

RENATA WIGLUSZ, ELŻBIETA SITKO

## EMISJA LOTNYCH I MNIEJ LOTNYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH Z FARB AKRYLOWYCH WODOROZCIEŃCZALNYCH

### EMISSION OF VOLATILE AND SEMIVOLATILE ORGANIC COMPOUNDS FROM WATER-BASED AKRYLATE PAINTS

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

*Przeprowadzono identyfikację związków organicznych uwalnianych z farb akrylowych wodorozcieńczalnych, w warunkach laboratoryjnych. Opisano emisję głównych związków oraz emisję całkowitą lotnych związków organicznych. Zbadano przydatność modelu 1-kompartimentowego dla scharakteryzowania emisji związków.*

**Słowa kluczowe:** farby wodorozcieńczalne, emisja, lotne związki organiczne, mniej lotne związki organiczne, materiały budowlane

**Key words:** water-based paints, emission, volatile organic compounds (VOC), semivolatiles organic compounds (SVOC), building materials

#### WSTĘP

Farby akrylowe wodorozcieńczalne stosowane na dużych powierzchniach (ściany, sufity) w budynkach mieszkalnych i użyteczności publicznej, mogą wpływać na kształtowanie jakości powietrza wewnętrznego. Wprowadzenie do stosowania w budownictwie farb wodorozcieńczalnych, o zmniejszonej zawartości rozpuszczalników organicznych, od 5% do 15%, w miejsce farb rozpuszczalnikowych zawierających około 50% rozpuszczalników organicznych, przyczyniło się znacznie do obniżenia zanieczyszczenia chemicznego powietrza podczas malowania i użytkowania pomieszczeń [9]. Najczęściej stosowanymi rozpuszczalnikami organicznymi farb wodorozcieńczalnych są wysokowrzące glikole i glikoloetery, alkohole oraz nieznaczne ilości węglowodorów, głównie alifatycznych.

Związki organiczne uwalniane z farb, zgodnie z klasyfikacją Światowej Organizacji Zdrowia [6], opartej na temperaturze wrzenia związków, można zaliczyć do lotnych związków organicznych (ang. *volatile organic compounds* – *VOC*) o zakresie temperatury wrzenia od 50°C – 100°C do 24°C – 260°C oraz do mniej lotnych związków organicznych (ang. *semivola-*

*tile organic compounds* – SVOC), o zakresie temperatury wrzenia od 240°C -260°C do 380°C – 400°C górne zakresy temperatur wrzenia VOC i SVOC dotyczą związków polarnych).

Celem pracy była identyfikacja i monitorowanie emisji głównych związków organicznych (VOC i SVOC) oraz określenie emisji całkowitej lotnych związków organicznych (ang. *total volatile organic compounds* – TVOC) z farb akrylowych wodorozcieńczalnych w okresie 30 dni od ich aplikacji, w warunkach laboratoryjnych. Do opisu procesów emisji związków zastosowano matematyczny model 1-kompartamentowy [5].

## MATERIAŁ i METODYKA

Materiał do badań stanowiły 4 farby akrylowe wodorozcieńczalne białe, które otrzymano od producentów wraz z recepturą lub Kartą charakterystyki substancji niebezpiecznych.

### Identyfikacja związków uwalnianych z farb

Przygotowanie próbek farb do badań.

Kapilare szklaną o długości 5 cm (średnica wew. 0,32 mm, zew. 0,42 mm) zanurzono w naczynku z farbą na wysokość 2 mm, pozostawiono do wyschnięcia przez 2 godziny, a następnie umieszczono w rurce szklanej desorbera termicznego (TD).

### Oznaczenie jakościowe (identyfikacja) uwalnianych związków.

Identyfikację prowadzono przy zastosowaniu układu: desorber termiczny - chromatograf gazowy sprzężony z spektrometrem mas (GC-MS). Warunki pracy układu TD-GC/MS przedstawiono w Tabeli I. Identyfikację związków występujących na chromatogramach wykonano w dwojaki sposób, przez porównanie widm masowych związków z biblioteką widm masowych (NIST) oraz poprzez porównanie czasów retencji identyfikowanych związków z czasami retencji wzorców.

Tabela I. 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
System dozowania:	termiczny desorber połączony z pułapką sorpcyjną; gaz płuczający: argon: 20 cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> ; 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 <sup>3</sup> min <sup>-1</sup>
Program temperaturowy:	40 °C przez 2 min, 5 °C min <sup>-1</sup> do 100 °C, 10 °C min <sup>-1</sup> do 220 °C, 220 °C przez 25 min

### Badania emisji z farb

Przygotowanie próbek farb.

Farby w ilości 100-114 ml, zgodnie z normą zużycia zalecaną przez producenta, nanoszono na 2 arkusze folii aluminiowej o wymiarach 50 x 80 cm każdy, rozprowadzono pędzlem w ciągu 5 minut i natychmiast umieszczano w komorze badawczej o kubaturze 1 m<sup>3</sup> (ATS Stratus, Polska). Obciążenie

komory farbą wynosiło  $0,8 \text{ m}^2/\text{m}^3$  kubatury, najczęściej występujące w pomieszczeniach [3]. Badania przeprowadzono w warunkach: temperatura  $23^\circ\text{C} \pm 0,3^\circ\text{C}$ , wilgotność względna  $45\% \pm 2,0\%$ , wymiana powietrza  $0,50 \text{ h}^{-1} \pm 0,01 \text{ h}^{-1}$ .

Oznaczanie ilościowe lotnych i mniej lotnych związków organicznych.

Po umieszczeniu próbek farb w komorze pobierano kolejno, 7-krotnie 15 minutowe próbki powietrza (równoległe) na 2 standardowe rurki adsorpcyjne z węglem aktywnym połączone szeregowo /w pierwszej rurce 200 mg węgla, w drugiej 2 sekcje: 100 mg i 50 mg/. Następnie pobierano 4-godzinne próbki (równoległe) po 1, 2, 3, 7, 14, 30 dniach, na 1 rurkę adsorpcyjną (2 sekcje węgla: 100 mg i 50 mg). Szybkość pobierania wynosiła  $20 \text{ l h}^{-1}$ . Do desorpcji stosowano mieszaninę chlorku metylenu i metanolu (95:5) lub disiarczek węgla.

Analizę ilościową prowadzono z zastosowaniem techniki chromatografii gazowej. Parametry pracy chromatografu gazowego z użyciem 2 różnych kolumn (I i II) podano w Tabeli II. W ekstraktach oznaczano poszczególne związki w przedziale od heksanu do heksadekanu ( $\text{C}_6 - \text{C}_{16}$ ) - zaliczane do VOC (Tabela II, kolumna II) oraz od heptadekanu do dokozanu ( $\text{C}_{17} - \text{C}_{22}$ ) zaliczane do SVOC (Tabela II, kolumna I). Określano także sumę całkowitą lotnych związków organicznych w przeliczeniu na toluen (Tabela II, kolumna I), która uwzględnia też związki niezidentyfikowane.

Granica oznaczalności metody wynosiła dla toluenu –  $0,003 \text{ mg m}^{-3}$ , glikolu propylenowego –  $0,065 \text{ mg m}^{-3}$ , 2-(2-butoksyetoksy) etanolu –  $0,014 \text{ mg m}^{-3}$ , texanolu –  $0,050 \text{ mg m}^{-3}$ .

Tabela II. 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 <sup>-1</sup> do 140 °C, 15 °C min <sup>-1</sup> do 240 °C, 25 °C min <sup>-1</sup> do 290 °C przez 3 min
II	40 °C przez 5 min, 10 °C min <sup>-1</sup> do 90 °C, 20 °C min <sup>-1</sup> do 240 °C przez 10 min
Gaz nośny hel: I	90 kPa, ~ 1,2 cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup>
II	35 kPa, ~ 5 cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup>

#### Modelowanie matematyczne emisji

W badaniach zastosowano model 1-kompartamentowy [5].

Szybkość emisji wyraża wzór:

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

gdzie:

$E(t)$  – szybkość emisji ( $\text{mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ )

$E_0$  – szybkość początkowa emisji ( $\text{mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ )

$k$  – stała szybkości zaniku emisji ( $\text{h}^{-1}$ )

$t$  – 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 ( $m^3$ )

A – powierzchnia próbki materiału ( $m^2$ )

Q – szybkość przepływu powietrza przez komorę ( $m^3 h^{-1}$ )

c – stężenie lotnych związków organicznych w komorze ( $mg m^{-3}$ )

Równanie (2) można przekształcić następująco:

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

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

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

gdzie:

L – obciążenie komory ( $m^2 m^{-3}$ )

N=Q/V – wymiana powietrza ( $h^{-1}$ )

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

W Tabeli III podano związki wytypowane do badań emisji na podstawie oznaczeń jakościowych. Na uwagę zasługuje fakt, że nie wszystkie związki zidentyfikowane zostały umieszczone w recepturze farby czy w Karcie charakterystyki substancji niebezpiecznych. Emisję poszczególnych lotnych związków organicznych zaliczanych do VOC, texanolu z grupy SVOC oraz emisję całkowitą lotnych związków organicznych (TVOC) przedstawiono na Ryc.1 w zakresie emisji do  $50 mg m^{-2} h^{-1}$  i na Ryc.2 w zakresie emisji do  $5 mg m^{-2} h^{-1}$ .

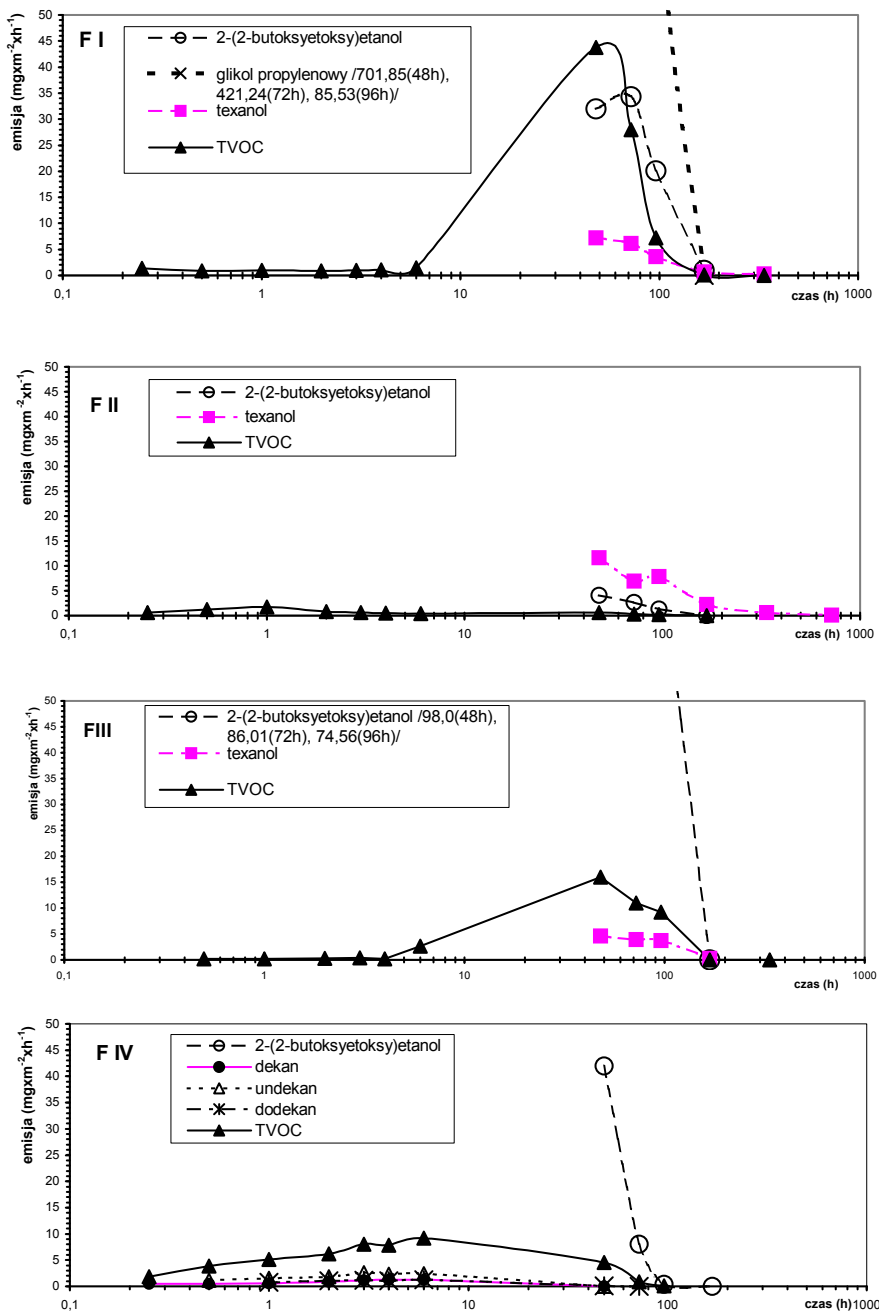
Tabela III. Związki wytypowane do badań emisji  
Compounds estimated to testing emission

Farba		F I	F II	F III	F IV
Lotne związki organiczne (VOC)	2-(2-butoksy etoksy) etanol	+	*	+	+
	Glikol propylenowy	+			
	Dekane				*
	Undekane				*
	Dodekane				*
Mniej lotne związki organiczne (SVOC)	Texanol <sup>a)</sup>	+	*	*	

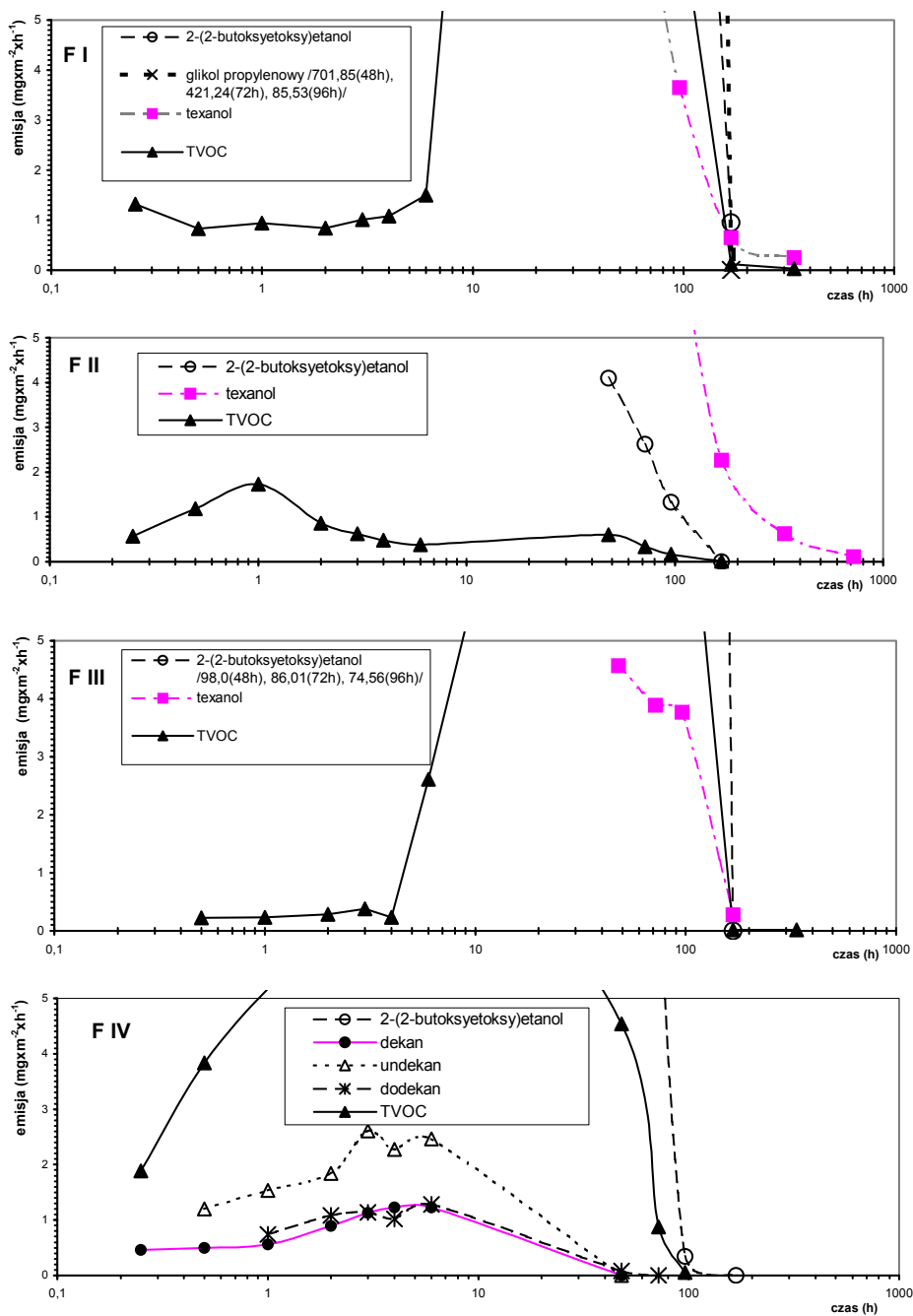
\* - związek zidentyfikowany w badaniach, ale nie wykazany w recepturze bądź Karcie charakterystyki substancji niebezpiecznych dla farby

+ - związek zidentyfikowany w badaniach i wykazany w recepturze bądź Karcie charakterystyki substancji niebezpiecznych dla farby

<sup>a)</sup> - mono-izomaślan 2,2,4-trimetylo-1,3-pentanodiolu



Ryc. 1. Emisja z Farb I - IV w zakresie 0-50 mg m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>  
Emission from Paints I-IV in range 0-50 mg m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>



Ryc. 2. Emisja z Farb I - IV w zakresie 0-5  $\text{mg m}^{-2} \text{h}^{-1}$   
Emission from Paints I-IV in range 0-5  $\text{mg m}^{-2} \text{h}^{-1}$

Stwierdzono, że w okresie 24 godzin od pomalowania, z farb uwalniały się niewielkie ilości związków niezidentyfikowanych, które zaliczano do TVOC (Ryc. 1 F I – F III, Ryc. 2 F I – F III) oraz dekan, undekan i dodekan, także z grupy TVOC (Ryc. 1 F IV, Ryc. 2 F IV). Dopiero po upływie 24 godzin stwierdzano emisję początkową głównych związków. Z farby F I (Ryc. 1 F I) glikolu propylenowego /najwyższa spośród badanych farb – 701,85 mg m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>/, 2-(2-butoksyetoksy) etanolu i texanolu, z farby F II (Ryc. 1 F II) texanolu i 2-(2-butoksyetoksy) etanolu, z farby F III (Ryc. 1 F III) 2-(2-butoksyetoksy) etanolu i texanolu, z farby F IV (Ryc. 1 F IV) 2-(2-butoksyetoksy) etanolu. Dla wszystkich związków, poza 2-(2-butoksyetoksy) etanolem z farby FI /Ryc. 1 F I/ emisja początkowa była jednocześnie maksymalna. Mogło to być spowodowane gwałtowną dyfuzją w obrębie powłoki farb [cyt. za 2].

Emisja związków ulegała obniżeniu z czasem. Glikolu propylenowego z farby F I (Ryc. 1 F I) oraz 2-(2-butoksyetoksy) etanolu z dwóch farb F II i F IV (Ryc. 1 F II i F IV) obniżyła się w ciągu 3 dni (72 godziny), natomiast z farby F III (Ryc. 1 F III) spadek 2-(2-butoksyetoksy) etanolu w tym okresie był nieznaczny. Po 7 dniach (168 godzin) nie stwierdzono występowania tych związków. W badaniach *Sparksa* i wsp. [8] uwalnianie 2-(2-butoksyetoksy) etanolu z farb występowało przez 3-4 dni, w badaniach *Brown'a* [1] utrzymywało się przez 14 dni. W przedstawionych badaniach najdłuższy okres uwalniania, wykazywał texanol, zaliczany do grupy SVOC. Poziom jego emisji jeszcze po 30 dniach (720 godzin) był wysoki i wynosił 0,110 mg m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> (Ryc. 1 F II). Obecność texanolu w powietrzu o stężeniu 0,057 mg m<sup>-3</sup> stwierdzano po upływie 360 dni od zastosowania farby [2].

Emisja całkowita lotnych związków organicznych /TVOC/ z farb utrzymywała się przez 7 – 14 dni (168 – 336 godzin) (Ryc. 1 F I – F III), a maksymalny jej poziom występował

Tabela IV. Parametry emisji głównych związków organicznych (VOC, SVOC) oraz sumy lotnych związków organicznych /TVOC/ z farb I-IV (model 1- kompartmentowy)  
Emission parameters of main organic compounds (VOC, SVOC) and total volatile organic compounds (TVOC) from paints I-IV (first-order decay model)

Farba	E <sub>0</sub> (mg m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	k (h <sup>-1</sup> )	Współczynnik determinacji (R <sup>2</sup> )
2-(2-butoksyetoksy) etanol (VOC)			
F I	32,0	0,008	0,889
F II	4,1	0,009	0,999
F III	98,0	0,002	0,999
F IV	42,0	0,037	0,987
glikol propylenowy (VOC)			
F I	701,9	0,015	0,976
texanol (SVOC)			
F I	7,2	0,008	0,927
F II	11,6	0,007	0,921
F III	4,6	0,007	0,891
TVOC			
F I	43,7	0,020	0,961
F II	0,6	0,016	0,984
F III	16,0	0,017	0,942
F IV	4,5	0,034	0,983

w ciągu 24 godzin (Ryc. 1 F I – F IV), w zakresie od  $1,73 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  (Ryc. 1 F II) do  $43,73 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  (Ryc. 1 F I) W badaniach *Guo* i wsp. [4] maksymalna emisja TVOC z farb wodorozcieńczalnych wynosiła od  $3,9 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  do  $136,0 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  i ulegała gwałtownemu obniżeniu w ciągu 24 godzin.

W modelowaniu matematycznym procesów emisji 2-(2-butoksyetoksy) etanolu, glikolu propylenowego i TVOC zastosowano prosty model 1-kompartментowy. Pominięto okres pierwszych 24 godzin, z uwagi na występowanie emisji początkowej głównych związków dopiero po tym czasie. Parametry emisji  $E_0$  i  $k$  oraz współczynnik determinacji  $R^2$  przedstawiono w Tabeli IV. Wysoka wartość  $R^2$  dla większości związków, wyższa od 0,950 wskazuje na właściwy dobór modelu. W badaniach nie uwzględniono modelu 2-kompartментowego, którego przydatności nie wykazano dla oceny emisji z farb wodorozcieńczalnych [2, 7]. Model ten znajduje zastosowanie w opisie procesów emisji z wodorozcieńczalnych klejów [10].

## WNIOSKI

Przeprowadzone badania wykazały, że główne lotne składniki farb wodorozcieńczalnych (glikol propylenowy, 2-(2-butoksyetoksy) etanol, texanol) uwalniają się po 24 godzinach od aplikacji farb. Emisja ulega obniżeniu w ciągu kilku dni. Można przypuszczać, że niektóre akrylowe farby wodorozcieńczalne będą uwalniały niewielkie ilości mniej lotnych związków organicznych (texanol) jeszcze po 30 dniach od ich zastosowania.

W modelowaniu matematycznym procesów emisji z farb wykazano dobrą przydatność prostego modelu 1–kompartментowego.

## Podziękowania

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

R. Wiglusz, E. Sitko

## EMISJA LOTNYCH I MNIEJ LOTNYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH Z FARB AKRYLOWYCH WODOROZCIEŃCZALNYCH

### Streszczenie

Przeprowadzono identyfikację oraz badania emisji związków organicznych z farb akrylowych wodorozcieńczalnych. Identyfikację związków wykonano przy zastosowaniu układu: TD-GC/MS. Emisję monitorowano w komorze laboratoryjnej, w warunkach kontrolowanej temperatury, wilgotności i wymiany powietrza. Oznaczenia ilościowe prowadzono metodą GC. Określono emisję głównych lotnych związków organicznych (VOC), mniej lotnych związków organicznych (SVOC) oraz całkowitą sumę lotnych związków organicznych (TVOC) w różnych okresach czasu, w ciągu 30 dni od aplikacji farb. Główne związki organiczne wykazały wysoką emisję początkową po 24 godzinach. Zaobserwowano, że niektóre akrylowe farby wodorozcieńczalne mogą uwalniać niewielkie ilości mniej lotnych związków organicznych (texanol) jeszcze po 30 dniach od ich aplikacji. Stwierdzono dobrą przydatność modelu 1-kompartментowego do opisanego przebiegu emisji z farb wodorozcieńczalnych.



R. Wiglusz, E. Sitko

## EMISSION OF VOLATILE AND SEMIVOLATILE ORGANIC COMPOUNDS FROM WATER-BASED AKRYLATE PAINTS

### Summary

Identification and testing of organic compounds emissions from water-based akrylate paints were conducted. TD-GC/MS system was applied for identification of compounds. Emission was monitored in an environmental chamber with controlled temperature, relative humidity, and air exchange. Quantitative analysis was measured by GC method. Emission of main volatile organic compounds (VOC) semivolatle organic compounds (SVOC) and total volatile organic compounds (TVOC) were defined in various periods of time, within 30 days after paints application. The main organic compounds indicated high level of an initial emission after 24 hours. Some of water-based akrylate paints may release small quantities of SVOC (texanol) even 30 days after their application. It was demonstrated that the first-order emission decay model well describes the emission course from water-based paints.

### PIŚMIENNICTWO

1. *Brown S.K.*: VOC emissions from interior coatings – measurements and mechanisms. RACI Advances in Polymers Symposium “V. Coatings” Oct. 15, 1998. CSIR Molecular Science, Melbourne, Australia.
2. *Clausen P.A., Wolkoff P., Holst E., Nielsen P.A.*: Long-term emission of volatile organic compounds from waterborne paints – methods of comparison. *Indoor Air* 1991, 4, 562-576.
3. ECA-IAQ European Collaborative Action. Indoor Air Quality and its Impact on Man. Guideline for the characterisation of volatile organic compounds emitted from indoor materials and products using small test chambers. Report No. 8 EUR 13593, European Commission, Luxemburg 1991.
4. *Guo H., Murray F.*: Characterisation of total volatile organic compounds emissions from paints. *Clean Prod. Process.* 2000, 2, 28-36
5. *Guo Z.*: Review of indoor emission source models. Part 1. Overview. *Env. Pollut.* 2002, 120, 533-549.
6. Indoor air quality: organic pollutants. World Health Organization. Regional Office for Europe. EURO Reports and Studies 111, Copenhagen 1989.
7. *Silva G.V., Vasconcelos M.T.S.D., Santos A.M., Fernandes E.O.*: Comparison of the substrate effect on VOC emission from water based varnish and latex paint. *ESPR – Environ. Sci. & Pollut. Res.* 2003, 4, 209-216.
8. *Sparks L.E., Guo Z., Chang J.C., Tichenor B.A.*: Volatile organic compounds emissions from latex – Part 1. Chamber experiments and source model development. *Indoor Air* 1999, 9, 10-17.
9. *Wieslander G., Norback D., Edling C.*: Airway symptoms among house painters in relation to exposure to volatile organic compounds /VOC/ - A longitudinal study. *Ann. Occup. Hyg.* 1997, 41, 155-166.
10. *Wiglusz R., Sitko E., Pecka I., Nikel G.*: Zastosowanie modeli matematycznych dla określenia emisji lotnych związków organicznych z klejów podłogowych. *Roczn. PZH* 2005, 56, 376-386.

Otrzymano: 2007.02.07

