

Spojevi fosfora kao sredstva za gašenje požara

Lujanac, Martina

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:334149>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-21**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



Martina Lujanac

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

Kemijski odsjek
Prirodoslovno-matematički fakultet
Sveučilište u Zagrebu

Spojevi fosfora kao sredstva za gašenje požara

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju

Mentor rada: prof. dr. sc. Marina Cindrić

Zagreb, 2016.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:	29. srpnja 2016.
Datum predaje korigirane verzije Završnog rada:	1. rujna 2016.
Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:	16. rujna 2016.

Mentor rada: prof. dr. sc. Marina Cindrić

Potpis:

Sadržaj

§ Sažetak	iv
§ 1. Uvod.....	1
1.1. Sredstva za gašenje požara.....	1
§ 2. Prikaz odabrane teme	3
2.1. Opća svojstva i podjela	3
2.2. Fosforovi spojevi kao sredstva za gašenje požara	6
2.3. Fosforovi spojevi koji sadrže halogene elemente	10
2.4. Primjena organofosfornih spojeva	12
2.5. Prisutnost i ponašanje fosforovih spojeva u okolišu	13
2.6. Toksikološki podaci	19
§ 3. Literaturna vrela	23

§ Sažetak

Nakon zabrane korištenja nekih bromiranih spojeva kao sredstava za gašenje požara (BFR), fosforni spojevi počinju se sve više koristiti te je 2006. godine u Europi njihov udio u ukupnoj potrošnji iznosio 20%. Spojevi fosfora kao sredstva za gašenje požara (PFR) sve se više predlažu kao alternativa umjesto bromiranih spojeva.

Fosforna sredstva za gašenje požara mogu se podijeliti u tri glavne skupine: anorganske, organske i one koji sadrže halogene elemente. Većina tih spojeva ima mehanizam djelovanja u čvrstoj fazi gorenja materijala, pri čemu nastaje čađa, no neki su aktivni i u plinovitoj fazi. Neki fosforovi spojevi su reaktivna sredstva za gašenje, što znači da su kemijski vezani za polimer, dok su druga aditivna sredstva i pomiješaju se u polimere.

U literaturi se fosforovi spojevi navode kao potencijalne zamjene za bromirana sredstva. Nehalogenirani fosforovi spojevi često se koriste kao plastifikatori. Informacije o djelovanju fosforovih spojeva za gašenje požara u okolišu su vrlo ograničene. Provedene su brojne studije o njihovoj prisutnosti u zraku, vodi i sedimentu, dok su podaci za njihovo pojavljivanje u biljnim i životinjskim vrstama vrlo ograničeni.

Također je utvrđeno da je čovjek u zatvorenom prostoru izložen većim koncentracijama fosforovih retardanata, odnosno da su koncentracije polibromiranih difenil-etera (PBDE) niže u zraku zatvorenog prostora. Samo za fosforove retardante koji sadrže klor je potvrđeno da su kancerogeni i da imaju još neke negativne učinke, kao i trikrezil-fosfat (TCP). Što znači da ti spojevi nisu prikladne alternative za bromirane spojeve. Trifenil-fosfat (TPhP), difenilkrezil-fosfat (DCP) i trikrezil-fosfat (TCP) nisu također prikladne alternative za brominane spojeve jer se smatraju otrovnima za vodene organizme.

Kao potencijalno dobri zamjenski spojevi za bromirana sredstva za gašenje požara navode se primjerice rezorcinol-*bis*(difenilfosfat), melamin polifosfat, bisfenol-A difenil-fosfat i dr. Analiza nekih organofosfatnih estera u zraku, vodi i sedimentu daje ograničene informacije.

§ 1. Uvod

1.1. Sredstva za gašenje požara

Sredstva za gašenje požara (Flame retardants, FRs) su kemijski spojevi koji se dodaju različitim polimernim materijalima kako bi spriječili zapaljenje ili širenje vatre nakon zapaljenja. Mogu biti različitog sastava te tako sadržavati elemente brom, klor, fosfor, dušik, metale, minerale magnezija i aluminija ili se baziraju na spojevima kao što je boraks (natrijev borat) i antimonov trioksid. Također mogu biti mješavina nanočestica (nanokompozite).

1.1.1. Halogenirana sredstva za gašenje požara

U Europi se 2006. godine potrošilo ukupno 465 000 tona sredstava za gašenje požara od čega 10% čine bromirani retardanti (BFRs).

Za halogenirane retardante, među kojima su neki bromirani retardanti te poliklorirani bifenili (PCBs), je utvrđeno da su vrlo stabilni, bioakumulativni te toksični za okoliš, životinje i ljude. Danas je njihova proizvodnja i upotreba vrlo ograničena, odnosno radi se na tome da se potpuno maknu iz upotrebe, zbog čega se uvode alternativni spojevi koji imaju manji utjecaj na okoliš.

1.1.2. Sredstva za gašenje požara koja sadrže fosfor

Spojevi fosfora su alternativna sredstva za gašenje požara i uvode se umjesto bromiranih retardanata. Najčešće se kao sigurnosni premazi na tekstilu koriste hlapljivi spojevi, primjerice tributil-fosfat, trifenil-fosfat i trifenilfosfin oksid. Svojstveno im je da se mogu koristiti na puno više vrsta vlakana, jednostavni su za korištenje te su dobra zamjena za različite kemijske spojeve koji su ranije korišteni.

Kao što se bromirani retardanti zamjenjuju fosforovim spojevima, tako se također teži tome da se fosforovi spojevi koji sadrže halogene zamijene onima koji ih ne sadrže. Resorcinol-*bis*(difenilfosfat) se koristi kao zamjena za *tris*(kloroetil)fosfat i *tris*(kloropropil)fosfat jer je manje hlapljiv te je tako manja vjerojatnost da će se otpustiti u okoliš.

Utjecaj spojeva fosfora na ljude i okoliš razlikuje se od spoja do spoja. Tako su crveni fosfor i amonijev polifosfat najmanje štetni. Prilikom odabira spojeva fosfora, koji će se koristiti kao alternativa bromiranim spojevima kao sredstvima za gašenje požara, bitno je uzeti u obzir da nisu bioakumulativni i toksični za ljude i okoliš.

§ 2. Prikaz odabrane teme

2.1. Opća svojstva i podjela

Fosforove spojeve za gašenje požara može se podijeliti u 3 osnovne skupine:

- 1) anorganski
- 2) organski
- 3) halogenirani fosforovi spojevi

Od anorganskih spojeva najčešći su crveni fosfor (RP) i amonijev polifosfat (APP), koji su aktivni u krutom stanju i mehanizam im se bazira na stvaranju čađe.

Organski se spojevi dodatno dijele s obzirom na strukturu u tri skupine: organofosfatni esteri, fosfonati i fosfinati.

Halogenirani fosforovi spojevi imaju vrlo široku uporabu te zbog prisutnosti halogenog elementa produžen im je životni vijek. Neki od tih spojeva su *tris*(klorpropil)fosfat (TCPP) i *tris*(2-kloretil)fosfat (TCEP).

Postoji i drugačija podjela fosforovih spojeva za gašenje požara. Prva grupa su spojevi koji se nazivaju reaktivni fosforovi spojevi i oni se kemijski ugrađuju u polimere, odnosno kemijski se vežu te je njihov gubitak tijekom dužeg vremena ograničen. Druga grupa su aditivni fosforovi spojevi koji se miješaju s polimerom te se njihova količina kod tretiranog produkta tijekom vremena može smanjiti. Time se gube i svojstva koja služe kao zaštita od požara. U ovu grupu spadaju polioli (spojevi koji sadrže dvije, tri ili više hidroksilnih skupina), derivati fosfonijevog iona, fosfonati i fosfatni esteri u koje spadaju i derivati trialkila (npr. trietil-fosfat).



Slika 1 Strukturne formule organofosfornih spojeva koji se koriste kao sredstva za gašenje požara

2.1.1. Fizikalna i kemijska svojstva

Topljivosti spojeva fosfora koji se koriste kao sredstva za gašenje požara jako variraju. Dok su neki spojevi vrlo topljivi, drugi se uopće ne miješaju s vodom. Utvrđeno je da topljivost u vodi opada s povećanjem molekularne mase. Uzimajući u obzir vrijeme koje je potrebno za hidrolizu, veća je vjerojatnost da će se u otopini naći spojevi s manjom molekularnom masom nego onih s velikim molekularnim masama. To se može vidjeti i kada se usporede vrijednosti logaritama njihovih konstanti disocijacije ($\log K$) ovisno o molekularnoj masi. Spojevi s pozitivnom vrijednosti $\log K$ su više lipofilni nego hidrofilni i tu spada većina fosforovih spojeva za gašenje požara. Oni s negativnijim vrijednostima $\log K$ su hidrofilniji.

Za fosforove spojeve vrijednosti $\log K$ variraju od -9,8 do 10,6, dok je raspon tih vrijednosti kod bromiranih spojeva puno manji i ide od 4,3 do 9,9. Stoga se može zaključiti da su bromirani spojevi za gašenje požara lipofilniji od fosforovih spojeva.

Što se tiče rasprostranjenosti fosforovih spojeva u zraku i u primjerice oceanima, utvrđeno je da i tu postoje znatne razlike. Iz Henryjeva zakona, $X_i = K_x \cdot p_i$, dobivene su konstante K_x pri 25 °C iz kojih se može vidjeti ta varijabilnost u zastupljenosti pojedinih spojeva.

Varijabilnosti postoje i u vrijednostima tlakova isparavanja fosforovih spojeva te u faktorima bioakumulativnosti (BCF). Tlak isparavanja pri 25 °C varira od 253,31 Pa za dimetilfosfonat (DMHP) do $1,27 \times 10^{-18}$ Pa za *tetrakis*(hidroksimetil)fosfonij-sulfat (THPS). Faktori bioakumulativnosti variraju od 1,37 do 10^6 , a vrijednost faktora raste s porastom molekularne mase, osim za spojeve s klorom. Tako će nehalogenirani fosforovi spojevi s većom molekularnom masom biti zastupljeniji u prirodi nego oni s manjom molekularnom masom.

2.1.2. Mehanizam djelovanja fosforovih spojeva

Tijekom požara kruti se materijali razgrađuju pomoću topline na zapaljive plinove. Postoji nekoliko mehanizama koji sprječavaju gorenje. Najefikasniji su mehanizmi reakcija u plinovitoj fazi i mehanizmi reakcija u krutoj fazi.

Halogenirani spojevi u plinovitoj fazi uklanjaju H^\bullet i OH^\bullet radikale iz zapaljivih plinova, koji nastaju gorenjem, tako što klorovi i bromovi atomi reagiraju s tim česticama.

Uklanjanje radikala usporava gorenje i smanjuje širenje vatre. Broj halogenih atoma u molekuli sredstva za gašenje određuje efektivnost samog sredstva.

Fosforovi spojevi djeluju drugačije. Nehalogenirani fosforovi spojevi uglavnom djeluju u čvrstoj fazi gorućeg materijala. Zagrijavanjem fosfor stvara polimerni oblik fosforne kiseline koja zatim stvara sloj čađi na gorućem materijalu i tako sprječava dotok kisika. Time je onemogućen daljnji nastanak zapaljivih plinova.

Drugi mehanizam djelovanja fosforovih spojeva baziran je na tome da oni u plinovitoj fazi pridonose efektu gašenja požara, nešto slično kao i kod mehanizma spojeva koji sadrže brom ili klor. Kada su u polimernom sustavu pristupi i fosfor i halogeni elementi, oni djeluju neovisno, odnosno aditivno.

Sadržaj fosfora u spojevima za gašenje požara može biti od 8,2% do 100%. Postoji granična vrijednost koliko je fosfora potrebno da se stvori sloj čađi, no kada je stvoren, više nema potrebe za dodatkom sredstava za gašenje.

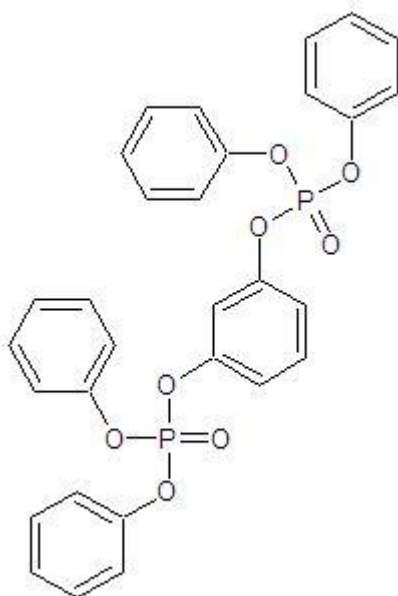
2.2. Fosforovi spojevi kao sredstva za gašenje požara

U ovom poglavlju bit će obrađeni organski nehalogenirani fosforovi spojevi koji služe za gašenje požara.

2.2.1. Rezorcinol-bis(difenil-fosfat)(RDP)

Spoj molekulske formule $C_{30}H_{24}O_8P_2$. Koristi se kao aditivno sredstvo za gašenje, zamjena za halogenirane spojeve i zamjena za trifenil fosfat jer je manje hlapljiv, ima veću termičku stabilnost i veći udio fosfora. Primarni mehanizam je mehanizam u krutoj fazi, ali kao dodatni mehanizam pretpostavlja se mehanizam u plinovitoj fazi.

Ovaj spoj je termički stabilan, s temperaturom vrelišta $587\text{ }^{\circ}\text{C}$, ali se raspada već pri $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pri sobnoj temperaturi je tekućina, a u slučaju požara nastaju ugljikovi i fosforovi oksidi. Vrlo se slabo otapa u vodi, ima veliki iznos logaritma konstante disocijacije $\log K$ i visok tlak para.



Slika 2 Strukturna formula rezorcinol-bis(difenil-fosfata)

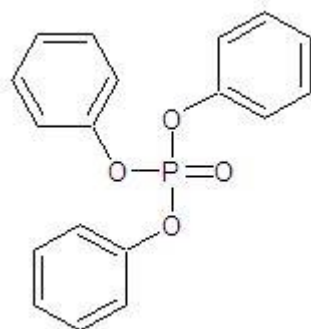
2.2.2. Bisfenol-A-difenil-fosfat (BADP)¹

Aktivan je u čvrstoj i u plinovitoj fazi što ga razlikuje od ostalih fosforovih spojeva koji su aktivni u čvrstoj fazi i tvore čađ. Koristi se kao zamjena za vrlo hlapljivi trifenil-fosfat jer je manja vjerojatnost da će se otpustiti u okoliš.

2.2.3. Trifenil-fosfat (TPhP)

Spada u aditivna sredstva za gašenje i aktivan je samo u plinovitoj fazi. Za većinu polimera ovaj spoj je jedan od najboljih sredstava za gašenje požara. Termičkom razgradnjom trifenil-fosfata nastaje fosforna kiselina koja zatim reagira i stvara pirofosfornu kiselinu. Ta kiselina zatim služi kao prepreka za prijenos topline u čvrstoj fazi.

Pri sobnoj je temperaturi krutina, temperatura taljenja iznosi 49 °C, a temperatura vrenja 370 °C. Topljivost mu je 1,9 mg L⁻¹, logK iznosi 4,59, a tlak para 159,99 x 10⁻⁶ Pa . Zbog toga što lako ispara, danas se više koriste alternativni spojevi za koje je manja vjerojatnost da će biti otpušteni u okoliš.

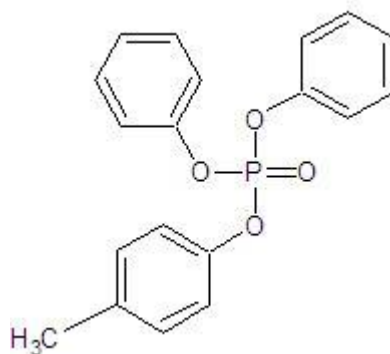


Slika 3 Strukturna formula trifenil-fosfata

¹ Naziv za bisfenol-A prema IUPAC nomenklaturi je 4,4'-(2,2'-dipropil)difenol

2.2.4. Difenilkrezil-fosfat (DCP)

Spoj molekulske formule $C_{19}H_{17}O_4P$, koji se također se ubraja u aditivna sredstva za gašenje. Pri sobnoj temperaturi je tekućina s temperaturom taljenja $-38\text{ }^\circ\text{C}$ i temperaturom vrenja $235\text{ }^\circ\text{C}$. Topljivost ovog spoja iznosi $0,24\text{ mg L}^{-1}$ iz čega vidimo da se slabije otapa od primjerice trifenil-fosfata. Tlak para iznosi $6,27 \times 10^{-4}\text{ Pa}$, a $\log K$ je 4,51.



Slika 4 Strukturna formula difenilkrezil-fosfata

2.2.5. Melamin polifosfat

U svom sastavu sadrži dušik i fosfor te se kemijski ugrađuje u polimere. Odnosno spada u reaktivna sredstva za gašenje požara. Pri sobnoj temperaturi je bijeli prah bez mirisa koji ima talište i vrelište iznad $400\text{ }^\circ\text{C}$. Vrlo se slabo otapa u vodi, topljivost mu je manja od $0,1\text{ mg L}^{-1}$ pri $22\text{ }^\circ\text{C}$, tlak para pri $25\text{ }^\circ\text{C}$ iznosi $2,43 \times 10^{-10}\text{ Pa}$, a $\log K$ je -2,3 .

2.2.6. Dietilfosfinska kiselina

Često nastaje u plinovitoj fazi prilikom razgradnje sredstava za gašenje požara. Isparava pri $320\text{ }^\circ\text{C}$.

2.2.7. Trikrezil-fosfat (TCP)

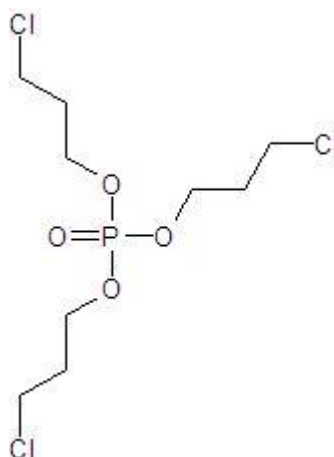
Ovaj spoj je žuta tekućina bez mirisa te obično sadrži tri izomera: tri-orto- , tri-meta- i tri-para-krezil-fosfat. Slabo se otapa u vodi, a u lužnatoj sredini lako hidrolizira na dikrezil-fosfat i krezol. U kiselom i neutralnom ovaj spoj je stabilan. Postoji još nekoliko izomera koji također mogu biti prisutni u tekućini.

2.3. Fosforovi spojevi koji sadrže halogene elemente

2.3.1. *Tris(klorpropil)fosfat (TCPP)*

TCPP je bezbojna tekućina, sadrži klor te služi kao aditivno sredstvo za gašenje požara. Komercijalni proizvod je mješavina halogeniranih estera fosforne kiseline, među kojima je najzastupljeniji *tris(klorizopropil)fosfat*. TCPP je jedan od najzastupljenijih fosforovih spojeva za gašenje.

Spoj je aktivan i u čvrstom i u plinovitom stanju, odnosno koristi oba mehanizma. Razlika je u tome što je u čvrstom stanju aktivan fosfor, dok je u plinovitom stanju aktivan klor. Raspada se već pri 150 °C, a tali pri 342 °C. U prisutnosti kiseline ili baze, spoj se raspada na fosfornu kiselinu i kloropropanol. Prilikom gorenja ovog spoja nastaju ugljikovi monoksidi i dioksidi, fosforovi oksidi te klorovodična kiselina. Dobro se otapa u vodi.



Slika 5 Strukturna formula *tris(klorpropil)fosfata*

2.3.2. *Tris(2-kloretil)fosfat (TCEP)*

Aditivno sredstvo za gašenje kod kojeg je, u slučaju požara, fosfor aktivan u čvrstom stanju. Zbog klora u sastavu, ovaj spoj je aktivan i u plinovitom stanju. Spoj je termički stabilan ako se kratko izlaže temperaturi od 150 °C, no na temperaturi od 220 °C se raspada na ugljikov monoksid, klorovodik, 2-kloretilan i dikloretilan. Vrije pri 351 °C. Hidrolitička stabilnost ovog spoja smanjuje se povećanjem temperature ili tlaka. Dobro se otapa u vodi, topljivost iznosi 7,0 g L⁻¹. Slabo je bioakumulativan, no opasan je za okoliš zbog velike topljivosti.

2.3.3. *Tris(1,3-diklor-2-propil)fosfat (TDCPP)*

Viskozna, bezbojna tekućina koja se koristi kao aditivno sredstvo kod smola, lateksa i pjena. Takve pjene najčešće se koriste u automobilskoj industriji i nešto manje za namještaj. Upotrebljava se u istim proizvodima kao i *tris*(klorpropil)fosfat, no zbog više cijene obično se koristi tamo gdje je potrebno efikasnije sredstvo protiv požara.

Temperatura vrenja iznosi 457 °C, a topljivost 1,5 mg L⁻¹. Spoj spada u skupinu spojeva koji su opasni za okoliš. Uočeno je da se sporo razgrađuje u kanalizacijskom mulju te u prirodnim vodama, zbog čega se može metabolizirati u ribama.

2.3.4. *Tetrakis(2-kloretil)-diklorizopentil-difosfat (V6)*

Aditivno sredstvo za gašenje koje je nekada bilo dostupno samo s čistoćom od 90% te je uvijek sadržavalo i *tris*(2-kloretil)fosfat. No danas ga je moguće kupiti i bez *tris*(2-kloretil)fosfata. Uglavnom se koristi u poliuretanskim pjenama koje se upotrebljavaju u automobilskoj industriji i u proizvodnji namještaja. Također se poliuretanske pjene koriste kod izrade određenih proizvoda za djecu.

Vrije pri 620 °C te se slabo otapa u vodi (2,1 mg L⁻¹).

2.4. Primjena organofosfornih spojeva

Halogenirani organofosforni spojevi koriste se najviše kao sredstva za gašenje požara, dok se nehalogenirani organofosforni spojevi najčešće koriste kao sredstva za plastificiranje, plastifikatori. Noderivatizirani alkil fosfati, primjerice trifenil-fosfat i tributil-fosfat, uglavnom se koriste kao plastifikatori, lubrikanti te ponekad kao sredstva za gašenje požara.

Mnogi fosforovi spojevi imaju vrlo široku primjenu, dok se neki koriste puno manje. Tako se kao hidraulični fluidi koriste trifenil-fosfat (TPhP), dimetil-metilfosfonat (DMMP), difenilkrezil-fosfat (DCP) i trikrezil-fosfat (TCP). Kao plastifikatori u proizvodnji PVC-a koriste se primjerice trietil-fosfat (TEP), trifenil-fosfat (TPhP), trikrezil-fosfat (TCP) i dr. Fosforovi spojevi se još primjenjuju na tekstilu, gumi, poliuretanskim pjenama, celulozi, pamuku, nalazimo ih u električnim uređajima, ljepilima, inženjerskoj termoplastici i dr.

2.5. Prisutnost i ponašanje fosforovih spojeva u okolišu

Većina fosforovih spojeva za gašenje požara su aditivi, oni se kemijski ne vežu na produkt zbog čega postoji mogućnost da se lako otpuste u okoliš. Dosad su fosforovi spojevi bili detektirani u sobnom zraku, kućnoj prašini, vodi za piće, biljnim i životinjskim organizmima. Utvrđeno je da se neki spojevi vrlo brzo razgrađuju pod utjecajem sunčeve svjetlosti (tributil-fosfat (TBP), *tris*(2-butoksietil)fosfat (TBEP)), dok su neki otporni na sunčevu svjetlost i ne raspadaju se (*tris*(2-kloretil)fosfat (TCEP), *tris*(klorpropil)fosfat (TCPP)).

2.5.1. Nehalogenirani fosforovi spojevi

Fosforovi spojevi za gašenje požara detektirani u zatvorenim prostorima kao što su uredi, centri za dnevni boravak, bolnice i školske zgrade u rasponu koncentracija od 1 ng m^{-3} do 250 ng m^{-3} . Koncentracija ovisi o vrsti i količini namještaja, materijalu od kojeg je izrađena prostorija, elektroničkim uređajima koji se nalaze u prostoriji, temperaturi i ventilaciji.

Ne postoje podaci o postojanosti i produktima razgradnje rezorcinol-*bis*(difenil-fosfata) u prirodi. Stoga je potrebno kontrolirati mjesta gdje se sade i prerađuju biljke, no isto tako je potrebna analiza kućne prašine jer se tamo nalaze razni uređaji koji također sadrže rezorcinol-*bis*(difenil-fosfat) (RDP). Postoje dokazi da se na proizvodnim mjestima gdje se koristi RDP oslobađaju pare i aerosoli koji sadrže RDP. Utvrđeno je da se RDP slabo bioakumulira.

Trifenil-fosfat ulazi u vodeno okruženje uglavnom putem hidrauličnih fluidnih propuštanja, no isto tako i izlučivanjem i isparavanjem iz plastike te u manjoj mjeri iz proizvodnih procesa. TPhP se brzo apsorbira u sedimente i njegova biološka razgradnja je vrlo brza. Mjereni su faktori bioakumulativnosti za neke vrste riba te je iz toga utvrđeno da TPhP nije baš trajan i bioakumulativan spoj. Vrijeme poluraspada mu iznosi od 1,2 do 49,6 sati.

TPhP se često detektira u gradskom zraku, iako su njegove razine niske. Isto tako detektiran je u zraku u zatvorenom prostoru te u kućnoj prašini. Uzeti su uzorci zraka iz tri zatvorene sredine, dvije sobe i ured, koje sadrže računala, stolove i stolice, te su potom testirani na niz organofosfatnih spojeva. TPhP je pronađen u svim sobama ($1,5 - 4,0 \text{ ng m}^{-3}$). U ranijim istraživanjima utvrđeno je da dijelovi nove katodne cijevi (CRT) i uređaji za video

prikaz emitiraju visoke razine TPhP. U drugoj studiji prikupljeni su uzorci zraka u novoobnovljenom vrtiću i informatičkoj učionici. U vrtiću je koncentracija TPhP iznosila $0,3 \text{ ng m}^{-3}$, a u učionici $1,6 \text{ mg m}^{-3}$. U Švicarskoj su se provodila ispitivanja na 12 lokacija uključujući tri ureda, dvije trgovine namještaja, tri trgovine s elektronikom, kazalište i tri automobila. Raspon izmjerenih koncentracija TPhP-a ide od $0,19$ do $5,70 \text{ ng m}^{-3}$. U još jednom istraživanju analizirane su dvije predavaonice, jedna s i druga bez računala, te postrojenje za demontažu elektroničkih uređaja. U predavaonici bez računala detektirana su samo dva organofosfatna triestera, dok su četiri detektirana u računalnoj dvorani (1 ng m^{-3}). TPhP nije detektiran jedino u predavaonici bez računala. U postrojenju za demontažu elektroničkih uređaja identificirali su devet različitih spojeva u rasponu koncentracija od 2 do 130 ng m^{-3} . TPhP je pronađen u koncentraciji od 17 ng m^{-3} .

Neke studije su pokazale koncentracije TPhP od $0,5$ do 47 ng m^{-3} analizom zraka u zatvorenom prostoru u Norveškoj 2007. godine. U Danskoj je maksimalna dopuštena koncentracija TPhP u zraku na radnom mjestu 3 mg m^{-3} . Ta koncentracija je zakonski određena za osmosatno radno vrijeme.

Utvrđeno je da se TPhP razgrađuje u velikoj mjeri i pod aerobnim i pod anaerobnim uvjetima u različitim sustavima za ispitivanje. Vrijeme poluživota u simulacijskim testnim vodama iznosi između 3 do 12 dana, dok u ribnjaku to iznosi 50 do 60 dana. Također je rađena analiza za TPhP u riječnim vodama te je primjerice u rijeci Ruhr utvrđeno da koncentracije iznose do 40 ng L^{-1} . To je ispod razine maksimalne dopuštene koncentracije za riječne vode (7900 ng L^{-1}).

Tretiranjem otpadnih voda iz tvornica moguće je ukloniti do 57% TPhP-a, dok je u drugom stadiju uklonjeno oko 75%. Provedena je i analiza vode za piće te je utvrđeno da u njoj nije prisutan TPhP.

U uzorcima sedimenta iz rijeke Dunav u Austriji nije utvrđena prisutnost TPhP-a, iako je taj spoj detektirat u uzorku vode. U druge dvije rijeke, Schwechat i Liesing, pronađene su koncentracije od 160 i $4,3 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ u sedimentu. Maksimalna količina TPhP u sedimentu je određena zakonski i iznosi 4000 ng g^{-1} .

Provedena je studija u kojoj je analizirana prašina te je tako uzeto 50 uzoraka prašine prikupljenih iz kućnih usisavača. Učestalost pronalaženja TPhP je iznosila više od 96%, a raspon koncentracije iznosio je od 150 ng g⁻¹ do 1,8 mg g⁻¹.

Napravljeno je i nekoliko studija o utjecaju fosforovih spojeva na biljke i životinje. Najveća utvrđena koncentracija TPhP-a u ribi iznosila je 600 µg kg⁻¹. Analizom dagnje i bakalara iz Norveške nije utvrđena prisutnost TPhP-a. Analizom riblje jetre utvrđena je koncentracija TPhP i iznosi od 5,7 do 13 µg kg⁻¹, dok je u mišiću ribe koncentracija iznosila od 0,3 do 3,2 µg kg⁻¹. Analizom ribe iz Švedskih jezera i obalnih područja, u svim je uzorcima detektiran TPhP s rasponom koncentracija od 4,2 do 800 ng g⁻¹.

Difenilkrezil-fosfat slabo je istražen, no označen je kao spoj štetan za okoliš. Ne postoje podaci o postojanosti ovog spoja u okolišu.

Za melamin polifosfat je utvrđeno da se slabo zadržava u okolišu, odnosno ima nisku bioakumulativnost. Također zbog velike molekulske mase, koja je veća od 10000 g mol⁻¹, slabo se otapa u vodi te je mala mogućnost da se ovaj spoj otpusti u vodu rijeka, jezera i sl.

Trikrezil-fosfat (TCP) se u okoliš uglavnom otpušta prilikom korištenja ovog spoja u svrhu gašenja požara, dok je njegovo otpuštanje u okoliš vrlo malo prilikom proizvodnje istoga. Ovaj spoj je bioakumulativan, a njegova biorazgradnja u vodenom okolišu je vrlo brza. Abiotička razgradnja u vodi je sporija, stoga se slabo otapa u vodi. Postoje razlike u brzini razgradnje izotopa trikrezil-fosfata. Tako se *o*-TCP razgrađuje brže od *m*-TCP i *p*-TCP. U nekoliko istraživanja u različitim državama, utvrđena je prisutnost TCP-a u zraku, no u vrlo malim količinama, dosta manjim od graničnih vrijednosti koje su propisane zakonom. TCP nije detektiran u površinskim vodama. U sedimentima su pronađene manje količine ovoga spoja. Primjerice u Norveškoj su utvrđene koncentracije u rasponu od 0,05 do 288 ng g⁻¹.

2.5.2. Halogenirani fosforovi spojevi

Za *tris*(klorpropil)fosfat (TCPP) je utvrđeno da se teško razgrađuje, zbog čega se pretpostavlja da bi se mogao akumulirati u hranidbene lance. Testiranjem razgradnje organofosfornih estera u otpadnim vodama odlagališta krutog otpada, utvrđeno je da TCPP pokazuje nisku razgradljivost. Isto vrijedi i za anaerobne uvijete. TCPP je pronađen u vodenim sustavima, pa je ustanovljeno da se koncentracije u površinskim vodama kreću u

rasponu od 0,05 do 10 $\mu\text{g L}^{-1}$. Riječni sedimenti su sadržavali koncentracije do 165 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Nema podataka s obzirom na pojavu TCPP u kanalizacijskom mulju i zemlji. U prašini su detektirane koncentracije od 1 do 14 mg kg^{-1} .

TCPP je detektiran u zraku zatvorenog prostora, kao i u prašini uzetoj u zatvorenom prostoru. Izvor ove kontaminacije bila je elektronička oprema kao što su računala. U Švedskoj su analizirane tri različita zatvorena okruženja s ciljem otkrivanja organofosfatnih spojeva. TCPP je bio prisutan u sva tri okruženja s koncentracijama od 91 do 850 ng m^{-3} . Analizom devet godina starog automobila utvrđena je prisutnost TCPP-a koncentracije čak do 260 ng m^{-3} , dok je u novijem automobilu koncentracija iznosila 23 ng m^{-3} . U automobilu starom godinu dana ta je koncentracija bila manja od 0,12 ng m^{-3} . U prodavaonicama namještaja, kazalištima i uredima razina TCPP je bila u rasponu od 46 do 130 ng m^{-3} . TCPP nije uočen u trgovinama elektronike. U svim analizama, najveću koncentraciju među svim organofosfatnim esterima uvijek je imao TCPP. Ostali organofosfatni esteri se pojavljuju u rasponu koncentracija od 0,1 do 15 ng m^{-3} . Druge studije su pokazale koncentracije TCPP u zatvorenom prostoru u Švedskoj u rasponu od 10 do 570 ng m^{-3} i u Norveškoj od 0,2 do 49 ng m^{-3} . U Tokiju maksimalna izmjerena koncentracija TCPP-a je iznosila 10 $\mu\text{g m}^{-3}$.

Što se tiče prisutnosti TCPP-a u vodi, u rijeci Rajni u Njemačkoj koncentracije TCPP-a su iznosile od 80 do 100 ng L^{-1} . Dok su u rijeci Ruhr koncentracije varirale između 20 i 200 ng L^{-1} . Druga analiza površinskih voda u Njemačkoj pokazala je koncentracije TCPP-a od 4 do 379 ng L^{-1} . Zaključak je da većina TCPPa u površinskim vodama završi putem postrojenja za obradu otpadnih voda (STP). Analizom je utvrđeno da otpadne vode povećavaju koncentracije TCPP. Brzina eliminacije TCPP iz otpadnih voda pokazuje varijabilnost, no općenito je niska.

U sedimentima iz Liverpoolskog zaljeva i rijeka Mersey i Tees pronađeno je osam različitih spojeva fosfora koji se koriste za gašenje požara. Među njima je TCPP najdominantniji spoj fosfora s koncentracijama do 180 $\mu\text{g kg}^{-1}$. U sedimentima iz Dunava koncentracije TCPP bile su manje od 0,6 $\mu\text{g kg}^{-1}$, iako je TCPP bio detektiran u uzorcima vode.

Provedeno je istraživanje u kojem je analizirano 50 uzoraka prašine iz Bostona. Učestalost otkrivanja TCPP je 24%, no ovaj niski postotak mogao bi biti greška prilikom detekcije na plinskoj kromatografiji, a dobivene koncentracije iznose od 140 do 5490 ng g^{-1} . U Belgijskim uzorcima prašine koncentracije su iznosile od 19 do 73,7 $\mu\text{g g}^{-1}$.

Što se tiče bioakumulativnosti TCPP-a, u dagnjama i bakalarima je ispod granica detekcije. U većini ispitanih morskih životinja i nešto kopnenih, TCPP je bio u vrlo malim količinama. Najveće koncentracije utvrđene su u školjkašima, u krvi ptica i ptičjim jajima ($17 \mu\text{g kg}^{-1}$).

Kao i TCPP i *tris*(2-kloretil)fosfat (TCEP) je pronađen i u zraku zatvorenog prostora i u prašini. Prema istraživanjima dobivene su koncentracije u rasponu od 1,4 do 15 ng m^{-3} . Koncentracije TCEP su znatno niže nego koncentracije TCPP iz iste studije, što se može objasniti sve većom upotrebom TCPP i zamjenom TCEP s TCPP. TCEP nije detektiran u prostorijama bez računala.

TCEP je detektiran u rijekama i otpadnim vodama te u odgovarajućim sedimentima. Također je utvrđeno da TCEP prolazi kroz pogon za obradu otpadnih voda bez ikakve eliminacije. Razine TCEP u pitkoj vodi vrlo su malene, manje od $0,099 \mu\text{g L}^{-1}$.

U sedimentima, TCEP je pronađen u dosta visokim koncentracijama, pogotovo u uzorku koji je uzet u blizini stanice za rastavljanje auta. Količina TCEP je bila veća nego u sedimentu koji je uzet s odlagališta. U sedimentima uzetim iz rijeke rezultati variraju. U vodi nekih rijeka TCEP je detektiran, dok u sedimentu nije. Stoga, iako je TCEP dobro topljiv u vodi, u sedimentu ga ne mora biti.

TCEP je detektiran u prašini zatvorenog prostora. Koncentracije su u rasponu od 0,39 do $0,70 \mu\text{g g}^{-1}$.

Analizom raznih morskih vrsta, TCEP je detektiran u svakoj vrsti koju su promatrali. Najveća razina TCEP je pronađena u svježoj vodi blizu izvora.

Istraživanjima je utvrđeno da je *tris*(1,3-diklor-2-propil)fosfat (TDCPP) vrlo stabilan spoj u okolišu, no isto tako ne zadovoljava kriterije što se tiče bioakumulativnosti i toksičnosti u okolišu. TDCPP je detektiran u uzorcima zraka iz zatvorenog prostora, posebice je bio zastupljen u uzorcima prostorija u kojima su se nalazila računala. Utvrđena je prisutnost TDCPP-a u površinskim vodama i to u nekoliko različitih istraživanja. U vodi za piće detektirane su male koncentracije ovoga spoja, manje od $0,25 \mu\text{g L}^{-1}$. U sedimentima uzetim u blizini mjesta gdje se uništavaju stari automobili, utvrđene su nešto veće koncentracije TDCPP-a i one se kreću u rasponu od 250 do $8800 \mu\text{g kg}^{-1}$. U prašini iz zatvorenog prostora

pronađene su koncentracije TDCPP-a koje su bile veće od koncentracija *tris*(2-kloretil)fosfata (TCEP) i *tris*(klorpropil)fosfata (TCPP).

Istraživanjima je utvrđeno da je *tetrakis*(2-kloretil)-diklorizopentil-difosfat (V6) vrlo stabilan u okolišu. Zapravo je vrlo malo istraživanja u kojima je proučavan ovaj spoj te nema puno informacija o njegovim koncentracijama u različitim sustavima. Tako je u Norveškoj utvrđena prisutnost V6 u zraku, a koncentracije se kreću u rasponu od 0,2 do 5,2 ng m⁻³, dok su koncentracije u tekućicama bile manje od 500 ng L⁻¹.

2.5.3. Pregled spojeva fosfora kao sredstava za gašenje požara

Najdominantniji u ovoj skupini sredstava za gašenje požara je *tris*(klorpropil)fosfat TCPP. Bio je prisutan u svim studijama, što se može objasniti vrlo velikim količinama ovog spoja koje se proizvode i njegovom stabilnošću.

Općenito koncentracije polibromiranih difenil-etera (PBDE) u istraživanjima su bile niže od koncentracija fosforovih spojeva za gašenje požara (PFR) te je tako i izloženost čovjeka fosforovim spojevima veća. Usporedba koncentracija PBDE i PFR u vodi nije napravljena jer su PBDE lipofilnije od PFR stoga će njihova koncentracija u vodi biti niža.

2.6. Toksikološki podaci

Pedeset posto žrtava požara pogiba zbog dima i otrovnih plinova koji nastaju. Toksični produkti u požarima nastaju zbog nepotpunog izgaranja organskih materijala kao što su plastika, drvo, tekstil i papir. Ugljični monoksid (CO) odgovoran je za 80% smrti koje su posljedica požara. Tijekom požara mogu nastati i mnoge druge toksične tvari kao što je vodikov cijanida i klorovodik, ali i složeniji spojevi kao što su policiklički aromatski ugljikovodici, halogenirani dioksini i furani. Potonji se formiraju u znatno nižim količinama, ali mogu imati kronične zdravstvene posljedice.

Prilikom korištenja sredstva za gašenje požara, širenje požara se smanjuje pa stoga nastaju i manje količine otrovnih plinova koji se ispuštaju. Provedene su brojne studije o toksičnom učinku fosforovih spojeva za gašenje požara. Proučavano je kako djeluju na ljudsko zdravlje i okoliš.

Fosforovi spojevi su alternativa za bromirana sredstva za gašenje požara. Nakon analize njihove toksičnosti, utvrđeno je da su BADP (bisfenol-A-difenil-fosfat) i RDP (rezorcinol-bis(difenil)fosfat) sigurniji od bromiranih sredstava. No isto tako, ne mogu se ignorirati toksični učinci nekih fosforovih spojeva na ljude i okoliš.

Danas se fosforovi spojevi za gašenje požara (PFR) koriste kao zamjena za bromirana sredstva za gašenje požara (BFR). Spojevi fosfora imaju neke prednosti u odnosu na bromirane spojeve. Gorenjem bromiranih sredstava nastaju mnogi toksični nusprodukti. Prilikom korištenja fosforovih sredstava nastaje čađa koja smanjuje emisiju plinova te je tako otpuštanje otrovnih plinova iz spojeva na bazi fosfora puno manje nego kod spojeva koji sadrže brom. Usto, kada se koriste fosforni spojevi, plinovi izgaranja nisu kontaminirani s korozivnim plinovima kao što su klorovodik i bromovodik. Prema dobivenim podacima o okolišu i toksičnosti iz raznih istraživanja, ne očekuju se problemi prilikom zamjene bromiranih spojeva za gašenje požara s rezorcinol-bis(difenil-fosfat) (RDP), bisfenol-A-difenil-fosfat (BADP) ili melamin polifosfatom. Samo su fosforni spojevi koji sadrže klor dokazano kancerogeni i imaju negativne posljedice na ljudsko zdravlje te su oni neprikladne alternative za bromirane spojeve. Trifenil-fosfat, difenilkrezil-fosfat i *tris*(2-kloretil)fosfat također nisu prikladne alternative jer se smatraju toksičnima za vodene organizme i potencijalno kancerogenima. Stoga, RDP, BADP i melamin polifosfat smatraju se prikladnim zamjenama,

dok se trifenil-fosfat (TPhP), difenilkrezil-fosfat (DCP), trikrezil-fosfat (TCP), *tris*(klorpropil)fosfat (TCPP), *tris*(2-kloretil)fosfat (TCEP) i dietilfosfinska kiselina ne preporučaju kao alternativni spojevi za bromirane usporivače gorenja (BFR).

2.6.1. Nehalogenirani spojevi fosfora

Većina organofosfatnih spojeva uzrokuje hemolizu, razgradnju crvenih krvnih stanica. Ova pojava utvrđena je na štakorima, no neki biološki efekti se javljaju i kod ljudi. Dolazi do hemolize crvenih krvnih zrnaca te je ustanovljen utjecaj organofosfatnih spojeva na reprodukciju.

Istraživanjima je utvrđeno da rezorcinol-*bis*(difenil-fosfat) (RDP) ima nešto manji utjecaj na okoliš i zdravlje. Istraživanja na miševima nisu pokazala mutagenost ovog spoja, promjene na kromosomima ili neke druge genetske promjene. Proučavanjem utjecaja RDP-a na štakore, nije utvrđen utjecaj na plodnost ili reprodukciju. No ustanovljen je porast mase pluća, povećanje jetre te iritacija očiju kod štakora, nakon oralne konzumacije i udisanja ovoga spoja.

Bisfenol-A-difenil-fosfat ima slabi toksični utjecaj na štakore te nije mutagen za bakterije. Ne pokazuje mutagenost ni pomoću Ames testa, testa koji također koristi bakterije za utvrđivanje toksičnosti kemijskih spojeva, niti kod ispitivanja reverzne mutacije. Uzrokuje blagu iritaciju kože i očiju.

Postoji nekoliko studija o toksičnosti trifenil-fosfata (TPhP) te one daju različite rezultate. Prema jednim trifenil-fosfat je neurotoksičan, dok u nekim istraživanjima rezultati su pokazali da ovaj spoj nije neurotoksik. Utvrđeno je da TPhP uzrokuje kontaktni dermatitis te da može negativno utjecati na imunološki sustav čovjeka. Utjecaj na vodene organizme nije vjerojatan jer su utvrđene koncentracije TPhP-a u okolišu vrlo male. doduše, postoje istraživanja u kojima je ustanovljeno upravo suprotno, da je trifenil-fosfat toksičan za vodene organizme te da potpuno inhibira rast morskih algi pri koncentraciji od 1 mg L^{-1} . Trifenil-fosfat nije mutagen za ljude i životinje.

Difenilkrezil-fosfat pokazao je toksičnost kod nekoliko različitih vrsta organizama. Primjerice kod ovaca je ustanovljeno da je spoj toksičan prilikom udisanja istoga. Utvrđeno je da kod vodenih organizama difenilkrezil-fosfat uzrokuje probleme u razvoju i reprodukciji.

Također se pokazalo da ovaj spoj uzrokuje iritacije kože. No za ovaj spoj se smatra da je dobra zamjena za bromirana sredstva za gašenje požara.

Melamin polifosfat pokazao se vrlo toksičnim za štakore. Ne uzrokuje iritacije kože te uzrokuje vrlo blagu iritaciju očiju čiji simptomi nestaju unutar 48 sati. Nije utvrđeno da je melamin polifosfat mutagen ili da potiče razvoj raka.

Za dietilfosfinsku kiselinu je ustanovljeno da nema negativan utjecaj na okoliš i ljudsko zdravlje te da nije mutagena. Toksičnost za vodene organizme ustanovljena je samo pri koncentracijama mnogo višim nego što su prema istraživanjima utvrđene u vodenom okolišu. Stoga se zapravo ovaj spoj ne smatra toksičnim. Ne uzrokuje iritacije kože ili očiju.

Trikrezil-fosfat (TCP) koji se koristi kao sredstvo protiv habanja u motorima zrakoplova, spada u prilično toksične spojeve. Toksičnost ovog spoja ovisi o izomeru. Najštetniji izomer je *orto*-trikrezil-fosfat (*o*-TCP). Drugi izomeri, *meta*- i *para*-trikrezil-fosfat, nisu neurotoksični. Ovaj spoj (*o*-TCP) ima vrlo negativan utjecaj na ljudsko zdravlje. Vrlo je opasno ako se proguta ili dođe u doticaj s kožom. Smatra se da ima negativan utjecaj na reprodukciju te na središnji živčani sustav. Djeluje kao inhibitor rasta algi pri koncentraciji od 1,5 do 5,0 mg L⁻¹. Stoga je zaključeno da je trikrezil-fosfat vrlo štetan za okoliš i vodene organizme.

2.6.2. Halogenirani spojevi fosfora

Tris(klorpropil)fosfat (TCPP) se smatra potencijalno kancerogenim spojem. Na štakorima je utvrđeno da uzrokuje iritacije i djeluje toksično ako se udiše ili dođe u doticaj s kožom. TCPP se nakuplja u jetri i bubrezima, gdje se metabolizira do hidroksida i fosforne kiseline. Zatim smanjuje broj stanica u organizmu te uzrokuje promjene u živčanom sustavu. Iritira kožu i oči.

Tris(2-kloretil)fosfat (TCEP) je spoj toksičan za vodene organizme i uzrokuje kronične posljedice. TCEP je kancerogen za životinje te djeluje kao neurotoksin na štakore i miševe. Kod štakora negativno djeluje i na reprodukciju. Također je i kod ljudi ustanovljeno da TCPP negativno djeluje na reprodukciju jer smanjuje plodnost, smanjuje gustoću sperme, uzrokuje hemolizu. Ovaj spoj je povezan sa smrću pasa koji su unijeli u organizam određene količine TCEP. Ne preporuča se korištenje TCEP-a i ne smatra se dobrom zamjenom za bromirana sredstva.

Tris(1,3-diklor-2-propil)fosfat (TDCPP) je štetan ako se udiše. Vrlo lako dospijeva u organizam gdje se zatim dalje prenosi krvlju. Svjetska zdravstvena organizacija (WHO) proglasila je ovaj spoj kancerogenim. Istraživanja su pokazala da TDCPP ne uzrokuje mutacije gena. Pri višim koncentracijama može djelovati kao neurotoksin, inhibira sintezu DNA, smanjuje broj stanica u organizmu te uzrokuje promjene u živčanom sustavu. Iritira kožu te je toksičan za ribe pri koncentraciji od $1,1 \text{ mg L}^{-1}$.

Tetrakis(2-kloretil)diklorizopentil-difosfat je za ribe štetniji od *tris*(2-kloretil)fosfata te se pretpostavlja da ostavlja trajne posljedice na vodeni svijet. Ne smatra se mutagenim spojem te ne uzrokuje iritacije na koži. Istraživanjima je utvrđeno da uzrokuje povećanje štitne žlijezde (štitnjače) te da ima manji utjecaj na kromosome. Nije utvrđen negativan utjecaj na reproduktivne organe kod životinja.

§ 3. Literaturna vrela

1. I. van der Veen, J. de Boer, *Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis*, Chemosphere **88** (2012) 1119-1153.
2. S. H. Pine, *Organska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1994, str. 66.
3. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/32957?lang=en®ion=HR> (preuzeto 23.08.2016.)
4. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/93311#section=Top> (preuzeto 23.08.2016.)
5. <http://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=Henryjev+zakon> (preuzeto 20.07.2016.)

Tablica: Kratice imena spojeva fosfora koji se koriste kao sredstva za gašenje požara

Spoj	Kratice
Trikrezil-fosfat	TCP
Difenil-krezil-fosfat	DCP
Trifenil-fosfat	TPhP
<i>Tris</i> (klorpropil)fosfat	T CPP
<i>Tris</i> (2-kloretil)fosfat	T CEP
Rezorcinol- <i>bis</i> (difenil-fosfat)	RDP
<i>Bis</i> fenol-A-difenil-fosfat	BADP
Melamin polifosfat	-
Dietilfosfinska kiselina	-
<i>Tris</i> (1,3-diklor-2-propil)fosfat	TDCPP
<i>Tetrakis</i> (2-kloretil)diklorizopentil-difosfat	V6
Dimetil-metilfosfonat	DMMP
Tributil-fosfat	TBP
<i>Tris</i> (2-butoksietil)fosfat	TBEP