

TNO-Bouw

Leeghwaterstraat 5
Postbus 29
2600 AA Delft

Telex 3 81 92
Fax 015 - 60 84 32
Telefoon 015 - 60 86 08

TNO-publicatie
P-94-013
mei 1994

SECUNDAIRE BRONNEN VAN EMISSIES VAN VLUCHTIGE ORGANISCHE STOFFEN IN HET BINNENMILIEU

Auteurs: Ir. J.F. van der Wal
Mw. L. van Leeuwen
TNO-Bouw
Afdeling Binnenmilieu, Bouwfysica en
Installaties

Voor: TVVL Magazine

Alle rechten voorbehouden.
Niets uit deze uitgave mag worden
vermenigvuldigd en/of openbaar gemaakt
door middel van druk, fotokopie, microfilm
of op welke andere wijze dan ook, zonder
voorafgaande toestemming van TNO.

Indien dit rapport in opdracht werd
uitgebracht, wordt voor de rechten en
verplichtingen van opdrachtgever en
opdrachtnemer verwezen naar de
'Algemene Voorwaarden voor Onderzoeks-
opdrachten aan TNO', dan wel de
betreffende terzake tussen partijen
gesloten overeenkomst.
Het ter inzage geven van het TNO-rapport
aan direct belanghebbenden is toegestaan.

© TNO

Nederlandse organisatie voor
toegepast-natuurwetenschappelijk onderzoek

TNO-Bouw verricht onderzoek en geeft advies over
bouwvraagstukken, voornamelijk in opdracht van onder meer
de overheid, grote en kleine ondernemingen in de bouw,
toeleveringsbedrijven en branche-instellingen.



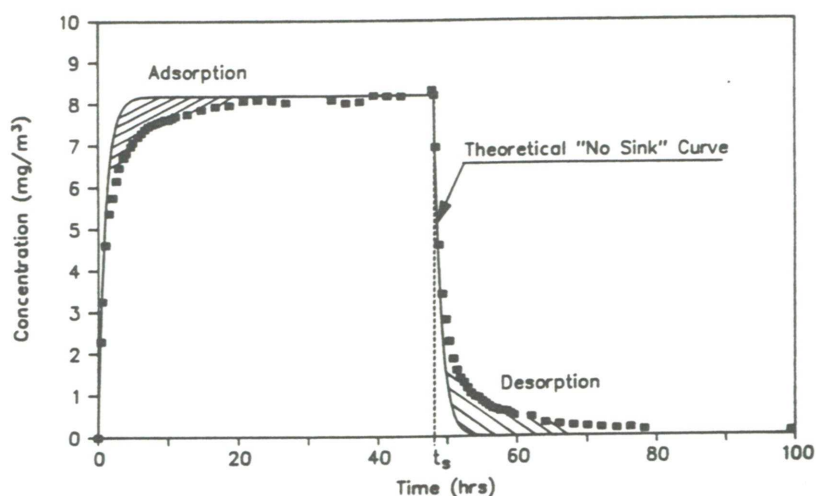
INLEIDING

Adsorptie en desorptie van verontreinigingen aan materialen kunnen grote invloed hebben op de concentratie die zich in een ruimte instelt. Hierbij spelen ook materialen een rol die zelf niet emitteren. Men denke hierbij aan de irritante geur van tabaksrook die zich de ochtend na een bezoek manifesteert aan de kleding en de gordijnen. Sorptie-effecten kunnen het verloop van concentraties van verontreinigingen in een ruimte belangrijk beïnvloeden.

INVLOED VAN SORPTIE-EFFECTEN OP CONCENTRATIES IN RUIMTEN

Sorptie-effecten kunnen een belangrijke invloed hebben op de concentratie die zich in een ruimte instelt. Materialen die verontreinigingen kunnen opnemen of adsorberen en deze in een later stadium weer afgeven (desorptie) worden sinks genoemd. Door de aanwezigheid van sinks, waaraan één of meerdere componenten gebonden kunnen worden, kan de concentratie van die component(en) in de lucht na het inbrengen van een bron langzamer toenemen dan op grond van bronsterkte en ventilatie verwacht zou worden. Wanneer de bron verwijderd wordt of niet meer emitteert, neemt de concentratie minder snel af dan op grond van ventilatie verwacht zou worden. Dit wordt veroorzaakt door desorptie van de geadsorbeerde componenten. Dit verschijnsel wordt ook wel secundaire emissie genoemd.

In Figuur 1 wordt het verloop van de concentratie zonder en met sorptie weergegeven (bron Tichenor,[1]). Het eerste deel van de figuur geeft het concentratieverloop weer bij continue toevoer van lucht met een constante concentratie van een verontreiniging. Het tweede deel van de figuur geeft het concentratieverloop weer na het vervangen van de toevoer van verontreinigde lucht door schone lucht. De concentratie heeft de evenwichtswaarde bereikt. De gearceerde oppervlakken geven adsorptie en desorptie weer.



Figuur 1 *Verloop van de concentratie bij resp. continue toevoer van luchtverontreiniging en na stoppen van de toevoer. Adsorptie en desorptie worden met de gearceerde oppervlakken weergegeven [6].*

Er werden door TNO Bouw experimenten uitgevoerd waarbij het effect van ad- of desorptie van vluchtige organische verbindingen kwantitatief wordt gekarakteriseerd [2].

In het kort worden de uitgevoerde experimenten als volgt samengevat. De experimenten werden uitgevoerd in een dynamisch geventileerde proefkamer met roestvast stalen wanden (RVS) en een inhoud van 1 m³. Er werden 29 experimenten uitgevoerd met 6 verbindingen en 6 verschillende binnenhuismaterialen. Aan de kamer werd lucht toegevoerd met een constante concentratie van de verbinding; luchtdebiet 1 m³/h; ventilatievoud 1,0 h⁻¹. De temperatuur (21 ± 1 °C) en relatieve vochtigheid (35 ± 5 %) werden constant gehouden. Na het bereiken van minimaal 90 % van de evenwichtsconcentratie, waarbij de materialen verzadigd zijn met de component, werd de lucht met organische damp vervangen door schone lucht. De concentratie werd continu registrerend in de tijd gevolgd gedurende een periode van 5-8 uur. Voor details wordt verwezen naar [2].

De belading met materiaal bedroeg 1 m²/m³. De concentraties waren relatief hoog, enkele mg tot enkele tientallen mg/m³; dit in verband met de gevoeligheid van de detectoren. Alleen bij RVS (lege kamer) was de belading hoger, 6 m²/m³.

De onderzochte materialen waren:

- RVS (lege proefkamer)
- gordijnstof, katoen/synthetisch
- vinylbehang
- spaanplaat
- tapijt, 100 polyamide, polen $\pm$ 5mm lang, ca 25 polen/cm²
- tapijt, 100 % zuiver scheerwol, polen $\pm$ 9 mm lang, ca 90 polen/cm².

De onderzochte organische verbindingen waren:

- toluen (kookpunt 111°C)
- xyleen (kookpunt 137-139°C)
- mesityleen (kookpunt 165°C)
- n- decaan (kookpunt 174°C)
- n- undecaan (kookpunt 198°C)
- 2- ethylhexanol (kookpunt 185°C).

De koolwaterstoffen toluen, xyleen, mesityleen, decaan en undecaan komen onder andere voor in oplosmiddelen voor verven en lakken (terpentine). 2-ethylhexanol komt voor in sommige soorten gladde vloerbedekking als verontreiniging van de weekmaker di(2-ethylhexyl)ftalaat (dioctylftalaat).

Niet alle 36 mogelijke combinaties werden onderzocht; combinaties waarbij zeer geringe adsorptie werd verwacht werden niet onderzocht: toluen en xyleen (vluchtigste verbindingen) bij de zwakst adsorberende materialen.

De meetpunten werden gefit met verschillende functies met behulp van niet-lineaire regressie. Het bleek dat een goede fit kan worden verkregen volgens de vergelijking:

$$C/C_0 = \exp(-k \cdot t^n) \quad (1)$$

C = concentratie (mg/m^3)

C_0 = concentratie op het tijdstip $t = 0$

t = tijd (h)

k en n zijn constanten

De regressiecoëfficiënt was minimaal 0,994 en meestal groter dan 0,999.

In Tabel 1 worden de resultaten van deze fittings samengevat.

Gegeven worden de constanten k en n , de regressiecoëfficiënt R en de berekende verhouding M/C_0 . Het quotient van M/C_0 is de totaal geadsorbeerde (= gedesorbeerde) massa gedeeld door de beginconcentratie. Deze is gelijk aan de verhouding van de adsorptie- en desorptiesnelheidsconstante k_a/k_d in het model van Tichenor [1].

De verhouding M/C_0 wordt gevonden door oplossing van de volgende vergelijking:

$$M = V \cdot C_0 \left[\int_0^{\infty} \exp(-k \cdot t^n) dt - \int_0^{\infty} \exp(-t) dt \right] \quad (2)$$

waarvan de oplossing is:

$$M/C_0 = 1/k \cdot n - 1 \quad (3)$$

M = totale geadsorbeerde (=gedesorbeerde) massa (mg)

V = luchtdebiet (m^3/h) (1 voor testopstelling)

De beide integralen geven resp. het oppervlak onder de gefitte curve en die van de "no sink" curve weer. Het verschil is het oppervlak tussen beide curven; vermenigvuldigd met het luchtdebiet V en C_0 wordt de totale gedesorbeerde massa (die dus eerder was geadsorbeerd) M gevonden.

Tabel 1. Resultaten van sorptie-experimenten. Overzicht van k , n en M/C_0 voor de verschillende combinaties van materialen en stoffen

Materiaal/ stof	k , h^{-1}	n (-)	R	M/C_m ($mg \cdot m^2 /$ mg/m^3)
<u>Tolueen</u>				
RVS	1,012	1,006	0,99993	-0,018
wol tapijt	0,917	0,956	0,9990	0,141
<u>Xyleen</u>				
wol tapijt	0,843	0,927	0,9997	0,280
<u>Mesityleen</u>				
RVS	0,934	0,935	0,9984	0,145
gordijn	0,933	0,945	0,9990	0,134
behang	0,968	0,997	0,9995	0,036
spaanplaat	0,867	0,940	0,9944	0,227
wol tapijt	0,774	0,903	0,9996	0,431
<u>n-decaan</u>				
RVS	0,979	0,955	0,9992	0,070
gordijn	0,908	0,900	0,9997	0,224
behang	0,857	0,914	0,9997	0,277
spaanplaat	0,893	0,871	0,9990	0,286
nylon tap.	0,842	0,739	0,9968	0,607
wol tapijt	0,683	0,869	0,9998	0,685
<u>n-undecaan</u>				
RVS	0,981	0,964	0,9997	0,057
gordijn	0,876	0,820	0,9977	0,392
behang	0,793	0,872	0,9997	0,446
spaanplaat	0,880	0,817	0,9989	0,391
wol tapijt	0,628	0,724	0,9977	1,199
<u>2-ethyl- hexanol</u>				
RVS	0,909	0,937	0,9949	0,174
gordijn	0,659	1,000	0,9978	0,518
behang	0,618	0,882	0,9980	0,835
spaanplaat	0,791	0,937	0,9998	0,349
nylon tap.	0,736	0,622	0,9914	1,184
wol tapijt	0,626	0,691	0,9987	1,312

In figuur 2 wordt de verhouding van M (mg/m^2) en C_0 (mg/m^3) voor de onderzochte combinaties weergegeven.

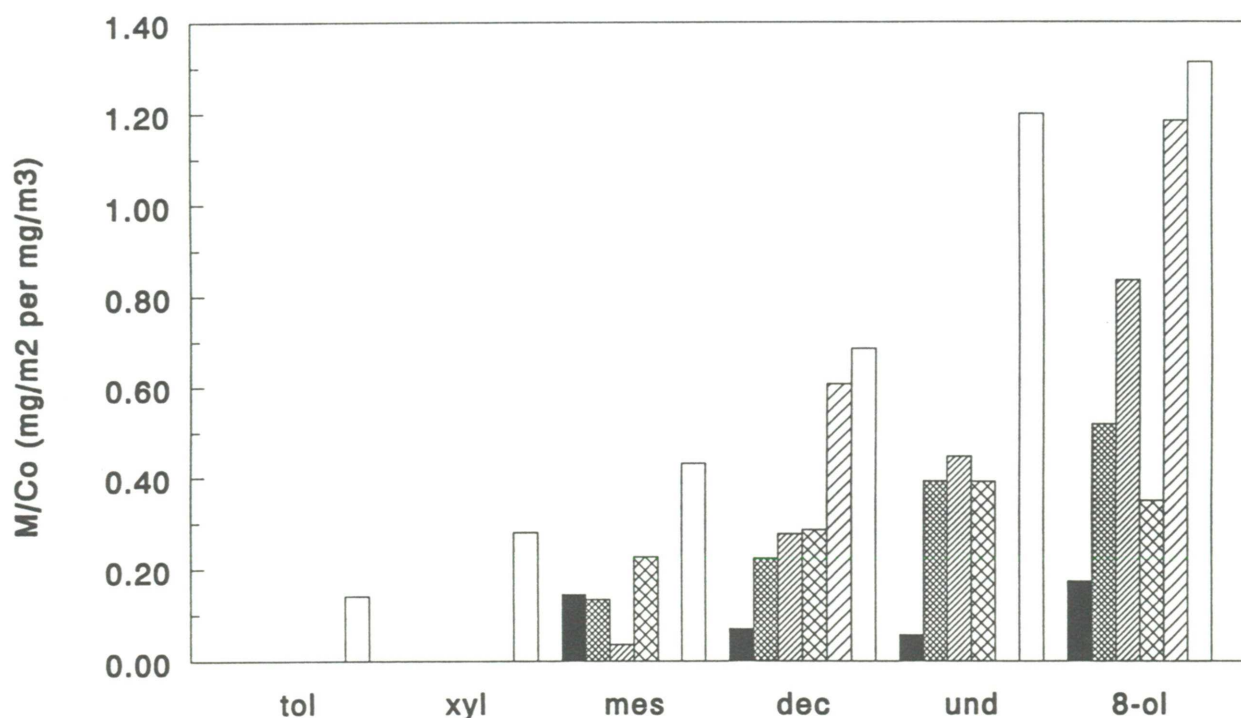
In figuur 3 worden de gefitte curven weergegeven voor wollen tapijt in combinatie met 6 componenten. Het oppervlak tussen de curve voor de betrokken component en de theoretische (no sink) curve geeft de geadsorbeerde hoeveelheid aan.

In figuur 4 worden de curven voor 2-ethylhexanol in combinatie met 6 materialen weergegeven.

MASSA AAN MATERIALEN GEADSOR

M/C_0 in mg/m^2 per mg/m^3

RV gor beh spa nyl wol

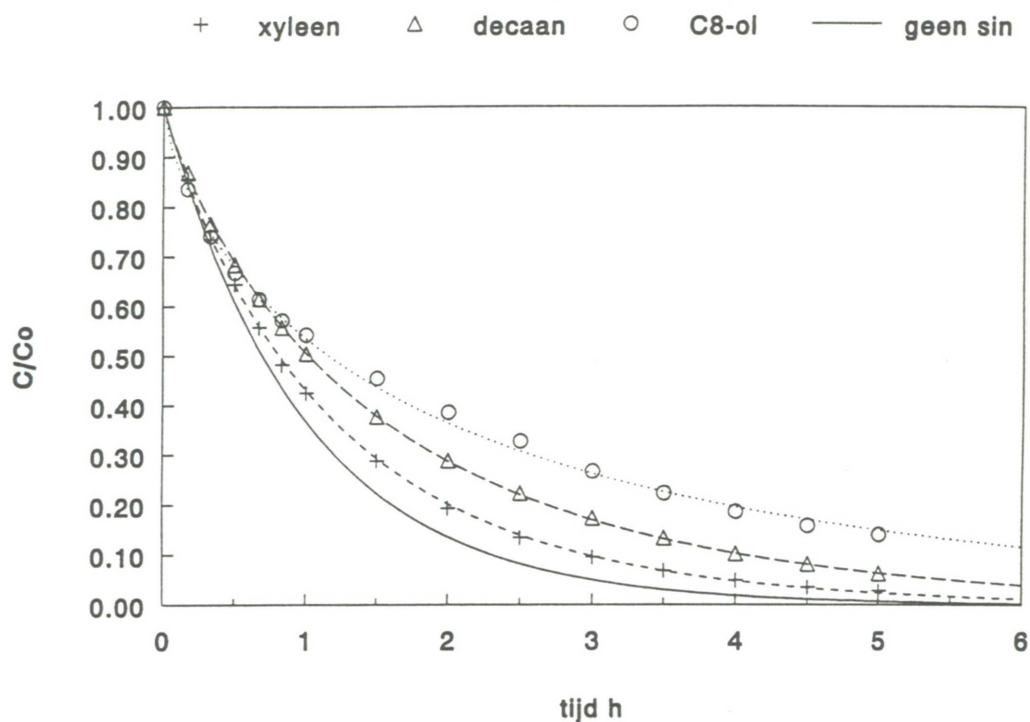


Figuur 2

Maximale te adsorberen hoeveelheden VOC aan materialen

Desorptie van wollen tapijt

$V=1 \text{ h}^{-1}; L=1 \text{ m}^2/\text{m}^3$

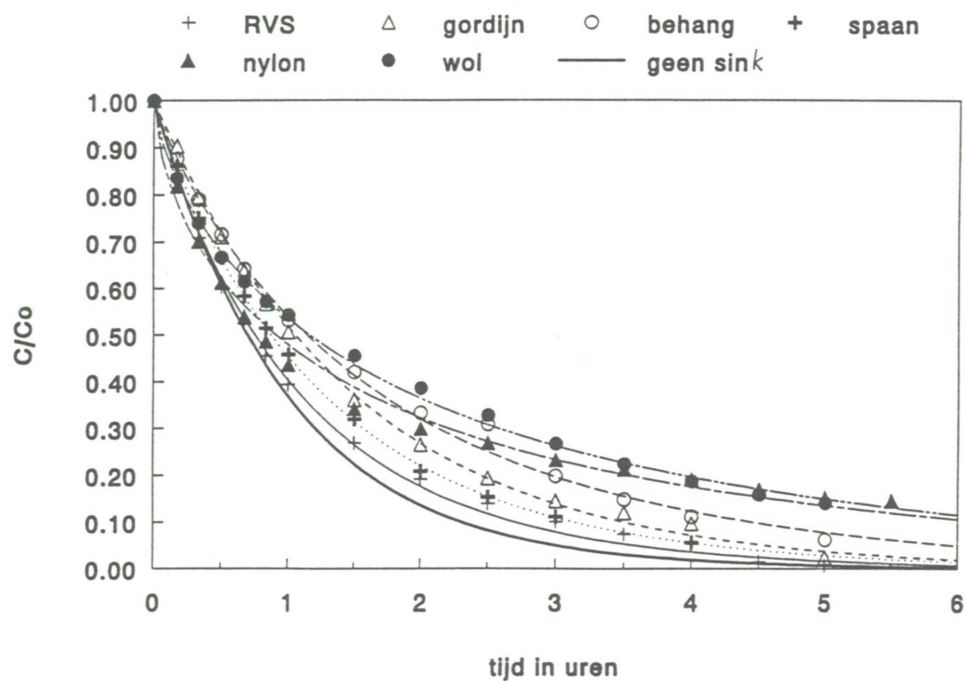


Figuur 3

Invloed van secundaire emissie (desorptie) van VOC uit wollen tapijt op concentratie in ruimte

Desorptie van 2-ethylhexanol

$V = 1 \text{ h}^{-1}; L = 1 \text{ m}^2/\text{m}^3$



Figuur 4

Invloed van secundaire emissie door desorptie van 2-ethylhexanol uit materialen op concentratie in ruimte

Er werden tevens enkele experimenten met een hogere belading met wollen tapijt uitgevoerd. Zoals verwacht werd een lineair verband gevonden tussen geadsorbeerde hoeveelheid en belading met materiaal.

Ook werd een enkele combinatie onderzocht bij verschillende concentraties, namelijk de combinatie 2-ethylhexanol/wollen tapijt. Bij een 2 maal zo hoge ingangskoncentratie C_0 werd ook een 2 maal zo hoge geadsorbeerde massa M gevonden. Dit betekent dat ook bij de hoogste concentratie het oppervlak van het adsorberende materiaal nog niet verzadigd wordt met de verbinding.

De gegevens in Tabel 1 kunnen worden toegepast voor modelberekeningen. Uit de gefitte vergelijkingen kan bijv. worden berekend hoe lang het duurt tot de concentratie tot een bepaalde waarde is gedaald na wegnemen van de bron van de verontreiniging. Het blijkt dat bij sterke sorptie een sterke demping van het concentratieprofiel optreedt. Bijv. bij de combinatie 2-ethylhexanol/wollen tapijt wordt pas na 18 uur 1 % van de beginconcentratie C_0 bereikt onder de testcondities (ventilatievoud 1 h^{-1}), terwijl dit zonder sorptieverschijnselen 4,6 uur zou zijn. De periode is dus een factor ruim 4 langer.

In Tabel 2 en Figuur 5 worden de tijden weergegeven waarop de concentratie na het stoppen van de dosering is gedaald tot 1/100 van de beginconcentratie C_0 .

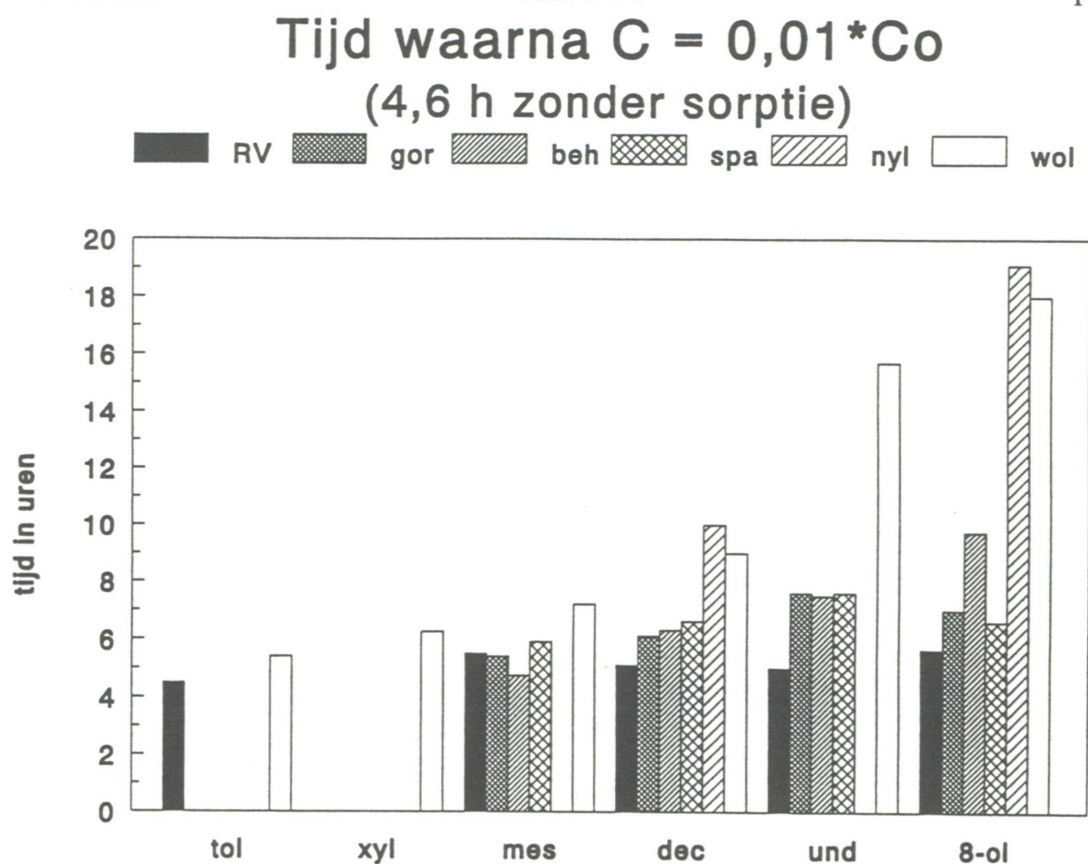
De condities zijn als bij de experimenten:

Ventilatievoud $N = 1 \text{ h}^{-1}$

Belading $L = 1 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

Tabel 2. *Tijd (in uren) waarna de concentratie is gedaald tot 1/100 van de beginconcentratie (4,6 uur zonder sorptie).*

	tolueen	xyleen	mesit.	n-decaan	n-unde- caan	2-ethyl hexanol
RVS	4,5		5,5	5,1	5,0	5,65
gordijn			5,4	6,1	7,6	7,0
behang			4,75	6,3	7,5	9,75
spaan			5,9	6,6	7,6	6,6
nylon				10,0		19,1
wol	5,4	6,25	7,2	9,0	15,7	18,0



Figuur 5 *Tijd waarna $0,01C_0$ wordt bereikt na verzadiging van materialen met VOC*

Tijdens Indoor Air '93 werden verschillende papers betreffende sorptieverschijnselen aan materialen gepresenteerd. Deze worden in het volgende kort samengevat.

Jørgensen e.a. [3, pag. 383] onderzocht de adsorptie van toluen en α -pineen aan verschillende materialen in een glazen proefkamer van 1 m³. Het is een voortzetting van een eerder gepubliceerd onderzoek [1]. Het model van Tichenor [1] gebaseerd op de Langmuir-isotherm geeft volgens de auteurs een goede beschrijving. De snelheidsconstanten kunnen worden toegepast in een concentratievoorspellend model. Hierbij blijkt dat dag-nachtvariatie van de ventilatie een belangrijk effect kan hebben op het concentratieverloop

in de lucht; deze heeft weer invloed op de te volgen ventilatiestrategie.

Levsen en Sollinger [3, pag. 395] (Fraunhofer, Hannover, Duitsland) onderzochten in een roestvast stalen proefkamer van 1 m³ de adsorptie van verschillende VOC's aan textiele vloerbedekkingen. De adsorptie neemt sterk toe bij minder vluchtige verbindingen. Onderzocht werden de alkanen C₈₋₁₅ en aromaten. Vooral de stof 4-fenylcyclohexeen (4-PC) wordt zeer sterk geadsorbeerd. De weinig vluchtige componenten wor-

den zelfs ook al sterk aan de roestvast stalen wanden van de proefkamer geadsorbeerd. Colombo e.a.[3, pag. 407] (JRC/Ispira) onderzochten de adsorptie van verschillende componenten aan drie materialen: nylon tapijt, vinyl behang en gipskarton. Ook zij concluderen dat minder vluchtige stoffen sterker worden geadsorbeerd. Er zijn echter ook andere invloeden, bijv. de polariteit van de verbinding. Adsorptiemodellen zijn niet eenvoudig te maken; er schijnen meerdere sinks in hetzelfde materiaal aanwezig te zijn.

Kjaer en Nielsen [3, pag. 579] (resp. Technische Universiteit en Bouwresearchinstituut, beiden van Denemarken) onderzochten de sorptie van 2-butoxyethanol (component van watergedragen verf) aan stofmonsters. De adsorptie bleek kleiner dan werd verwacht op grond van de experimenten van Tichenor aan tapijten.

Concentratievoorspellende modellen waarbij zowel emissiebronnen als sinks aanwezig zijn zijn nodig om deze als instrument te kunnen gebruiken bijv. voor het stellen van eisen aan bouwwerken. Deze kunnen erg gecompliceerd worden. In Figuur 6 wordt een voorbeeld van zo'n model gegeven [3, pag. 381]. Wanneer de eerste periode met zeer hoge emissie van ca 6 uur wordt verwaarloosd blijkt in dit geval het 1e orde exponentieel model redelijk te voldoen, waarbij de helling van de lijn die overeenkomt met de decayconstante k een lagere waarde heeft dan zonder sorptieeffecten. In dit geval kan het sorptieeffect tot uiting worden gebracht door toevoeging van een sinkfactor s aan vergelijking (3):

$$\text{Zonder sink: } C = L \cdot E_0 \cdot e^{-k \cdot t} / N \quad (3)$$

$$\text{Met sink: } C = L \cdot E_0 \cdot e^{-k \cdot s \cdot t} / N \quad (4)$$

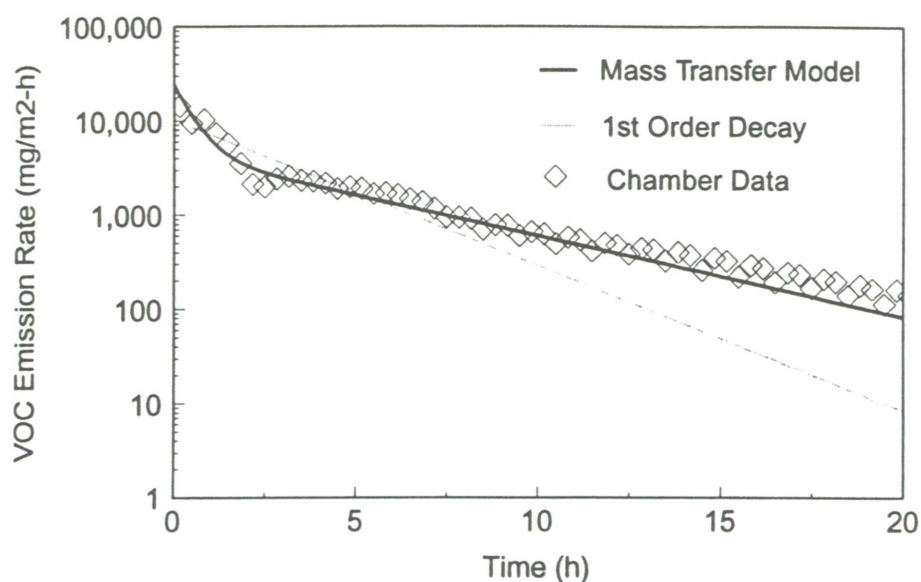
L = belading met materiaal (m^2/m^3)

E_0 = emissie bij tijdstip $t=0$ ($\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$)

k = decayconstante (h^{-1})

N = ventilatievoud (h^{-1})

Nader onderzoek naar de toepasbaarheid van deze benadering is gewenst.



Figuur 6 *Emissieprofiel zonder en met sorptie [3, pag. 381]*

Als sinkfactoren bekend zijn kan modelmatig het verloop van concentraties in een ruimte worden berekend. Een voorbeeld hiervan wordt gegeven.

Uitgegaan wordt van een vertrek dat wordt geventileerd met een ventilatievoud van $1,0 \text{ h}^{-1}$ ($N=1$). De bron is discontinu, bijv. een sigaret. Aangenomen wordt dat de bronsterkte gedurende 15 minuten constant is en nul gedurende de daaropvolgende 45 minuten (= 1 sigaret per uur).

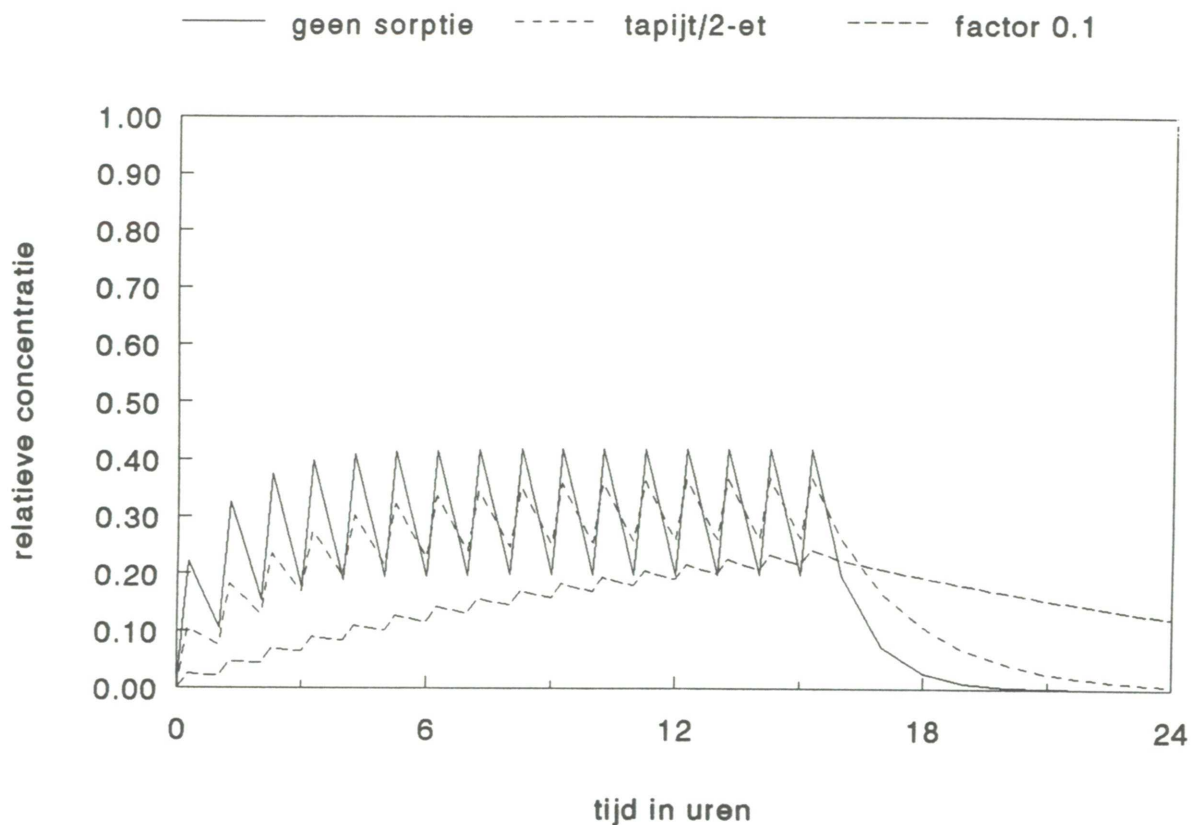
Indien er geen sorptie-effecten zijn geldt:

$C/C_0 = 1 - e^{-st}$ voor de periode dat er een bron aanwezig is (oplopend gedeelte van de concentratiecurve, adsorptie) en $C/C_0 = e^{-st}$ voor de periode dat er geen bron is (aflopend gedeelte; desorptie).

Als er geen sorptie-effecten optreden zijn de formules resp. $C/C_0 = 1 - e^{-t}$ en $C/C_0 = e^{-t}$.

Verder wordt aangenomen dat er 16 uur een bron is (wordt gerookt van 08.00 - 24.00 uur) en vervolgens 8 uur niet (0.00-08.00 uur). Dit is een situatie die in een woning kan optreden. De berekeningen zijn uitgevoerd voor $s=1$ (geen sinkeffect), $s=0,45$ (combinatie tapijt/2-ethylhexanol, de combinatie met het sterkste sinkeffect van de onderzochte combinaties) en $s=0,1$ (zeer sterke sink, zoals die waarschijnlijk is voor de combinatie tapijt/ tabaksrookcomponenten met een hinderlijke geur).

concentratieverloop en sorptie bron 15 min/uur ged. 16 uur



Figuur 7 *Verloop van concentratie in een vertrek met discontinue bron zonder en met sorptie-effecten*

Uit Figuur 7 is duidelijk te zien dat het bij sterke sinkeffecten zeer lang kan duren voordat de concentratie tot verwaarloosbaar niveau is gedaald na het verwijderen van de bron. Na 24 uur bedraagt de concentratie 20 % van de evenwichtsconcentratie die zich instelt bij een constante bron van dezelfde sterkte. Is het verloop iedere dag gelijk neemt de concentratie per dag met dezelfde waarde toe! Dit wil zeggen bij ongewijzigde ventilatie van 1 h^{-1} . Uiteraard zal men het in de praktijk nooit zover laten komen en de ventilatie opvoeren door openen van ramen en deuren als de concentratie hinderlijk worden voor de aanwezigen. Het voorbeeld is bedoeld te demonstreren dat sinkeffecten zeker niet mogen verwaarloosd bij het toepassen van concentratievoorspellende modellen.

REFERENTIES

- [1] Tichenor, B.A. Z. Guo, J.E. Dunn en L.E. Sparks
The interaction of vapour phase organic compounds with indoor sinks
Indoor Air, 1, 23-35 (1991)

- [2] Leeuwen, L. van en J.F. van der Wal
Desorptie van organische verbindingen van bouw- en inrichtingsmaterialen
TNO-Bouw rapport 93-BBI-R0726, juni 1993

- [3] Indoor Air '93, Proceedings of the 6th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, Volume 2 "Chemicals in Indoor Air, Material Emissions", Helsinki, juli 1993.