

RENATA WIGLUSZ, ELŻBIETA SITKO, IRENA PECKA, GRAŻYNA NIKEL

ZASTOSOWANIE MODELI MATEMATYCZNYCH  
DLA OKREŚLENIA EMISJI LOTNYCH ZWIĄZKÓW  
ORGANICZNYCH Z KLEJÓW PODŁOGOWYCH

APPLICATION OF MATHEMATICAL MODELS  
FOR DETERMINATION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS  
EMISSION FROM FLOORING ADHESIVES

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

*Określono emisję lotnych związków organicznych z rozpuszczalnikowych klejów podłogowych. Oceniono przydatność modeli matematycznych 1-kompartimentowego i 2-kompartimentowego dla scharakteryzowania emisji. Wykazano, że model 2-kompartimentowy jest bardziej zbliżony do danych eksperymentalnych uzyskanych w badaniach emisji niż model 1-kompartimentowy*

**Słowa kluczowe:** modele matematyczne, emisja związków organicznych, kleje podłogowe, GC-FID

**Key words:** mathematical models, organic compounds emission, flooring adhesives, GC-FID

## WSTĘP

W pomieszczeniach mieszkalnych budynków występują liczne źródła uwalniania lotnych związków organicznych (materiały budowlane, wyposażeniowe, meble, środki czystości), których działanie nie jest obojętne dla zdrowia i samopoczucia użytkowników [4, 8, 12, 13]. Badania emisji chemicznej z materiałów budowlanych wykazały, że kleje mogą mieć znaczny wpływ na stopień zanieczyszczenia powietrza wewnątrz pomieszczeń [7, 9-11, 14].

Prognozowanie emisji lotnych związków organicznych z różnych źródeł można przeprowadzić za pomocą modelowania matematycznego. Opracowano kilka rodzajów modeli matematycznych, które opisują przebieg emisji z materiałów budowlanych [1, 2, 5]. Podstawą do określenia empirycznych parametrów szybkości emisji w modelu matematycznym są pomiary zmian stężeń związków lotnych w przedziale czasu, podczas badań materiałów

w komorze przepływowej. Dla tzw. „smokrych źródeł emisji” (kleje, farby) stosowane są modele 1- i 2- kompartmentowe, które w sposób prosty i dokładny ilustrują przebieg emisji [6, 7, 9].

Celem pracy było oznaczenie emisji lotnych związków organicznych z podłogowych klejów rozpuszczalnikowych w badaniach z zastosowaniem komory laboratoryjnej.

Zgodnie z przyjętą przez WHO klasyfikacją związków organicznych występujących w powietrzu [13], do lotnych związków organicznych zaliczane są te związki, których temperatura wrzenia wynosi od 50°C-100°C do 240°C-260°C, przy czym wyższe wartości zakresu dotyczą związków polarnych. W badaniach określono całkowitą zawartość lotnych związków organicznych, która obejmuje wszystkie związki wymywane z kolumny chromatografu gazowego w „oknie analitycznym” od heksanu do heksadekanu [3].

Do oceny emisji lotnych związków organicznych z klejów zastosowano modele matematyczne 1- i 2-kompartmentowe.

## MATERIAŁ I METODYKA

Materiał do badań stanowiły 3 podłogowe kleje rozpuszczalnikowe, dostarczone przez producenta (klej-1, klej-2 i klej-3). Kleje w ilości 800 g m<sup>-2</sup> ± 0,01 g m<sup>-2</sup> nanoszono na folię aluminiową przy pomocy pędzla i w ciągu 5 minut od nałożenia umieszczano w komorze badawczej (ATS Stratus, Polska). Komora wykonana ze stali nierdzewnej została wyposażona w komputerowy system zapewniający utrzymanie stałych warunków temperatury, wilgotności i przepływu powietrza w komorze oraz przepływu powietrza z komory przez sorbenty adsorbujące związki lotne uwalniane z klejów. Warunki prowadzonych badań przedstawiono w Tabeli I.

Tabela I. Warunki prowadzenia badań emisji w komorze laboratoryjnej  
Operating parameters of environmental chamber during the study of emission

Temperatura powietrza	23°C ± 0,3°C
Wilgotność względna powietrza	45% ± 2,0 %
Wymiana powietrza	0,50 wymiany h <sup>-1</sup>
Obciążenie komory	± 0,01 wymiany h <sup>-1</sup>
Czas badania	0,41 m <sup>2</sup> m <sup>-3</sup>
Kubatura komory	24 h
Zawartość lotnych związków organicznych w powietrzu doprowadzanym do komory *	<0,003 mg m <sup>-3</sup>

\* w przeliczeniu na toluen

### Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza pobierano na 2 standardowe rurki adsorpcyjne połączone szeregowo, zawierające węgiel aktywny, w pierwszej 200 mg węgla, w drugiej 2 sekcje /100 mg i 50 mg/ węgla aktywnego. Równoległe próbki powietrza pobierano z szybkością 20 l h<sup>-1</sup> przez 15 minut, 3-4-krotnie w ciągu 1-szej godziny, a następnie pobierano próby godzinne i w dłuższych okresach czasu. Do desorpcji prób stosowano disiarczki węgla w ilości 1,0 ml lub 0,5 ml.

### Analiza chromatograficzna

Oznaczenia wykonywano przy użyciu chromatografu gazowego firmy Carlo-Erba GC 6000 Vega Series 2 z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym. Do oznaczeń stosowano kolumnę Supelcowax 10 (30 m x 0,53 mm, 1 mm) z programowaniem temperatury 40°C/5 min/ → 10°C/min → 240°C/5 min/. W ekstraktach, po desorpcji próbek disiarczkiem węgla, oznaczano całkowitą zawartość lotnych

związków organicznych wymywanych z kolumny chromatograficznej w przedziale do heksanu do heksadekanu, w przeliczeniu na toluen. Granica oznaczalności dla toluenu wynosiła 0,003 mg m<sup>-3</sup>.

Modelowanie matematyczne emisji lotnych związków organicznych

Model 1-kompartimentowy

Szybkość emisji wyraża wzór:

$$E(t) = E_0 e^{-kt} \quad (1)$$

gdzie:

$E(t)$  – szybkość emisji (mg m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>)

$E_0$  – szybkość początkowa emisji (mg m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>)

$k$  – stała szybkości zaniku emisji (h<sup>-1</sup>)

$t$  – czas emisji (h)

$e$  – podstawa logarytmu naturalnego.

Przyrost stężenia związków w każdym nieskończenie małym odcinku czasu  $dt$ : ilość związków w komorze = ilość związków emitowanych – ilość związków wychodzących z komory, wyraża równanie:

$$Vdc = AE(t)dt - Qcdt \quad (2)$$

gdzie:

$V$  – objętość komory (m<sup>3</sup>)

$A$  – powierzchnia próbki materiału (m<sup>2</sup>)

$Q$  – szybkość przepływu powietrza przez komorę (m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>)

$c$  – stężenie lotnych związków organicznych w komorze (mg m<sup>-3</sup>)

Równanie (2) można przekształcić następująco:

$$\frac{dc}{dt} + \frac{Qc}{V} = \frac{A}{V} E_0 e^{-kt} \quad (3)$$

Równanie (3) po scałkowaniu przy założeniu, że stężenie  $c=0$ , daje wyrażenie:

$$c = \frac{LE_0}{N-k} (e^{-kt} - e^{-Nt}) \quad (4)$$

gdzie:

$L$  – obciążenie komory (m<sup>2</sup>m<sup>-3</sup>)

$N=Q/V$  – wymiana powietrza (h<sup>-1</sup>)

Model 2-kompartimentowy

$$E(t) = E_1 + E_2 = E_{1,0} e^{-k_1 t} + E_{2,0} e^{-k_2 t} \quad (5)$$

gdzie:

$E(t)$  – szybkość emisji (mg m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>)

$E_1$  – Faza I (przeważa proces odparowywania związków lotnych) - szybkość emisji (mg m<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>)

$E_2$  – Faza II /przeważa proces dyfuzji/ - szybkość emisji (mg m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>)

$E_{1,0}$  – Faza I – szybkość emisji początkowej (mg m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>)

$k_1$  – Faza I – stała szybkości zaniku emisji (h<sup>-1</sup>)

$E_{2,0}$  – Faza II – szybkość emisji początkowej (mg m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>)

$k_2$  – Faza II – stała szybkości zaniku emisji (h<sup>-1</sup>)

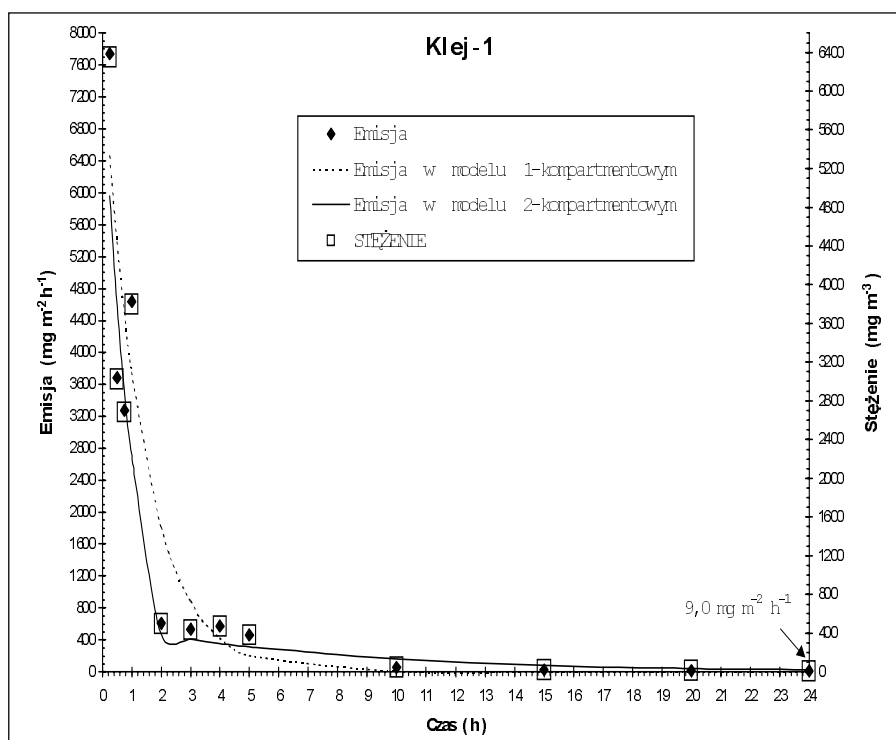
Przyrost stężenia związków lotnych w każdym nieskończenie małym odcinku czasu  $dt$  wyraża równanie (2), po scałkowaniu, przy założeniu  $c=0$  daje wyrażenie:

$$c = LE_{1,0} \frac{e^{-k_1 t} - e^{-Nt}}{N - k_1} + LE_{2,0} \frac{e^{-k_2 t} - e^{-Nt}}{N - k_2} \quad (6)$$

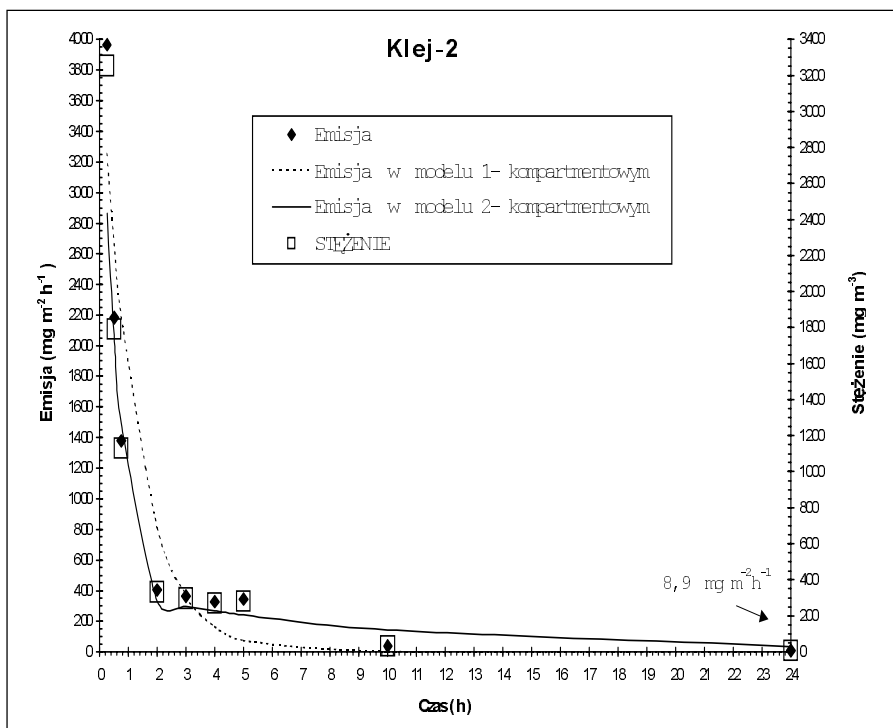
Dla modelu 1-kompartmentowego należy wyznaczyć parametry emisji  $E_0$  i  $k$  oraz współczynnik determinacji  $R^2$ . Dla modelu 2-kompartmentowego parametry emisji  $E_{1,0}$ ,  $E_{2,0}$ ,  $k_1$  i  $k_2$  oraz współczynnik determinacji  $R^2$ .

### WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Na Rycinach 1-3 przedstawiono wyniki pomiarów stężenia i emisję całkowitą lotnych związków organicznych z badanych klejów, w czasie 24 godzin od ich aplikacji. Szybkość emisji początkowej była wysoka, od  $1121 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  (Ryc. 3) do  $7742 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  (Ryc. 1) i w ciągu 2-3 godzin uległa gwałtownemu obniżeniu. Podobnie wysoką szybkość emisji początkowej lotnych związków organicznych wykazywały farby rozpuszczalnikowe [5]. Badane kleje, po 24 godzinach od ich aplikacji, wykazywały niską emisję wynoszącą od  $8,9-9,0 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  (Ryc. 1, 2) do  $13,9 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  (Ryc. 3). Po tym samym czasie podłogowe



Ryc. 1. Wyniki pomiarów stężeń lotnych związków organicznych z kleju-1. Oznaczenia emisji. Emisja w modelu 1- i 2- kompartmentowym.



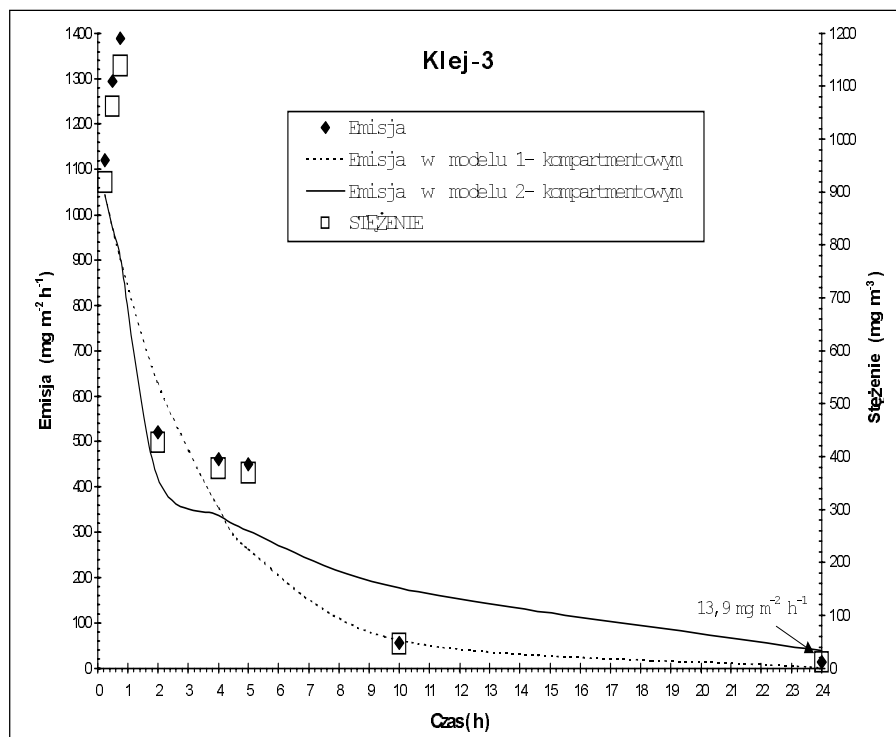
Ryc. 2. Wyniki pomiarów stężeń lotnych związków organicznych z kleju-2. Oznaczenia emisji. Emisja w modelu 1- i 2- kompartmentowym.

Tabela II. Parametry emisji /model 1-kompartmentowy/  
Emission parameters /first-order decay model/

Klej	$E_0$ ( $\text{mg m}^{-2} \text{h}^{-1}$ )	$k$ ( $\text{h}^{-1}$ )	Współczynnik determinacji ( $R^2$ )
1	7742	$0,727 \pm 0,41$	0,880
2	3966	$0,796 \pm 0,41$	0,884
3	1121	$0,289 \pm 0,11$	0,905

Tabela III. Parametry emisji (model 2-kompartmentowy)  
Emission parameters (double exponential model)

Klej	$E_{1,0}$ ( $\text{mg m}^{-2} \text{h}^{-1}$ )	$k_1$ ( $\text{h}^{-1}$ )	$E_{2,0}$ ( $\text{mg m}^{-2} \text{h}^{-1}$ )	$k_2$ ( $\text{h}^{-1}$ )	Współczynnik determinacji ( $R^2$ )
1	7742	$1,049 \pm 0,49$	608	$0,133 \pm 0,092$	0,908
2	3966	$1,302 \pm 0,15$	405	$0,102 \pm 0,090$	0,962
3	1121	$0,287 \pm 0,002$	520	$0,108 \pm 0,095$	0,934



Ryc. 3. Wyniki pomiarów stężeń lotnych związków organicznych z kleju-3. Oznaczenia emisji. Emisja w modelu 1- i 2- kompartmentowym.

kleje wodorozcieńczalne wykazywały zbliżoną emisję całkowitą lotnych związków organicznych od  $1,1 \text{ mg m}^{-2} \text{h}^{-1}$  do  $9,4 \text{ mg m}^{-2} \text{h}^{-1}$  (11). W Tabeli II przedstawiono parametry emisji  $E_0$  i  $k$  oraz współczynnik determinacji  $R^2$  w modelu 1-kompartamentowym, natomiast w Tabeli III parametry emisji  $E_{1,0}$ ,  $E_{2,0}$ ,  $k_1$  i  $k_2$  oraz  $R^2$  w modelu 2-kompartamentowym. Wyższy współczynnik determinacji  $R^2$  w modelu 2-kompartamentowym (0,908-0,962) od  $R^2$  w modelu 1-kompartamentowym (0,880-0,905) wskazuje, że model 2-kompartamentowy jest bardziej zbliżony do danych eksperymentalnych emisji z badanych klejów. Wysoką wartość  $R^2$  stwierdzono również w modelu 2-kompartamentowym, w badaniach emisji lotnych związków organicznych z klejów wodorozcieńczalnych [7].

## WNIOSKI

1. Podłogowe kleje rozpuszczalnikowe bezpośrednio po aplikacji charakteryzowała bardzo wysoka emisja lotnych związków organicznych.
2. Wykazano, że model 2-kompartamentowy jest bardziej zbliżony do danych eksperymentalnych uzyskanych w badaniach emisji z klejów, niż model 1-kompartamentowy.

*Podziękowania*

*Autorzy składają serdeczne podziękowanie Panu dr Markowi Ślebiodzie (Perlan Technologies – Polska) za cenne uwagi podczas przygotowania materiału do publikacji.*

R. Wiglusz, E. Sitko, I. Pecka, G. Nikel

APPLICATION OF MATHEMATICAL MODELS FOR DETERMINATION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS EMISSION FROM FLOORING ADHESIVES

Summary

An environmental chamber with controlled temperature, relative humidity, and air exchange was used to evaluate emissions of volatile organic compounds (VOC) from three flooring solvent-based adhesives. Gas chromatograph equipped with flame ionization detector was employed to measure VOC emission. The temporal change in concentration of VOC emitted from each adhesive was observed and double-exponential model was compared with a first-order emission decay model in their ability to describe measured emission factors of adhesives. It was demonstrated that the double exponential model better describes emission characteristic for experimental data than first-order model does.

PIŚMIENNICTWO

1. *Chang J.C.S., Guo Z.*: Characterization of organic emissions from a wood-finishing product—wood stain. *Indoor Air* 1992, 2, 146-153.
2. ECA-IAQ European Collaborative Action. Indoor Air Quality and its Impact on Man. Guideline for the characterization of volatile organic compounds emitted from indoor materials and products using small test chambers. Report No.8 EUR 13593 EN, European Commission, Luxembourg 1991.
3. ECA-IAQ European Collaborative Action. Indoor Air Quality and its Impact on Man. Total volatile organic compounds /TVOC/ in Indoor Air Quality Investigations. Report No. 19 EUR 17675 EN, European Commission, Luxembourg 1997.
4. ECA-IAQ European Collaborative Action. Urban Air, Indoor Environment and Human Exposure. Risk assessment in relation to indoor air quality. Report No. 22 EUR 19529 EN, European Commission, Luxembourg 2000.
5. *Fortmann R., Roache N., Chang J.S.C., Guo Z.*: Characterization of emissions of volatile organic compounds from interior alkyd paint. *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 1998, 48, 931-940.
6. *Guo Z.*: Review of indoor emission source models. Part 1. Overview. *Env. Pollut.* 2002, 120, 533-549.
7. *Guo H., Murray F., Wilkinson S.*: Evaluation of total volatile organic compounds emissions from adhesives based chamber tests. *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 2000, 50, 199-206.
8. *Jones A.P.*: Indoor air quality and health. *Atm. Env.* 1999, 33, 4535-4564.
9. *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.
10. *Wilke O., Jann O., Brödner W.*: Investigations on the emission behaviour of low-emitting adhesives for flooring materials. *Procc. of Healthy Buildings* 2000, 4, 391-396.

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. World Health Organization /WHO/. Assessment of Exposure to Indoor Air Pollutants. WHO Regional Publications, European Series, No.78, 1997.
13. World Health Organization /WHO/. Indoor Air Quality: Organic Pollutants, Copenhagen, WHO Regional Office for Europe. EURO Report and Studies 111, 1989.
14. *Yu C., Crump D.*: A review of the emission of VOC<sub>s</sub> from polymeric materials used in building. *Build. Env.* 1998, 33, 357-374.

Otrzymano: 2005.05.16