku toksycznego (wykres 2) oraz w funkcji stężenia dla różnych wartości czasu ekspozycji (wykres 3). Analiza taka pozwala nam na łatwy odczyt parametrów z wykresu, a zatem szybkie przewidzenie skutków uwolnienia.



**Wykres 2.** Zależność procentu zgonów na skutek działania epichlorohydryny w funkcji ładunku toksycznego



**Wykres 3.** Wykres zależności procentu zgonów (śmiertelności) w funkcji stężenia epichlorohydryny przy jej stałym stężeniu dla czasów ekspozycji równych 1.- 1 minuta, 2.- 2 minuty, 3.- 3 minuty, 4.- 5 minut, 5.- 10 minut 6.- 15 minut 7.- 30 minut 8.- 60 minut

W przypadku zmiennego stężenia substancji ładunek toksyczny epichlorohydryny należy obliczyć całkując funkcję stężenia podniesioną do kwadratu po czasie ekspozycji zgodnie ze wzorem 3:

$$L = \int_0^t c(t)^2 dt \quad 3)$$

### Środki ochrony osobistej

Ze względu na toksyczność należy stosować pełną ochrona osobistą (CUG) ratowników wchodzących do strefy. W przypadku epichlorohydryny, oprócz efektu toksycznego, kontakt par z powierzchnią skóry (ze względu na hydrolizę) powoduje powstawanie chlorowodoru.

Dla epichlorohydryny wykazano, iż pełne zabezpieczenie daje stosowanie ubrań wykonanych z butylu. Guma bazująca na neoprenie oraz nitylu wykazywała większą zdolność do penetracji substancją [3].

Podczas akcji należy stosować aparaty nadciśnieniowe.

## Trwałość środowiskowa

Generalnie hydroliza epichlorohydryny przebiega w pierwszym etapie poprzez addycję cząsteczki wody do pierścienia oksiranowego. Atom chloru nie bierze bezpośredniego udziału w tym etapie, jednakże poprzez efekt indukcyjny wywiera wpływ na szybkość tego procesu. Hydroliza ECH może odbywać się według dwóch mechanizmów: niekatalizowanego oraz katalizowanego kwasem. W mechanizmie reakcji niekatalizowanej etap określający szybkość reakcji obejmuje otwarcie pierścienia epoksydowego poprzez atak cząsteczki wody, anionu lub innego nukleofila na nieosłonięty atom węgla. W reakcji katalizowanej kwasem w pierwszej kolejności następuje protonacja atomu tlenu pierścienia. Etapem określającym szybkość reakcji jest otwarcie pierścienia, przy czym preferowany jest atak nukleofila na pozycję C2. Końcowym produktem hydrolizy jest gliceryna, która nie jest ujęta w wykazie jako substancja toksyczna.

Połowiczny czas zaniku epichlorohydryny w środowisku wodnym w temperaturze 20°C wynosi 8,25 dnia, co odpowiada stałej szybkości reakcji  $9,75 \cdot 10^{-6}$  1/s [13]. Zatem ECH ze względu na swoją reaktywność i wszechobecność wody nie ma tendencji do biokumulacji. Potwierdzają to również badania biochemicznego zapotrzebowania tlenu (BZT) [3].

## Detekcja ECH oraz produktów spalania na miejscu zdarzenia

W przypadku zdarzeń z ECH niezwykle ważne jest określenie stężenia substancji znajdującej się w powietrzu. Związane jest to z tworzeniem mieszanin wybuchowych przez ECH oraz z zagrożeniem toksykologicznym. Na podstawie wartości odczytu określa się wielkość strefy niebezpiecznej, z której należy usunąć wszelkie osoby postronne oraz w której obowiązuje bezwzględny nakaz stosowania środków ochrony dróg oddechowych. Maksymalna wartość stężenia ECH w warunkach standardowych, względem której powinniśmy wyznaczać strefę bezpieczną wynosi  $8 \text{ mg/m}^3 = 2 \text{ ppm}$  (NDSCh). Aczkolwiek całkowicie bezpieczną granicą byłoby przyjęcie wartości  $\text{NDS} = 1 \text{ mg/m}^3 = 0,5 \text{ ppm} = 500 \text{ ppb}$ .

Bardzo dobrą metodą wykrywania epichlorohydryny jest użycie detektora fotojonizacyjnego. W zależności od poziomu detekcji możliwe jest wykrycie stężenia od 1 ppb do 10000 ppm lub od 0,1 ppm do 15000 ppm. Zważywszy, iż dostępne aparaty kalibrowane są względem izobutylenu, należy uwzględnić przelicznik korekcyjny, który w przypadku ECH wynosi 8,5. Tak więc, aby pomiar mógł obejmować NDS, NDSCH, jak i również DGW potrzebne jest wyposażenie w detektor o czułości od 1 ppb do 10000 ppm.



Innym rozwiązaniem jest użycie rurek jednogazowych. Kalibrowane dla ECH mają czułość 1,2 – 120 ppm, a więc dzięki nim możliwe jest określenie jedynie NDSCH, co jednak w zupełności wystarcza do określenia strefy niebezpiecznej.

Nie należy również zapominać, iż podczas całkowitego spalania epichlorohydryny produktem utleniania jest chlorowódor. Podczas spalania jego stężenie w powietrzu powinno być znaczące, tak więc warto pamiętać o pomiarze stężenia gazowego HCl ( $LC_{50}=1300$  ppm/0,5 h,  $NDS = 5$  mg/m<sup>3</sup>).

### **Zdarzenia z udziałem epichlorohydryny**

#### **Stacja Twarda Góra**

2 listopada 1998 roku, kilka minut po godzinie 17, pociąg towarowy relacji Jastrzębie Zdrój – Gdynia Port najechał na torze bocznym stacji Twarda Góra na trzy puste węglarki. Pociąg zawierał w swym składzie 15 cystern. W wyniku zderzenia trzy cysterny będące tuż za elektrowozem uległy wykolejeniu. Rozszczelnienie jednej z nich doprowadziło do wycieku oraz pożaru zawartości, którą była epichlorohydryna.

Na miejsce zdarzenia jako pierwsi przybyli strażacy OSP Nowe. Po przybyciu zbudowali trzy linie gaśnicze podejmując działania mające na celu schłodzenie dwóch cystern, które były ogrzewane przez pożar cieczy wydobywającej się ze środkowej cysterny. Po przybyciu na miejsce akcji OSP Warlubie podjęto działania zmierzające do podstawienia lokomotywy celem odciągnięcia reszty składu. Odłączono również napięcie w trakcji oraz wstrzymano ruch pociągów przez stację. O godzinie 17.40 na miejsce akcji przybyły pierwsze zastępy Państwowej Straży Pożarnej w Świeciu. KDR nakazał ewakuację wszystkich ludzi znajdujących się na terenie stacji oraz sąsiadującego z nią budynku. Teren akcji został podzielony na dwa odcinki bojowe. Na tym etapie, działania ograniczały się do schładzania sąsiadujących cystern oraz ustaleniu czy płonąca cieczą jest tak jak w sąsiednich cysternach epichlorohydryna. KDR nie podjął działania mającego na celu ugaszenie pożaru, uznając, iż lepszym rozwiązaniem będzie wypalenie się substancji. Upewnienie się co do rodzaju substancji biorącej udział w zdarzeniu trwało ponad godzinę. Tuż po godzinie 20 na miejsce akcji dotarł pluton kompanii obwodowej rejonu, którego dowódca wykonał pomiar stężenia chloru w chmurze produktów spalania. Okazało się, iż stężenie chloru było niewielkie. Przybyły na miejsce zdarzenia komendant wojewódzki zarządził usypanie żwirowych nasypów w pobliżu płonącej cysterny, celem ograniczenia rozlewiska. Wydał również rozkaz przygotowania dwóch stanowisk przenośnych DWP oraz przegrupowania jednostek

oczekujących na wejście do akcji. Ostatnie działanie miało na celu ułatwienie przejazdu dla pojazdów dowożących wodę. Liczbę ratowników pracujących w strefie niebezpiecznej ograniczono do minimum. Około godziny 21 nastąpił silny wybuch, który zintensyfikował wyciek epichlorohydryny. W zaistniałej sytuacji podjęto decyzję o ugaszeniu pożaru. Mimo podjętych działań doszło jeszcze do dwóch mniejszych wybuchów na skutek wysokiego stężenia par ECH w powietrzu. Ugaszenie pożaru nastąpiło 30 minut po północy. W dalszym ciągu schładzano jednak cysterny oraz wykonywano niezbędne pomiary w powietrzu. O godzinie 9 rano ratownicy Stacji Ratownictwa Chemicznego „Organiki Zachem” w Bydgoszczy podjęli działania związane z przepompowywaniem epichlorohydryny do podstawionych cystern.

Pomimo niewielkich rozmiarów pożaru zdarzenie należało do niezwykle trudnych. Ugaszenia pożaru dokonano wykorzystując podczas działań 12 prądów gaśniczych: 10 wodno-pianowych oraz dwóch proszkowych. Akcję ratowniczo-gaśniczą zakończono o godzinie 19.20 dnia następnego, a więc po ponad 26 godzinach. Na skutek powstałego skażenia budynek sąsiadujący ze stacją kolejową nakazano wyburzyć.

### **Bad Münden (Niemcy)**

9 września 2002 roku, w miejscowości Bad Münden (Dolna Saksonia), z powodu awarii hamulców doszło do zderzenia dwóch pociągów towarowych. W efekcie wypadku jeden z wagonów zawierających epichlorohydrynę stanął w płomieniach i eksplodował. Około 250 mieszkańców ewakuowano. Szacuje się, iż około 370 osób doznało objawów zatrucia. U 10% z nich stwierdzono powiększoną wątrobę. Po zdarzeniu dekontaminacji poddano 5000 ton ziemi.

### **Lozanna (Szwajcaria)**

29 czerwca 1994 roku doszło do wykolejenia dwóch cystern na stacji w Lozannie. W wyniku zdarzenia doszło do uwolnienia się około 400 litrów ECH. Ewakuowano 1000 osób z powodu zagrożenia zatruciem oraz eksplozją.

### **Skażenie „Oostzee”**

18 lipca 1989 holenderski statek towarowy „Oostzee”, płynący z Rotterdamu do Leningradu, dostał się w obszar sztormowej pogody. Na pokładzie znajdowało się 975 ton ECH w 3900 pojemnikach po 250 kg każdy. Na skutek braku właściwego umocowania oraz obecności pełnych i pustych zbiorników obok siebie doszło do ich łatwego uszkodzenia podczas sztormu. Zatruciu uległa czternastoosobowa załoga statku. Zniszczeniu uległy 263

pojemniki. Utylizacji poddano 2200 litrów ECH. Szacuje się, iż w postaci par do atmosfery przedostało się 8100 litrów substancji. W czasie neutralizacji zagrożenia wyznaczono strefę niebezpieczną o promieniu 1000 metrów na lądzie oraz 2200 stóp w przestrzeni powietrznej. Wentylacje pomieszczeń statku prowadzono aż do osiągnięcia stężenia ECH mniejszego od 3 ppm.

### **Podsumowanie**

Wysoka reaktywność epichlorohydryny jest związana z istnieniem w jej strukturze pierścienia oksiranowego oraz podstawnika halogenowego. W przypadku zdarzeń z udziałem tej substancji, oprócz wysokiego ryzyka zainicjowania zapłonu i konsekwencji z tym związanych, jednostki ratownicze muszą liczyć się z wysoce toksycznym oddziaływaniem związku. Właściwe określenie strefy ewakuacji oraz ryzyka dla ludzi i środowiska jest możliwe wtedy, gdy KDR zda sobie sprawę z rodzaju zagrożenia, z którym ma do czynienia oraz w odpowiednim momencie podejmie działania mające na celu ograniczenie ryzyka związanego z uwolnieniem substancji niebezpiecznej. W zdarzeniach z epichlorohydryną należy pamiętać o następujących sprawach:

- palność ECH jest mniejsza niż benzyny, jednakże większa niż oleju napędowego;
- rozlewisko cieczy należy pokryć pianą alkoholoodporną;
- ze względu na wysoce drażniące oddziaływanie ECH w czasie wejścia do strefy należy używać chemoodpornego ubrania gazoszczelnego (CUG);
- w przypadku zbierania resztek nie należy używać sorbentów na bazie gliny oraz glinokrzemianów. Zalecane jest stosowanie sorbentów polipropylenowych oraz suchego piasku;
- ECH ze względu na swoją toksyczność stwarza bardzo duże zagrożenie dla ludności cywilnej na skutek oddziaływania par substancji znajdujących się w powietrzu. Wartość NDSCh dla strefy działania par wynosi  $8 \text{ mg/m}^3 = 2 \text{ ppm}$ . W przypadku braku innych zagrożeń maksymalnie względem tej granicy powinno ustawić się strefę ewakuacji;
- należy szczególnie uważać na zagłębienia terenu. Pary ECH są ponad trzykrotnie cięższe od powietrza;
- ECH na skutek hydrolizy do gliceryny nie ma skłonności do kumulacji w środowisku naturalnym;

- w czasie spalania epichlorohydryny spośród substancji toksycznych w największej ilości powstaje chlorowódor. Tak więc w czasie akcji również jego stężenie powinno być mierzone.

## Literatura

1. *Karta charakterystyki epichlorohydryny*, Zachem Ciech, aktualizacja na dzień 22 grudnia 2008 r.
2. E. Lipińska-Łuczyn, *Najlepsze dostępne techniki BAT. Wytyczne dla branży chemicznej w Polsce*, Ministerstwo Środowiska, Warszawa, czerwiec 2005 r.
3. [http://www.dow.com/PublishedLiterature/dh\\_0100/0901b80380100836.pdf?filepath=epoxy/pdfs/noreg/296-01301.pdf&fromPage=GetDoc](http://www.dow.com/PublishedLiterature/dh_0100/0901b80380100836.pdf?filepath=epoxy/pdfs/noreg/296-01301.pdf&fromPage=GetDoc)
4. Brom, *W śmiertelnych oparach*, Przegląd Pożarniczy, 4 (1999) 16 - 17
5. <http://www.solvaychemicals.com>
6. S. F. Zakrzewski, *Podstawy toksykologii środowiska*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2000
7. A. Naworyta, *Structure – function studies of epoxide hydrolases*, Doctoral thesis, Swedish University of Agricultural Science, Uppsala 2010
8. M. Borysiewicz, A. Furtek, S. Potemski, *Poradnik metod ocen ryzyka związanego z niebezpiecznymi instalacjami procesowymi*, Instytut Energii Atomowej Otwock – Świerk 2000
9. <http://www.rivm.nl/milieuportaal/bibliotheek/databases/probitrelaties.jsp>
10. G. Kimmerle, *Toxicological studies with epichlorohydrin*, Bayer AG Report No 479, Wuppertal, Bayer AG, 1967
11. S. Laskin, A.R. Sellakumar, M. Kuschner et al., *Inhalation carcinogenicity of epichlorohydrin in noninbred Sprague-Dawley rats*, Journal of National cancer Institute, 65: 751-757
12. F.K. Dietz, M. Grandjean, J.T. Young, *Epichlorohydrin: 1-hour LC<sub>50</sub> Determination in Fischer-344 Rats*, Lake Jackson Research Center, Health&Environmental Sciences – Texas, Dow Chemical USA, Freeport, TX, 1985

13. W. Mabey, T. Mill *Critical Review of Hydrolysis of Organic Compounds in Water Under Environmental Conditions*, J. Phys. Chem. Ref. Data 7, (1978) 383-415 (quoting J.N. Bronstedt, M.Kilpatrick, J. Amer. Chem. Soc., 51 (1929) 428)

**Recenzenci: ml. bryg. dr Marzena Pólka**  
**bryg. dr inż. Waldemar Jaskółowski**