

*ELŻBIETA SITKO, RENATA WIGLUSZ, GRAŻYNA NIKEL, IRENA PECKA,
MARIA CEMPEL*

EMISJA CHEMICZNA Z PODŁOGOWYCH KLEJÓW WODOROZCIEŃCZALNYCH

CHEMICAL EMISSION FROM WATER-BASED ADHESIVES FOR FLOORING MATERIALS

Zakład Toksykologii Środowiska
Międzywydziałowy Instytut Medycyny Morskiej i Tropikalnej
Akademia Medyczna w Gdańsku
81-519 Gdynia, ul. Powstania Styczniowego 9 B
Kierownik: dr hab. *M. Cempel*

Przeprowadzono identyfikację związków organicznych uwalnianych z podłogowych klejów wodorozcieńczalnych. Oznaczano emisję głównych związków oraz całkowitą sumę lotnych związków w komorze laboratoryjnej w ciągu 28 dni od aplikacji klejów.

Słowa kluczowe: kleje, emisja substancji chemicznych, materiały podłogowe
Key words: adhesives, emission of chemical substances, flooring materials

WSTĘP

Emisja lotnych związków organicznych z materiałów i wyrobów budowlanych, stosowanych w pomieszczeniach jest ważnym czynnikiem wpływającym na jakość powietrza wewnętrznego [1, 12]. Większe oddziaływanie mogą wykazywać materiały do pokrywania dużych powierzchni, np. materiały podłogowe i kleje do ich przytwierdzenia, którymi obciążenie pomieszczenia (stosunek powierzchni podłogi do kubatury) wynosi ok. 0,41 m²/m³. Ponadto kleje stosuje się w dużych ilościach, od 300 do 800 g/m² powierzchni i z tych względów kleje podłogowe mogą uwalniać do otoczenia lotne związki organiczne w wysokich stężeniach [7-11].

Wprowadzone w ostatnich latach nowej generacji kleje wodorozcieńczalne często uważane są jako kleje „wolne od rozpuszczalników”. Zawierają one jednak niewielkie ich ilości (najczęściej kilka procent), w przeciwieństwie do klejów rozpuszczalnikowych, w których zawartość rozpuszczalników może wynosić 20%.

Celem pracy była identyfikacja i badanie emisji głównych lotnych związków z podłogowych klejów wodorozcieńczalnych, badanie całkowitej emisji wszystkich lotnych związków organicznych oraz emisji w czasie.

MATERIAŁ I METODY

Materiał do badań stanowiły 3 kleje wodorozcieńczalne (klej W-1, klej W-2, klej W-3) stosowane do przytwierdzania materiałów podłogowych. Kleje zakupiono w sklepie. W Tabeli I przedstawiono opis klejów i zawarte w nich substancje niebezpieczne.

Tabela I. Opis klejów według Kart Charakterystyki Substancji Niebezpiecznej
Description of adhesives according Material Safety Data Sheets

Klej	Skład kleju	Substancje niebezpieczne *
		% udział
W-1	wodne dyspersje żywic syntetycznych na bazie kopolimerów winylooctanowo-etylenowych, naturalne i nieorganiczne wypełniacze	2-(2-butoksyetoksy) etanol
		1-5
W-2	wodne dyspersje żywic syntetycznych na bazie kopolimerów akrylanowo-akrylonitrylowych, żywice naturalne i nieorganiczne wypełniacze	2-fenoksyetanol
		1-5
W-3	wodne dyspersje żywic syntetycznych na bazie poliwinylotianu i nieorganiczne wypełniacze	

* Substancje zakwalifikowane jako niebezpieczne (3)

Identyfikacja lotnych związków organicznych z klejów*

Przygotowanie próbek klejów.

Kapilarę szklaną o długości 5 cm (średnica wew. 0,32 mm, zew. 0,42 mm) zanurzano w naczyniu z klejem na wysokość 2 mm, pozostawiano do wyschnięcia przez 2 godziny, a następnie umieszczano w rurce szklanej desorbera termicznego (TD).

Oznaczanie ilościowe (identyfikacja) uwalnianych związków.

Identyfikację lotnych związków z klejów prowadzono przy użyciu układu: desorber termiczny (TD), chromatograf gazowy (GC) sprzężony z spektrometrem mas (MS). W Tabeli II umieszczono warunki pracy układu: TD-GC/MS. Identyfikację związków występujących na chromatogramach prowadzono poprzez porównanie widm masowych kolejnych substancji z biblioteką widm masowych (NIST) oraz poprzez porównanie czasów retencji tych substancji do czasów retencji wzorców. Badania emisji lotnych związków organicznych z klejów

Przygotowanie próbek klejów

Kleje w ilości $400 \pm 0,01$ g/m² nanoszono na 2 arkusze folii aluminiowej o wymiarach 50 x 41 cm każdy i rozprowadzano bagietką szklaną w ciągu 5 min. Po 24 godzinach próbki umieszczano w komorze badawczej o kubaturze 1 m³ (ATS Stratus Polska). Badania emisji przeprowadzono w temperaturze $23^{\circ}\text{C} \pm 0,3^{\circ}\text{C}$, wilgotności względnej powietrza $45\% \pm 2,0\%$, wymianie powietrza 0,5/godzinę.

Oznaczanie ilościowe lotnych związków organicznych

Próbki powietrza (równoległe) pobierano z szybkością $20 \text{ l} \cdot \text{godz}^{-1}$ przez 24 godziny na standardowe rurki z węglem aktywnym (2 sekcje: 100 mg i 50 mg). Pomiary wykonano po pierwszym dniu od umieszczenia próbek klejów w komorze, a następnie po 3, 14 i 28 dniach. Do desorpcji stosowano disiarczkek węgla oraz mieszaninę chlorek metylenu/metanol (95:5). Analizę ilościową prowadzono

* Autorzy składają serdeczne podziękowanie Pani dr *Lidii Wolskiej* z Politechniki Gdańskiej za przeprowadzoną identyfikację związków.

Tabela II. Warunki pracy układu TD-GC/MS
TD-GC/MS analysis conditions

Elementy układu	Parametry
Chromatograf gazowy	Trace GC, Thermoquest
Detektor	MS /Spektrometr mas/ tryb pracy SCAN: 20-389
Kolumna	RTX-624 Restek, 60 m x 0,32 mm ID
Detektor	MS /Spektrometr mas/ tryb pracy SCAN: 20-389
System dozowania	termiczny desorber połączony z pułapką sorpcyjną; gaz płuczący: argon: 20 cm ³ min ⁻¹ ; temperatura desorpcji: 60°C; czas wypłukiwania: 5 min
Pułapka sorpcyjna	sorbent: 80 mg Tenax TA/ 30 mg Carbosieve IIIS; temperatura desorpcji: 250°C; czas desorpcji: 60 s
Gaz nośny	hel: 100 kPa, ~2 cm ³ min ⁻¹
Program temperaturowy	40°C przez 2 min, 5°C min ⁻¹ do 100°C, 10°C min ⁻¹ do 220°C, 220°C przez 25 min

Tabela III. Warunki pracy chromatografu gazowego (GC)
GC – analysis conditions

Chromatograf gazowy	Carlo Erba GC 6000 Vega
Detektor	FID /płomieniowo-jonizacyjny/
Kolumny	I - RTX-200 Restek, 30 m x 0,25 mm ID II - DB-624 J&W Scientific, 30 m x 0,53 mm ID
Programy temperaturowe	I - 40°C przez 4 min, 10°C min ⁻¹ do 140 °C, 15°C min ⁻¹ do 240°C przez 5 min II - 40°C przez 5 min, 10°C min ⁻¹ do 90°C, 20°C min ⁻¹ do 240°C przez 10 min
Gaz nośny hel	I - 90 kPa, ~1,2 cm ³ min ⁻¹ II - 35 kPa, ~5 cm ³ min ⁻¹

z zastosowaniem chromatografii gazowej. W tabeli III podano parametry pracy układu chromatograficznego.

W ekstraktach oznaczano poszczególne związki oraz sumę wszystkich lotnych związków organicznych w przedziale od heksanu do heksadekanu, w przeliczeniu na toluen.

Granica oznaczalności metody wynosiła dla: toluenu – 0,003 mg·m⁻³, 2-etylo-1-heksanolu - 0,013 mg·m⁻³, 2-(2-butoksyetoksy) etanolu, octanu 2-(2-butoksyetoksy) etanolu, α, β-pinenu, 2-fenoksyetanolu – 0,014-0,048 mg·m⁻³.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

W tabeli IV przedstawiono wyniki badań identyfikacji związków uwalnianych z klejów. Kolejność związków odzwierciedla wielkość powierzchni pików. Główne związki wydzielane z kleju W-1 to 2-(2-butoksyetoksy) etanol, związek dodawany do kleju (Tabela I) i octan tego związku oraz 2-etylo-1-heksanol, z kleju W-2, jego składnik – 2-fenoksyetanol

Tabela IV. Wyniki identyfikacji związków uwalnianych z klejów
Results of compounds identification released from adhesives

Klej	Związek	Jednostki powierzchni piku
W-1	octan 2-(2-butoksyetoksy) etanolu	10300000
	2-(2-butoksyetoksy) etanol	2240000
	2-etylo-1-heksanol	495000
	kwas octowy	306000
	octan oktylu	159000
	β -pinen	130000
	α -pinen	109000
	trimetylocykloheksylometanol (izomer)	65500
	cymen	36500
	limonen	28900
	2-butoksyetanol	28000
	kamfen	11800
W-2	2-fenoksyetanol	13300000
	octan 2-(2-butoksyetoksy) etanolu	795000
	2-(2-butoksyetoksy) etanol	550000
	β -pinen	277000
	α -pinen	206000
	2-etylo-1-heksanol	138000
	ester metylowy kwasu 3-fenoksypropinowego	130000
	kwas octowy (bezwodnik kwasu octowego)	123000
	węglowodór cykliczny rozgałęziony	97000
	trimetylocykloheksylometanol (izomer)	45600
	trimetylocykloheksylometanol (izomer)	45500
	limonen	42600
	1-butanol / mrówczan butylu	34600
	cymen	28300
	kamfen	21300
ester 2-etyl-heksylu kwasu octowego	11900	
eter butylowy	7790	
W-3	2-(2-butoksyetoksy) etanol	755000
	octan 2-(2-butoksyetoksy) etanolu	509000
	kwas octowy	432000
	oktanal	4280

oraz 2-(2-butoksyetoksy) etanol, octan tego związku, α i β -pinen i 2-etylo-1-heksanol. Natomiast z kleju W-3 uwalniał się głównie 2-(2-butoksyetoksy) etanol i jego octan oraz kwas octowy.

Wyniki badań emisji poszczególnych lotnych związków wydzielanych z kleju W-1 i W-2 podano kolejno w Tabeli V, w zależności od wielkości emisji po 1 dniu badań. Spośród związków emitowanych z kleju W-1 najwyższy poziom wykazywał 2-(2-butoksyetoksy)-etanol ($19,207 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$), – składnik kleju. Po 28 dniach jego poziom obniżył się ponad 200-krotnie. Niższą emisję wykazywał octan 2-(2-butoksyetoksy) etanolu, która po 28 dniach była 4-krotnie wyższa od 2-(2-butoksyetoksy) etanolu. Innym, znaczącym, co do wielkości emisji związkiem, był 2-etylo-1-heksanol, który wykazywał szybki spadek. Stwier-

Tabela V. Wyniki badań emisji lotnych substancji organicznych z klejów W-1 i W-2
Results of volatile organic compounds emission from adhesives W-1 and W-2

Klej	Związek	Emisja [$\text{mg m}^{-2} \text{h}^{-1}$]			
		dni			
		1	3	14	28
W-1	2-(2-butoksyetoksy) etanol	19,207	13,909	0,585	0,090
	octan 2-(2-butoksyetoksy) etanolu	10,829	8,806	1,798	0,375
	2-etylo-1-heksanol	2,106	0,930	0,017	n.w.
	β -pinen	0,390	0,085	n.w.	n.w.
	α -pinen	0,259	0,048	n.w.	n.w.
W-2	2-fenoksyetanol	8,670	7,950	1,860	n.w.
	β -pinen	1,285	0,160	n.w.	n.w.
	2-(2-butoksyetoksy) etanol	1,218	0,969	n.w.	n.w.
	α -pinen	0,865	0,117	n.w.	n.w.
	octan 2-(2-butoksyetoksy) etanolu	1,760	1,340	n.w.	n.w.
	2-etylo-1-heksanol	0,406	n.w.	n.w.	n.w.

n.w. – nie wykryto

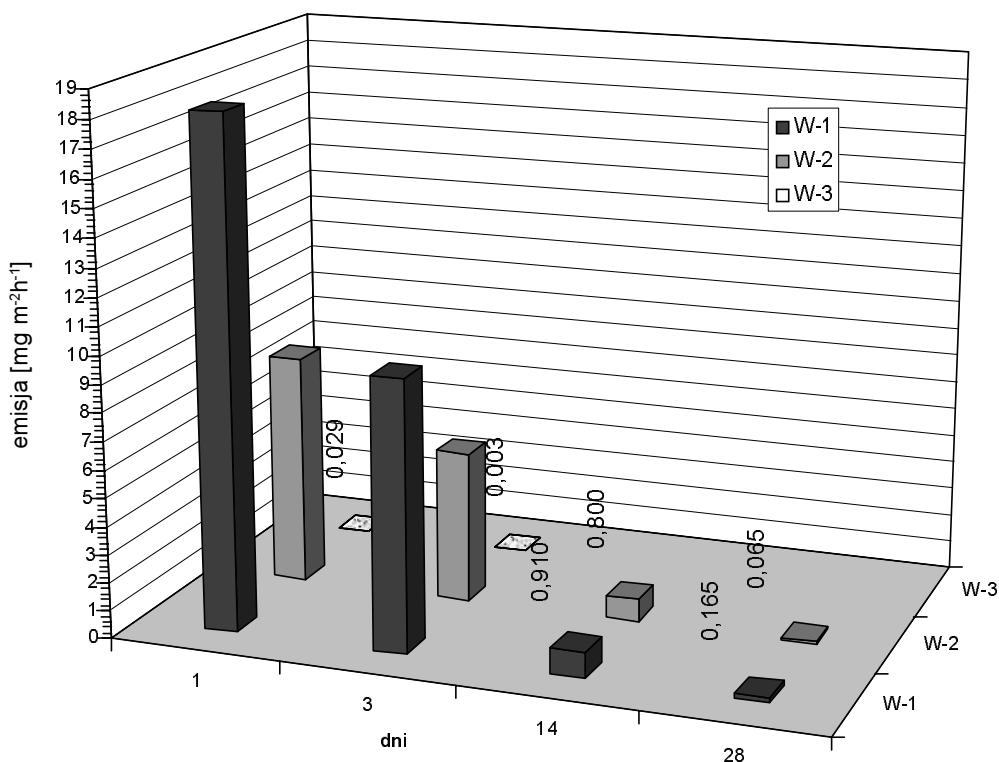
dzono uwalnianie α i β -pinenu ($0,259 - 0,390 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$), które szybko uległo zanikowi. Z kleju W-2 najwyższą emisję ($8,670 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) wykazywał również składnik kleju – 2-fenoksyetanol. Jego emisja szybko uległa obniżeniu i po 28 dniach nie wykazano obecności tego związku. Stwierdzono kilkakrotnie niższy poziom 2-(2-butoksyetoksy)-etanolu, octanu tego związku, β -pinenu oraz ok. 10-krotnie niższy α -pinenu. Emisja tych związków nie występowała już po 14 dniach. Najniższy poziom ($0,406 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) i tylko po 1 dniu wykazywał 2-etylo-1-heksanol.

W badaniach emisji z kleju W-1 i W-2 nie stwierdzono występowania pozostałych związków, które zidentyfikowano techniką TD-GC/MS/ (Tabela IV). Może to wynikać z różnych warunków badań (czas badań od aplikacji kleju, technika desorpcji analitów).

Badania identyfikacji związków lotnych uwalnianych z kleju W-3 wykazały występowanie: 2-(2-butoksyetoksy) etanolu, jego octanu oraz kwasu octowego i oktalanu (Tabela IV). W badaniach emisji nie wykazano uwalniania tych związków.

2-(2-butoksyetoksy) etanol, octan 2-(2-butoksyetoksy) etanolu i 2-etylo-1-heksanol to związki często uwalniane z klejów wodorozcieńczalnych [11, 13]. W przeprowadzonych przez Wilke i wsp. [9] badaniach emisji z klejów wodorozcieńczalnych w podobnych warunkach poziom 2-etylo-1-heksanolu po 1 dniu (od $1,799$ do $2,459 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$), był zbliżony do obserwowanego przez nas. Natomiast emisja innych związków była niższa [(2-(2-butoksyetoksy) etanolu – 20-krotnie, octanu 2-(2-butoksyetoksy) etanolu – 10-100-krotnie)]. W badaniach Yu i Crumpha [13] emisja 2-fenoksyetanolu z kleju wodorozcieńczalnego po 3 dniach wynosiła $15,915 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ i była ok. 2-krotnie wyższa, niż w naszych badaniach, natomiast octanu 2-(2-butoksyetoksy) etanolu była kilka, a nawet ok. 30-krotnie niższa.

W powietrzu pomieszczeń stwierdza się występowanie 2-(2-butoksyetoksy) etanolu [6], substancji uznanej za szkodliwą dla zdrowia [3]. Nie można też wykluczyć obecności innych związków, które uwalniane są z klejów podłogowych, takich jak: octan 2-(2-butoksyetoksy) etanolu i 2-etylo-1-heksanol, których toksyczność jest dotychczas mało poznana [4, 5].



Ryc. 1. Emisja sumy lotnych związków organicznych z klejów.
Emission of total volatile organic compounds from adhesives.

Na Rycinie 1 przedstawiono wyniki oznaczeń emisji całkowitej lotnych związków organicznych z klejów W-1, W-2 i W-3. Stwierdzono bardzo zróżnicowany jej poziom. Najwyższą emisję wykazywał klej W-1 ($18,104 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$), dwukrotnie niższą klej W-2 i najniższą ($0,029 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) klej W-3, która po 3 dniach była na poziomie granicy oznaczalności. Po 28 dniach emisja z kleju W-1 i W-2 obniżyła się ponad 100-krotnie.

Badania *Wilke* i wsp. [10] wykazały podobny poziom emisji całkowitej lotnych związków organicznych z 4 klejów wodorocieńczalnych, badanych w zbliżonych warunkach. Po 1 dniu wahała się od $1,125$ do $9,409 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, a po 28 dniach od $0,006$ do $0,561 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Obserwowano też niższą emisję całkowitą z innego kleju wodorocieńczalnego [12], która po 1 dniu wynosiła $0,698 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Bardzo niskie poziomy emisji z 3 klejów, (poniżej $0,001 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ po 25 godz.) stwierdził *Guo* [2].

WNIOSKI

Przeprowadzone badania wykazały, że niektóre kleje wodorocieńczalne mogą uwalniać niewielkie ilości lotnych związków organicznych jeszcze po 28 dniach od ich aplikacji. Potencjalne zagrożenie może stwarzać emisja związków, których szkodliwe działanie jest dotychczas mało poznane.

E. Sitko, R. Wiglusz, G. Nickel, I. Pecka, M. Cempel

CHEMICAL EMISSION FROM WATER-BASED ADHESIVES FOR FLOORING MATERIALS

Summary

Emissions of 2-(2-butoxyethoxy) ethanol, 2-(2-butoxyethoxy) ethyl acetate, 2-fenoxyethanol, 2-ethylhexanol, α , β pinene and total volatile organic compounds (TVOC) from water-borne adhesives for flooring materials were measured by means of emission test chamber 28 days (at 23°C, 45% relative humidity, 0,5 air exchange/hour). For one adhesive the emission of 2 compounds was observed even after 28 days. TVOC emissions for one adhesive was very low. Some of adhesives may release of compounds which toxicity data have not been evaluated.

PIŚMIENNICTWO

1. *Brown S.K., Sim M.R., Abramson M.J., Gray C.N.*: Concentrations of volatile organic compounds in indoor air – a review. *Indoor Air*, 1994, 4, 123-134.
2. *Guo H., Murray F., Wilkinson S.*: Evaluation of total volatile organic compound emissions from adhesives based on chamber tests. *J. Air & Waste Manage.*, 2000, 50, 199-206.
3. Ministerstwo Zdrowia. Załącznik do rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 3 lipca 2002 r. w sprawie wykazu substancji niebezpiecznych wraz z ich klasyfikacją i oznakowaniem. Dz. U. Nr 129, poz. 1110 z dnia 14 sierpnia 2002 r.
4. National Institute for Occupational Safety and Health. The Registry of Toxic Effects of Chemical Substances. Ethanol, 2-(2-butoxyethoxy)-, acetate, CAS: 124-17-4, <http://www.cdc.gov/niosh/rtecs/kj8d8678.html>.
5. National Institute for Occupational Safety and Health. The Registry of Toxic Effects of Chemical Substances. 1-Hexanol, 2-ethyl-, CAS: 104-76-7, <http://www.cdc.gov/niosh/rtecs/mp55730.html>.
6. *Stolz P., Weis N., Krooss J.*: Nomenclature and Occurrence of Glycols and their Derivatives in Indoor Air: in *Organic indoor air pollutants*, ed. T. Salthammer, WILEY-VCH, Weinheim – Chichester – New York – Toronto – Brisbane – Singapore, 1999, 117-125.
7. *Ślebioda K., Wiglusz R.*: Mathematical model to estimate parameters of toluene emission from adhesive tested in small environmental chamber. *Chem. Anal. (Warsaw)*, 1996, 41, 455-458.
8. *Wiglusz R., Sitko E., Nickel G., Pecka I.*: Wpływ temperatury na emisję lotnych związków organicznych z klejów podłogowych. *Med. Środ.*, 2004, 7, 163-168.
9. *Wilke O., Jann O., Brödner D.*: Investigations on the emission behavior of low-emitting adhesives for flooring materials. *Proc. Healthy Buildings 2000*. Helsinki, vol. 4, 391-396.
10. *Wilke O., Jann O., Brödner D.*: VOC – and SVOC – emissions from adhesives, floor coverings and complete floor structures. *Proc. Indoor Air 2002, Montrey 2002*, vol. 1, 962-967.
11. *Wilke O., Jann O., Brödner D.*: VOC – and SVOC – emissions from adhesives, floor coverings and complete floor structures. *Indoor Air*. 2004, 14 (Suppl 8), 98-107.
12. *Yu C., Crump D.*: A review of the emission of VOC_s from polymeric materials used in buildings. *Build. Env.*, 1998, 33, 357-374.
13. *Yu C.W.F., Crump D.R.*: Small chamber tests for measurement of VOC emissions from flooring adhesives. *Indoor Built Environ.* 2003, 12, 299-310.

Otrzymano.2005.03.07