



Badanie emisji formaldehydu z wyrobów budowlanych metodą komorową z zastosowaniem techniki GC-MS-PT

*Małgorzata Danuta Nowacka, Elżbieta Kaniowska-Klarzyńska
Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego –
Państwowy Zakład Higieny*

1. Wstęp

Wzrost świadomości społeczeństwa przejawia się troską o środowisko wewnętrzne. Wzrasta popyt na materiały budowlane i elementy wyposażenia charakteryzujące się niską emisją związków organicznych. Formaldehyd został sklasyfikowany jako substancja toksyczna oraz rakotwórcza kategorii 1. Formaldehyd może wywoływać alergię, zapalenia spojówek, kaszel, ból głowy oraz powodować nieodwracalne zmiany w stanie zdrowia. W literaturze światowej wciąż pojawia się wiele materiałów na temat toksycznego wpływu formaldehydu na organizm ludzki. Występowanie formaldehydu w powietrzu wewnętrznym jest związane z zastosowaniem materiałów drewnopochodnych: pilśniowych i wiórowych (MDF, HDF), płyt OSB oraz innych wyrobów na bazie żywic formaldehydowych.

Technika GC-MS w połączeniu z urządzeniem Purge & Trap (P&T) jest przydatna w ocenie emisji lotnych związków organicznych z wyrobów budowlanych zawierających żywice syntetyczne.

Opisana metoda oznaczania formaldehydu oparta jest na pobieraniu próbek powietrza w komorach laboratoryjnych, następnie absorpcji w wodzie, zateżaniu w urządzeniu Purge & Trap i analizie lotnych związków organicznych techniką chromatografii gazowej z detekcją MS [1, 2].

2. Opis badania wyrobów. Charakterystyka żywic i czynników wpływających na emisję formaldehydu

Wyroby budowlane są spajane żywicami wyprodukowanymi na bazie moczniko-formaldehydu (UF), melamino-formaldehydu (MF), moczniko-melamino-formaldehydu (MUF) lub fenolo-formaldehydu (PF), fenolo-rezorycyno-formaldehydu (FRF), spolimeryzowanych metylenodifenylu diizocyanianów (PMDI) oraz PF/MDI. W nowszych typach wyrobów budowlanych głównie płyt drewnopochodnych stosuje się żywice PMDI i MUF nie zawierające wolnego formaldehydu uznanego za substancję rakotwórczą [3, 4, 5]. Materiały drewnopochodne zawierają spoiwa lub kleje oraz co najmniej jeden z następujących materiałów: włókna drzewne, strugane lub skrawane płyty drewna, lub odpady drzewne z lasów, plantacji, drewno cięte, pozostałości z przemysłu celulozowo-papierniczego, lub drewna pochodzącego z recyklingu. Materiały drewnopochodne obejmują: twardą płytę pilśniową, płytę pilśniową, płytę pilśniową średniej gęstości, płytę wiórową, płytę o wiórach zorientowanych (OSB), sklejkę oraz płyty litego drewna. Termin „materiały drewnopochodne” dotyczy również materiałów kompozytowych wykonanych z płyt drewnopochodnych pokrytych tworzywem sztucznym, laminowanym tworzywem sztucznym, metalem lub innymi materiałami pokryciowymi oraz płyt drewnopochodnych w postaci gotowej/półfabrykatów.

Czynnikami bezpośrednio wpływającymi na emisję formaldehydu z wyrobów drewnopochodnych jest: stosunek molowy formaldehydu do składnika wiążącego, występowanie reduktorów wiążących wolny formaldehyd, stopień kondensacji i utwardzenia oraz przeprowadzenie tych procesów w odpowiedniej temperaturze, przy odpowiedniej wilgotności jak i sam rodzaj surowców i gatunków drewna oraz pokrycie wyrobu powłoką.

W Polsce dopuszczalne stężenie formaldehydu w powietrzu pomieszczeń emitowane z wyrobów budowlanych reguluje Zarządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 12 marca 1996 r. *w sprawie dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia, wydzielanych przez materiały budowlane, urządzenia i elementy wyposażenia w pomieszczeniach przeznaczonych na pobyt ludzi* (Monitor Polski. 1996, nr 19, poz. 231), które podaje dopuszczalną wartość w pomieszczeniach kategorii A – $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a w pomieszczeniach kategorii B – $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [6]. Wymagania prawne UE dotyczące klasyfikacji płyt drewnopochodnych

w zakresie emisji formaldehydu z materiałów drewnopochodnych ujęto w normie EN 13986 *Płyty drewnopochodne do stosowania w budownictwie – Właściwości, ocena zgodności i oznakowanie* [7]. Zgodnie z normą PN-EN 717-1:2006 *Płyty drewnopochodne. Oznaczanie emisji formaldehydu. Część 1: Emisja formaldehydu metodą komorową*, wyroby dla których emisja formaldehydu wynosi poniżej 0,1 ppm czyli $124 \mu\text{g}/\text{m}^3$ są dopuszczone do stosowania w pomieszczeniach mieszkalnych i posiadają klasę E1 [8].

Tabela 1. Wymagania odnoszące się do emisji formaldehydu z płyt drewnopochodnych oraz zawartości w płytach obowiązujące w Europie
Table 1. Requirements relating to formaldehyde emissions from wood-based panels and the content in force in Europe

Norma	Metoda badań	Klasy płyt	Wartość graniczna
PN-EN 13986:2006 Płyty drewnopochodne do stosowania w budownictwie - Właściwości, ocena zgodności i oznakowanie	EN 717-1 EN 120	E1-PB,MDF,OSB	$\leq 0.1 \text{ ppm}$ $\leq 8 \text{ mg}/100\text{g}$
	EN 717-1 EN 717-2	E1-PW	$\leq 0.1 \text{ ppm}$ $\leq 3.5 \text{ mg}/(\text{hm}^2)$
	EN 717-1 EN 120	E2-PB,MDF,OSB	0.1 ppm $> 8 \text{ mg}/100\text{g}$
	EN 717-1 EN 717-2	E2-PW	$\leq 0.1 \text{ ppm}$ $> 8 \leq 30\text{mg}/(\text{hm}^2)$

PB - (ang. particle board) płyta wiórowa
MDF - (ang. medium-density fibreboard) płyta pilśniowa
OSB - (ang. oriented standard board) - drewnopochodna trójwarstwowa płyta
PW - (ang. plywood) sklejka

3. Parametry aparaturowe i walidacyjne GC-MS w połączeniu z systemem Purge & Trap

Metoda oznaczania emisji formaldehydu z zastosowaniem wzorca wewnętrznego – bromochlorometanu z materiałów budowlanych jest metodą selektywną [9]. Opracowana metoda jest przydatna do rutynowych analiz.

Kalibracje wykonano dla pięciu stężeń formaldehydu: 1, 10, 20, 40, i $80 \mu\text{g}/\text{l}$ przy stężeniu wzorca wewnętrznego $40 \mu\text{g}/\text{l}$. Wartości współczynnika korelacji r mieściły się w zakresie 0,9993–0,9999. Powtarzalność metody wynosi 1,2% dla stężenia $80 \mu\text{g}/\text{l}$ a 7,5% dla stężenia $1 \mu\text{g}/\text{l}$. Niepewność na poziomie $1 \mu\text{g}/\text{l}$ osiąga 20,6%. Granica wykrywalności metody (LOD) wynosi $0,13 \mu\text{g}/\text{l}$ a granica oznaczalności meto-

dy (LOQ) jest równa 0,26 $\mu\text{g}/\text{l}$ co odpowiada emisji 1,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Połączenie techniki GC-MS z systemem Purge & Trap zapewnia 1000-krotne zatężenie próbek przed wprowadzeniem na kolumnę chromatograficzną DB-VRX (dł. 60 m, średnica 0,25 mm, grubość fazy stacjonarnej 1,4 μm). Odzysk zaabsorbowanego formaldehydu w wodzie wykonany z zastosowaniem metody komorowej wynosił 98%.

W tabeli 2 przedstawiono parametry chromatografu gazowego ze spektrometrem mas model Agilent Technologies 7890/5975C. Zoptymalizowano parametry procesów sorpcji i desorpcji zachodzących w systemie Purge & Trap model TELEDYNE TEKMAR Velocity w zakresie przepływu gazu, warunków temperaturowych oraz rejestracją: SCAN oraz selektywnym monitorowaniem jonów SIM w połączeniu z ich czasami retencji różniącymi się mniej niż $\pm 1\%$.

Tabela 2. Parametry aparaturowe pracy chromatografu gazowego i spektrometru mas

Table 2. Instrumental parameters and operating the gas chromatograph mass spectrometer spectral

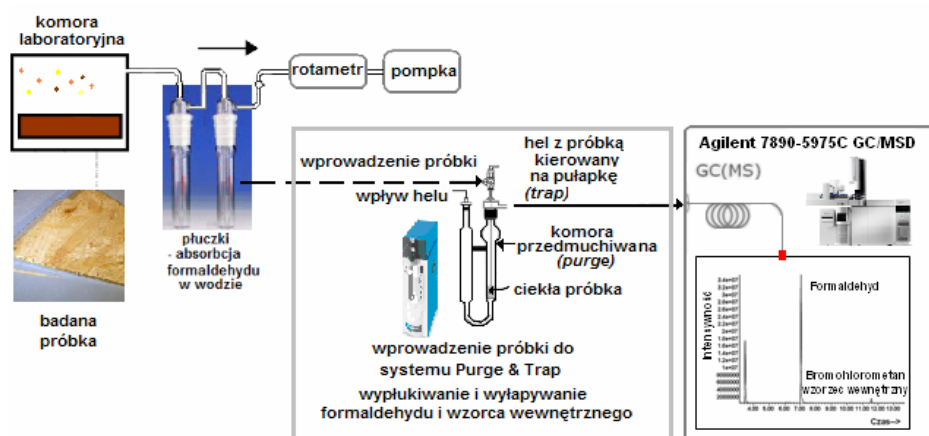
Część	Parametr	Wartość
GC	Temperatura dozownika	200°C
	Tryb nasytunku	z podziałem (split) 18,8:1
	Przepływ helu przez dozownik	30 ml/min
	Przepływ helu przez kolumnę	1,6 ml/min
	Program temperaturowy (26 min)	- utrzymywanie temp. 40°C przez 3 min; - narastanie temp. 10°C/min do temp. 260°C; - utrzymywanie temp. 260°C przez 10 min;
(aux)	Kanał pomocniczy - GC a MS	235°C
MS	Jonizacja	EI 70 eV
	Pułapka jonowa	230°C
	Temperatura detektora	150°C
	Czas oczekiwania (Dwell time)	50 ms
	Tryb rejestracji SCAN	dla zakresu mas cząsteczkowych od 35÷300 u
	Tryb rejestracji SIM dla wybranych mas	Formaldehyd: 28, 29, 30 u Bromochlorometan: 128, 130 u

Warunki pomiarowe panujące w komorze laboratoryjnej przy pobieraniu próbek powietrza przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Warunki występujące w komorach laboratoryjnych
Table 3. The conditions present in laboratory chambers

Warunki pomiarowe badania wyrobu metodą komorową:	
Wilgotność	45 ± 5 %
Temperatura powietrza pokojowa	21 ± 3 C
Szybkość przepływu powietrza	100 ± 10 l/godz
A pole powierzchni próbki [m ²]	0,2 m ²
L – objętość komory [m ³]	0,2 m ³
Czynnik wypełnienia	A / L = 0,2 m ² / 0,2m ³ = 1

Lotne związki organiczne z próbek materiałów budowlanych umieszczonych w komorach laboratoryjnych były absorbowane w wodzie /sorbent/ znajdującej się w płuczce, do której następnie dodawano wzorec wewnętrzny i podawano do układu Purge & Trap gdzie po zateżeniu próbkę z helem przesyłano do chromatografu gazowego z detekcją mas. Schemat badania emisji formaldehydu z próbek materiałów budowlanych zamieszczono na rysunku nr 1. Piki związków chemicznych zidentyfikowano z wykorzystaniem biblioteki danych NIST (NIST/EPA/NIH Mas Spectra Library).



Rys. 1. Schemat badania emisji formaldehydu techniką GC-MS-PT z wyrobów budowlanych metodą komorową

Fig. 1. Diagram of formaldehyde emission testing of building materials by GC-MS-PT with the chamber method

4. Analiza ilościowa formaldehydu

Wykonano badania próbek podłóg laminowanych, parkietów, wełny mineralnej oraz płyt drewnopochodnych: płyt pilśniowych o dużej gęstości HDF, płyt MDF oraz płyt fornirowanych ze sklejki. Stężenia policzono wg wzorów:

$$C = C_{\text{HCHO}} / V \text{ [}\mu\text{g/m}^3\text{]} \quad (1)$$

$$C_{\text{HCHO}} = (C_e - C_{\text{tło}}) \quad (2)$$

gdzie:

C – stężenie emitowanego formaldehydu [$\mu\text{g/m}^3$],

C_{HCHO} – ilość formaldehydu [μg],

C_e – ilość formaldehydu wyemitowanego przez materiał w komorze [μg],

$C_{\text{tło}}$ – ilość formaldehydu z pustej komory – tło [μg],

V – objętość powietrza w m^3 przepuszczonego przez próbkę [m^3].

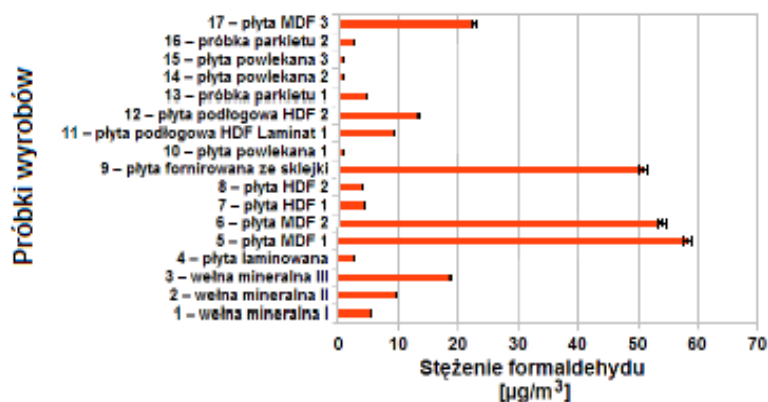
5. Wyniki

Wyniki badań emisji formaldehydu z wyrobów drewnopochodnych potwierdzają, że spełniają one wymagania stawiane dla klasy E1 w Europie. Również w wyrobach z wełny mineralnej nie stwierdzono przekroczeń dopuszczalnych stężeń formaldehydu w materiałach przeznaczonych do stosowania wewnątrz pomieszczeń. W wyrobów budowlanych zawierających żywice syntetyczne potwierdzono techniką GC-MS-PT występowanie acetonitrylu oraz acetonu.

Wyniki badań wyrobów budowlanych zawierających żywice formaldehydowe przedstawiono na rysunku 2.

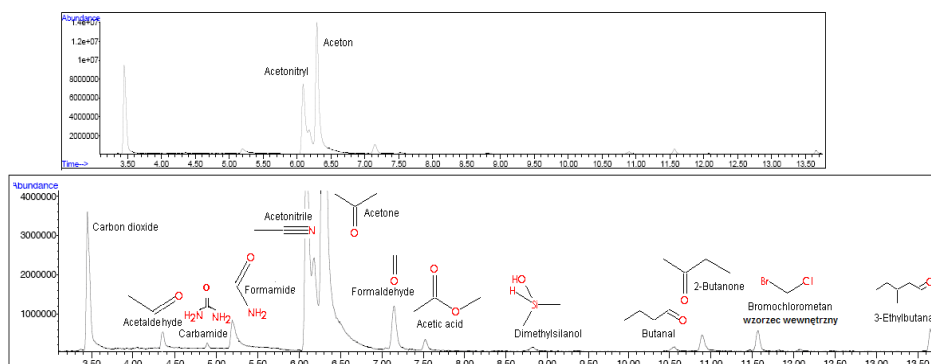
Wyniki badań zawierają się w zakresie od $0,75 \mu\text{g/m}^3$ dla płyt całkowicie pokrytych do $22,5 \mu\text{g/m}^3$ dla płyt MDF. Emisja z płyt fornirowanych ze sklejki wynosiła $50,88 \mu\text{g/m}^3$. Emisja formaldehydu z próbek wełny mineralnej wynosiła od $5,5$ do $18,75 \mu\text{g/m}^3$. W przypadku płyt MDF stwierdzono emisję powyżej $50 \mu\text{g/m}^3$ ($58,4$ i $54,0 \mu\text{g/m}^3$).

Przeprowadzona identyfikacja substancji chemicznych niebezpiecznych wykazała, że materiały drewnopochodne emitują substancje drażniące i uczulające: formaldehyd (CH_2O), acetonitryl CH_3CN , aceton $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$, mocznik $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, amid kwasu mrówkowego H-(C=O)-NH_2 , aldehyd octowy CH_3CHO , kwas octowy CH_3COOH , dimetylosilanol $(\text{CH}_3)_2\text{SiHOH}$, butanal $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C=O}$, 2-butanon $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$, 3-etylobutanal $(\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{C=O}$ (rysunek 3).



Rys. 2. Wyniki stężeń formaldehydu uzyskanych z wyrobów budowlanych zawierających w swoim składzie żywice syntetyczne

Fig. 2. The results obtained with concentrations of formaldehyde containing construction products in composition, synthetic resins



Rys. 3. Chromatogram uzyskany z analizy płyty drewnopochodnej z identyfikacją związków organicznymi metodą spektroskopii masowej z wykorzystaniem biblioteki danych NIST

Fig. 3. Chromatogram analysis of wood-based panels with the identification of organic compounds by mass spectrometry using the NIST library data

6. Dyskusja

W wyniku przeprowadzonych badań nie stwierdzono znacznych przekroczeń emisji formaldehydu.

Analiza identyfikacyjna związków organicznych z wyrobów budowlanych dowodzi, że z materiałów zawierających tworzywa sztuczne

na bazie żywic formaldehydowych emitowane są również aldehydy oraz związki takie jak aminy, amidy, nitryle i estry.

Wyniki badań emisji formaldehydu wykonywanych w Laboratorium Zakładu Higieny Komunalnej techniką chromatografii gazowej ze spektrometrią mas z zastosowaniem techniki wyplukiwania i wylapywania oraz desorpcji termicznej wykorzystuje się do wydawania ocen higienicznych wyrobów budowlanych i wyposażenia wnętrz takich jak płyty wiórowe i produkty drewnopochodne stosowane w pomieszczeniach jako ściany, sufity, podłogi, podkłady, drzwi, schody, panele i meble oraz inne wyroby na bazie żywic mocznikowo-formaldehydowych.

Opracowaną metodę można wykorzystać do oznaczania formaldehydu w wodzie zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r w sprawie wymagań dotyczących jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. nr 61, poz. 417 z dnia 5 kwietnia 2007r. z późniejszymi zmianami) – najwyższe dopuszczalne stężenie formaldehydu w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi wynosi 50 µg/l [10]. W badanych w laboratorium LHK próbkach wody pitnej nie stwierdzono obecności tego związku.

Literatura

1. *Field Determination of VOCs in Soil and Water by Purge-and-Trap and Thermal Desorption GC/MS, Current Protocols in Field Analytical Chemistry.* John Wiley & Sons, Inc., 1B.1.1-1B.1.12, New York. 1998.
2. **Naughton V.J., Riga T.J.:** *Evaluation of EPA methods 502.2 and 524.2 utilizing a new generation purge-and-trap concentrator system.* Tekmar Company Monograph, Pitt. Con. 1993.
3. *Formaldehyde, 2-Butoxyethanol and 1-tert-Butoxypropan-2-ol.* IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol. 88 (2006), WHO Press. 2006.
4. **Salthammer T., Mentese S., Marutzky R.:** *Formaldehyde in the Indoor Environment.* Chem. Rev., 110, 2536–2572 (2010).
5. *Organic Indoor Air Pollutants.* 2nd Edition, Edited by Tunga Salthammer and Erik Uhde, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2009.
6. Zarządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 12 marca 1996 r. w sprawie dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia, wydzielanych p na pobyt ludzi (M.P. 1996, nr 19 poz. 231)
7. PN-EN 13986:2006 Płyty drewnopochodne do stosowania w budownictwie – Właściwości, ocena zgodności i oznakowanie

8. PN-EN 717-1:2006 Płyty drewnopochodne – Oznaczanie emisji formaldehydu – Część 1: Emisja formaldehydu metodą komorową
9. **Nowacka M., Kaniowska-Klarzyńska E.:** *Metoda oznaczania emisji formaldehydu z wyrobów budowlanych metodą komorową z zastosowaniem techniki GC-MS w połączeniu z systemem Purge & Trap*. Gaz Woda i Technika Sanitarna, w druku.
10. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r w sprawie wymagań dotyczących jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. nr 61, poz. 417 z dnia 5 kwietnia 2007r. z późniejszymi zmianami

Determination of Formaldehyde Emissions from Construction Products Using Chamber Method and GC-MS-PT

Abstract

Increased public awareness and concern for indoor air pollution health consequences for the internal environment, demand for building materials and items of equipment with low emission of organic compounds. Formaldehyde has been classified as toxic and carcinogenic category 1. Formaldehyde can cause allergies, conjunctivitis, cough, headache, and may cause irreversible changes in the risk of a health condition. In world there is still a lot of information on the toxicity of formaldehyde on the human body. The aim of the study was to evaluate the emission of formaldehyde and other compounds with a new analytical method with the identification. We demonstrated that GC-MS technique in combination with Purge & Trap (P&T) can be useful in the analysis of volatile organic compounds in building products containing synthetic resins.

Described method applies techniques to enable the determination of formaldehyde is based on air samples in laboratory chambers, followed by absorption in water, concentrating in Purge & Trap device and analysis volatile organic compounds technique of gas chromatography with MS detection.

The combination of GC-MS with Purge & Trap system provides 1000-fold concentration of samples prior to the chromatographic column DB-VRX (length 60 m, diameter 0,25 mm, a thickness of 1,4 microns stationary phase).

Elaborated method for determination of emissions of formaldehyde GC-MS-PT is characterised by good linearity of 1–80 $\mu\text{g/l}$ repeatability is 1.2% (for the concentration of 80 $\mu\text{g/l}$) and 7.5% (for concentrations of 1 mg/l). The uncertainty at the level of 1 $\mu\text{g/l}$ reaches 20.6%. The limit of quantification is 0.26 g/l , corresponding to emission of 1.3 $\mu\text{g/m}^3$.

The method is designed to analyze the emission of formaldehyde from samples: including laminate flooring, parquet, mineral wool and wood-based materials that is made by binding with adhesives or glues one or more of the following materials: wood fibres, or stripped, or sheared wood sheets, and/or wood residues from forest, plantations, sawn-wood, residues from pulp/paper industry as well recycled wood. Wood-based materials comprise: hardboard, fibreboard, medium density fibreboard, particleboard, OSB (Oriented Strand Board), plywood, and panels in solid wood. The term 'wood-based material' also refers to composite materials made from wood-based panels coated by plastics, or laminated plastics, metals and other coating materials as well as finished/semi-finished wood-based panels.

The results indicate that target compound varied in the range of 0.75 mg/m^3 for the panels completely covered up to 22.5 mg/m^3 for MDF. Emission of formaldehyde from samples of mineral wool was of 5.5 to $18.75 \text{ } \mu\text{g/m}^3$. Emissions of plywood veneered panels was 50.88 mg/m^3 .

Emission of formaldehyde from mineral wool samples ranged from 5.5 to 18.75 mg/m^3 . In the case of MDF emissions were above 50 mg/m^3 (58.4 and 54.0 mg/m^3).

Results of our research concerning emissions of formaldehyde from wood products confirm that such materials meet the requirements for the class of E1 in Europe. In materials intended for the use inside the premises with mineral wall the limit of formaldehyde concentrations was not exceeded. In construction products containing synthetic resins was confirmed by GC-MS of acetonitrile and acetone.

The performed identification of hazardous chemicals showed that wood-based materials emit irritating and allergenic substances: formaldehyde, acetonitrile, acetone, carbamide, formamide, acetaldehyde, acetic acid, dimethylsilanol, butanal, 2-butanone, 3-ethylbutanal.

Trace levels of aldehydes, amines, amides, nitriles and esters have been found in construction materials containing plastics resin formaldehyde.