

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Dejan SAŠEK

**VPLIV VLAŽNOSTI LESNIH PLOŠČ NA EMISIJO
FORMALDEHIDA**

DIPLOMSKI PROJEKT

Univerzitetni študij - 1. stopnja

Ljubljana, 2012

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Dejan SAŠEK

**VPLIV VLAŽNOSTI LESNIH PLOŠČ NA EMISIJO
FORMALDEHIDA**

DIPLOMSKI PROJEKT
Univerzitetni študij - 1. stopnja

**IMPACT OF MOISTURE CONTENT OF PARTICLEBOARDS
ON FORMALDEHYDE EMISSION**

B. SC. THESIS
Academic Study Programmes

Ljubljana, 2012

Diplomski projekt je zaključek Univerzitetnega študija Lesarstva – 1. stopnja. Delo je bilo opravljeno na Katedri za lepljenje, lesne kompozite in obdelavo površin, Oddelka za lesarstvo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani.

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorja diplomskega dela imenoval doc. dr. Sergeja Medveda in za recenzenta izr. prof. dr. Milana Šerneka.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Diplomski projekt je rezultat lastnega dela. Podpisani se strinjam z objavo svojega diplomskega projekta na spletni strani Digitalne knjižnice Biotehniške fakultete. Izjavljam, da je projekt, ki sem ga oddal v elektronski obliki, identičen tiskani verziji.

Dejan Sašek

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

| | |
|----|---|
| ŠD | Du1 |
| DK | UDK 630*862.2 |
| KG | vlažnosti/iverne plošče/prost formaldehid/emisija |
| AV | SAŠEK, Dejan |
| SA | MEDVED, Sergej(mentor)/ŠERNEK, Milan (recenzent) |
| KZ | SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c.VIII/34 |
| ZA | Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo |
| LI | 2012 |
| IN | VPLIV VLAŽNOSTI LESNIH PLOŠČ NA EMISIJO FORMALDEHIDA |
| TD | Diplomski projekt (Univerzitetni študij - 1. stopnja) |
| OP | VI, 19 str., 3 pregl., 10 sl., 10 vir. |
| IJ | sl |
| JI | sl/en |
| AI | Uporaba lesnih ploščnih kompozitov je zelo razširjena, saj je iz njih narejena večina pohištva. Kar 95 % lesnih ploščnih kompozitov je zlepljenih s polikondenzacijskimi lepili, pri katerih je formaldehid pomembna spojina, ki kasneje počasi iz izdelka emitira v okolje. Hitrost emisije je odvisna od številnih dejavnikov kot npr. deleža in vrste lepila, zgradbe plošče, gostote plošče in vsebnosti vlage, oz. okolja kateremu je izdelek izpostavljen. Raziskovali smo vpliv relativne zračne vlažnosti na emisijo formaldehida. Za testiranje smo si izbrali 3-slojne iverne plošče. Izpostavili smo jih različnim relativnim vlažnostim pri konstantni temperaturi 20 °C. Razpon vlažnosti se je gibal od 0 % in pa do 87 % relativne zračne vlažnosti. Za referenčno vrednost smo izbrali plošče izpostavljene okolju s 65 % relativne zračne vlažnosti. Emisijo prostega formaldehida smo izmerili po steklenični metodi. Prav tako smo raziskovali emisijo po pretečenem daljšem časovnem obdobju. Ugotovili smo, da je prišlo do povečane emisije pri absolutno suhih vzorcih in vzorcih izpostavljenih 87 % relativni zračni vlažnosti. Emisija se je čez čas zmanjšala in izenačila pri vseh vzorcih. |

KEY WORDS DOCUMENTATION

- ND Du1
- DC UDC 630*862.2
- CX humidity/particle board/free formaldehyde/emission
- AU SAŠEK, Dejan
- AA MEDVED, Sergej(supervisor)/ŠERNEK, Milan (reviewer)
- PP SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c.VIII/34
- PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology
- PY 2012
- TY IMPACT OF MOISTURE CONTENT OF PARTICLEBOARDS
ON FORMALDEHYDE EMISSION
- DT B. Sc. Thesis (Academic Study Programmes)
- NO VI, 19 p, 3 tab., 10 fig., 10 ref.
- LA sl
- Al sl/en
- AB The use of wood based panels is widespread due to the fact that most of the furniture is made from these products. Almost 95 % of wood based panels are made using polycondensational adhesives. Formaldehyde is a major component in these adhesives, and any unbound formaldehyde will emit from wood based panels that have been made using the aforementioned adhesives. The emission rate of formaldehyde depends on the type and amount of adhesive used, density of the panel and the moisture content of the product or the environment surrounding it. For the experiment we took commercially available 3-layered particle boards and exposed them to different levels of humidity at a constant temperature of 20 °C. The levels of humidity ranged from absolutely dry to 87 %. The reference humidity level was at 65 %. The emission of free formaldehyde was measured using the WKI flask method. We also looked at what happens to formaldehyde emissions after a prolonged period of time. We found that both high (87 %) and extremely low humidity increased the emission rate of free formaldehyde. After a prolonged period of time, the free formaldehyde emissions decreased and eventually equalized in all samples.

KAZALO VSEBINE

| | Str. |
|---|------------|
| KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA | II |
| KEY WORDS DOCUMENTATION | III |
| KAZALO VSEBINE | IV |
| KAZALO SLIK | V |
| KAZALO PREGLEDNIC | VI |
| 1 UVOD | 1 |
| 1.1 NAMEN DELA..... | 1 |
| 1.2 OPREDELITEV PROBLEMA..... | 2 |
| 1.3 CILJ NALOGE | 2 |
| 2 SPLOŠNI DEL | 3 |
| 2.1 PRISOTNOST FORMALDEHIDA V PLOŠČAH..... | 3 |
| 2.1.1 Lastnosti formaldehida | 3 |
| 2.1.2 Uvrstitev formaldehida | 4 |
| 2.1.3 Področja uporabe formaldehida v lesni industriji..... | 6 |
| 2.1.4 Emisijski razredi | 6 |
| 2.1.5 Vzroki za emisijo formaldehida | 6 |
| 2.1.6 Načini zmanjšanja emisije formaldehida..... | 7 |
| 2.1.7 Vpliv vlage na emisijo | 8 |
| 3 MATERIALI IN METODE | 9 |
| 3.1 MATERIALI..... | 9 |
| 3.1.1 Ivčna plošča | 9 |
| 3.2 METODE DELA | 10 |
| 3.2.1 Priprava vzorcev | 10 |
| 3.2.2 Opravljanje meritev | 10 |
| 3.2.3 Določanje vsebnosti vlage..... | 13 |
| 4 REZULTATI..... | 14 |
| 5 RAZPRAVA IN SKLEPI..... | 15 |
| 5.1 RAZPRAVA | 15 |
| 5.2 SKLEPI..... | 17 |
| 6 VIRI | 18 |
| 7 ZAHVALA | 19 |

KAZALO SLIK

| | |
|--|----|
| Slika 1: Zmanjšanje formaldehida v ivernih ploščah med leti 1978 do 2006 (Marutzky 2008)..... | 6 |
| Slika 2: Pripravljeni vzorci 25 × 25 mm | 9 |
| Slika 3: Čaša z pripravljenim vzorcem..... | 10 |
| Slika 4: Sušilnik..... | 11 |
| Slika 5: Vzorci z destilirano vodo (skrajno desno) vzorec I in II (prvi in drugi z leve)..... | 11 |
| Slika 6: Spektrofotometer | 12 |
| Slika 7: Vzorec v kiveti pripravljen za merjenje | 12 |
| Slika 8: Vzorec med merjenjem z spektrofotometrom | 12 |
| Slika 9: Emisija formaldehida glede na izpostavljeno vlažnost | 15 |
| Slika 10: Padec emisije skozi čas | 16 |

KAZALO PREGLEDNIC

| | |
|---|----|
| Preglednica 1: Splošni podatki o formaldehidu (Jamšek in Šarc, 2007)..... | 3 |
| Preglednica 2: Emisijski razredi | 6 |
| Preglednica 3: Rezultati meritev | 14 |

1 UVOD

1.1 NAMEN DELA

Formaldehid je organska kemijska spojina, ki se pojavlja povsod okoli nas med drugim tudi v človeškem telesu. Formaldehid je brezbarven strupen plin z dobro topnostjo v vodi, ki v prosti obliki povzroča težave pri dihanju, povzroča alergijske reakcije in je kancerogena substanca. Formaldehid je široko uporaben v tekstilni industriji pri obdelavi blaga, v proizvodnji avtomobilskih pnevmatik, pri proizvodnji filtrov prisoten pa je tudi v cigaretnem dimu. Formaldehid je uporaben tudi v medicini saj ga uporabljajo za dezinfekcijo in kot konzervacijsko sredstvo.

V industriji lesnih plošč pa se formaldehid pojavlja v nekaterih lepilih (kot npr. urea-formaldehid (UF), melamin-formaldehidno (MF), melamin-urea-formaldehidno (MUF), fenol-formaldehidno (FF)) kjer je nujno potreben za zamrežitev. Emisija se pojavi ker dodajamo formaldehid v presežku saj si želimo, da reakcija poteče v celoti pri tem pa ostane presežni del formaldehida, ki povzroči emisijo, prav tako se nekaj formaldehida ujame v lepilni spoj in ob uporabi počasi emitira v okolico. Formaldehid se nahaja tudi v lesu samem, ki še dodatno prispeva k emisiji. Kakovost zraka v prostorih in emisije formaldehida iz lesnih kompozitov sta prvič postala teme v širši javnosti v poznih 1970-ih, ko je energetska kriza spodbudila varčevanje energije z dobro izolacijo domov. To je znižalo stopnjo infiltracije zunanega zraka in splošno povečalo stopnjo zračnih onesnaževalcev v notranjih prostorih. S spremembo formulacije UF lepil in uvedbo nekaterih novih lepil so se emisije znatno znižale. Za primerjavo, v sedemdesetih letih so emisije dosegale vrednosti do 3 ppm ($0,1 \text{ ppm} = 0,124 \text{ mg/m}^3$), zdaj pa so te emisije znatno nižje, saj znašajo pod 0,1 ppm. Formaldehid je bil do pred kratkim uvrščen s strani Svetovne zdravstvene organizacije (WHO) kot spojina, ki je lahko kancerogena (skupina 2a). Leta 2004 pa je mednarodna agencija za raziskovanje rakavih obolenj IARC (International Agency for Research on Cancer) uvrstila formaldehid v skupino 1 med dokazane kancerogene snovi za človeka. Pri tem je treba poudariti, da je rakotvornost mogoča pri vrednosti nad 7 mg/m^3 , kar so zelo visoke vrednosti prostega formaldehida (IARC, 2004). V koncentraciji 650 ppm pa je smrtonosen v nekaj minutah (Jamšek in Šarc, 2007). Glede na vsa dognanja, ki so bila objavljena med letoma 2005 in 2008, je EU opredelila formaldehid v kategorijo 3-R40 (spojine z omejenimi dokazi o karcenogenosti), kar je najnižja kategorija možnih karcenogenih spojin v EU.

Na emisijo formaldehida pa ne vplivajo samo vrsta lepila in pa vrsta lesa, ampak tudi vsebnost vlage v plošči, temperatura in pa relativna zračna vlažnosti okolja, v katerem se plošče nahajajo. Veliko pa prispeva tudi sama tehnologija izdelave plošče. Tukaj je predvsem mišljeno vrsta in delež utrjevalca, vlažnost iverja, čas in temperatura stiskanja, lovilci prostega formaldehida.

1.2 OPREDELITEV PROBLEMA

Na emisijo formaldehida ima velik vpliv relativna zračna vlažnost okolja in posledično tudi vsebnost vlage v plošči. Ploščni kompoziti se uporabljajo v najrazličnejših klimatskih pogojih, ki z vidika emisije formaldehida niso zanemarljiv dejavnik, saj lahko določene relativne zračne vlažnosti znatno povečajo vsebnost vlage v plošči in posledično se lahko emisija formaldehida znatno poveča.

1.3 CILJ NALOGE

Cilj naloge je ugotoviti kakšen vpliv imajo različne relativna zračne vlažnosti na samo emisijo formaldehida, prav tako nas zanima, kakšna je emisija glede na daljše pretečeno obdobje.

2 SPLOŠNI DEL

2.1 PRISOTNOST FORMALDEHIDA V PLOŠČAH

V proizvodnji lesnih ploščnih kompozitov je formaldehid nujno pomembna spojina, ki sodeluje pri reakciji utrjevanja kondenzacijskih lepil. Uporaba tovrstnih lepil je v proizvodnji lesnih ploščnih kompozitov zelo razširjena, saj je kar 95 % vseh kompozitov zlepljenih z takimi lepili. Nekaj formaldehida pa se nahaja tudi v lesu samem tako, da se formaldehidu ne moremo popolnoma izogniti.

2.1.1 Lastnosti formaldehida

Formaldehid je brezbarven plin ostrega vonja. Hlapi so nekoliko težji od zraka (Preglednica 1). Formalin, kot 10 – 40 % vodna raztopina formaldehida je trgovski artikel. Uporablja se za sintezo umetnih mas, za dezinfekcijo in konzerviranje.

Je strupen in gorljiv plin, ki z zrakom tvori eksplozivne zmesi, ki so težje od zraka. Raztopina (formalin) najeda jeklo in baker. Transportira se pri povišani temperaturi, da se prepreči polimerizacija.

Plin močno draži oči, kožo in dihalne poti. Tudi pri nizkih koncentracijah se je treba izogibati daljšemu stiku s kožo, sicer se pojavi ekcem. Pri zaužitju nastopijo hude notranje poškodbe. Povzroča kašljanje, močno solzenje in močno draženje sluznice. Koncentracija 650 ppm je v času nekaj minut smrtno nevarna. Domneva se kancerogenost snovi (Jamšek in Šarc, 2007).

Preglednica 1: Splošni podatki o formaldehidu (Jamšek in Šarc, 2007)

| FORMALDEHID (HCHO) | | |
|--------------------------------------|------------------|------------------------|
| Podatek | Plin | Vodna raztopina |
| Vrelišče [°C] | -19 | 97 |
| Tališče [°C] | -117 | -15 |
| Relativna gostota hlapov (zrak = 1) | 1,03 | 2,03 |
| Specifična teža (voda = 1) pri 5 bar | 0,92 | 1,11 do 1,13 |
| Sposobnost mešanja z vodo | V vseh razmerjih | Je popolna |

Formaldehid ima zelo enostaven kemizem in sicer je njegova empirična formula CH₂O ali HCHO.

2.1.2 Klasifikacija formaldehida

Do nedavnega je bil formaldehid uvrščen s strani svetovne zdravstvene organizacije (WHO) kot snov z oznako "rakotvorno problematičen za ljudi" (Skupina 2A). V letu 2004 se je mednarodna agencija za raziskave raka (IARC), kot del svetovne zdravstvene organizacije, odločila priporočiti prekvalifikacijo formaldehida kot snov z oznako "rakotvorne za ljudi" (Skupina 1), na podlagi dostopnih znanstvenih podatkov (IARC 2004). Ta priporočitev, čeprav ne zavezujoča, je bila sprejeta s skrbno in takojšnjo reakcijo s strani delavskih in potrošniških združenj, "zelenih" organizacij, upravnih organov in industrijskih (proizvajalci in porabniki formaldehida) združenj. Odločitev IARC je temeljila na raziskavah glede izpostavitve v 30-60 let nazaj, medtem ko je skozi tehnološki napredek dramatično upadla emisija na delovnih mestih zadnjih 30 letih. Še več, različna združenja so poudarila da je bila IARC – jeva razvrstitev "tvegana identifikacija" in ne celovita ocena tveganja (The acceptable..., 2008).

V letu 2005 so bile predstavljene nove raziskave s strani združenja FormaCare in "Formaldehidnega sveta", ki so povzele več neodvisnih raziskovalnih inštitutov v Evropi in ZDA. Med tem je prišlo do predlogov ponovne klasifikacije formaldehida v Evropi, s strani francoskega inštituta za preprečevanje tveganja pri delu (INRS) in nemškega zveznega inštituta za oceno tveganja (BfR). Kakorkoli, evropski kemijski biro (ECB) je preložil njegovo odločitev v zvezi s ponovno klasifikacijo formaldehida, dokler niso bili znani rezultati nove študije (FormaCare 2006). Poleg tega je ameriška okoljevarstvena agencija (EPA) preložila prekvalifikacijo formaldehida do zaključka spremljajoče študije državnega inštituta za obolenja z rakom (The acceptable..., 2008).

IARC priporočilo je bilo končno objavljeno v decembru leta 2006. V tem poročilu je navedeno, da je dovolj dokazov v ljudeh in poskusnih živalih o rakotvornosti formaldehida in, da je formaldehid rakotvoren za ljudi (Skupina 1) (IARC 2006). Nadaljnje je omenjeno, da je največja poklicna izpostavljenost formaldehidu izmerjena pri lakiranju, produkciji tekstila, oblačil, krzna in livarnah. Nižji izpostavljeni nivoji so bili zabeleženi v proizvodnji formaldehida (pomeni koncentracijo < 1 ppm). Velik razpon nivojev izpostavljenosti je bil opažen v proizvodnji lepil (vsi podatki pridobljeni iz 80-tih let.). V proizvodnji lesenih izdelkov, se izpostavitve pokaže pri mešanju lepil, vročem stiskanju in brušenju – vsi podatki so bili pridobljeni v 60-ih, 70-ih in 80-ih letih 20. stoletja. Poročilo zajema koncentracijo v zraku višjo od 1 ppm pri proizvajalcih ivernih plošč in približno 2 ppm pri proizvajalcih vezanih plošč. Nedavne študije poročajo koncentracijo nižjo od 0,4 ppm v vezanih ploščah in manj kot 0,16 ppm v OSB in vlaknenih ploščah (IARC 2006).

V septembru 2007 se je odvijala mednarodna konferenca znanosti o formaldehidu v Barceloni, organizirana s strani FormaCare (Združenja evropske formaldehidne industrije, skupine CEFIC-a, evropskega sveta kemijske industrije). Rezultati dosegljivih znanstvenih raziskav glede epidemiologije in toksičnosti formaldehida so bili predstavljeni in diskutirani s strani predstavnikov institucij iz Evrope, ZDA in Brazilije, ter industrijskih znanstvenikov (The acceptable..., 2008).

Glavni sklepi vsebujejo naslednje točke:

- a) dokaz za nastanek raka "Naso-pharyngeal" raka je zelo dvoumen
- b) nastanek levkemije v zvezi z izpostavljenostjo formaldehidu je malo verjeten
- c) v normalno živečem okolju ali delovnem mesu, ni pričakovati vpliva na senzorično draženje zaradi izpostavljenosti formaldehidu.

Prag za senzorične motnje je očitno nižji od tistega, ki povzroči smrt celic. Koncentracije z 0,5 ali 0,3 ppm z vrhom 0,6 ppm ne bodo vodile k objektivnim znakom senzoričnih motenj. Glavna tema konference je bila "skupna uporaba formaldehida v potrošniških izdelkih in ostali uporabi ne predstavlja nevarnosti za življenje ljudi". Priporočilo IARC je bilo izzvano s strani šibkih točk študij na katerih je osnovano: stari podatki, pomanjkanje statistične obsežnosti obdelave podatkov, ni obravnave zavajajočih vplivov. Takšne šibke točke in novejši dosegljivi podatki nakazujejo, da ni jasne povezave med izpostavljenostjo formaldehidu v konkretnih nivojih izpostavljenosti in rakotvornosti za ljudi.

V oktobru 200, je bila prikazana študija o "Socialno-ekonomskih koristih v formaldehidu za EU in Norveško" s strani FormaCare, količinsko vrednost formaldehida za družbe in prispevek formaldehidne industrije za ekonomijo teh držav (globalni vpogled 2007). Študija je nakazala, da "bi potrošniki morali porabiti dodatnih 29,4 milijonov evrov na leto, če bi bil formaldehid v izdelkih nadomeščen z nadomestnimi kemikalijami" in, da so alternativni izdelki slabše kakovosti in po navadi dražji kot izdelki bazirani na formaldehidu, glede na izrazite prednosti kasnejših izdelkov. Predhodno poročilo temu evropskemu je bil izdan na "ekonomskih koristih formaldehida v ameriškem in kanadskem gospodarstvu", pokazal je tudi večje ekonomske koristi od uporabe formaldehidnih izdelkov. Izkazalo se je, da ljudje uporabljajo izdelke, ki vsebujejo formaldehid vsak dan in, da formaldehid in izdelki narejeni iz njega zagotavljajo velik prispevek k ameriškem in kanadskem gospodarstvu (The acceptable..., 2008).

V EU je formaldehid uvrščen v kategorijo 3-R40 substanc ("omejen dokaz o rakotvornih učinkih"), ki je najnižja možna evropska kategorija za sum rakotvornosti. Po odkritjih

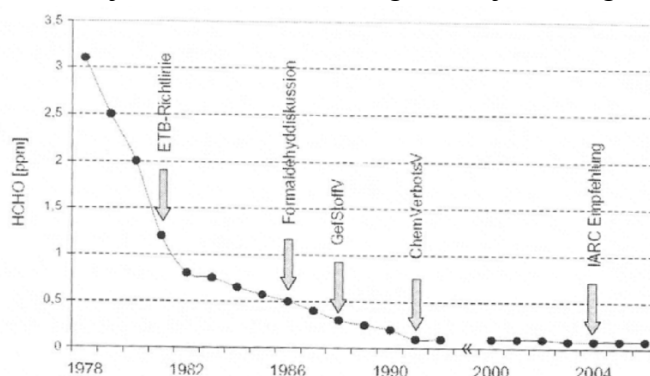
konferenci v Barceloni je ta kategorija še vedno ustrezna. Klasifikacija formaldehida v EU bo pregledana pod novo usmeritvijo registracija, vrednotenje, dovoljenja in omejevanja kemikalij (REACH) v kemikalijah in njihovi varni uporabi. V ZDA je ta trenutna klasifikacija s strani okoljske varnostne agencije (EPA) to spada v možno kancerogenost pri ljudeh (Fanin ostali, 2009).

2.1.3 Področja uporabe formaldehida v lesni industriji

Formaldehid v lesarstvu ni prisoten samo preko lepil nahaja se tudi v smolah za papir in najrazličnejših lakih, trdilcih in topilih pri površinski obdelavi.

2.1.4 Emisijski razredi

Povprečna emisija formaldehida v lesnih ploščah v zadnjih desetletjih vztrajno pada (slika 1) zaradi različnih pritiskov javnosti, ekoloških organizacija in drugih organizacij.



Slika 1: Zmanjšanje formaldehida v ivernih ploščah med leti 1978 do 2006 (Marutzky, 2008)

Leta 1980 so se v Evropi oblikovali trije emisijski razredi, ki določajo največjo določeno emisijo za določen razred. Emisijski razredi določajo največje dovoljene stopnje emisije za določen razred in sicer poznamo razrede E1, E2 in E3 pri čemer predstavlja E1 razred najnižjo možno emisijo formaldehida (preglednica 2).

Preglednica 2: Emisijski razredi

| EMISIJSKI RAZRED | EMISIJA HCHO V PPM* | PERFORATOR VREDNOST EN 120** |
|------------------|---------------------|------------------------------|
| E1 | 0,1 | 10 |
| E2 | 0,1 do 1,0 | 10 do 30 |
| E3 | 1,0 do 2,3 | 30 do 60 |

* 1 ppm = 1,2 mg formaldehida v 1 m³ zraka

** mg formaldehida/100 g atro plošče

2.1.5 Vzroki za emisijo formaldehida

Količina formaldehida, ki izhaja iz lesnega ploščnega kompozita med procesom utrjevanja, je odvisna od količine metilolnih skupin v neutrjenem UF lepilu. Vsebnost teh skupin pa narašča z naraščanjem pH vrednosti reakcije. Če naraščata temperatura in pH reakcije posledično narašča tudi količina formaldehida, ki emitira v okolico. Med procesom staranja je metilol skupin, dimetilen etrskih vezi in razvejanih metilenskih vezi vedno manj, zato se tudi količina formaldehida zmanjšuje ter počasi postaja konstantna (Medved, 2008).

Eden od najpomembnejših vzrokov za emisijo je da si pri proizvodnji plošč želijo, da reakcija utrjevanja poteče v celoti zato vedno dodajo formaldehid v presežku. Formaldehid se nahaja v različnih stanjih lahko je to monomerni formaldehid ujet v prazen prostor ali absorbiran v lesu, monomerni formaldehid, z vezjo vezan na les, kot polimerni trdni formaldehid in kot prosti formaldehid, ki se pri hidrolizi takoj odcepi in emitira. Hidrolizo sprožimo pri dovajanju toplotne energije in s spreminjanjem vlažnosti v procesu stiskanja ali z prenizko pH vrednostjo lepila oziroma iverja (Medved, 2008).

2.1.6 Načini zmanjšanja emisije formaldehida

V zadnjih 30-ih letih se je emisija prostega formaldehida bistveno zmanjšala, saj je prišlo do novih odkritij s katerimi je bilo mogoče znižati emisijo formaldehida.

Emisijo prostega formaldehida lahko znižamo na več načinov:

- Uporabo lepil, ki za utrjevanje ne potrebujejo formaldehida ali uporabo lepil z nizkim deležem formaldehida
- Zmanjšanje lahko dosežemo tudi z vrsto in deležem utrjevalca
- Z uporabo vlažnejšega iverja, saj formaldehid izhaja že v fazi stiskanja ko odvečna para izpari
- Z podaljšanjem stiskanja pri višjih temperaturah
- Z uporabo plošč pri nižjih temperaturah in pri nižji relativni zračni vlažnosti
- Z lovilci prostega formaldehida, ki jih dodamo v lepilo in nase vežejo prost formaldehid
- Z uporabo premaznih sredstev na osnovi amoniaka
- Z zapiranjem robov in površin z uporabo različnih folij, laminatov in premaznih sredstev
- Z ustrežnejšim razmerjem med formaldehidom in ureo, melaminom in fenolom

Prav tako je zelo pomemben dejavnik čas, saj se emisija že v času enega meseca zmanjša za 25 %, v času šestih mesecev pa kar za polovico (Medved, 2008).

2.1.7 Vpliv vlage na emisijo

Les je zaradi svoje specifične kemčne zgradbe in velike notranje površine higroskopen material. Zaradi klimatskih sprememb, ki se dogajajo v okolju v katerem se les nahaja, se tudi v lesu spreminja vlažnost. Vsebnost vode je omejena s številom sorpcijskih mest, ki jih lahko vežejo vodne molekule. Od stenskih sestavin so najbolj higroskopne polioze, sledijo celuloza in lignin ter nekateri ekstraktivi (Wangaard in Granados, 1967, cit. po Gorišek 2009). Posledično zaradi navlaževanja pride do nabrekanja lesa, kar povzroči napetosti v lepilnem spoju, pride lahko do popustitve lepilnega spoja, kar pomeni dodatno emisijo formaldehida ki je bil pred tem vezan v lepilnem spoju in v praznih prostorih plošče. Intenzivnejše kot je navlaževanje, več vezi v lepilnem spoju popusti. Vpliv navlaževanja plošče pa je prav tako odvisen od same sestave lesne plošče oz. od števila sorpcijskih mest. Pri tem je pomemben delež celuloze, hemiceluloz in lignina v lesu. Drevesne vrste z večjo vsebnostjo hemiceluloz in pa celuloz tvorijo več prostih OH skupin oz. sorpcijskih mest na katere se lahko vežejo molekule vode. Razpad lepilnega spoja pa je še posebej izrazit pri urea-formaldehidnih lepilih, saj imajo zelo slabo odpornost proti vodi in zaradi hidrolize lepila pride do razpada vezi v lepilnem spoju, hidroliza je pri povišani temperaturi še intenzivnejša (Šega, 2002).

3 MATERIALI IN METODE

Za preučitev vpliva klimatskih pogojev oz. vlažnosti plošč na emisijo formaldehida smo uporabili industrijsko izdelane tri slojne iverne plošče debeline 18 mm in gostote $675 \pm 25 \text{ kg/m}^3$, ki smo jih razžagali na vzorce velikost $25 \times 25 \text{ mm}$. Vzorce smo razdelili na deset delov po cca. 175 g, ki smo jih nato izpostavili različnim vlažnostim. Vzorce smo testirali s steklenično metodo po standardu SIST EN 717-3. Metoda temelji na tem, da vzorce s poznano maso zapremo v nepredušno zaprto posodo z destilirano vodo pri konstantni temperaturi. Prost formaldehid se absorbira v destilirano vodo. Rezultati so določeni fotometrično v miligramih formaldehida na kilogram suhe plošče.

3.1 MATERIALI

3.1.1 Iverna plošča

Iverne plošče smo dobili od proizvajalca Kronospan CRO iz Bjelovarja, Hrvaška. Plošča je debeline 18 mm z gostoto $675 \pm 25 \text{ kg/m}^3$. Omenjeno ploščo smo razžagali na $25 \times 25 \text{ mm}$ velike vzorce (slika 2).



Slika 2: Pripravljeni vzorci $25 \times 25 \text{ mm}$

3.2 METODE DELA

3.2.1 Priprava vzorcev

Vzorci smo izpostavili različnim klimatskim pogojem in sicer 0, 20, 33, 44, 65, 75 in 87 % relativne zračne vlažnosti in temperaturi 20 °C. Vzorci izpostavljeni 20 °C in 65 % so predstavljali referenčno vrednost. Ustrezne klimatske pogoje smo dosegli z uporabo ustreznih soli.

3.2.2 Opravljanje meritev

Emisijo formaldehida smo opravljali po steklenični metodi (WKI metoda), ki jo je prvič objavil Roffael 1975 (SIST EN 717-3). Prednost steklenične metode je, da je to difuzijska metoda, ki nam pove kakšna je emisija, če spreminjamo pogoje v katerih se nahaja plošča. Perforator metoda, ki je ekstrakcijska metoda, bazira na tako imenovani tekočinsko – tekočinski ekstrakciji prostega formaldehida v toluen. Toluena služi kot topilo s katerim prelijemo vzorec in ekstrahiramo formaldehid, kar pa za naš poizkus ne bi bilo primerno, saj bi dobili vrednosti, ki ustrezajo dejanske vrednosti prostega formaldehida v plošči. Prav tako ni potrebna uporaba korelacijskih faktorjev za različne vlažnosti kot je to potrebno pri perforator metodi kjer je potrebno vrednosti preračunati na 6,5 % vlažnost plošče pri tem pa prihaja do odstopanj v rezultatih.

Slabost steklenične metode pa je razmerje med površino robov in samo ploskvijo. Emisija je znatno večja skozi površino robov, ki je pri steklenični metodi zelo velika v primerjavi s ploskvijo.

Za izvedbo preizkusa potrebujemo dve 500 mL čaši s pokrovom, ki zagotavlja popolno zaprtje čaše saj mora prost formaldehid emitirati v destilirano vodo. Vedno izvajamo preizkus v paru. V čašo nalijemo 50 mL destilirane vode. Vzorce z vrvico obesimo 40 mm nad destilirano vodo (slika 3).



Slika 3: Čaša s pripravljenim vzorcem

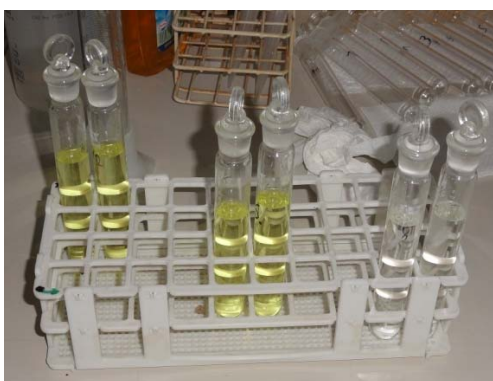
Vzorci pred tem stehtamo. Standard navaja, da se moramo čim bolj približati skupni masi 20 g. Če to ni mogoče raje uporabimo maso pod 20 g.

Pripravljene čaše z vzorci damo v sušilnik pri 40 °C za 180 minut kot navaja standard SIST EN 717-3 (slika 4).



Slika 4: Laboratorijski sušilnik

Po 180 minutah smo pripravili šest epruvet, dve sta bili namenjeni za določanje referenčne vrednosti v kateri smo dali destilirano vodo, dve sta bili namenjeni za vzorec I in vzorec II (slika 5). V vsako epruveto smo dali 10 mL acetilacetona in 10 mL amonijevega acetata, v dve epruvete smo dodali 10 mL destilirane vode, v dve 10 mL vzorca I, v dve 10 mL vzorca II. Vse epruvete smo nato dali nazaj v sušilnik na 40 °C za 15 minut. Po 15 minutah smo vzeli ven in dali v temen prostor za 1 uro, da je Hantzscheva reakcija potekla do konca. Pri Hantzschevi reakciji formaldehid reagira z amonijevimi ioni in acetilacetonom nastane diacetildihidrolutidin (DDL), ki se odraža v zeleno-rumeni barvi tekočine. Meritve se izvajajo pri valovni dolžini 412 nm saj ima DDL pri tej valovni dolžini absorpcijski maksimum.



Slika 5: Vzorci z destilirano vodo (skrajno desno) vzorec I in II (prvi in drugi z leve)

Meritve opravimo s spektrofotometrom (slika 6). Iz vsake epruvete vzamemo nekaj vzorca in ga damo v kiveto (slika 7).



Slika 6: Spektrofotometer za analizo vzorca



Slika 7: Vzorec v kiveti pripravljen za merjenje

Posodico nato vstavimo v merilnik in odčitamo izmerjeno vrednost. Za vsako epruveto postopek ponovimo dvakrat pri tem pazimo, da posodico redno čistimo z destilirano vodo (slika 8).



Slika 8: Vzorec med merjenjem z spektrofotometrom

Enačba za izračun vsebnosti prostega formaldehida pri vlažnosti H po steklenični ali WKI metodi:

$$S_V = \frac{(A_S - A_B) \times f \times 50 \times 10 (100 + H)}{m_H} \quad \dots(1)$$

A_S ... absorpcija ekstrahirane raztopine v mg/mL

A_B ... absorpcija slepega preizkusa v mg/mL

f... naklon standardne krivulje v mg/mL

H... vlažnost preizkušancev v %

m_H ... masa preizkušancev v g

S_V ... steklenična vrednost v mg/kg suhe plošče

3.2.3 Določanje vsebnosti vlage

Za določanje vsebnosti vlage smo uporabili standard SIST EN 322, ki predpisuje da moramo vzeti vsaj štiri testne vzorčke in jih tehtati tehtnica mora biti na dve decimalki natančna nato pa jih moramo dati v sušilnik pri 103 ± 1 °C za 16 ur. Po pretečenem času vzorčke ponovno tehtamo in po spodaj navedeni enačbi izračunamo ravnovesno vlažnost, ki jo izrazimo v odstotkih.

Enačba za izračun vsebnosti vlage v vzorcih:

$$H = \frac{m_H - m_0}{m_0} \quad \dots(2)$$

H... vlažnost lesa (%)

m_0 ... masa absolutno suhega lesa (g)

m_H ... masa vlažnega lesa (g)

4 REZULTATI

V preglednici 4 so zbrani vsi rezultati, ki smo jih dobili z meritvami. Končni rezultati so bili pridobljeni z izračunom povprečnih vrednosti dobljenih rezultatov za posamezno klimo.

Preglednica 3: Rezultati meritev emisije formaldehida

| Klima pri 20 °C (%) | PRVE MERITVE | | MERITVE PO ENEM MESECU | |
|---------------------|-------------------------|-----------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|
| | Ravnovesna vlažnost (%) | Emisija formaldehida (mg HCHO/kg) | Ravnovesna vlažnost (%) | Emisija formaldehida (mg HCHO/kg) |
| 0 | 0 | 19,35 | 0 | 4,6 |
| 20 | 4,45 | 6,25 | 4,55 | 5,29 |
| 33 | 5,08 | 3,72 | 5,03 | 4,25 |
| 44 | 6,06 | 3,8 | 5,39 | 3,69 |
| 65 | 7,58 | 3,93 | 7,20 | 3,80 |
| 75 | 9,73 | 3,8 | 8,96 | 3,28 |
| 87 | 15,03 | 19,29 | 13,77 | 2,99 |

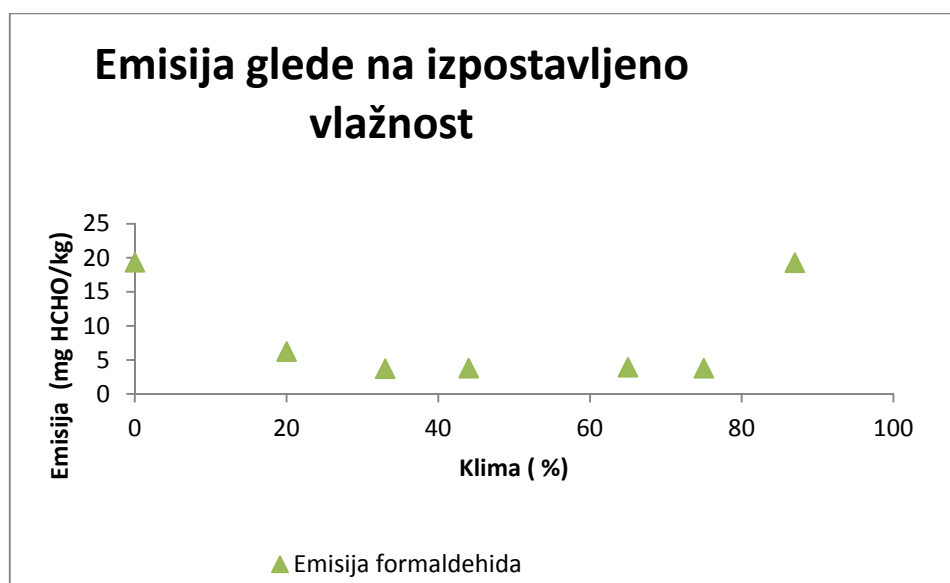
V preglednici 3 so predstavljeni rezultati emisije formaldehida glede na klimo izpostavitve, razpon klim se je gibal od 0 % pa do 87 % relativne zračne vlažnosti pri konstantni temperaturi 20 °C. Iz preglednice je razvidno, da so vzorci, ki so bili izpostavljeni višji relativni zračni vlažnosti dosegli večjo ravnovesno vlažnost, kar pomeni, da so sprejeli več vode. Emisija formaldehida je bila povečana pri vzorcih, ki smo jih dali v sušilnik, da smo dosegli absolutno suho stanje in pa pri vzorcih v najostrejši klimi pri 87 % relativne zračne vlažnosti. Meritve smo ponovno opravili po enem mesecu in prišli do ugotovitev, da je emisija formaldehida pri vseh vzorcih padla, izjema so bili le vzorci, ki so bili izpostavljeni 33 % relativni zračni vlažnosti. Sprememba je bila največja prav pri absolutno suhih vzorcih in vzorcih izpostavljenim 87 % vlažnosti.

5 RAZPRAVA IN SKLEPI

5.1 RAZPRAVA

Na emisijo formaldehida močno vplivajo pogoji v katerih se plošča nahaja. Z izpostavitvijo neugodnim klimatskim pogojem bistveno povečamo emisijo formaldehida, ki lahko sega nad dovoljeno vrednost.

Iz rezultatov je razvidno, da je prišlo do povečane emisije pri vzorcih izpostavljenim izrazito visokim vlažnostim (slika 9). Ravnovesna vlažnost je bila okoli 15 % kar je bistveno višja vlažnost kot jo ima plošča. Plošča se je vse skozi, ko je bila izpostavljena klimi, navlaževala in s tem preprečila emisijo formaldehida med postopkom uravnovešanja vzorcev na določeno klimo. Prav tako je prišlo do nabreka lesa in hidrolize lepilnega spoja, kar bi lahko povzročilo napetosti v lepilnem spoju in prišlo bi do porošitev v šibkejših lepilnih vezeh, kar bi se kasneje odražalo v večji emisiji formaldehida v vzorcih izpostavljenih 87 % relativni zračni vlažnosti.

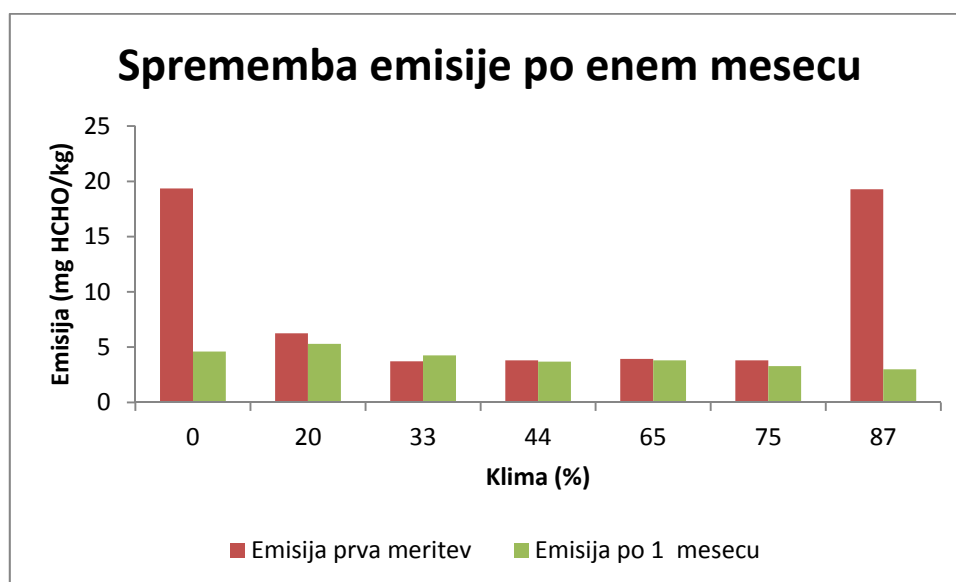


Slika 9: Emisija formaldehida glede na izpostavljeno vlažnost

Prav tako je prišlo do povečane emisije pri vzorcih, ki smo jih posušili. Pri absolutno suhih vzorcih je prišlo do povečane emisije, ker smo vzorce izpostavili povišani temperaturi in se je les zaradi oddajanja vlage začel krčiti. Posledično pa je prišlo do napetosti v lepilnem spoju, ki je začel popuščati. Zaradi porušitve vezi v lepilnem spoju je prišlo do povečane emitacije formaldehida, ki se je predtem nahajal v lepilnem spoju in v praznih prostorih znotraj plošče.

Ravnovesna vlažnost vzorcev v ostalih klimah je segala od 4,45 % pri 20 % relativne zračne vlažnosti in 9,73 % pri 75 % relativne zračne vlažnosti, kar ni tako veliko odstopanje od ravnovesne vlažnosti plošče pred samim testiranjem. Bolj kot smo se bližali obema ekstremoma, večja je bila emisija. Vzorci, ki so bili izpostavljeni podobni klimi, kot je bila v okolju v katerem se je plošča še pred testiranjem nahajala, so imeli manj sprememb v sami strukturi plošče, lepilnem spoju in pa ravnovesni vlažnosti. Vzorci z manjšo spremembo klime so imeli manjšo emisijo formaldehida. Vzorci z večjimi spremembami relativne zračne vlažnosti so zaradi večjih sprememb v sami plošči dosegli večjo emisijo formaldehida. Tudi emisije so si v razponu od 20 % in 75 % relativne zračne vlažnosti podobne in znašajo okoli 4 mg HCHO/kg kar je bistveno manj kot pri vzorcih, ki so bili osušeni na absolutno suho in vzorcem izpostavljenim 87 % relativni zračni vlažnosti, ki so dosegli emisijo okoli 19 mg HCHO/kg. Za znatno povečanje emisije moramo vzorce izpostaviti ekstremnim razmeram, variacije med 20 % in 75 % relativne zračne vlage pa so minimalne.

Emisija je kot smo pričakovali skozi čas padla, največja vrednost je bila izmerjena pri relativni zračni vlažnosti 20 %, ki je znašala 5,29 mg HCHO/kg (slika 10). Emisija se je znižala, kot posledica tega, da so vzorci že v prvem ciklu izpostavitve dosegli maksimalne vrednosti v strukturnih spremembah same plošče. Ob ponovni izpostavitvi nismo dosegli novih ekstremov, zato se emisija ni povečala, ampak se je še nekoliko zmanjšala, saj je že v prvem ciklu dosegla svoj maksimum.



Slika 10: Padec emisije formaldehida po enem mesecu

5.2 SKLEPI

Z eksperimentom smo potrdili, da sprememba relativne zračne vlažnosti vpliva na emisijo formaldehida iz industrijsko izdelane tri-slojne iverne plošče. Še posebej sta se za problematično izkazali relativni zračni vlažnosti pri 0 in 87 %, ki sta bistveno povečali emisijo nad dovoljeno mejo. Emisija je bila v teh primerih kar za 5 krat višja kot pri 65 % relativni zračni vlažnosti, ki nam je služila kot referenčna vrednost. Do najmanjših emisij je prišlo prav v standardnih pogojih za življenje, ki jih običajno dosegamo.

Za doseg tako ekstremnih pogojev kot sta 0 % in 87 % relativna zračna vlažnost je v standardnih bivanjskih razmerah zelo težko doseči zato ni velikega tveganja za povečano emisijo formaldehida.

Emisija formaldehida se v odvisnosti od časa postopoma zmanjšuje in če upoštevamo, da je krivulja padanja eksponentna lahko potrdimo, da večina formaldehida emitira na skladiščih oz. v proizvodnji pohištva.

6 VIRI

EN 717-3 (1996) Wood - based panels - Determination of formaldehyde release – Part 3 release by flask method: 9 str.

Fan M., Ohlmeyer M., Irle M., Haelvoet W., Athanassiadou E., Rochester I., 2009. Performance in Use and New Products of Wood Based Composites. Brunel University Press, London, UB8 3PH, England: 219 - 230

Jamšek M., Šarc L. 2007. Nevarne kemikalije : simptomi in znaki, prva pomoč in zdravljenje zastrupitev. Priročnik. Ljubljana, Ministrstvo za zdravje, Urad RS za kemikalije: 447 – 448

Gorišek Ž. 2009. Zgradba in lastnosti lesa- njegova variabilnost in heterogenost. Ljubljana, Biotehnična fakulteta, Oddelek za lesarstvo

International Agency for Research on Cancer, 2004. Press release: No 1531
<http://www.iarc.fr/en/media-centre/pr/2004/pr153.html>

International Agency for Research on Cancer, 2006. Monographs Vol 88
<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol88/mono88-6.pdf>

Marutzky R. 2008. Opening and Thematic Introduction, Proceedings of the Technical Formaldehyde Conference, WKI, 13.–14. March 2008, Hannover, Germany.

Medved S. 2008. Laminatne talne obloge, Formaldehid Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehnična fakulteta Oddelek za lesarstvo

Šega B. 2002. Vpliv lepilnega spoja na prečno difuzijo vodne pare. Magistrsko delo. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 104 str.

The acceptable levels of formaldehyde emission from composite (2008)
http://www.chimarhellas.com/wp-content/uploads/2008/07/formaldehyde_2008.pdf

7 ZAHVALA

Hvala mentorju doc. dr. Sergeju Medvedu za vso pomoč pri eksperimentalnem in pisnem delu diplomske naloge.

Zahvala tudi recenzentu izr. prof. dr. Milanu Šerneku za strokovno recenzijo diplomske naloge.