

JADWIGA JODYNIS-LIEBERT, MARIA KIEJNOWSKA

EMISJA LOTNYCH SKŁADNIKÓW KUMYLOTOXU STOLARSKIEGO DO POWIETRZA

EMISSION OF VOLATILE COMPONENTS CARPENTER'S KUMYLOTOX TO AIR

Katedra i Zakład Toksykologii Akademii Medycznej w Poznaniu

Kierownik: prof. dr hab. W. Seńczuk

Określono stopień emisji do powietrza ftalanu dibutyli, p-kumylofenolu oraz węglowodorów – lotnych składników Kumylotoxu stolarskiego, preparatu przeznaczonego do impregnacji drewna.

Przedmiotem badań był środek przeznaczony do zabezpieczenia elementów stolarki budowlanej przed zagrzybieniem i porażeniem przez owady. W skład preparatu produkowanego przez Zjednoczone Zespoły Gospodarcze – Zakład Chemii Budowlanej w Warszawie, wchodzi: p-kumylofenol, ftalan dibutyli, olej maszynowy, chloroparafina, 15% roztwór kauczuku ker-1500 w benzynie C do lakierów, benzyna do past.

Norma zużycia wynosi do 0,5 kg preparatu na m² drewna.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Badany preparat наносzono pędzlem na tarcicę sosnową o łącznej powierzchni 5 m² w ilości 0,5 kg na 1 m² drewna. Tak przygotowane deski umieszczano w odstępach jednodobnych w komorze toksykologicznej o pojemności 1 m³ na okres 24 godz. Pod koniec tego okresu pobierano próby powietrza. Badania prowadzono w temp. 22 – 24°C.

Metodyka oznaczeń

a) Ftalan dibutyli i p-kumylofenol – pobierano 200 dcm³ powietrza z komory z szybkością 40 dcm³/godz do dwóch szeregowo połączonych płuczek ze szkłem spiekany, zawierającym po 7 cm³ etanolu. Etanol z płuczek przenoszono ilościowo do zlewki o pojemności 50 cm³ i odparowywano w temp. pokojowej. Pozostałość rozpuszczano w 0,5 cm³ dwusiarczku węgla. W badaniach wstępnych ustalono odzysk wzorców poddanych identycznym zabiegom jak próby badane. Odzysk ten wynosił średnio: dla ftalanu dibutyli 50% ± 6,2; dla p-kumylofenolu 100% ± 2. Oba związki oznaczano jednocześnie metodą chromatografii gazowej w aparacie Chromatron, wyposażonym w detektor jonizacyjno-płomieniowy, stosując kolumnę szklaną dł. 2,4m, średn. 4 mm wypełnioną 3% OV-101 na Gas Chrom Q. Temperatura kolumny 220°C. Gazem nośnym był azot; szybkość przepływu 30 cm³/min. Czas retencji p-kumylofenolu 7 min, ftalanu 8 min 40 s. W celu sporządzenia wykresów wzorcowych przygotowano roztwory ftalanu dibutyli i p-kumylofenolu w dwusiarczku węgla o stężeniu 0,01 mg/cm³. Roztwory te наносzono na kolumnę chromatografu gazowego w ilościach: 1-5 μl, co odpowiadało 0,01-0,05 μg każdego z badanych związków.

Obliczony współczynnik zmienności wynosił 6,5% dla ftalanu dibutyli oraz 3,1% dla p-kumylofenolu.

b) węglowodory wchodzące w skład benzyny [7].

50–75 dm³ powietrza z komory przepuszczano z szybkością 40 dm³/godz przez rurkę szklaną o średnicy 4 mm, zawierającą dwie warstwy: 100 mg i 50 mg węgla aktywnego Norit RKD-3. Każdą warstwę węgla umieszczano oddzielnie w 0,5 cm³ dwusiarczku węgla na 0,5 godz w celu desorpcji zawartych w próbce węglowodorów. W badaniach wstępnych ustalono współczynnik desorpcji węglowodorów (na przykładzie toluenu i n-nonanu).

Wynosił on $80 \pm 4\%$. Otrzymane po desorpcji roztwory poddawano analizie w chromatografii gazowym Chrom 4, zaopatrzonym w detektor jonizacyjno-płomieniowy. Stosowano kolumnę szklaną dł. 2,5 m, średn. 4 mm z wypełnieniem: 5% Bentone 34, 2% ftalanu dinonylu, 2% skwalanu na Chromosorbie W. Temperatura pracy kolumny – 95°C. Gaz nośny – azot.

Obliczenia kinetyczne

Na podstawie danych przedstawionych w tab. I dla ftalanu dibutyłu wyliczono współczynnik korelacji między czasem sezonowania desek i stężeniem oznaczanego związku w powietrzu [5].

Współczynnik ten wynosi $r = -0,93$ i jest istotny.

Stąd wnioskuje się, że zależność między cechami (czas, stężenie) ma charakter liniowy. Metodą najmniejszych kwadratów wyliczono współczynnik tej prostej $y = 0,0083x + 0,12b$, gdzie $x = \text{czas}$; $y = \text{stężenie}$. Powyższy wzór pozwala znaleźć (metodą ekstrapolacji liniowej) czas, po którym stężenie będzie równe zeru.

Wynosi on 15 tygodni.

WYNIKI BADAŃ I OMÓWIENIE

Wyniki oznaczania p-kumylofenolu i ftalanu dibutyłu przedstawiono w tabeli I.

Tabela I. Wyniki oznaczania p-kumylofenolu i ftalanu dibutyłu w powietrzu komory doświadczalnej

p-Cumylphenol and dibutyl phthalate levels in air of the experimental chamber

Okres czasu (tygodnie)	Stężenie związku w powietrzu (mg/m ³)	
	p-kumylofenol	ftalan dibutyłu
1	0,021	0,115
2	0,005	0,136
3	0,003	0,106
4	ślad ^{*)}	0,065
5	n.w.	–
6	n.w.	0,079
7	n.w.	0,053
8	n.w.	0,066
9	n.w.	0,055
10	n.w.	0,047
11	n.w.	0,030
12	n.w.	0,020
13	n.w.	0,031
NDS	0,015	0,05

^{*)} stężenie poniżej 0,003 mg/m³

n.w. – nie wykryto

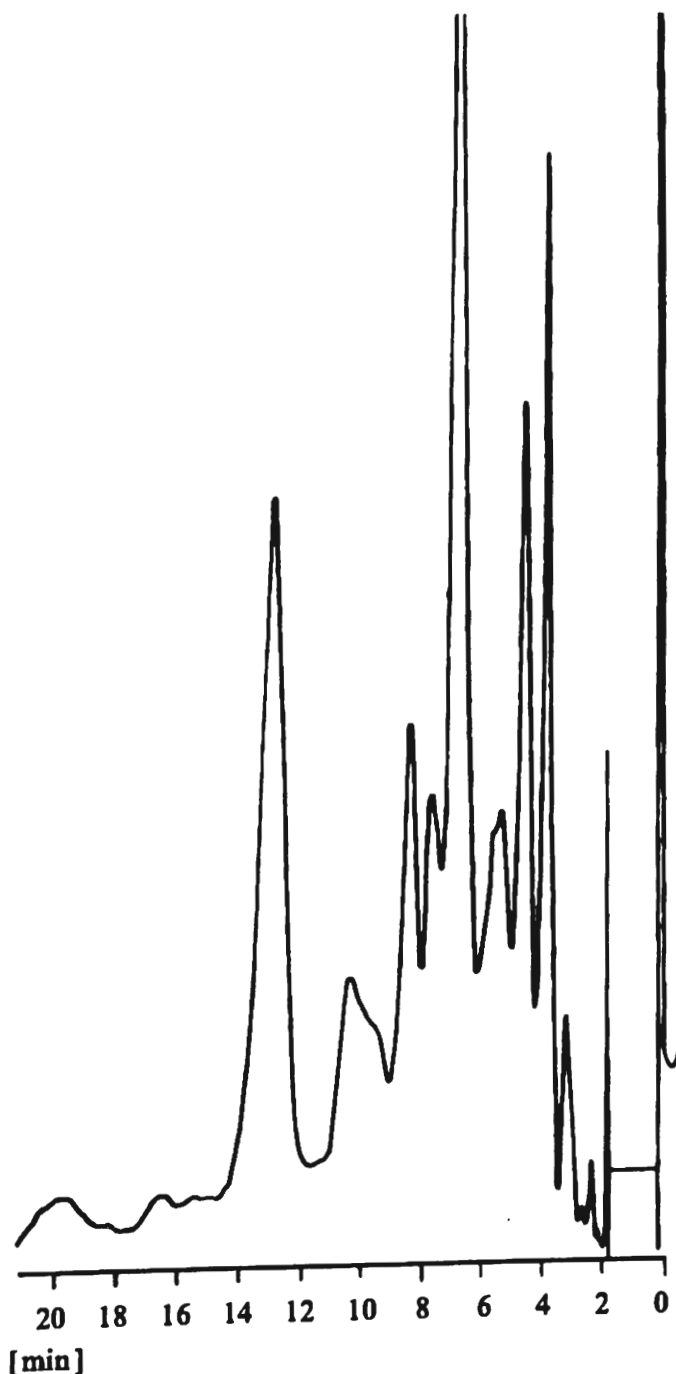
Normy przewidują następujące wartości NDS w pomieszczeniach dla badanych związków: p-kumylofenolu – 0,015 mg/m³, ftalanu dibutyłu – 0,05 mg/m³. Z przed-

stawionych danych wynika, że p-kumylofenol jest związkiem migrującym do powietrza w niewielkim stopniu. Jego stężenie tylko w pierwszym tygodniu przekraczało dopuszczalną normę. Po 4 tygodniach w powietrzu komory doświadczalnej stwierdza się jedynie śladowe ilości p-kumylofenolu.

Stężenie ftalanu dibutyłu dopiero po 9 tygodniach sezonowania desek obniżyło się do poziomu przewidzianego normą.

Obliczenia kinetyczne wskazują, że całkowitego zaniku tego związku w powietrzu pobranym z nad zaimpregnowanych desek można oczekiwać po 15 tygodniach.

Liczba składników mieszaniny węglowodorów w powietrzu komory doświadczalnej była początkowo bardzo znaczna (ryc. 1).



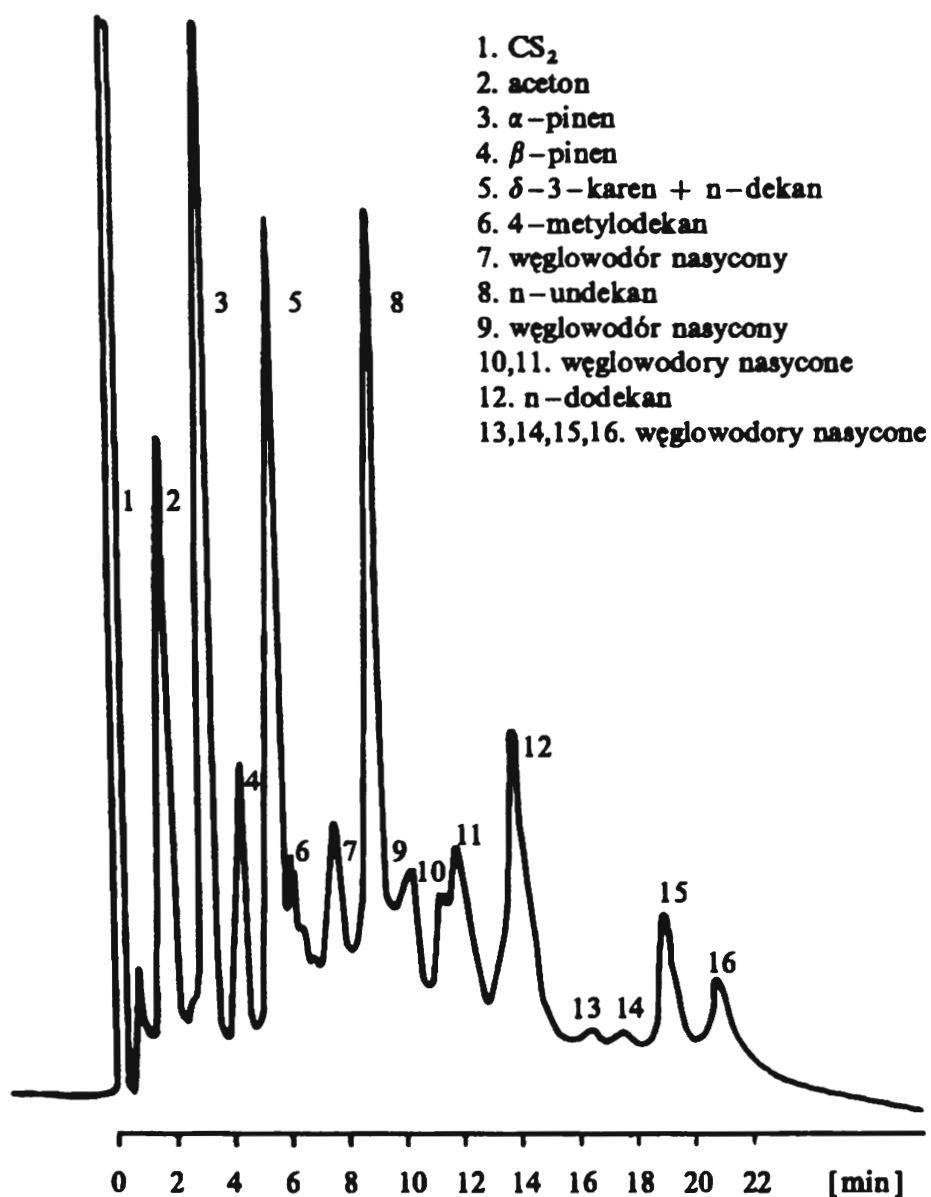
Ryc. 1. Chromatogram mieszaniny węglowodorów emitowanych w 8 dniu doświadczenia z desek pokrytych Kumylotoxem stolarskim.

Fig. 1. Chromatogram of the mixture of hydrocarbons emitted from boards treated with Carpenter's Kumylox after 8 days of the experiment.

Trudności z ich rozdzieleniem i brak wielu wzorców uniemożliwiły identyfikację poszczególnych związków. Z tego względu nie prowadzono oznaczeń ilościowych a jedynie rejestrowano obecność badanych związków na chromatogramach kolejnych prób, wykonywanych w odstępach tygodniowych. Po 5 tygodniach liczba węglowodorów zmniejszyła się wyraźnie, co pozwoliło na wykonanie analizy metodą GC-MS i identyfikację większości składników mieszaniny (ryc. 2). Analizę wykonano w spektrometrze masowym *Varian MAT III*, – stosując kolumnę o składzie: 5% Bentone 34, 1,5% ftalanu dinonylu na Chromosorbie WAW DMCS.

Na uwagę zasługuje fakt, że już po 5 tygodniach nie stwierdzono w próbie obecności węglowodorów aromatycznych.

Dodatkowo w celu sprawdzenia tła samego drewna pobrano na węgiel aktywny próbę 75 dm³ powietrza z komory, w której umieszczono czyste deski sosnowe o łącznej powierzchni 5 m².



Ryc.2. Chromatogram mieszaniny węglowodorów emitowanych po 5 tygodniach doświadczenia z desek pokrytych Kumylotoxem stolarskim.

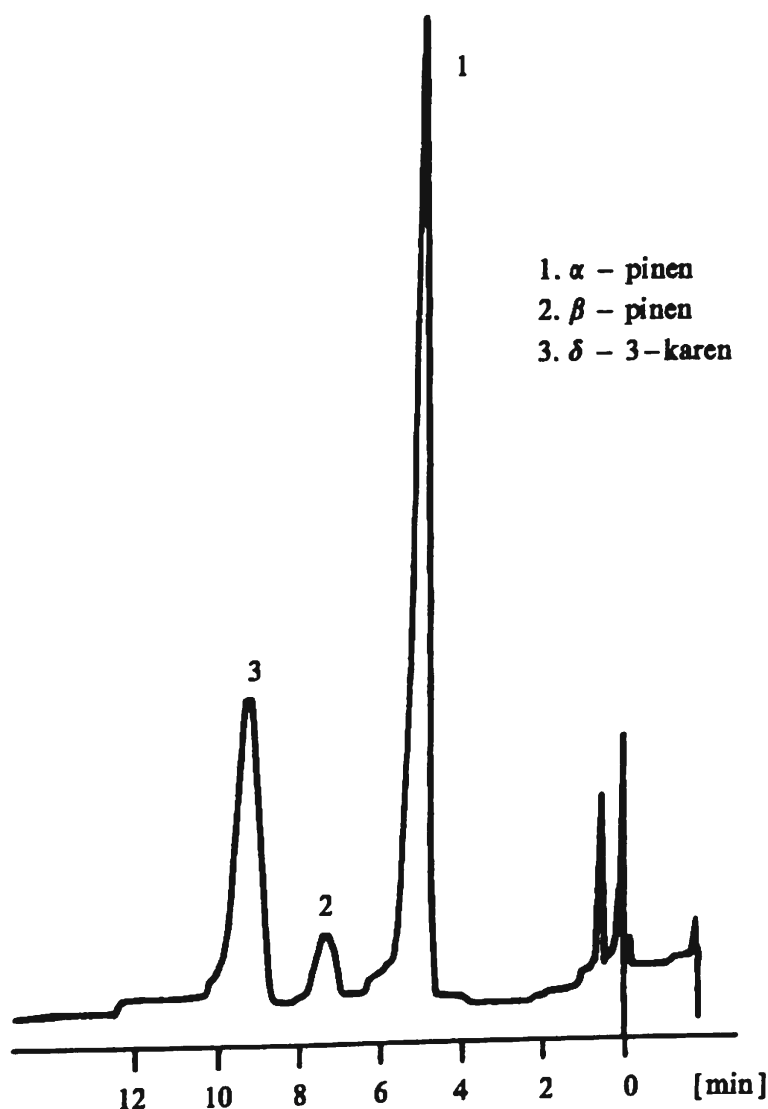
Fig. 2. Chromatogram of the mixture of hydrocarbons emitted from boards treated with Carpenter's Kumylox after 5 weeks of the experiment.

Analiza metodą GC-MS ujawniła obecność pinenów i σ -3-karenu – naturalnych składników żywicy drewna sosnowego (ryc. 3).

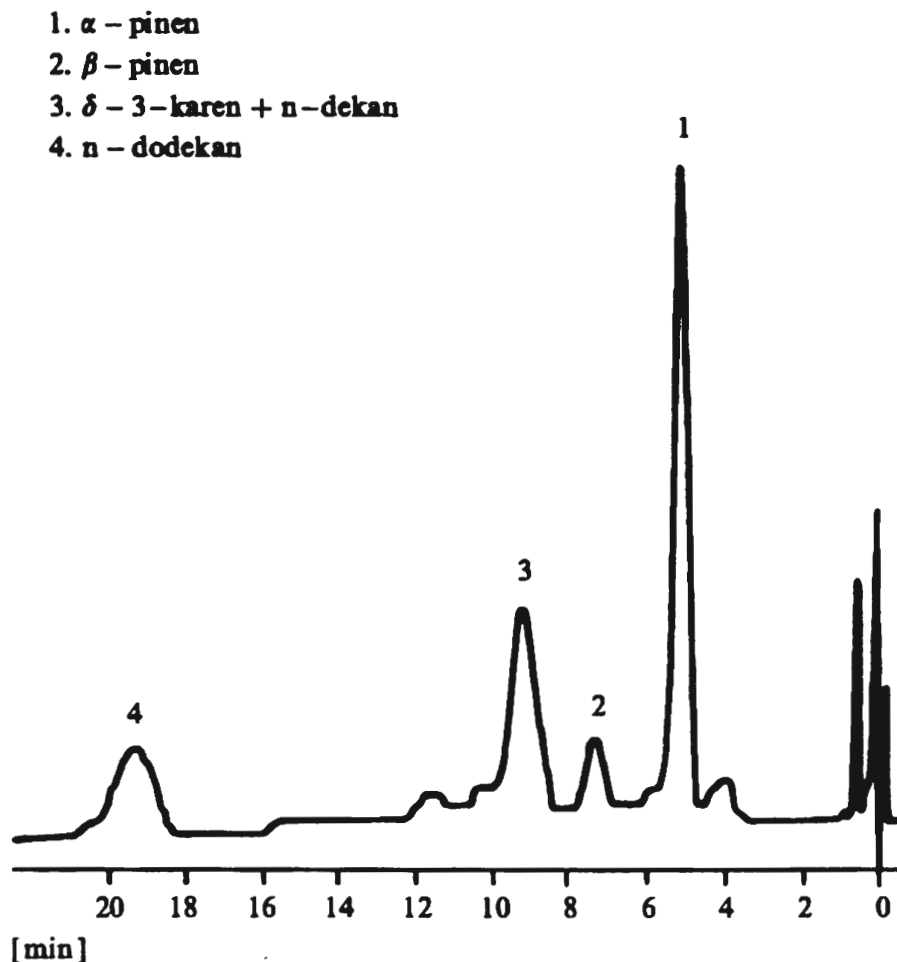
Ze względu na brak oceny ilościowej zawartości węglowodorów, badania kontynuowano aż do zaniku tych związków w powietrzu komory doświadczalnej. Chromatogram próby pobranej po 9 tygodniach badań znad desek pokrytych preparatem jest prawie identyczny jak tło z czystych desek (ryc. 4)

Większość zamieszczonych w piśmiennictwie metod oznaczania p-kumylofenolu opiera się na chromatografii gazowej [2, 3]. Podobnie ftalan dibutyli jest najczęściej analizowany metodą chromatografii gazowej [1, 6, 8], chociaż znaleziono również przykłady zastosowania chromatografii cieczowej [4] i polarografii [9].

W przedstawionym doświadczeniu oba związki oznaczano metodą chromatografii gazowej. Zastosowane wypełnienie kolumny 3% OV 101 – chociaż odmienne niż w cytowanych wyżej przykładach – zapewniło właściwy rozdział badanych związków i możliwość ich jednoczesnego oznaczania. Kumylofenol i ftalan dibutyli pochłaniano w płuczkach z etanolem. Odpędzenie etanolu pozwoliło na pozbycie się pochłoniętych równocześnie z powietrza węglowodorów, które przeszkadzałyby w rozdziale chromatograficznym obu tych związków.



Ryc.3 Chromatogram próby powietrza pobranej znad czystych desek. Objętość powietrza 75 dm³.
Fig.3. Chromatogram of an air sample (75 dm³) collected from over untreated boards.



Ryc. 4. Chromatogram próby powietrza pobranej z komory doświadczalnej zawierającej deski pokryte Kumylotoxem po 9 tygodniach badań.

Fig. 4. Chromatogram of an air sample collected from the experimental chamber containing Kumylotox-treated boards after 9 weeks of the experiment.

WNIOSKI

1. Po doświadczalnym zastosowaniu preparatu pn. Kumylotox stolarski stężenie p-kumylofenolu obniżyło się poniżej dopuszczalnego tj. $0,015 \text{ mg/m}^3$ już po 2 tygodniach sezonowania desek.

2. Stężenie ftalanu dibutyli dopiero po 9 tygodniach sezonowania osiągnęło dopuszczalny poziom $0,05 \text{ mg/m}^3$.

3. Obecności węglowodorów aromatycznych nie stwierdzono po 5 tygodniach, natomiast pozostałych węglowodorów – po 9 tygodniach.

J. Jodynis-Liebert, M. Kiejnowska

EMISSION OF VOLATILE COMPONENTS OF CARPENTER'S KUMYLOTOX TO AIR

Summary

Study was made of Carpenter's Kumylotox, a fungicidal preparation containing: p-cumylphenol, dibutyl phthalate, machine oil, chloroparaffin, a 15% solution of ker-1500 rubber in painter's naphtha, and petrol for pastas.

The preparation was applied onto boards placed in an experimental chamber at 1-week intervals. In air of the chamber, dibutyl phthalate and p-cumylphenol were determined quantitatively by gas chromatography. The presence of hydrocarbons was recorded by the same method, without quantitative determination. Analyses were continued until the disappearance of the investigated from air.

It was found that already after 2 weeks the p-cumylphenol level dropped below the allowable concentration amounting to 0.015 mg/dm³. The dibutyl phthalate level decreased to the allowable concentration (0.05 mg/m³) only after 9 weeks of board ageing. According to analysis by the GC-MS method, aromatic hydrocarbons disappeared from the chamber's air already after 5 weeks, and the remaining hydrocarbons – after 9 weeks.

PIŚMIENNICTWO

1. *Ching N.P.H., Jham G.N., Subbarayan Ch., Bowen D.V., Smit A.L.C., Grossi C.E., Hiks R.G., Field F.H., Nealon T.F.*: Gas chromatographic – mass spectrometric determination of circulating plasticizers in surgical patients. *J. Chromotogr.* 1981, 222, 171. – 2. *Cypyszewa L.G., Krugłow E.A., Popow J.N., Ziganszin A.S.*: Gazochromatograficzne opredielienije peroksida dikumiła w produktach sinteza fienoła komolnym sposobom. *Ž.Anal.Chim.* 1984, 39, 174. – 3. *Czerwiński W., Lapot B.*: Metoda chromatograficzna w układzie gaz-ciecz do analizy próbek z syntezy p-kumylofenolu. *Chem. Anal.* 1987, 32, 651. – 4. *Foster P.D.M., Cook M.W., Thomas L.W., Walters D.G., Gangolli S.D.*: Differences in urinary metabolic profile from di-n-butyl phtalate treated rats and hamsters. *Drug Metab. Dispos.* 1983, 11, 59. – 5. *Greń J.*: Statystyka matematyczna, modele i zadania. PWN, Warszawa 1978. – 6. *Kiselev A.V., Mal'tsev V.V., Saada B., Valovoi A.V.*: Gas chromatography – mass spectrometry of volatiles released from plastics used as building materials. *Chromatographia* 1983, 17, 539. – 7. PN-78/Z-04033/04 Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości benzenu. Oznaczenie benzenu na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej. – 8. *Takeuchi T., Ishii D.*: Application of ultramicro high performance liquid chromatography to trace analysis. *J. Chromotogr.* 1981, 218, 199. – 9. *Urbański J., Czerwiński W., Janicka K., Majewska F., Zawall H.*: Analiza polimerów syntetycznych. Wyd. Nauk. Techn. Warszawa 1971.

Dn. 2.10.1990 r

60-631 Poznań, ul. Dojazd 30