

Joanna FABER
Krzysztof BRODZIK
Damian ŁOMANKIEWICZ
Anna GOŁDA-KOPEK
Jan NOWAK
Antoni ŚWIĄTEK

Temperature influence on air quality inside cabin of conditioned car

In present work results of researches on influence of temperature on air quality inside vehicle are presented. One new car was tested in different atmospheric conditions, after conditioning in climate chamber. Air quality was evaluated on the basis of detected volatile organic compounds (VOC) and calculated as toluene equivalent. Samples were collected onto solid sorbents and examined, after thermal desorption, with the use of gas chromatography (GC) method with flame ionisation (FID) and mass spectrometry (MSD) detectors.

Key words: air quality, indoor air, car cabin, VOC

Wpływ temperatury na jakość powietrza wewnątrz kabiny samochodu kondycjonowanego

W artykule opisano badania wpływu temperatury na jakość powietrza wewnątrz kabiny samochodu. Badaniom poddano jeden nowy samochód, który był kondycjonowany w różnych warunkach atmosferycznych w komorze klimatycznej. Jakość powietrza oceniono na podstawie emisji lotnych związków organicznych (LZO) oznaczonych i obliczonych jako równoważnik toluenu. Próbkę były pobierane na sorbenty stałe i badane, po przeprowadzeniu desorpcji termicznej, metodą chromatografii gazowej (GC) z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (FID) i spektrometrią mas (MSD).

Słowa kluczowe: jakość powietrza, powietrze wewnętrzne, kabina samochodu, LZO

1. Introduction

Nowadays, a human is surrounded by different kind of pollution, including air, water and bioenvironmental pollution. Various health organizations divided air pollutants into organic, inorganic and particular matter, but probably the main air pollutant, especially concerning indoor air, are organic volatile compounds (VOCs). Zabiegała [11] found that over 200 organic pollutants, mainly volatile organic compounds, can be identified in the indoor environment.

Mentioned above volatile organic compounds, according to The World Health Organization (WHO) [6], are all organic compounds, excluding pesticides, present as a vapour or gas in normal ambient temperature. In European Collaborative Action (ECA) Report no 19 [2] and according to WHO (1989) [6], VOCs were divided into four subclasses concerning their boiling-point range. Volatile Organic Compounds responsible for odour, which can be perceptible for human being, are the ones belonging to the group with boiling-point range within 50 to 260 °C. Another division can be made concerning chemical character of organic compounds (according to Appendix 1 to ECA Report no 19) and that approach will be used in present paper. VOCs can be divided into: aliphatic hydrocarbons (including alkenes), aromatic hydrocarbons, cycloalkanes, alcohols, aldehydes, ketones, glycol and glycoethers, acids, esters, halocarbons, acids terpenes and others. The authors of ECA Report no 19 suggested to include minimum 63 organic compounds in total VOC (TVOC) analysis. In present paper TVOC analysis included both all suggested

1. Wstęp

W obecnych czasach człowiek jest otoczony różnego typu zanieczyszczeniami, obejmującymi zarówno zanieczyszczenia powietrza oraz wody, jak i środowiska. Różne organizacje zdrowia dzielą zanieczyszczenia powietrza na: zanieczyszczenia organiczne, nieorganiczne i cząstki stałe, jednak za jedno z głównych zanieczyszczeń powietrza, szczególnie rozpatrując powietrze wewnętrzne, można uznać lotne związki organiczne (LZO). Zabiegała [11] podaje, że w środowisku wewnętrznym można zidentyfikować ponad 200 zanieczyszczeń organicznych, będących głównie lotnymi związkami organicznymi.

Wspomniane wyżej lotne związki organiczne, zgodnie z definicją Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) [6], oznaczają wszystkie związki organiczne, z wyłączeniem pestycydów, które są obecne w postaci pary lub formy gazowej w normalnej temperaturze otoczenia. W Raporcie nr 19 organizacji ECA [2] oraz WHO (1989) [6] LZO zostały podzielone na 4 podgrupy, uwzględniając zakres ich temperatur wrzenia. Za zapach, który może być wyczuwalny przez ludzi odpowiedzialne są lotne związki organiczne o temperaturach wrzenia od 50 do 260 °C. Inny podział, który może być zastosowany, opiera się na chemicznym charakterze związków organicznych i to podejście będzie wykorzystane w niniejszej pracy. Zgodnie z Załącznikiem nr 1 do Raportu nr 19 ECA, LZO mogą być podzielone na: węglowodory alifatyczne (włączając alkeny), węglowodory aromatyczne, cykloalkany, alkohole, aldehydy, ketony, glikole i glikoetery, kwasy organiczne, estry, halogenopochodne węglowodorów, terpeny i inne. Autorzy Raportu nr 19 sugerują również, żeby

63 organic compounds and others, with a considerable participation in TVOC emission.

Many reports of health organizations indicate a negative impact of VOCs exposition on human health. Some of organic compounds, like acetophenone, propylbenzene or tridecane, are eye, skin and/or respiratory system irritant, while others, like heptane and its isomers or buthyl acetate may also cause drowsiness, nausea and headache. Few organic compounds are reported to be carcinogenic, among them there are such compounds as furfural, benzene and styrene. Besides a possible negative health effect, a long-time exposition can also lead to sensory irritation of car user. In ECA Report [2] the effects of VOCs exposition on human health were reviewed. According to that report, in most cases, TVOC concentration in non-industrial indoor environment do not exceed $1\ 000\ \mu\text{g}/\text{m}^3$.

In car cabin, which is a specific indoor environment, TVOC concentration may be at higher level due to both much lower area than average room with greater amount of details used to equip car interior and higher temperature inside vehicle (exposition to direct sunlight). Fedoruk et. al. [3] found out that compounds: benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes, styrene, undecane and buthyl acetate are present in new car at the concentration level of $1\ 076\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ and alkyl-compounds of benzene are the main pollutants in indoor air. On the other hand, Yoshida et. al. [9] found TVOC in car cabin at concentration of $14\ 081\ \mu\text{g}/\text{m}^3$, with the main pollutants including aromatic compounds ($5\ 947\ \mu\text{g}/\text{m}^3$) and alkanes ($7\ 294\ \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Concerning those differences in determined TVOC concentration and composition, car intra-brand and intra-model dissimilarities, TVOC should be checked in controlled and static test conditions in order to determine real TVOC concentration inside vehicle. It is especially important taking into account that car driver may spend a considerable part of day inside vehicle [8, 11].

Concentration of VOCs and their nature is strictly connected with interior components and materials which they are made from [1, 8]. Johansson claimed [7], that within a weeks or months VOCs concentration inside car cabin decreases down to low level, but complete elimination of emitted organic compounds is impossible [11]. Moreover concentration of different VOCs may vary in time and is dependent on the interior temperature, since high temperature encourages higher emission of VOCs from indoor materials [3, 8, 10, 11]. However, probably with interior temperature increase not only VOC concentration increases, but also composition and/or kind of chemical group present in VOCs mixture changes. Zabiegała [11] suggested, that determination of total organic pollution of air is more representative and useful than determining individual compound concentration. However, knowledge about chemical composition and concentration of mixture VOCs emitted is very useful in order to find the source of air pollution and to eliminate the main indoor air pollutant.

The aim of this work was to:

- check whether changes of ambient temperature has a significant influence on TVOC emission inside car cabin,

do analizy całkowitej zawartości LZO (CLZO) włączyć minimum 63 związki organiczne. W niniejszym artykule analiza całkowitej zawartości LZO opierała się zarówno na sugerowanych 63 związkach organicznych, jak i innych, mających znaczący udział w całkowitej emisji LZO.

Wiele opracowań organizacji zdrowia wskazuje na możliwy negatywny wpływ na zdrowie człowieka narażenie na LZO. Niektóre związki organiczne, jak acetofenon, propylbenzen lub tridekan działają drażniąco na oczy, skórę lub/i układ oddechowy człowieka, podczas gdy inne, jak heptan i jego izomery lub octan butylu mogą również powodować senność, nudności i ból głowy. Niektóre ze związków organicznych, jak furfural, benzen i styren są uważane za rakotwórcze. Oprócz negatywnego wpływu na zdrowie długotrwałe narażenie na LZO może również prowadzić do podrażnienia zmysłów i irytacji użytkowników. W Raporcie ECA [2] zostały zestawione efekty narażenia ludzi na LZO. Zgodnie z tym Raportem, w większości przypadków, całkowite stężenie LZO w nieprzemysłowym środowisku wewnętrznym nie przekracza $1000\ \mu\text{g}/\text{m}^3$.

W kabinie samochodu, która może być uznana za specyficzne środowisko wewnętrzne, całkowita zawartość LZO może być większa zarówno ze względu na znacznie mniejszą powierzchnię niż przeciętnego pomieszczenia (ale z większą liczbą detali użytych do wyposażenia wnętrza samochodu), jak i wyższą temperaturę panującą wewnątrz samochodu (bezpośrednie działanie promieni słonecznych). Fedoruk i inni [3] wykazali, że związki, takie jak: benzen, toluen, etylobenzen, ksyleny, styren, undekan i octan butylu są obecne w nowych samochodach na poziomie stężeń $1\ 076\ \mu\text{g}/\text{m}^3$, a głównymi zanieczyszczeniami we wnętrzach pomieszczeń są alkilopochodne benzenu. Yoshida i inni [9] wykazali natomiast, że całkowite stężenie LZO w kabinie samochodu jest na poziomie $14\ 081\ \mu\text{g}/\text{m}^3$, a głównymi zanieczyszczeniami są związki aromatyczne ($5\ 947\ \mu\text{g}/\text{m}^3$) i alkany ($7\ 294\ \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Biorąc pod uwagę powyższe, różnice w oznaczonym całkowitym stężeniu LZO, niejednorodność między markami i między modelami samochodów, całkowita zawartość LZO wewnątrz pojazdów powinna być sprawdzana w ustalonych warunkach pomiaru. Określenie zawartości LZO jest szczególnie istotne, gdy bierze się pod uwagę to, że kierowca może spędzać znaczącą część dnia wewnątrz pojazdu [8, 11].

Stężenie LZO i ich charakter są ściśle związane z wyposażeniem wnętrza kabiny i rodzajem materiałów, z których zostało ono wykonane [1, 8]. Johansson [7] stwierdziła, że stężenie LZO w kabinie samochodu spada do niskich poziomów w przeciągu kilku tygodni lub miesięcy, jednak niemożliwe jest całkowite wyeliminowanie wyemitowanych związków organicznych [11]. Co więcej, stężenie różnych LZO może się zmieniać w czasie i jest zależne od temperatury panującej wewnątrz kabiny, ponieważ podwyższona temperatura powoduje zwiększoną emisję LZO z materiałów [3, 8, 10, 11]. Jednak, prawdopodobnie wraz ze wzrostem temperatury wewnątrz kabiny, wzrasta nie tylko stężenie LZO, ale zmianie ulega również skład i/lub charakter chemiczny grup obecnych w mieszaninie LZO. Zabiegała [11] podaje, że oznaczenie całkowitego zanieczyszczenia

- find out the correlation between temperature increase and TVOC emission,
- find which VOCs have a significant participation in TVOC emission (in other words which VOCs are the main pollutants),
- calculate total VOC emission (expressed as toluene equivalent).

ECA recommend some analytical procedure of TVOC sampling and analyzing, but in this work some modification were made, as they allowed to obtain more precise results.

2. Methodology

The vehicle under study was one new car with 81 km of mileage with no fuel leakage. Air sample was collected from car cabin in ambient air (20 °C), without any previous car conditioning. After that, tested car was placed in environmental test chamber (length: 8.7 m; width: 7.1 m; height: 3.15 m; temperature range $-45 \div +75$ °C) with controlled temperature, set to +30 °C, +40 °C and +50 °C, and then was conditioned for 24 h in each temperature before collecting of air samples. The aim of this conditioning was to stabilize atmospheric condition inside cabin and to establish a balance of indoor air composition. The car was not ventilated before and during the tests. Additionally, the atmospheric temperature, pressure and relative humidity were controlled inside the car during sampling, as presented in Table 1. Sampling was held over the driver's seat on the height of drivers shoulder, with engine off and all doors and windows closed (static conditions). Indoor air samples were collected in each temperature onto two sorbents: Tenax TA (porous polymer sorbent) and Carbograph 1TD (graphitised carbon black sorbent) simultaneously. Carbograph 1TD was chosen as main sorbent to determine a wide range of VOCs, present in indoor air, while Tenax TA is relevant to determine semi-volatile organic compounds (SVOC) and was applied as complementary sorbent. Application of two sorbents, with different physical properties, allows to determine a wide spectrum of organic compounds present in car cabin [4]. Samples were collected with the use of SKC PCM TX-8 air sampling pumps for 20 minutes at the air flow of 100 mL/min, total volume of each collected sample was 2 000 mL/min.

All thermal desorption tubes with collected air samples were analyzed with the use of thermal desorption system Unity2 (Markes). The gas chromatographic system used was an Agilent 7890A equipped with a flame ionisation detector and coupled with mass detector (Agilent MSD 5975C). Gas chromatograph was equipped with column splitter which allowed to simultaneous analysis on both, FID and MS, detectors. All detected VOCs and total VOCs emission were calculated as toluene equivalent (TE, $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Identification of VOCs was made with the use of US NIST 08 database.

3. Results and discussion

Concentrations of individual compounds, determined in air from car cabin, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ as TE, are presented in Table 2. In Fig. 1 the main VOCs groups concentration in car cabin in

powietrza związkami organicznymi jest bardziej użyteczne i reprezentatywne, niż oznaczanie stężeń pojedynczych związków. Jednak znajomość składu chemicznego i stężeń poszczególnych związków wchodzących w skład mieszaniny wyemitowanych LZO jest bardzo użyteczna w celu znalezienia źródła zanieczyszczenia powietrza i wyeliminowania komponentu, który powoduje główne zanieczyszczenie.

Celem niniejszej pracy było:

- sprawdzenie, czy zmiana temperatury otoczenia ma znaczący wpływ na całkowitą emisję LZO wewnątrz kabiny samochodu,
- określenie korelacji pomiędzy wzrostem temperatury a całkowitą emisją LZO,
- określenie, który LZO ma znaczący udział w całkowitej emisji (czyli, który LZO jest odpowiedzialny za główne zanieczyszczenia),
- określenie wielkości całkowitej emisji LZO (wyrażonej jako równoważnik toluenu).

ECA rekomenduje pewne procedury analityczne, które mogą być zastosowane do pobierania i analizy próbek w celu oznaczenia LZO, jednak w niniejszej pracy zastosowano pewne modyfikacje, które pozwoliły na uzyskanie bardziej precyzyjnych wyników.

2. Metodyka

Badaniom poddano samochód nowy, o przebiegu 81 km, w którym nie zaobserwowano wycieku paliwa. Z wnętrza kabiny pobrano próbkę powietrza w temperaturze otoczenia (20 °C), bez wcześniejszego kondycjonowania samochodu. Następnie badany samochód umieszczono w komorze środowiskowej (długość: 8,7 m; szerokość: 7,1 m; wysokość: 3,15 m; zakres temperatur: $-45 \div +70$ °C) z kontrolowaną temperaturą i był kondycjonowany przez 24 h, przed pobieraniem próbek powietrza, w temperaturze +30 °C, +40 °C oraz +50 °C. Kondycjonowanie miało na celu stabilizację warunków atmosferycznych wewnątrz kabiny i ustalenie równowagi składu

Table 1. Atmospheric conditions inside vehicle during sampling

Tabela 1. Warunki atmosferyczne wewnątrz samochodu podczas pobierania próbek

| Set temperature/ zadana tempera- tura | Indoor tempera- ture/temperatura wewnętrzna [°C] | Relative humi- dity/wilgotność względna [%] | Atmospheric pressure/ ciśnienie atmosfery- czne [hPa] |
|---|--|---|---|
| 20 | 19.8 | 44.3 | 987.2 |
| 30 | 29.5 | 22.4 | 989.0 |
| 40 | 39.1 | 15.4 | 974.4 |
| 50 | 47.9 | 8.8 | 973.6 |

powietrza wewnątrz samochodu. Podczas pomiarów i przed nimi samochód nie był wentylowany. Dodatkowo prowadzono kontrolę temperatury powietrza, ciśnienia atmosferycznego i wilgotności względnej wewnątrz kabiny podczas pobierania próbek (tab. 1). Próbki powietrza pobierano z siedzenia kierowcy, na wysokości ramion, przy wyłączonym silniku i zamkniętych drzwiach (warunki statyczne). Próbki powietrza pobierano w każdej temperaturze równocześnie na dwa adsorbenty stałe: Tenax TA (polimer porowaty) i Carbograph 1TD (węgiel grafitowany). Adsorbent Carbograph 1TD został wybrany jako główny adsorbent, odpowiedni do oznaczania

function of temperature is presented. As main VOCs groups all groups of identified organic compounds with participation in TVOC emission over 1% are regarded. Presented data include only compounds that were present in car cabin in at least three of tested atmospheric conditions and therefore not all recommended by ECA compounds were listed.

All presented data indicates, that main air pollutants in car cabin in each temperature were compounds from group of alkanes (from 17.2% to 57.9% of TVOC emission) and aromatic hydrocarbons (from 7.4% to 17.8% of TVOC emission). The next group of pollutants were alcohols with average participation in TVOC emission at the level of 2.4% and aldehydes together with ketones, with average participation in TVOC emission at the level of 2.2%.

Total VOCs and the main VOCs concentration in air sampled from tested vehicle's cabin increased with the inside temperature increase, as presented in Fig. 2. In 50 °C total interior emission was about eleventh times higher than in 20 °C, and increased from 20 °C to 30 °C by 63.3%, from 30 °C to 40 °C by 42.7% and from 40 °C to 50 °C by 58.5%. Observed growth was exponential. In case of main VOCs the growth of emission with temperature was linear with the total growth of 77.7% with the temperature increase from 20 °C to 50 °C, and average growth of 39% in each case of temperature growth of 10 °C. Moreover, only in temperature of 20 °C main VOCs concentration was similar to TVOC concentration (79.7%) and main VOCs ratio to TVOC decreased with temperature increase. This dependence indicates, that the higher temperature inside vehicle, the more compounds with different chemical formula can be observed inside vehicle.

The most significant concentration growth with interior temperature increase was observed for alkanes. Although only slight growth of concentration was observed between 20 °C and 30 °C (from about 833 to about 966 µg/g, which means 13.8% growth), temperature increase of next 10 °C led to alkanes concentration growth of 41.2% and 42.1% with temperature increase from 40 °C to 50 °C. In case of aromatic compounds, a growth of 91.0%, from 20 °C to 50 °C, was observed. The highest growth of aromatic compounds concentration was observed with increase of temperature from 20 °C to 30 °C. In higher temperatures the concentra-

szerokiego zakresu LZO obecnych wewnątrz samochodu, podczas gdy Tenax TA był odpowiedni do oznaczania średnio-lotnych związków organicznych (SLZO) i został zastosowany jako adsorbent dodatkowy. Zastosowanie dwóch adsorbentów, o różnych właściwościach fizycznych, pozwoliło na oznaczenie szerokiego zakresu związków organicznych obecnych w kabinie samochodu [4]. Próbkę powietrza były pobierane z wykorzystaniem pompek SKC PCM TX-8 przez 20 minut z przepływem powietrza 100 mL/min (całkowita objętość pobranego powietrza wynosiła 2 000 mL/min).

Wszystkie rurki z pobranymi na adsorbenty próbkami powietrza były analizowane z wykorzystaniem systemu desorpcji termicznej Unity2 (Markes). Analizy prowadzono z wykorzystaniem chromatografu gazowego Agilent 7890A, wyposażonego w detektor płomieniowo-jonizacyjny sprzężony z detektorem mas (Agilent MSD 5975C). Chromatograf gazowy został wyposażony w splitter, który pozwolił na prowadzenie równoczesnej analizy zarówno na detektorze FID, jak i MSD. Wszystkie oznaczone lotne związki organiczne oraz całkowita emisja LZO zostały obliczone jako równoważnik toluenu (TE, µg/m³). Oznaczone LZO zostały zidentyfikowane z wykorzystaniem biblioteki US NIST 08.

3. Wyniki badań i dyskusja

Stężenia poszczególnych związków, oznaczonych w powietrzu pobranym z kabiny samochodu, w µg/m³ jako TE, przedstawiono w tabeli 2. Na rysunku 1 przedstawiono stężenia głównych grup LZO w zależności od temperatury. Za główne grupy LZO uznano wszystkie grupy zidentyfikowanych związków organicznych o udziale powyżej 1% w całkowitej emisji LZO. Przedstawione dane obejmują jedynie związki, które były obecne w kabinie samochodu w przynajmniej trzech z badanych warunków atmosferycznych, w związku z tym nie wszystkie rekomendowane przez ECA związki ujęto w zestawieniu.

Przedstawione dane wskazują, że głównymi zanieczyszczeniami organicznymi powietrza w kabinie samochodu w każdej temperaturze były alkanany (od 17,2% do 57,9% całkowitej emisji LZO) i związki aromatyczne (od 7,4% do 17,8% całkowitej emisji LZO). Kolejną grupą związków powodującą zanieczyszczenie w kabinie samochodu były alkohole, ze średnim udziałem w całkowitej emisji LZO na poziomie 2,4%, oraz aldehydy i ketony, ze średnim udziałem w całkowitej emisji LZO na poziomie 2,2%.

Całkowita emisja LZO oraz stężenie głównych lotnych związków organicznych w próbkach powietrza pobranych z kabiny badanego samochodu wzrastały wraz ze wzrostem temperatury wewnątrz samochodu (rys. 2). W temperaturze 50 °C całkowita emisja wewnętrzna była około jedenastokrotnie wyższa niż w 20 °C i wzrastała wraz ze wzrostem temperatury od 20 °C do 30 °C o 63,3%, od 30 °C do 40 °C o 42,7% i od 40 °C do 50 °C o 58,5%. Obserwowany wzrost miał charakter wykładniczy. Dla głównych LZO wzrost emisji wraz ze wzrostem temperatury miał charakter liniowy i ze wzrostem temperatury z 20 °C do 50 °C wyniósł 77,7%, przy czym przeciętny wzrost emisji LZO w każdym przypadku wyniósł 39% wraz ze wzrostem temperatury o 10 °C. Ponadto tylko w temperaturze 20 °C stężenie głównych

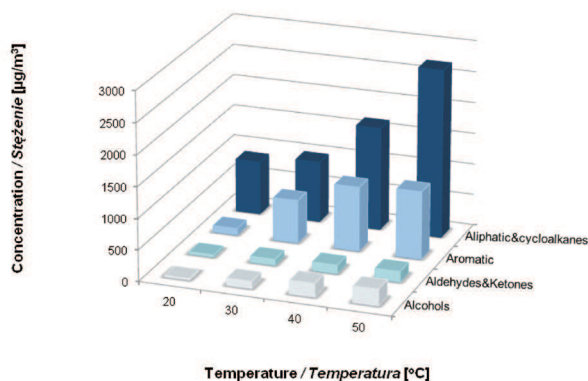


Fig. 1. Different group of VOC concentration in function of temperature
Rys. 1. Stężenie różnych grup LZO w zależności od temperatury

Table 2. List of main VOC concentration [$\mu\text{g/g}$] in car cabin in function of temperature
 Tabela 2. Wykaz stężeń głównych LZO [$\mu\text{g/g}$] w kabinie samochodu w zależności od temperatury

| Compound/ związek | CAS | Temperature/temperatura [°C] | | | | |
|--|--|---------------------------------|--------------|--------------|---------------|---------------|
| | | 20 | 30 | 40 | 50 | |
| Aliphatic hydrocarbons (alkanes&cycloalkanes)/ Węglowodory alifatyczne (alkany i cykloalkany) | 2-methylpentane | 107-83-5 | 145.7 | 24.4 | 34.9 | 13.9 |
| | 3-methylpentane | 96-14-0 | 93.7 | 11.5 | 7.2 | 2.6 |
| | Methylcyclopentane | 96-37-7 | 145.7 | 9.5 | 5.5 | 4.5 |
| | Hexane | 110-54-3 | 212.3 | 21.7 | 15.7 | 7.1 |
| | Methylcyclohexane | 108-87-2 | 14.5 | 15.0 | 14.0 | 16.9 |
| | Heptane | 142-82-5 | 19.5 | 17.9 | 16.0 | 245.1 |
| | 2-methylheptane | 592-27-8 | 3.2 | 1.6 | 3.8 | 481.7 |
| | 2,4-dimethylheptane | 2213-23-2 | 1.1 | 51.4 | 167.6 | 330.6 |
| | Octane | 111-65-9 | 3.4 | 12.6 | 20.4 | 80.9 |
| | 4-methyloctane | 2216-34-4 | 0.8 | 30.4 | 91.1 | 168.7 |
| | 2,6-dimethyloctane | 2051-30-1 | 0.6 | 4.6 | 6.2 | 5.2 |
| | Decane | 124-18-5 | 12.1 | 91.5 | 135.1 | 156.7 |
| | 2-methyldecane | 6975-98-0 | 3.8 | 56.8 | 97.1 | 121.9 |
| | 3-methyldecane | 13151-34-3 | 4.0 | 37.1 | 63.4 | 73.3 |
| | 4-methyldecane | 2980-69-0 | 4.1 | 39.3 | 62.5 | 75.6 |
| | Undecane | 1120-21-4 | 48.1 | 114.6 | 140.0 | 140.0 |
| | 2-methylundecane | 7045-71-8 | 15.1 | 52.1 | 60.3 | 86.0 |
| | 3-methylundecane | 1002-43-3 | 24.4 | 58.2 | 62.6 | 80.1 |
| | 4-methylundecane | 2980-69-0 | 7.4 | 21.6 | 25.2 | 39.7 |
| | Dodecane | 112-40-3 | 58.1 | 191.9 | 387.8 | 430.7 |
| | Tridecane | 629-50-5 | 9.7 | 32.1 | 68.5 | 95.7 |
| | Tetradecane | 629-59-4 | nd(1) | 8,2 | 20,7 | 22,3 |
| | Pentadecane | 629-62-9 | nd(1) | 8,2 | 25,6 | 29,0 |
| Decahydronaphthalene | 91-17-8 | 5.6 | 54.2 | 113.1 | 133.3 | |
| Total | | | 832.8 | 966.4 | 1644.3 | 2841.4 |
| Aromatic hydrocarbons/ Węglowodory aromatyczne | Toluene | 108-88-3 | 33.3 | 90.9 | 126.4 | 126.0 |
| | 2-ethyltoluene | 611-14-3 | 3.9 | 13.5 | 29.2 | 41.6 |
| | Ethylbenzene | 100-41-4 | 9.7 | 72.5 | 99.4 | 112.8 |
| | Propylbenzene | 103-65-1 | 3.0 | 13.2 | 22.6 | 27.9 |
| | Xylenes | 108-38-3 106-42-3 95-47-6 | 44.5 | 390.2 | 554.5 | 642.6 |
| | (1-methylethyl) benzene | 98-82-8 | 1.3 | 8.0 | 14.3 | 17.3 |
| | (1-ethyl-3-methyl) benzene (3-ethyltoluene) | 620-14-4 | 3.4 | 28.1 | 48.9 | 67.9 |
| | 1,3,5-trimethylbenzene | 108-67-8 | 1.6 | 23.7 | 32.3 | 30.3 |
| | Naphthalene | 91-20-3 | 4.1 | 22.8 | 39.9 | 61.2 |
| | Styrene | 100-42-5 | 2.9 | 22.0 | 51.5 | 67.1 |
| | α -methylstyrene | 98-83-9 | 2.4 | 11.3 | 18.6 | 23.1 |
| | Total | | | 110.1 | 696.3 | 1037.7 |
| Alcohols/ Alkohole | 1-butanol | 71-36-3 | 6.9 | 19.7 | 12.9 | 36.7 |
| | 2-ethyl-1-hexanol | 104-76-7 | 6.0 | 62.1 | 107.5 | 137.9 |
| | Phenol | 108-95-2 | 13.8 | 37.1 | 99.2 | 93.1 |
| | Total | | | 26.7 | 118.8 | 219.6 |
| Glycols/Glikole | 2-butoxyethanol | 111-76-2 | 1.8 | 5.0 | 6.1 | 13.2 |
| Aldehydes/ Aldehydy | Benzaldehyde | 100-52-7 | nd(1) | 35.8 | 60.8 | 76.0 |
| | Furfural | 1998-01-01 | 1.4 | 3.8 | 4.4 | 1.9 |
| | Total | | | 1.4 | 39.6 | 65.2 |
| Ketones/Ketony | 2-butanone | 78-93-3 | 3.3 | 6.3 | 2.6 | 16.5 |
| | Methylisobutylketone | 108-10-1 | 11.8 | 20.5 | 23.1 | 0.0 |
| | Cyclohexanone | 108-94-1 | 3.0 | 13.5 | 20.6 | 35.4 |
| | Acetophenone | 98-86-2 | 22.5 | 26.4 | 35.4 | 45.7 |
| | Total | | | 40.6 | 66.6 | 81.7 |
| Esters/Estry | Buthylacetale | 123-86-4 | 2.7 | 23.8 | 32.3 | 40.0 |
| Sum/suma | | | 1016 | 1917 | 3087 | 4556 |
| Total VOC emission/calkowita emisja LZO | | | 1 438 | 3 914 | 6 836 | 16 492 |
| Sum/total VOC emission [%]/Suma/calkowita emisja LZO | | | 70.7 | 49.0 | 45.2 | 27.6 |

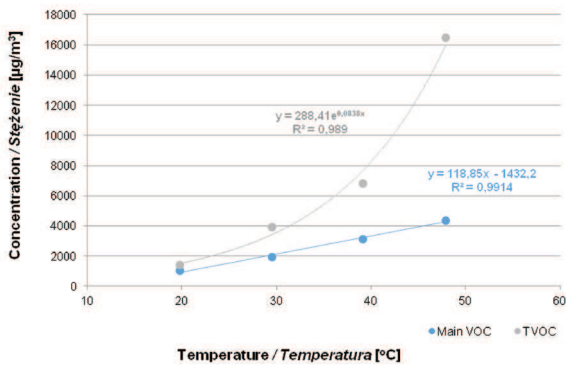


Fig. 2. Emission of TVOC and main VOC in function of temperature
Rys. 2. Emisja TVOC i głównych LZO w zależności od temperatury

tion of aromatic compounds also increased, but this growth was not so significant.

Individual compounds share in alkanes group is presented in Fig. 3. Among alkanes group, which included aliphatic hydrocarbons and cycloalkanes, the highest concentration in ambient temperature (20 °C) was observed for pentane and its isomers and hexane and its isomers. In higher temperatures this dependence changed and emission of heavier hydrocarbons (straight and branched) was observed. The percentage share of individual compounds was strongly dependent on temperature changes, and the most significant growth was observed for heptane and its isomers. As presented in Fig. 4, in case of aromatic hydrocarbons group, the most significant concentration growth was observed for xylene and its isomers, and it can be stated that those compounds are the main car cabin pollutants among aromatic compounds. Moreover, taking into account the compounds share in aromatic compounds emission, the percentage contents of individual compounds is nearly constant and do not depend on temperature changes.

To sum up, the concentrations of each chemical group of compounds inside car cabin were as follows: 833 – 2841 µg/m³ (17 – 58% of TVOC emission) for alkanes and cycloalkanes; 110 – 1218 µg/m³ (7 – 18% of TVOC emission) for aromatic hydrocarbons; 27 – 268 µg/m³ (2 – 3% of TVOC emission) for alcohols; 42 – 175 µg/m³ (1 – 3% of TVOC emission) for aldehydes and ketones. The concentration of the sum of

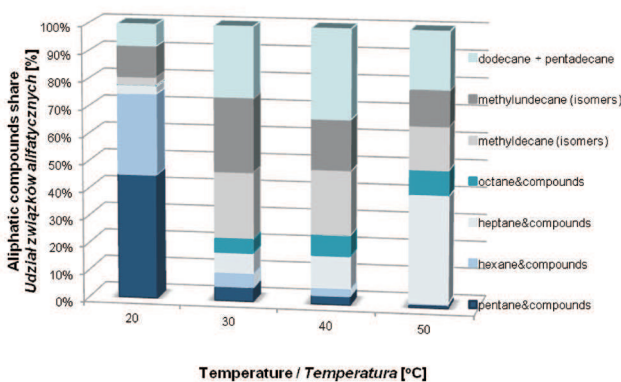


Fig. 3. Compounds share in aliphatic and cycloalkanes group
Rys. 3. Udział związków alifatycznych i cykloalkanów

LZO było zbliżone do całkowitego stężenia LZO (79,7%), w wyższych temperaturach stosunek głównych LZO do całkowitej zawartości LZO malał wraz ze wzrostem temperatury. Ta zależność wskazuje, że im wyższa temperatura panuje wewnątrz pojazdu, tym więcej jest obecnych w samochodzie związków o różnych strukturach chemicznych.

Najbardziej znaczący wzrost stężenia wraz ze wzrostem temperatury wewnątrz kabiny był obserwowany w przypadku alkanów. Pomimo że tylko niewielki wzrost stężenia związków z tej grupy zaobserwowano pomiędzy 20 °C a 30 °C (z około 833 do około 966 µg/g, co oznacza wzrost o 13,8%), wzrost temperatury o kolejne 10 °C prowadził do wzrostu stężenia alkanów o 41,2% oraz o 42,1% ze wzrostem temperatury z 40 °C do 50 °C. W przypadku związków aromatycznych zaobserwowano wzrost o 91,0% wraz ze wzrostem temperatury z 20 °C do 50 °C. Największy wzrost stężenia związków aromatycznych zaobserwowano przy wzroście temperatury z 20 °C do 30 °C. W wyższych temperaturach stężenie związków aromatycznych również rosło, jednak ten wzrost nie był znaczący.

Udział poszczególnych związków w grupie alkanów przedstawiono na rys. 3. Spośród alkanów, które obejmowały węglowodory alifatyczne i cykloalkany, największe stężenie w temperaturze otoczenia (20 °C) zaobserwowano dla pentanu i jego izomerów oraz heksanu i jego izomerów. W wyższych temperaturach ta zależność się zmieniała i wyższą emisję zaobserwowano przy występowaniu węglowodorów cięższych (prosty i rozgałęzionych). Udział procentowy poszczególnych związków był silnie uzależniony od zmian temperatury, przy czym najbardziej znaczący wzrost zaobserwowano w odniesieniu do heptanu i jego izomerów. Jak to przedstawiono na rys. 4, dla związków aromatycznych najbardziej znaczący wzrost stężenia zaobserwowano dla ksyleny i jego izomerów. Można założyć, że związki te stanowią główne zanieczyszczenie powietrza wewnątrz samochodu spośród grupy związków aromatycznych. Ponadto, biorąc pod uwagę udział procentowy w emisji związków aromatycznych, zawartość poszczególnych związków jest niemal stała i nie zależy od zmian temperatury.

Podsumowując, stężenia poszczególnych grup związków wewnątrz kabiny samochodu były następujące: 833 – 2841 µg/m³ (17 – 58% całkowitej emisji LZO) dla alkanów i cykloalkanów; 110 – 1218 µg/m³ (7 – 18% całkowitej emisji LZO) dla związków aromatycznych; 27 – 268 µg/m³ (2 – 3% całkowitej emisji LZO) dla alkoholi; 42 – 175 µg/m³ (1 – 3% całkowitej emisji LZO) dla aldehydów i ketonów. Stężenie sumy wybranych alkanów i związków aromatycznych odpowiada za ponad 65% całkowitej emisji LZO w temperaturze 20 °C i niemal 25% całkowitej emisji LZO w temperaturze 50 °C.

W tabeli 3 przedstawiono możliwe efekty zdrowotne z powodu narażenia ludzi na różne LZO, które zostały wykryte w powietrzu z kabiny samochodu. Przedstawione dane zaczerpnięto z różnych kart charakterystyki substancji niebezpiecznych (Material Safety Data Sheet, MSDS) lub opracowań i raportów organizacji zdrowia i odnoszą się do czystej substancji chemicznej. Należy podkreślić, że możliwe negatywne skutki zdrowotne wyemitowanych LZO mogą się różnić, w przeciwieństwie do narażenia na substancję

selected alkanes and aromatic compounds accounted for over 65% of TVOC emission in temperature of 20 °C and nearly 25% of TVOC emission in temperature of 50 °C.

In Table 3 possible effects to human health of exposition to different VOCs, determined in air inside car cabin, is presented. Those negative influences were taken from different Material Safety Data Sheet (MSDS) or health organization reports and apply to pure chemical substance. It should be noticed that possible health effects of emitted VOCs can be probably different than in case of pure substance exposure. After all, complex mixture of emitted VOCs can lead to similar health and sensory inconvenience, especially taking into account fact, that none of detected organic compounds is without effect to human health.

Table 3. Possible health effects of exposition on VOC found in car cabin

Tabela 3. Możliwe skutki zdrowotne narażenia na LZO wykrytych w kabinie samochodu

| Health effect/skutek zdrowotny | Compound/związek |
|--|---|
| eye/skin/respiratory irritation/podrażnienie oczu/skóry/dróg oddechowych | all listed in Table 2/wszystkie wymienione w tab. 2 |
| headache, drowsiness/ból głowy, senność | 1,3,5-trimethylbenzene; 1-butanol; buthyl acetate; decane; ethylbenzene; 1-ethyl-3-methylbenzene; 2-butoxyethanol; hexane; heptane; 2-butanone; methylcyclohexane; 2-methylheptane; 2-methylpentane; 3-methylpentane; naphthalene; octane; pentadecane; styrene; tetradecane; toluene |
| vomiting/nudności | 1,3,5-trimethylbenzene; 1-ethyl-3-methylbenzene; 2-butoxyethanol; hexane; heptane; 2-butanone; naphthalene; xylenes; pentadecane; tetradecane |
| depression, influence on central nervous system/depresja, działanie na centralny układ nerwowy | 1-butanol; buthyl acetate; 2-ethyltoluene; styrene |
| excitation/pobudzenie | naphthalene; xylenes |
| carcinogen/rakotwórczy | furfural; naphthalene |
| damage to organs/uszkadza organy wewnętrzne | phenol; styrene; toluene |

4. Conclusions

Chemical composition of indoor air from car cabin is diversified and strongly depends on temperature inside vehicle. With temperature growth total emission of organic compounds increases and in higher temperature more heavy hydrocarbons and methyl-compounds were present in car interior.

The main five pollutants inside car cabin were:

- in temperature 20 °C: hexane, methylcyclopentane, methylpentane, dodecane and undecane,
- in temperature 30 °C: xylenes, dodecane, undecane, decane and toluene,
- in temperature 40 °C: xylenes, dodecane, 2,4-dimethylheptane, undecane and decane,
- in temperature 50 °C: xylenes, heptane, dodecane, 2,4-dimethylheptane and 2-methylheptane.

Only few compounds from group of alcohols, glycols and aldehydes/ketones were observed in car cabin in all tested atmospheric conditions.

Determination of total organic emission from car equipment give only a view of the sum of compounds concentration which are present inside car. Unfortunately, if only the sum of

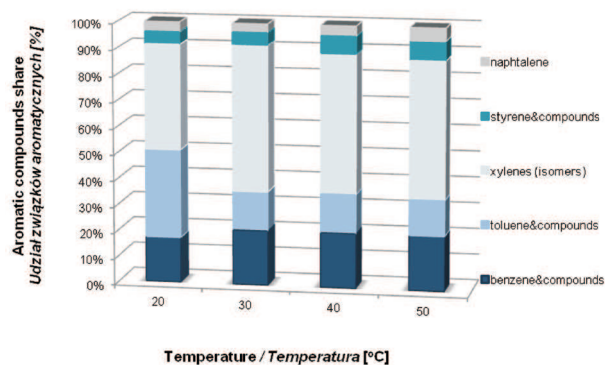


Fig. 4. Compounds share in aromatic group

Rys. 4. Udział związków aromatycznych

czystą. Pomimo tego złożona mieszanina wyemitowanych LZO może prowadzić do podobnych efektów zdrowotnych i negatywnych odczuć, szczególnie biorąc pod uwagę fakt, że żaden z oznaczonych związków organicznych nie pozostaje bez wpływu na zdrowie człowieka.

4. Wnioski

Skład chemiczny powietrza wewnątrz kabiny samochodu jest zróżnicowany i silnie zależy od temperatury panującej wewnątrz samochodu. Wraz ze wzrostem temperatury całkowita emisja LZO wzrasta i w wyższych temperaturach w kabinie sa-

mochodu stwierdzono obecność większej ilości cięższych węglowodorów i metylo pochodnych węglowodorów.

Głównymi związkami organicznymi powodującymi zanieczyszczenie wnętrza kabiny były:

- w temperaturze 20 °C: heksan, metylocyklopentan, metylopentan, dodekan i undekan,
- w temperaturze 30 °C: ksyleny, dodekan, undekan, dekan i toluen,
- w temperaturze 40 °C: ksyleny, dodekan, 2,4-dimetyloheptan, undekan i dekan,
- w temperaturze 50 °C: ksyleny, heptan, dodekan, 2,4-dimetyloheptan i 2-metyloheptan.

Tylko kilka związków z grupy alkoholi, glikoli i aldehydów/ketonów zostało oznaczonych w kabinie samochodu we wszystkich badanych temperaturach.

Oznaczenie całkowitej emisji lotnych związków organicznych z wyposażenia kabiny samochodu pozwala na uzyskanie informacji jedynie na temat stężenia sumy związków, które są obecne wewnątrz kabiny. Niestety, takie podejście nie pozwala na uzyskanie informacji na temat rodzaju związków, które powodują zanieczyszczenie kabiny oraz ich stężeń. Ponadto niemożliwe może się okazać wytypowanie detalu, który jest prawdopo-

organic compounds is determined, there is no knowledge about main pollutants and their concentration. Moreover, finding a possible source of pollution (proper component which emit the most VOC) could be impossible and no preventive actions could be performed. According to these statements, it seem to be appropriate to determine and identify all organic compounds that have a significant participation in VOCs emission.

Acknowledgments

Financial support from National Centre for Research and Development (project No. N R10 0048 10) is gratefully acknowledged.

dobnym źródłem zanieczyszczenia (czyli detalu, który emituje najwięcej LZO), i w związku z tym jego wyeliminowanie jako elementu wyposażenia. Zgodnie z powyższymi danymi, celowe wydaje się oznaczenie i identyfikowanie wszystkich związków organicznych, które mają znaczący udział w emisji LZO.

Podziękowania

Badania wykonano w ramach projektu badawczego finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (Projekt # N R10 0048 10).

Paper reviewed/Artykuł recenzowany

Bibliography/Literatura

- [1] Chien Y.-Ch.: Variations in amounts and potential sources of volatile organic chemicals in new cars. *Science of the Total Environment* 382 (2007), p. 228-239.
- [2] ECA Report No 19: Total Volatile Organic Compounds (TVOC) in Indoor Air Quality investigations. Luxembourg 1997.
- [3] Fedoruk M. J., Kerger B.D.: Measurement of volatile organic compound inside automobiles. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology* (2003) 13, p. 31-41.
- [4] Gołda-Kopek A., Faber J., Łomankiewicz D., Brodzik K., Nowak J., Świątek A.: Identification of in-vehicle Volatile Organic Compounds by adsorption/thermal desorption-GC/MS. *Proceedings of Air Quality – Science and Application 2012, Athens, Greece.*
- [5] Indoor air quality hazards of new car. *Air Quality Sciences, Inc.* 2006.
- [6] Indoor air quality: organic pollutants, WHO, 1989.
- [7] Johansson I.: The role of volatile organic compounds in the assessment of indoor air quality. Stockholm 1999.
- [8] Organic Indoor Air Pollutants. Occurrence, Measurement, Evaluation. 2nd edition. WILEY-VCH 2009.
- [9] Yoshida T., Matsunaga I.: A case study on identification of airborne compounds and time of a new car for private use. *Environmental International* 32 (2006), p. 58-79.
- [10] You K., Ge Y., Hu B., Ning Z., Zhao S., Zhang Y., Xie P.: Measurement of in-vehicle volatile organic compounds under static conditions. *Journal of Environmental Sciences* 19 (2007), p. 1208-1213.
- [11] Zabiegała B.: Organic compounds in indoor environments. *Polish Journal of Environmental Studies Vol. 15, No 3 (2006), p. 383-393.*

Joanna Faber, MEng. – research specialist, BOSMAL Automotive Research and Development Institute Ltd in Bielsko-Biała.

Mgr inż. Joanna Faber – specjalista ds. badań w Zakładzie Materialoznawstwa, Instytut Badań i Rozwoju Motoryzacji BOSMAL Sp. z o.o., Bielsko-Biała.

e-mail: joanna.faber@bosmal.com.pl



Krzysztof Brodzik, DEng. – research-technical specialist, BOSMAL Automotive Research and Development Institute Ltd in Bielsko-Biała.

Dr inż. Krzysztof Brodzik – specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Materialoznawstwa, Instytut Badań i Rozwoju Motoryzacji BOSMAL Sp. z o.o., Bielsko-Biała.

e-mail: krzysztof.brodzik@bosmal.com.pl



Damian Łomankiewicz, MSc. – chemical laboratory manager, BOSMAL Automotive Research and Development Institute Ltd in Bielsko-Biała.

Mgr Damian Łomankiewicz – kierownik Pracowni Chemicznej, Zakład Materialoznawstwa, Instytut Badań i Rozwoju Motoryzacji BOSMAL Sp. z o.o., Bielsko-Biała.

e-mail: damian.lomankiewicz@bosmal.com.pl



Anna Gołda-Kopek, PhD. – research-technical specialist, BOSMAL Automotive Research and Development Institute Ltd in Bielsko-Biała.

Dr Anna Gołda-Kopek – specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Materialoznawstwa, Instytut Badań i Rozwoju Motoryzacji BOSMAL Sp. z o.o., Bielsko-Biała.

e-mail: anna.golda-kopek@bosmal.com.pl



Jan Nowak, MEng. – head of the Materials Testing Department, BOSMAL Automotive Research and Development Institute Ltd in Bielsko-Biała.

Mgr inż. Jan Nowak – kierownik Zakładu Materialoznawstwa, Instytut Badań i Rozwoju Motoryzacji BOSMAL Sp. z o.o., Bielsko-Biała.

e-mail: jan.nowak@bosmal.com.pl



Antoni Świątek, DSc., DEng. – president and CEO, BOSMAL Automotive Research and Development Institute Ltd in Bielsko-Biała.

Dr hab. inż. Antoni Świątek – prezes i dyrektor Instytutu Badań i Rozwoju Motoryzacji BOSMAL Sp. z o.o., Bielsko-Biała.

e-mail: antoni.swiatek@bosmal.com.pl

