

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Jernej KIDRIČ

**VSEBNOST ANORGANSKIH ONESNAŽIL V LESNIH
KOMPOZITIH NA SLOVENSKEM TRGU**

DIPLOMSKI PROJEKT

Visokošolski strokovni študij - 1. stopnja

Ljubljana, 2015

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Jernej KIDRIČ

**VSEBNOST ANORGANSKIH ONESNAŽIL V LESNIH
KOMPOZITIH NA SLOVENSKEM TRGU**

DIPLOMSKI PROJEKT
Visokošolski strokovni študij - 1. stopnja

**CONTENT OF INORGANIC POLLUTANTS IN WOOD COMPOSITS
ON SLOVENIAN MARKET**

B. SC. THESIS
Professional Study Programmes

Ljubljana, 2015

Diplomski projekt je zaključek Visokošolskega strokovnega študija Tehnologije lesa in vlaknatih kompozitov – 1. stopnja. Delo je bilo opravljeno na Katedri za patologijo in zaščito lesa.

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorja diplomskega dela imenoval prof. dr. Miha Humarja, za somentorja doc. dr. Boštjana Lesarja, za recenzenta pa prof. dr. Sergeja Medveda.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Podpisni izjavljam, da je naloga rezultat lastnega dela. Izjavljam, da je elektronski izvod identičen tiskanemu. Na univerzo neodplačno, neizključno, prostorsko in časovno neomejeno prenašam pravici shranitve avtorskega dela v elektronski obliki in reproduciranja ter pravico omogočanja javnega dostopa do avtorskega dela na svetovnem spletu preko Digitalne knjižnice Biotehniške fakultete

Jernej Kidrič

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Dv1
DK	UDK 630*839.8:630*862
KG	les/onesnažila/XRF/lesni kompoziti
AV	KIDRIČ, Jernej
SA	HUMAR, Miha (mentor)/LESAR, Boštjan(somentor)/MEDVED, Sergej (recenzent)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI	2015
IN	VSEBNOST ANORGANSKIH ONESNAŽIL V LESNIH KOMPOZITIH NA SLOVENSKEM TRGU
TD	Diplomski projekt (Visokošolski strokovni študij - 1. stopnja)
OP	VII, 48 str., 11 pregl., 10 sl., 1 pril., 20 vir.
IJ	sl
JJ	sl/en
AI	V proizvodnji lesnih kompozitov, predvsem ivernih plošč, se uporablja tudi odslužen les. V odsluženem lesu se lahko nahajajo razna onesnažila, ki so prišla v stik z lesom tekom njegove predelave in uporabe. Pogosto pa je onesnažen že svež les, kar je največkrat posledica transporta. Ker pa ta les pogosto uporabljamo v proizvodnji ivernih plošč, pa so ta onesnažila lahko prisotna tudi v iverni plošči. Na slovenskem trgu je prisotnih mnogo različnih vrst lesnih kompozitov, ki prihajajo iz proizvodnih obratov različnih držav/proizvajalcev. Zato nas je zanimalo, kakšno je stanje vsebnosti onesnažil v ploščah na našem trgu. S tem namenom smo pridobili 78 različnih lesnih ploščnih kompozitov in jih analizirali z rentgenskim fluorescenčnim spektrometrom (XRF) za naslednje elemente: Cu, Cl, Cr, Fe, Pb, Br, Zn. Rezultati analiz so pokazali, da večji del zbranih vzorcev (56 %) presega mejne vrednosti po uredbi o predelavi nenevarnih odpadkov v trdo gorivo (Ur. l. RS 96//2014. Izmerili smo predvsem povišane vrednosti Cl, sledijo pa presežene vrednosti Cr. Po priporočilu EPF, 2004, presega mejne vrednosti anorganskih onesnažil nekoliko manjši delež kot po slovenski uredbi, namreč 44 %.

KEY WORDS DOCUMENTATION

ND Dv1
DC UDC 630*839.8:630*862
CX wood/pollutants/XRF/wood composites
AU KIDRIČ, Jernej
AA HUMAR, Miha (supervisor)/LESAR, Boštjan (co-supervisor)MEDVED, Sergej (co-advisor)
PP SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology
PY 2015
TY CONTENT OF INORGANIC POLLUTANTS
IN WOOD COMPOSITES ON SLOVENIAN MARKET
DT B. Sc. Thesis (Professional Study Programmes)
NO VII, 48 p., 11 tab., 10 fig., 1 ann., 20 ref.
LA sl
Al sl/en
AB In production of wood composites, mostly in production of particle boards, the usage of recovered wood and wooden residues is more and more important. In recovered wood, there is possibility of contamination with different inorganic pollutants within the first life cycle. Furthermore, also freshly cut wood can be polluted because of, for example, salt on the road during the transport in winter time. It is most important to elucidate the quality of recovered wood, because it has been pre-used and most likely somehow treated with surface coatings, biocides, residues from construction or transport. These chemicals, then, can be transferred into a new product, like wooden composites, where concentration of inorganic pollutants should be limited. The maximal amount of inorganic pollutants in wood is prescribed by various ordinances. In Slovenian market, many different sorts of wood composites from various manufacturers from different countries are present. Considering that fact, we were interested in knowing what the condition on the Slovenian market of wood composites is, regarding the pollutants. We gathered 78 different samples and analysed them with XRF for the presence of the following chemical elements: Cu, Cl, Cr, Fe, Pb, Br, Zn. The results show that bigger part of the samples collected are polluted above threshold

KAZALO VSEBINE

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA	III
KEY WORDS DOCUMENTATION	IV
KAZALO VSEBINE	V
KAZALO SLIK	VII
KAZALO PREGLEDNIC	VIII
1 UVOD	1
1.1 OPREDELITEV PROBLEMA	2
1.2 CILJI	2
1.3 DELOVNE HIPOTEZE	3
2 PREGLED LITERATURE	4
2.1 ZAŠČITNA SREDSTVA, EDEN OD RAZLOGOV ZA ONESNAŽENJE ODSLUŽENEGA LESA.....	4
2.1.1 Anorganska zaščitna sredstva za les.....	4
2.1.2 Sodobnejše bakrove učinkovine za zaščito lesa	5
2.2 ONESNAŽILA V LESU.....	6
2.3 ZAKONSKE OSNOVE O UPORABI ODSLUŽENEGA LESA.....	7
2.4 REŠITVE RAVNANJA Z ODSLUŽENIM LESOM V EVROPI.....	8
2.5 UPORABA ODSLUŽENEGA LESA PRI IZDELAVI IVERNIH PLOŠČ	9
2.6 TEORETIČNE OSNOVE SPEKTROMETRIJE ŽARKOV X	10
2.6.1 Osnove delovanja rentgenskega fluorescenčnega spektrometra XRF	10
2.6.2 Kvalitativna in kvantitativna analiza	12
2.6.3 Uporabnost metode	13
3 MATERIAL IN METODE.....	14
3.1 MATERIALI.....	14
3.1.1 Vzorci kompozitnih plošč različnih proizvajalcev na slovenskem trgu.....	14
3.2 METODE	21
3.2.1 Priprava vzorcev iz lesnih kompozitnih plošč	21
3.2.2 Izvedba analize vzorcev	23
4 REZULTATI IN RAZPRAVA	24
4.1 VSEBNOST ONESNAŽIL V LESNIH KOMPOZITIH NA SLOVENSKEM TRGU.....	24
4.2 REZULTATI PO KRITERIJIH	26
4.2.1 Neobložene plošče.....	26
4.2.2 Obložene plošče	27
4.2.3 Onesnaženost glede na vrsto kompozita.....	30
4.2.4 Onesnaženost glede na proizvajalca	31

4.2.5	Onesnaženost glede na državo proizvodnje	32
4.2.6	Onesnaženost glede na debelino kompozita	33
5	SKLEPI	35
6	POVZETEK.....	36
7	VIRI.....	37
ZAHVALA		

KAZALO SLIK

Slika 1: Napoved o rasti potreb po lesni surovini v EU (Recikliranje v Nemčiji, danes in jutri, 2015).....	2
Slika 2: Deleži uporabe svežega lesa, lesnih ostankov in odsluženega lesa po državah EU (EPF poročilo za leto 2014).....	10
Slika 3: Nastanek rentgenske svetlobe (Veber, 2007).....	11
Slika 4: Porazdelitev intenzitete sevanja volframove rentgenske cevi pri različnih napetostih (Veber, 2007).....	12
Slika 5: Vzorci ploščnih kompozitov, ki smo jih testirali v diplomski nalogi (Foto: Kidrič, J., 2015).....	14
Slika 6: Laboratorijski mlin Retsch SM 2000 (Foto: Kidrič, J., 2015).....	21
Slika 7: Tablete, pripravljene za XRF analizo (Foto: Kidrič, J., 2015).....	22
Slika 8: Ročna hidravlična stiskalnica Chemplex (Foto: Kidrič, J., 2015).....	22
Slika 9: Zmleti vzorci (Foto: Kidrič, J., 2015).....	23
Slika 10: Rentgenski fluorescenčni spektrometer – XRF (Foto: Kidrič, J., 2015).....	23

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Vzroki za prisotnost onesnažil v odsluženem lesu (EN 14961).....	7
Preglednica 2: Mejne vrednosti za vsebnost onesnažil v lesu (EPF 2004, Ur. l. RS 96/2014, Altholzverordnung – AltholzV).....	8
Preglednica 3: Pregled zbranih vzorcev za testiranje.....	15
Preglednica 4: Podatki o številu analiziranih vzorcev.....	24
Preglednica 5: Deleži posameznih ploščnih kompozitov, ki presegajo mejne vrednosti po uredbi o predelavi nenevarnih odpadkov v trdno gorivo (Ur. l. RS 96/2014).....	25
Preglednica 6: Deleži posameznih ploščnih kompozitov, ki presegajo mejne vrednosti po EPF priporočilu (EPF 2004).....	26
Preglednica 7: Količine anorganskih onesnažil v surovih ploščah.....	27
Preglednica 8: Količine anorganskih onesnažil v oplemenitenih ploščah.....	28
Preglednica 9: Število vzorcev glede na proizvajalca ter število in delež vzorcev s preseženo mejno vrednostjo (Ur. l. RS 96/2014, EPF 2004).....	31
Preglednica 10: Število vzorcev glede na državo proizvodnje ter število in delež vzorcev s preseženo mejno vrednostjo (Ur. l. RS 96/2014, EPF 2004).....	32
Preglednica 11: Število vzorcev glede na debelino kompozitov ter število in delež vzorcev s preseženo mejno vrednostjo (Ur. l. RS 96/2014, EPF 2004).....	33

1 UVOD

Les danes uporabljamo na mnogih področjih in s pridom izkoriščamo njegove danosti, a vendar se še premalo zavedamo, kako pomemben je in koliko mnogih stvari nam lahko nudi. Les in leseni izdelki podajajo v naše roke dneve, takšne kot so, pa naj bo to mogočnost drevesa in zrak, ki ga proizvaja, naj bo to lesen stol, na katerem sedimo in beremo knjigo, katere brez lesa sploh nebi držali v rokah, ali pa naj bo to lesena miza, na katero se naslonimo in preletavamo naše misli. To nam nudi les. Udobje, toplino, življenje. Kot ljudje, kakršni smo, z našo nenehno borbo po preživetju, skušajmo prenesti to tudi na les in ga varujmo, negujmo, zaščitimo pred nevarnostmi okolja. Zato je les, kateremu nudimo vse to, tudi hvaležen, saj bo lahko dolgo opravljaj nalogo, ki mu je bila dana, kot unikaten kos pohištva ali pa le nek preprost pripomoček, ki nam olajša naš vsakdan.

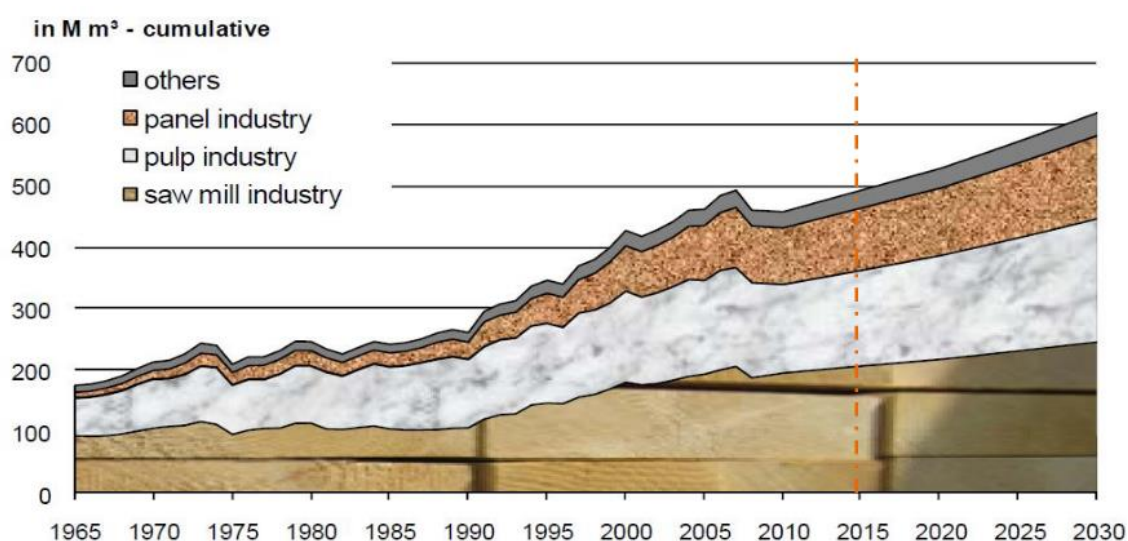
S primerno zaščito lesa, lahko življenjsko dobo oziroma trajnost vsakega lesenega izdelka podaljšamo. A vendar, zopet ljudje, kakršni smo, smo željni novosti, sprememb in zato se prej kot slej odločimo, da bomo naše pohištvo zamenjali z novim. Ko se za to odločimo, se lahko zgodi sledeče: staro pohištvo lahko zavržemo, skurimo, pustimo da propade, ali pa ga peljemo na novo pot, na kateri bo lahko zopet služil nekemu namenu, pri novem uporabniku ter tako še naprej navdihoval s svojimi edinstvenimi lastnostmi, kar si tudi želimo. A ker smo ga tekom njegove uporabe najverjetneje zaščitili z raznimi zaščitnimi sredstvi, v njegovi nadaljnji uporabi ta sredstva predstavljajo nezaželeni onesnažila, katerih ne želimo v novem proizvodu, kot je lesni kompozit, oziroma so lahko prisotna v določenih mejah, ki jih v Sloveniji predpisuje Uredba o predelavi nenevarnih odpadkov v trdno gorivo in njegovi uporabi (Ur. l. RS 96/2014). Proizvajalci plošč v Evropi za uporabo odsluženega lesa uporabljajo tudi EPF priporočilo, ki je priporočilo ravno s strani proizvajalcev plošč v Evropi (EPF 2004) in prav tako predpisuje mejne vrednosti anorganskih onesnažil v lesnih kompozitih (Preglednica 1). Odslužen les, kot imenujemo les po preteku njegove uporabe, je v Sloveniji in večjem delu Evrope prepovedano odlagati na deponije. Kar 90 % tega odsluženega lesa uporabimo za energetske namene, želimo pa si, da bi večji delež tega lesa zašlo na pot ponovne uporabe, kot je uporaba v izdelavi lesnih kompozitov (Mantau, 2012).

Uporabo lesnih ostankov v največji meri omejuje prisotnost onesnaževal, ki jih vnesemo v les, na žagarskem obratu, biocidno zaščito po poseku in med transportom, obrabne kovine, itd. (SIST-TS CEN/TS 14961, 2004; Merl, 2004). Med lesne ostanke predvsem preko odsesovalnega sistema zaidejo tudi primesi, ki niso nujno povezane z obdelavo lesa, kot so smeti, prah, zemlja, sol, itd. (SIST-TS CEN/TS 14961, 2004; Krook in sod., 2006; Humar, 2008, 2009).

Z odsluženim lesom sploh nebi imeli težav, v kolikor bi bil odslužen les brez nezaželenih primesi. Že v uporabi, kaj šele po koncu življenjske dobe težko najdemo les, ki ga nebi bodisi zlepili, bodisi premazali z estetskimi ali biocidnimi premazi. Pogosto že sveže razžagane deske prepojimo z biocidi, ki preprečujejo modrenje. Les v gradbeništvu velikokrat vsebuje ostanke betona, oksidiranega železa ... Vse te kemikalije lahko povzročajo težave po koncu življenjske dobe (Humar, 2003).

Način nadaljnje predelave odsluženega lesa pogosto pogojuje kvaliteta te surovine oziroma stopnja onesnaženosti. Pri recikliranju (ponovni uporabi) in sežiganju odsluženega lesa moramo biti zelo previdni in preprečiti možnost, da bi v proizvodnjo ivernih plošč ali pa v sežigalnico prišel tudi les, ki vsebuje zdravju in okolju nevarne snovi. Najnevarnejši je les, ki je bil zaščiten z biocidi, kot so na primer kreozotno olje, pentaklorofenol, arzenove spojine, bakrove spojine, kromove spojine, spojine živega srebra ... (Humar, 2003).

Poleg tega v Evropi proizvajalci uporabljajo vedno več odsluženega les. Glavni vzroki za to je dostopnost materiala in posledično vedno višje cene sveže lesne surovine (Peek, 2004). Ocenjujemo, da bo v prihodnje pomen odsluženega lesa samo še naraščal kot kaže napoved o naraščanju potreb po lesu v Evropi (Slika 1).



Slika 1: Napoved o rasti potreb po lesni surovini v EU (Vir: Mantau, 2010)

1.1 OPREDELITEV PROBLEMA

Lesni ostanki in odslužen les postajajo vedno pomembnejša surovina. Večina ostankov se porabi v energetske namene ali pa iz njih izdelajo iverne plošče. Zaradi vedno ostrejšje konkurence med materialno rabo lesa in energetske rabo lesa, se za izdelavo ploščnih kompozitov vedno pogosteje uporablja tudi odslužen les. Pri tem v kompozite lahko zaidejo tudi anorganska onesnažila, ki so v les zašla tekom primarne rabe lesa.

1.2 CILJI

Določiti prisotnost anorganskih onesnažil v lesnih ploščnih kompozitih na Slovenskem trgu.

1.3 DELOVNE HIPOTEZE

Vsebnost anorganskih onesnažil v ploščnih kompozitih močno zavisi od proizvajalca in vrste ploščnega kompozita.

2 PREGLED LITERATURE

2.1 ZAŠČITNA SREDSTVA, EDEN OD RAZLOGOV ZA ONESNAŽENJE ODSLUŽENEGA LESA

Ker je odslužen les pred tem, ko je to tudi postal, opravljal neko funkcijo, olajšal uporabnikov vsakdan, okolju, v katerem je deloval je dajal občutek topline, povezanosti z naravo in mnogo drugih prednosti oziroma danosti, ki jih les lahko nudi, je moral uporabnik predvsem pri uporabi lesa v zunanjih prostorih poskrbeti za ustrezno zaščito lesa. Zunanji vplivi, kot so na primer dež, sneg, sonce, povišana zračna vlaga, onesnažen zrak, itd., nas privedejo do tega, da les zaščitimo bodisi s konstrukcijskimi rešitvami, vnašanjem oziroma nanašanjem različnih zaščitnih sredstev ali pa kombinacija obojega ter tako preprečimo ali zmanjšamo vpliv teh dejavnikov.

Neodporen les, ki sam po sebi nima lastnosti, ki bi kljubovale tem naštetim dejavnikom (dež, sneg, sonce, povišana zračna vlaga, onesnažen zrak, itd.), najučinkoviteje zaščitimo z biocidnimi pripravki, vendar so prav ti lahko vzrok za onesnaženje okolja in škodujejo zdravju človeka, ko tak les po njegovi uporabi nepravilno odvržemo oziroma z njim postopamo na napačen način. In s tem dejstvom pred nami, se v zadnjih časih velikokrat najprej poslužujemo ne – kemičnih ukrepov, konstrukcijske zaščite lesa, kadar pa to ne zadostuje, se poslužimo še kemične zaščite lesa.

Les lahko zaščitimo z organskimi in anorganskimi biocidnimi pripravki. Tema tega diplomskega dela se nanaša na anorganska onesnažila v lesnih kompozitih, kamor prav gotovo zaidejo tudi anorganske učinkovine za zaščito lesa, ko les, ki je bil tretiran s temi zaščitnimi sredstvi, zavržemo. In s tem razlogom je v nadaljevanju namenjenih nekaj besed o anorganskih zaščitnih sredstvih za les.

2.1.1 Anorganska zaščitna sredstva za les

Les so pred biološkim razkrojem s potapljanjem v slano vodo ščitili že stari Grki in Rimljani, vendar o pravi zaščiti lesa lahko govorimo šele v 19. stoletju, ko so se komercialno začele uporabljati vodotopne anorganske soli. Prva izmed njih (1832) je bila vodna raztopina zelo strupenega živosrebrnega klorida. Kmalu zatem (1838) je Boucherie patentiral metodo, pri kateri so vodo v sveže posekanem lesu nadomestili z vodno raztopino bakrovega(II) sulfata (Humar, 2004).

Veliko prelomnico v razvoju anorganskih zaščitnih sredstev za les predstavlja Burningovo odkritje iz leta 1913. Ugotovil je, da se normalno topne bakrove spojine z dodajanjem kromovih spojin ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrO_3) vežejo v les in se iz njega ne izpirajo. Vendar omenjeni zaščitni pripravek še vedno ni nudil popolne zaščite lesu.

Zaščiten les je bil še vedno dovzeten za napade termitov. Ta problem je rešil indijski raziskovalec Sonti Kamesam, ki je odkril, da kromovi ioni ne izboljšajo samo fiksacije bakrovih spojin, temveč tudi arzenove (As_2O_3 , As_2O_5). Zaščitno sredstvo je poimenoval po Ascu, po glavnih sestavinah, bakrovemu(II) sulfatu in arzenovemu(V) oksidu. Ameriško združenje za zaščito lesa je to zmes kasneje preimenovala v CCA. V letu 1995 naj bi v svetu porabili približno 130.000 ton pripravkov na osnovi bakrovih in kromovih spojin, vseh ostalih vodotopnih pripravkov pa le 20.000 ton. Poleg zaščitnega pripravka CCA so razvili še celo vrsto zaščitnih sredstev na osnovi bakrovih soli. Eden najpomembnejših je bil gotovo leta 1907 patentiran AZCOL, sestavljen iz v vodni raztopini amoniaka raztopljenega fenola ter bakrovih in cinkovih soli. Ta proizvod se je v Evropi in Ameriki uporabljal več kot

30 let, vendar se zaradi negativnega vpliva fenola in amoniaka na ljudi in okolje ter slabega videza zaščitene lesa ne uporablja več (Humar, 2004).

Zaradi naraščajočih okoljskih in zdravstvenih kriterijev, so v zadnjem času močno omejili ali celo prepovedali vrsto klasičnih anorganskih zaščitnih sredstev za les. Uporaba arzenovih spojin za zaščito lesa je danes na območju celotne Evropske unije ter ZDA prepovedana (Humar, 2004).

2.1.2 Sodobnejše bakrove učinkovine za zaščito lesa

Prva resna alternativa klasičnim zaščitnim pripravkom na osnovi bakra in kroma je bila aktivna učinkovina, imenovana Cu-HDO (N-cikloheksil-N-nitrozohidroksil amin baker), ki so jo razvili v podjetju dr. Wolman. Na trgu je bila najprej dostopna pod komercialnim imenom Wolmanit CX. Na prodaj je kot 10 % vodna raztopina. Na leto izdelajo okoli 1000 ton te učinkovine za zaščito lesa (Hughes, 1999). Nad vrednostjo pH 7 je Cu-HDO topen v vodi, ko pa se pH vrednost zniža, izpade kot netopna sol. Les je kisel in ima veliko pufersko kapaciteto, zato med impregnacijo nastanejo tvorbe netopnih kompleksov Cu-HDO (Humar in Pohleven, 2005).

Omenili smo, da so se v preteklosti uporabljali zaščitni pripravki na osnovi bakrovih spojin in amoniaka. V novejših pripravkih pa so amoniak uspešno nadomestili z amini. Bakrove učinkovine najpogosteje kombinirajo z etanolaminom ali trietanolaminom. Za izboljšanje insekticidnih lastnosti jim dodajo bor in kvartarne amonijeve spojine, ki jih rabijo tudi kot sekundarni fungicidi. Takšne pripravke v ZDA označujejo s kratico ACQ (Zhang in Kamdem, 2000). Na trgu jih prodajajo pod različnimi komercialnimi imeni: ACQ Preserve, Osmose-Naturewood, Celcure AC... V Sloveniji podjetje Regeneracija proizvaja podoben pripravek pod komercialnim imenom Kuploflorin. Les, zaščiten s pripravki na osnovi aminov in bakra v določenih primerih lahko vgrajujemo v zemljo. Vendar je navzem pripravek v tem primeru skoraj še enkrat večji kot pri lesu, ki smo ga zaščitili s CCA (Humar in Pohleven, 2005).

Ker se bor kot sekundarni biocid iz lesa zelo izpira, so dolgo časa iskali primeren biocid, vodotopen biocid, ki bi imel tako fungicidne kot tudi insekticidne lastnosti. Kot zelo učinkoviti so se izkazali pripravki na osnovi bakrovih spojin aminov in azolov. V Veliki

Britaniji podjetje Arch prodaja takšne pripravke pod blagovno znamko Tanalith E. Zaradi izredno dobre propagandne akcije je večina impregnacijskih postaj v Veliki Britaniji namesto CCA pričela uporabljati ta pripravek. Les, zaščiten s Tanalithom E je odporen proti večini gliv razkrojevalk, ne zaščiti pa ga pred tolerantnimi izolativi gliv (Humar in sod., 2004).

Večina novejših pripravkov je manj učinkovitih, kot sta klasična priprava CCA in CCB, zato moramo les prepojit z večjo količino zaščitnih učinkovin. Priporočen navzem za lesene droge, vgrajene v zemljo, je za pripravek na osnovi bakra, aminov in kvartarnih amonijevih spojin (ACQ) skoraj šestkrat višji kot pri impregnaciji s sredstvom CCA. Zaradi večjih navzemov se bodo iz tako zaščitenega lesa sproščale tudi večje količine težkih kovin. Tako se postavlja vprašanje ali je uvedba novih zaščitnih sredstev res vedno najboljša rešitev. Baker je še posebej škodljiv za morske organizme, zato se za zaščito lesa v stiku z morskovo vodo še vedno najpogosteje uporabljajo pripravki CCA (Humar in Pohleven, 2005).

2.2 ONESNAŽILA V LESU

Zaradi vedno večjega povpraševanja po lesu vedno bolj pridobiva na pomenu tudi odslužen les, ki ga najpogosteje uporabljamo v energetske namene ali za izdelavo ivernih plošč. To surovino smo med uporabo pogosto onesnažili z različnimi kemikalijami (površinski premazi, biocidi, ostanki gradbenega materiala ...), ki nam povzročajo težave po koncu življenjske dobe (Humar, 2007).

Vzroki za prisotnost onesnažil v odsluženem lesu so lahko različni. Glavni vzrok se velikokrat skriva v dejstvu, da želimo v praksi preseči slabost lesa z uporabo takšnih ali drugačnih kemikalij. Pogosto so to biocidi, sikativi v površinskih premazih ali lepila (Preglednica 1). Velikokrat pa ne pride do onesnaženja namenoma. Les skladiščen ob cesti v zimskem času pogosto nenamerno poškopimo z vodno raztopino natrijevega klorida in s tem v les vnašamo nezaželene klorove ione (Humar, 2007).

Kot smo že omenili, so pogost vzrok onesnažil v lesu tudi dodatki površinskemu premazu. Ti dodatki so navadno služili kot sikativi. V te namene so se najpogosteje uporabljale svinčeve, stroncijeve in cinkove spojine. Te spojine so bile lahko tudi sestavine pigmentov. Poleg sikativov so v novejših premazih prisotne še titanove spojine, ki služijo kot UV zaščita (Petrič, 2008).

Preglednica 1: Vzroki za prisotnost onesnažil v odsluženem lesu (SIST-TS CEN/TS 14961, 2004)

Onesnažila	Vzroki za prisotnost v odsluženem lesu	Povprečna vrednost v sveže posekanem lesu [ppm]
Cl	Biocidi v zaščitnih pripravkih za les, kontaminacija med skladiščenjem ali transportom zaradi soljenja cest, klorirana voda za izdelavo plošč in ostanki mas.	100
Cr	Vezava biocidnih učinkovin v les, antioksidanti v površinskih premazih, ostanki motornih olj in obraba kovin zaradi mehke obdelave.	1
Fe	Korozija jekla v stiku z lesom, obraba kovin zaradi mehanske obdelave.	25
Cu	Biocidi v zaščitnih pripravkih za les.	2
Zn	Dodatek v površinskih premazih.	10
Br	Ostanki protipožarnih premazov.	/
Pb	Dodatek v površinskih premazih, kontaminacija med transportom in dodatek v plastiki.	2
Ca	Ostanki gradbenega materiala.	900
Ni	Obraba kovin zaradi mehanske obdelave (mletje) ter ostanki motornih olj.	0,5
As	Biocidi v zaščitnih pripravkih za les.	<0,1
Mo	Ostanki motornih olj.	/
Sn	Biocidi v zaščitnih pripravkih za les.	/
Ti	Antioksidant v površinskih premazih.	<20

2.3 ZAKONSKE OSNOVE O UPORABI ODSLUŽENEGA LESA

Vemo, da se odslužen les najpogosteje uporablja z namenom pridobivanja energije ter kot surovina za izdelavo ivernih plošč. Ta les je bil med uporabo zelo verjetno kontaminiran z različnimi onesnažili. Pogoje za predelavo teh odpadkov v trdno gorivo in njegovi uporabi določa Uredba o predelavi nenevarnih odpadkov v trdno gorivo in njegovi uporabi (preglednica 2). Poleg tega dokumenta, prisotnost onesnaževal v lesnih ostankih omejuje (priporočilo) EPF (Preglednica 2) (EPF 2004), ki je nastalo na podlagi zahtev za igrače (SIST-TP CEN/TR 13387, 2005 Izdelki za otroke – Varnostna navodila in EN 71-3 “Safety of toys”).

Direktive EU ne opredeljujejo zakonskih osnov za odpadni oziroma odslužen les. Tudi v slovenski zakonodaji nimamo opredeljeno gospodarjenje z odsluženim lesom, medtem ko je v Nemčiji v veljavi Uredba o gospodarjenju z odsluženim lesom (Altholzverordnung – AltholzV). Uredba je stopila v veljavo 1. marca 2003 (zadnja sprememba 24. februar 2012)

in je zasnovana kot pilotni projekt uredb za klasificiranje materiala. Določa specifične zahteve, ki se nanašajo na recikliranje in izrabo energije kakor tudi na odstranjevanje lesnih ostankov in odsluženega lesa (na osnovi Zakona o gospodarjenju in recikliranju odpadkov – Krw-/AbfG, danes Zakon o recikliranju – KrWG). V uredbi določene zahteve zagotavljajo podporo ekonomsko upravičeni predelavi lesnih ostankov in odsluženega lesa ter zagotavljajo, da so nečistoče odstranjene iz ekonomskega kroga (Peek, 2004).

Uredba o gospodarjenju z lesnimi odpadki (Altholzverordnung – AltholzV) določa koncentracije mejnih vrednosti onesnaževal lesnih sekancev za proizvodnjo lesnih kompozitov (Preglednica 2). Skoraj vse mejne vrednosti, razen kroma (Cr), so strožje kot jih priporoča EPF (Vimpolšek in sod., 2013).

Vidimo (Preglednica 2), da so mejne vrednosti slovenske Uredbe o predelavi nenevarnih odpadkov enake vrednostim nemške Uredbe o gospodarjenju z odsluženim lesom – Altholz.

Preglednica 2: Meje vrednosti za vsebnost onesnažil v lesu (EPF 2004, Ur. l. RS 96/2014, Altholzverordnung – AltholzV)

Onesnažilo	Priporočila EPF* [mg/kg]	Uredba o predelavi nenevarnih odpadkov** [mg/kg]	Uredba o gospodarjenju z odsluženim lesom (Altholzverordnung – AltholzV)*** [mg/kg]
Arzen	25	2	2
Baker	40	20	20
Fluor	100	100	100
Kadmij	50	2	2
Klor	1000	600	600
Krom	25	30	30
Pentaklorofenol	5	3	3
Svinec	90	30	30
Živo srebro	25	0,4	0,4

*EPF, 2004

**Ur. l. RS 96/2014

***Altholzverordnung – AltholzV, 2002

2.4 REŠITVE RAVNANJA Z ODSLUŽENIM LESOM V EVROPI

V Evropi so se uveljavile naslednje rešitve ravnanja z odsluženim lesom:

- **Prosto odlaganje** je bilo ena najpogostejših oblik ravnanja z odsluženim lesom v preteklosti. Glavni namen te »rešitve« je bil znebiti se odpadnega materiala s čim manjšimi stroški. Ta rešitev ni ustrezna zaradi številnih razlogov. Najpomembnejši razlog za

prepoved je, da pri prostem odlaganju prihaja do velikih emisij metana v ozračje, kar pospešuje učinek tople grede (Humar, 2003);

- **Prosto sežiganje:** Prosto, nekontrolirano sežiganje odsluženega lesa, zaščenega s CCA (Cu/Cr/As) ali CCB (Cu/Cr/B) solmi je zaradi sproščanja strupenih plinov prepovedano. Še posebno nevarni so arzenovi oksidi, ki nastanejo pri gorenju s CCA impregniranega lesa. Zato lahko termično uničenje izvajamo edino v posebnih, za to namenjenih kotlih s kvalitetnim filtriranjem dimnih plinov. Vendar je ta postopek uničenja relativno drag in zelo zahteven. V primeru sežiganja lesa zaščenega z organskimi kloriranimi ogljikovodiki ali policikličnimi aromatskimi spojinami se v ozračje lahko sproščajo nevarni razgradljivi produkti. Najnevarnejši so dioksini, saj sežig ne poteka pri dovolj visokih temperaturah in ni prisotnega nikakršnega filtriranja dimnih plinov (Humar, 2003);

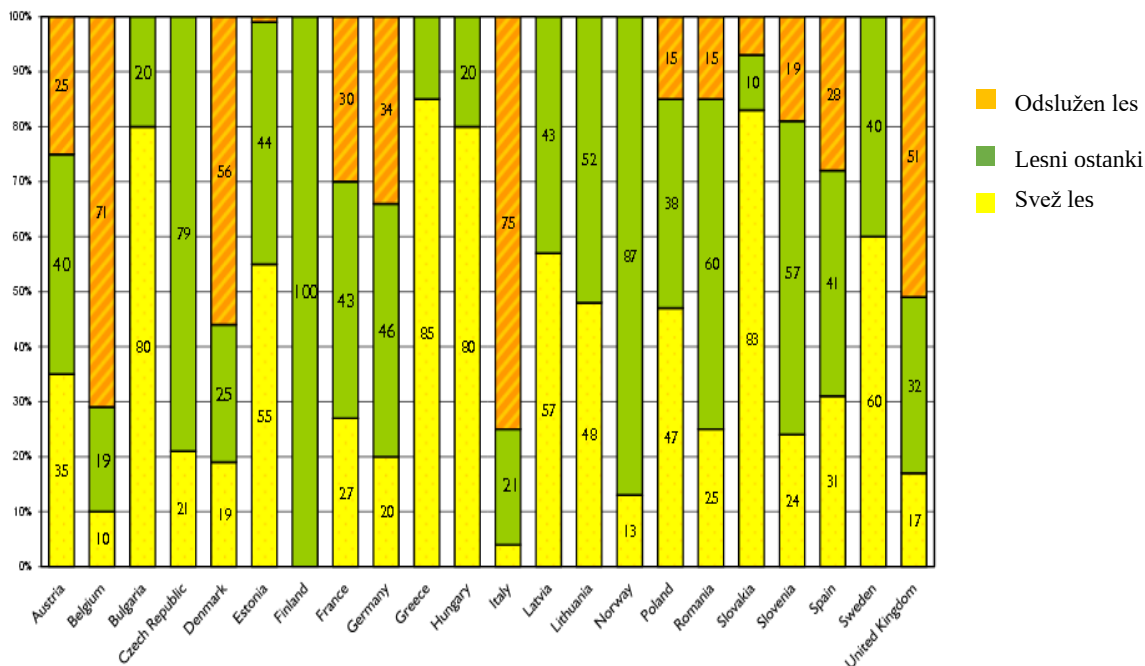
- **Ponovna uporaba in recikliranje:** Že danes je odslužen les pomembna surovina pri proizvodnji ivernih in vlaknenih plošč. Ostale možnosti ponovne uporabe so manj pomembne (Humar, 2003). Najpomembnejši postopki ponovne uporabe so vezani na socialno podjetništvo, kjer staro pohištvo ponovno uporabimo.

- **Pridobivanje energije:** 80 milijonov ton odsluženega lesa, kolikor ga letno evidentiramo na prostoru EU, ima energijsko vrednost okoli 850 – 1000 PJ (odvisno od vlažnosti lesa). Iz teh podatkov lahko izračunamo, da bi s toliko pridobljene energije lahko prispevali k dvema ciljema EU. Povečali bi delež uporabe obnovljive energije, poleg tega bi na ta način, dobili vir energije, ki okolja dodatno nebi obremenjevali z emisijami CO₂. V kolikor bi za energijo porabili ves odslužen les in s tem zmanjšali porabo premoga, bi na ta način letno zmanjšali emisije ogljikovega dioksida za 100 milijonov ton letno (Humar, 2003).

2.5 UPORABA ODSLUŽENEGA LESA PRI IZDELAVI IVERNIH PLOŠČ

Veliko odsluženega lesa se uporablja tudi za izdelavo ivernih plošč. Veliko odsluženega lesa (EU – 3 milijone ton/letno) predvsem v Belgiji, Španiji, Nemčiji, Italiji, Veliki Britaniji in na Danskem se porabi za izdelavo ivernih plošč (Van Acker in Van Riet, 2005) je Evropska federacija proizvajalcev ivernih plošč za vhodno surovino postavila priporočila, ki pripisujejo maksimalne koncentracije anorganskih onesnažil v odsluženem lesu (EPF, 2014). Te zahteve so ostale na osnovi standardov za igrače. Kljub temu proizvajalci uporabljajo vedno več neustreznega (prekoračene mejne vrednosti anorganskih onesnažil) odsluženega lesa. Glavni vzrok za to so vedno višje cene lesa na trgu (Peek, 2004).

Načeloma anorganski biocidi v ivernih ploščah ne predstavljajo velike nevarnosti za uporabnike, vendar menimo, da bi uporabniki morali biti obveščeni ali kupljeno pohištvo vsebuje ostanke onesnažil ali ne. Eden izmed najpomembnejših argumentov, zakaj se kupci še odločajo za les, je ravno občutek, da je to naraven, okolju prijazen material (Humar, 2008). Poleg tega onesnažen material proti koncu življenjske dobe predstavlja velike težave, ki smo jih že omenili zgoraj.



Slika 2: Deleži uporabe svežega lesa, lesnih ostankov in odsluženega lesa po državah EU (Vir: EPF poročilo, 2014)

2.6 TEORETIČNE OSNOVE SPEKTROMETRIJE ŽARKOV X

2.6.1 Osnove delovanja rentgenskega fluorescenčnega spektrometra XRF

Rentgenska spektrometrija temelji na vzbujanju atoma s hitrimi elektroni ali z rentgenskimi žarki ter na nastanku novega karakterističnega žarčenja (Veber, 2007).

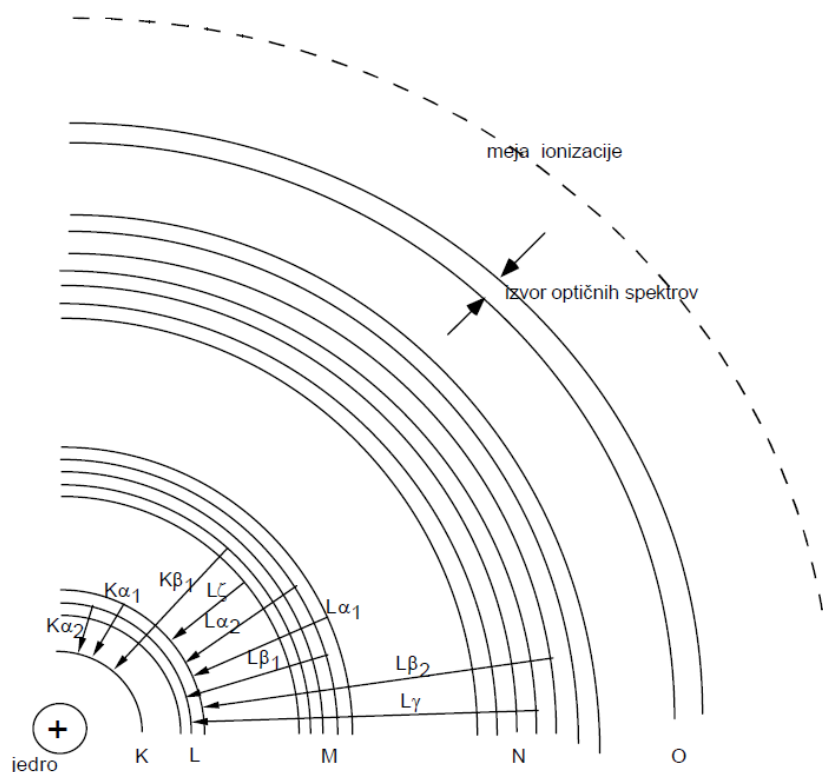
Z elektroni vzbujamo v primarni rentgenski spektrometriji, ki je pomembna predvsem za analizo zelo majhnih površin (tehnika elektronske mikrosonde) in za določevanje lahkih elementov (primarna rentgenska spektrometrija). Najbolj pogosta pa je rentgensko fluorescenčna tehnika, pri kateri obsevamo preiskovani vzorec s primarnim rentgenskim žarkom iz rentgenske cevi ter merimo valovno dolžino in intenziteto sekundarnega sevanja, ki je značilno za element v vzorcu (Veber, 2007).

Rentgenski spekter:

Rentgenski žarki so del elektromagnetnega spektra med 0,1 Å – 100 Å, v rentgenski fluorescenci se dela predvsem z žarki dolžine 0,1 Å – 15 Å (Veber, 2007).

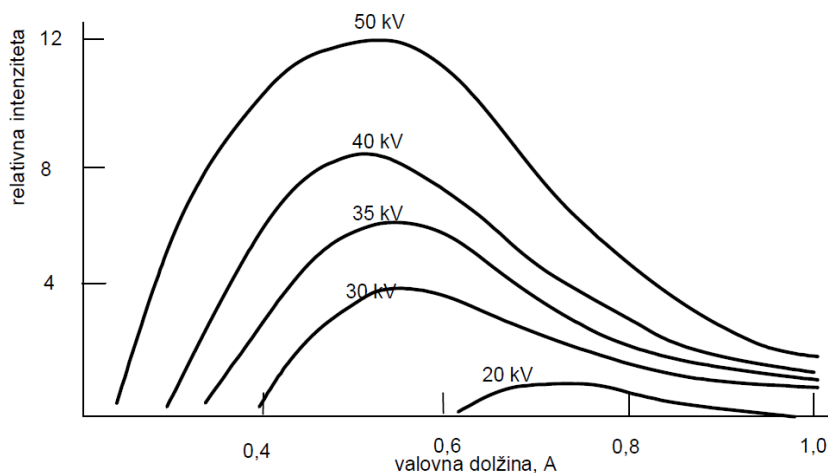
Če obsevamo atome elementa s pospešenimi elektroni, α delci ali fotoni, lahko vzbudimo elektrone notranjih elektronskih orbital. Praznina na teh orbitalah se nemudoma zapolni s prehodom elektronov iz energetsko višjih nivojev. Posledica teh prehodov je emisija karakteristične rentgenske svetlobe, katere energija ustreza energetskim razlikam

posameznih elektronskih stanj. Spektralne črte rentgenske svetlobe označimo s simboli kot so npr. $\text{NiK}_{\alpha 1}$, $\text{FeK}_{\beta 2}$, $\text{CuL}_{\beta 1}$, itd. Simboli predstavljajo kemijski element; K, L, M, N so oznake elektronskih lupin, grške črke pa lupine/podlupine s katerih prehajajo elektroni. Številke označujejo intenzitete črt v posamezni seriji, npr. $\text{K}_{\alpha 1}$ je intenzivnejša od $\text{NiK}_{\alpha 2}$. Nastanek rentgenske svetlobe in ustrezne oznake so shematsko prikazani na sliki 3 (Veber, 2007).



Slika 3: Nastanek rentgenske svetlobe (Veber, 2007)

Če obsevamo atome elementa s pospešenimi elektroni, dobimo pri določenih pogojih rentgenski spekter, kot ga kaže slika 4. Tak spekter bi sevala rentgenska cev z volframovo anodo pri različnih delovnih napetostih. Mejne valovne dolžine so odvisne od energije pospešenih elektronov (od napetosti med katodo in anodo) in so neodvisne od materiala, iz katerega je anoda. Zvezni spekter je posledica serije trkov med elektroni in atomi, ki sestavljajo anodo. Pri teh trkih elektroni zavirajo in oddajajo svojo kinetično energijo kot elektromagnetno valovanje (Veber, 2007).



Slika 4: Porazdelitev intenzitete sevanja volframove rentgenske cevi pri različnih napetostih (Veber, 2007)

2.6.2 Kvalitativna in kvantitativna analiza

Rentgenski spekter je primeren za kvalitativno analizo, saj vsaka črta določa navzočnost elementa v vzorcu. V primerjavi z emisijsko spektralno analizo pa je rentgenska fluorescenčna kvalitativna analiza manj občutljiva, ker so meje detekcije slabše. Pri enkratnem snemanju spektra (nespremenjeni eksperimentalnimi pogoji) bomo težko določali elemente pod 0,01 % (Veber, 2007).

Najvažnejša je uporaba rentgenske fluorescenčne spektrometrije v kvantitativni analizi. Detektor postavimo na spektralno črto elementa in merimo intenziteto določen čas ali do določenega števila impulzov (T).

Relativna statistična napaka je podana z $1/\sqrt{t}$ pri 5000 impulzih/s in času merjenja 3 minute relativna napaka 0,1 %. Zaradi nestabilnosti cevi in ostalih delov instrumenta navadno znaša 0,25 % (Veber, 2007).

Večje pa so možnosti sistematičnih napak. Za analizne namene je mogoče le relativno vrednotenje rezultatov s pomočjo umeritvenih krivulj, ki jih dobimo s standardnimi vzorci. Razlike med standardnim in analiznim vzorcem, ki se kažejo predvsem v nehomogenosti vzorca, površinskih neenakomernostih in različnimi kemičnimi sestavi, vplivajo na pravilnost dobljenih rezultatov. Da bi zmanjšali razliko v absorpciji in velikosti delcev v preiskovalnih vzorcih, uporabljamo tehniko taljenja in raztapljanja vzorca, v mnogih primerih pa vpliv elementov, ki motijo, korigiramo matematično (Veber, 2007).

2.6.3 Uporabnost metode

Z metodo lahko določamo vse elemente od F (9) do U (92) v prašnatih, trdnih in tekočih vzorcih. Meje zaznavnosti so za elemente z atomskim številom $20 \times 10^{-4} - 40 \times 10^{-4}$ (1 ppm) in za elemente od $Z = 40 \times 10^{-3} - 90 \times 10^{-3}$ (10 ppm), vendar na splošno smatramo, da je rentgenska fluorescenca primerna predvsem za višja koncentracijska območja (0,01 % - 70%). Meja zaznavnosti je na splošno tudi zelo odvisna od osnovnega elementa (matriksa), v organskih spojinah in lahkih matriksih (npr. aluminiju, lesu, papirju) lahko določamo nizke koncentracije elementov kot v težkih matriksih (npr. jeklo) (Veber, 2007).

Izdelava standardnega postopka je navadno dolgotrajna, zato je metoda primerna predvsem za analizo večjega števila vzorcev, še posebno pa za elemente v višjih koncentracijah. Rentgenska fluorescenčna analiza lahko zato uspešno nadomesti tako imenovane klasične mokre postopke (Veber, 2007).

Rentgenska fluorescenčna analiza se je obnesla v analizi kompliciranih vzorcev, kjer je elementna sestava zapletena in odpovejo klasična ločenja: v jeklarstvu za analizo rud, ferozlitin, legiranih jekel in žlinder, v barvni metalurgiji, industriji silikatov in cementa (celotna analiza) in geološki analizi. Njena uporabnost pa sega tudi v analizo organskih in anorganskih produktov, v medicini in biologiji, analizo živil, vode in zraka (Veber, 2007).

3 MATERIAL IN METODE

3.1 MATERIALI

3.1.1 Vzorci kompozitnih plošč različnih proizvajalcev na slovenskem trgu

Pri enem od distributerjev lesnih kompozitov v Sloveniji, pri mizarskem obratu v domačem kraju ter doma, sem pridobil različne vzorce novih vlaknenih plošč – MDF, vezanih plošč, OSB plošč ter predvsem ivernih plošč (Slika 5). Za vzorce smo želeli, da so proizvodi različnih proizvajalcev, proizvedeni v različnih časovnih obdobjih (analizirani vzorci so bili nabavljeni med junijem 2012 in majem 2015, po en vzorec pa iz leta 1985 ter 1990). Plošče so bile prav tako različne v smislu površinske obdelave, obložene ali neobložene. Vzorci so bili takšnih dimenzij, da je njihov volumen znašal vsaj 200 cm³. Zato smo tanjše vzorce potrebovali nekoliko večje, zaradi potrebnega volumna materiala. Za vsak vzorec smo pripravili po tri meritvene tablete. V preglednici 3 je pregled vseh zbranih vzorcev ploščnih kompozitov, ki smo jih testirali.



Slika 5: Vzorci ploščnih kompozitov, ki smo jih testirali v diplomski nalogi (Foto: Kidrič, J., 2015)

Preglednica 3: Pregled zbranih vzorcev za testiranje

Oznaka vzorca	Proizvajalec	Država proizvodnje	Vrsta kompozita	Opis	Debelina	Datum nabave kompozita
v1	KS	TR	IVP ¹⁰	Neobložena	18 mm	Dec., 2014
v1	KS	TR	IVP	Neobložena	18 mm	Dec., 2014
v1	KS	TR	IVP	Neobložena	18 mm	Dec., 2014
v2	KS	TR	IVP	Neobložena	18 mm	Dec., 2014
v2	KS	TR	IVP	Neobložena	18 mm	Dec., 2014
v2	KS	TR	IVP	Neobložena	18 mm	Dec., 2014
v3	KS	TR	IVP	Neobložena	18 mm	Dec., 2014
v3	KS	TR	IVP	Neobložena	18 mm	Dec., 2014
v3	KS	TR	IVP	Neobložena	18 mm	Dec., 2014
v4	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2) ⁴	18 mm	Okt., 2014
v4	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Okt., 2014
v4	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Okt., 2014
v5	KR	CZ	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Okt., 2014
v5	KR	CZ	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Okt., 2014
v5	KR	CZ	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Okt., 2014
v6	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	8 mm	Okt., 2014
v6	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	8 mm	Okt., 2014
v6	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	8 mm	Okt., 2014
v7	LT	SI	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Jan., 2015
v7	LT	SI	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Jan., 2015
v7	LT	SI	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Jan., 2015
v8	LT	SI	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Jan., 2015
v8	LT	SI	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Jan., 2015
v8	LT	SI	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Jan., 2015
v9	LT	SI	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Jan., 2015
v9	LT	SI	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Jan., 2015
v9	LT	SI	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Jan., 2015
v10	LT	SI	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Jan., 2015
v10	LT	SI	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Jan., 2015
v10	LT	SI	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Jan., 2015
v11	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Jan., 2015
v11	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Jan., 2015
v11	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Jan., 2015
v12	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Jan., 2015
v12	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Jan., 2015
v12	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Jan., 2015
v13	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Jan., 2015
v13	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Jan., 2015
v13	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	38 mm	Jan., 2015

Nadaljevanje preglednice 3

Oznaka vzorca	Proizvajalec	Država proizvodnje	Vrsta kompozita	Opis	Debelina	Datum nabave kompozita
v14	KS	TR	IVP	Obl., fol. (2)	38 mm	Jan., 2015
v14	KS	TR	IVP	Obl., fol. (2)	38 mm	Jan., 2015
v14	KS	TR	IVP	Obl., fol. (2)	38 mm	Jan., 2015
v15	KS	TR	IVP	Obl., fol. (2)	38 mm	Jan., 2015
v15	KS	TR	IVP	Obl., fol. (2)	38 mm	Jan., 2015
v15	KS	TR	IVP	Obl., fol. (2)	38 mm	Jan., 2015
v16	SV	RU	Vez. pl. ¹¹	Neobložena	19 mm	Jan., 2015
v16	SV	RU	Vez. pl.	Neobložena	19 mm	Jan., 2015
v16	SV	RU	Vez. pl.	Neobložena	19 mm	Jan., 2015
v17	SV	RU	Vez. pl.	Neobložena	19 mm	Jan., 2015
v17	SV	RU	Vez. pl.	Neobložena	19 mm	Jan., 2015
v17	SV	RU	Vez. pl.	Neobložena	19 mm	Jan., 2015
v18	SV	RU	Vez. pl.	Neobložena	19 mm	Jan., 2015
v18	SV	RU	Vez. pl.	Neobložena	19 mm	Jan., 2015
v18	SV	RU	Vez. pl.	Neobložena	19 mm	Jan., 2015
v19	SV	RU	Vez. pl.	Neobložena	19 mm	Jan., 2015
v19	SV	RU	Vez. pl.	Neobložena	19 mm	Jan., 2015
v19	SV	RU	Vez. pl.	Neobložena	19 mm	Jan., 2015
v20	SV	RU	Vez. pl.	Neobložena	19 mm	Jan., 2015
v20	SV	RU	Vez. pl.	Neobložena	19 mm	Jan., 2015
v20	SV	RU	Vez. pl.	Neobložena	19 mm	Jan., 2015
v21	SV	RU	Vez. pl.	Neobložena	19 mm	Jan., 2015
v21	SV	RU	Vez. pl.	Neobložena	19 mm	Jan., 2015
v21	SV	RU	Vez. pl.	Neobložena	19 mm	Jan., 2015
v22	KA	AT	IVP	Obl., fur. bu. (2) ³	19 mm	Feb., 2015
v22	KA	AT	IVP	Obl., fur. bu. (2)	19 mm	Feb., 2015
v22	KA	AT	IVP	Obl., fur. bu. (2)	19 mm	Feb., 2015
v23	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	16 mm	Mar., 2015
v23	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	16 mm	Mar., 2015
v23	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	16 mm	Mar., 2015
v24	PF	DE	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Nov., 2014
v24	PF	DE	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Nov., 2014
v24	PF	DE	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Nov., 2014
v25	KA	AT	IVP	Obl., fur. am. češ. (2) ¹	19 mm	Mar., 2015
v25	KA	AT	IVP	Obl., fur. am. češ. (2)	19 mm	Mar., 2015
v25	KA	AT	IVP	Obl., fur. am. češ. (2)	19 mm	Mar., 2015
v26	KA	AT	IVP	Obl., fur. am. or. (2) ²	19 mm	Mar., 2015
v26	KA	AT	IVP	Obl., fur. am. or. (2)	19 mm	Mar., 2015
v26	KA	AT	IVP	Obl., fur. am. or. (2)	19 mm	Mar., 2015

Nadaljevanje preglednice 3

Oznaka vzorca	Proizvajalec	Država proizvodnje	Vrsta kompozita	Opis	Debelina	Datum nabave kompozita
v27	KA	AT	IVP	Obl., fur. hr. (2) ⁵	19 mm	Mar., 2015
v27	KA	AT	IVP	Obl., fur. hr. (2)	19 mm	Mar., 2015
v27	KA	AT	IVP	Obl., fur. hr. (2)	19 mm	Mar., 2015
v28	KA	AT	MDF ¹²	Obl., pap. (2) ⁶	19 mm	Mar., 2015
v28	KA	AT	MDF	Obl., pap. (2)	19 mm	Mar., 2015
v28	KA	AT	MDF	Obl., pap. (2)	19 mm	Mar., 2015
v29	KA	AT	MDF	Neobložena	16 mm	Mar., 2015
v29	KA	AT	MDF	Neobložena	16 mm	Mar., 2015
v29	KA	AT	MDF	Neobložena	16 mm	Mar., 2015
v30	KA	AT	MDF	Neobložena	19 mm	Jan., 2015
v30	KA	AT	MDF	Neobložena	19 mm	Jan., 2015
v30	KA	AT	MDF	Neobložena	19 mm	Jan., 2015
v31	KA	AT	MDF	Neobložena	8 mm	Mar., 2015
v31	KA	AT	MDF	Neobložena	8 mm	Mar., 2015
v31	KA	AT	MDF	Neobložena	8 mm	Mar., 2015
v32	FU	AT	MDF	Obl., fol. (1) ⁷	4 mm	Mar., 2015
v32	FU	AT	MDF	Obl., fol. (1)	4 mm	Mar., 2015
v32	FU	AT	MDF	Obl., fol. (1)	4 mm	Mar., 2015
v33	FU	AT	MDF	Obl., fol. (1)	4 mm	Mar., 2015
v33	FU	AT	MDF	Obl., fol. (1)	4 mm	Mar., 2015
v33	FU	AT	MDF	Obl., fol. (1)	4 mm	Mar., 2015
v34	EG	AT	MDF	Obl., fol. (1)	3 mm	Mar., 2015
v34	EG	AT	MDF	Obl., fol. (1)	3 mm	Mar., 2015
v34	EG	AT	MDF	Obl., fol. (1)	3 mm	Mar., 2015
v35	KA	AT	MDF	Obl., fol. (2)	19 mm	Nov., 2014
v35	KA	AT	MDF	Obl., fol. (2)	19 mm	Nov., 2014
v35	KA	AT	MDF	Obl., fol. (2)	19 mm	Nov., 2014
v36	KA	AT	MDF	Neobložena	19 mm	Dec., 2014
v36	KA	AT	MDF	Neobložena	19 mm	Dec., 2014
v36	KA	AT	MDF	Neobložena	19 mm	Dec., 2014
v37	SC	AT	Parket	Smreka + hrast	11 mm	Jul., 2014
v37	SC	AT	Parket	Smreka + hrast	11 mm	Jul., 2014
v37	SC	AT	Parket	Smreka + hrast	11 mm	Jul., 2014
v38	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v38	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v38	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v39	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v39	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v39	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015

Nadaljevanje preglednice 3

Oznaka vzorca	Proizvajalec	Država proizvodnje	Vrsta kompozita	Opis	Debelina	Datum nabave kompozita
v40	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v40	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v40	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v41	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v41	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v41	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v42	EG	AT	IVP	Obl., lam.(2) ⁸	19 mm	Mar., 2015
v42	EG	AT	IVP	Obl., lam. (2)	19 mm	Mar., 2015
v42	EG	AT	IVP	Obl., lam. (2)	19 mm	Mar., 2015
v43	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v43	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v43	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v44	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v44	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v44	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v45	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v45	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v45	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v46	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v46	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v46	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v47	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v47	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v47	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v48	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v48	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v48	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v49	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v49	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v49	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v50	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v50	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v50	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v51	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v51	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v51	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v52	FU	AT	IVP	Obl., fol. (2)	19 mm	Mar., 2015
v52	FU	AT	IVP	Obl., fol. (2)	19 mm	Mar., 2015
v52	FU	AT	IVP	Obl., fol. (2)	19 mm	Mar., 2015

Nadaljevanje preglednice 3

Oznaka vzorca	Proizvajalec	Država proizvodnje	Vrsta kompozita	Opis	Debelina	Datum nabave kompozita
v53	FU	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v53	FU	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v53	FU	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v54	FU	AT	IVP	Obl., fol. (2)	19 mm	Mar., 2015
v54	FU	AT	IVP	Obl., fol. (2)	19 mm	Mar., 2015
v54	FU	AT	IVP	Obl., fol. (2)	19 mm	Mar., 2015
v55	FU	AT	IVP	Obl., fol. (2)	19 mm	Mar., 2015
v55	FU	AT	IVP	Obl., fol. (2)	19 mm	Mar., 2015
v55	FU	AT	IVP	Obl., fol. (2)	19 mm	Mar., 2015
v55	FU	AT	IVP	Obl., fol. (2)	19 mm	Mar., 2015
v56	FU	AT	IVP	Obl., fol. (2)	19 mm	Mar., 2015
v56	FU	AT	IVP	Obl., fol. (2)	19 mm	Mar., 2015
v56	FU	AT	IVP	Obl., fol. (2)	19 mm	Mar., 2015
v57	FU	AT	IVP	Obl., fol. (2)	19 mm	Mar., 2015
v57	FU	AT	IVP	Obl., fol. (2)	19 mm	Mar., 2015
v57	FU	AT	IVP	Obl., fol. (2)	19 mm	Mar., 2015
v58	FU	AT	IVP	Obl., fol. (2)	19 mm	Mar., 2015
v58	FU	AT	IVP	Obl., fol. (2)	19 mm	Mar., 2015
v58	FU	AT	IVP	Obl., fol. (2)	19 mm	Mar., 2015
v59	FU	AT	IVP	Obl., fol. (2)	19 mm	Mar., 2015
v59	FU	AT	IVP	Obl., fol. (2)	19 mm	Mar., 2015
v59	FU	AT	IVP	Obl., fol. (2)	19 mm	Mar., 2015
v60	FU	AT	IVP	Obl., fol. (2)	19 mm	Mar., 2015
v60	FU	AT	IVP	Obl., fol. (2)	19 mm	Mar., 2015
v60	FU	AT	IVP	Obl., fol. (2)	19 mm	Mar., 2015
v61	FA	HU	IVP	Obl., fol. (1) pap. (1) ⁹	38 mm	Jun., 2012
v61	FA	HU	IVP	Obl., fol. (1) pap. (1)	38 mm	Jun., 2012
v61	FA	HU	IVP	Obl., fol. (1) pap. (1)	38 mm	Junij, 2012
v62	KR	CZ	IVP	Obl., fol. (1) pap. (1)	38 mm	Junij, 2012
v62	KR	CZ	IVP	Obl., fol. (1) pap. (1)	38 mm	Junij, 2012
v62	KR	CZ	IVP	Obl., fol. (1) pap. (1)	38 mm	Junij, 2012
v63	LT	SI	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v63	LT	SI	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v63	LT	SI	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v64	LT	SI	IVP	Obl., fol. (2)	12 mm	Mar., 2015
v64	LT	SI	IVP	Obl., fol. (2)	12 mm	Mar., 2015
v64	LT	SI	IVP	Obl., fol. (2)	12 mm	Mar., 2015
v65	LT	SI	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v65	LT	SI	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v65	LT	SI	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015

Nadaljevanje preglednice 3

Oznaka vzorca	Proizvajalec	Država proizvodnje	Vrsta kompozita	Opis	Debelina	Datum nabave kompozita
v66	LT	SI	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v66	LT	SI	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v66	LT	SI	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v67	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	25 mm	Mar., 2015
v67	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	25 mm	Mar., 2015
v67	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	25 mm	Mar., 2015
v68	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	25 mm	Mar., 2015
v68	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	25 mm	Mar., 2015
v68	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	25 mm	Mar., 2015
v69	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	19 mm	Mar., 2015
v69	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	19 mm	Mar., 2015
v69	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	19 mm	Mar., 2015
v70	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v70	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v70	EG	AT	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v71	FU	AT	IVP	Neobložena	18 mm	Mar., 2015
v71	FU	AT	IVP	Neobložena	18 mm	Mar., 2015
v71	FU	AT	IVP	Neobložena	18 mm	Mar., 2015
v72	/	/	OSB	Neobložena	22 mm	Mar., 2015
v72	/	/	OSB	Neobložena	22 mm	Mar., 2015
v72	/	/	OSB	Neobložena	22 mm	Mar., 2015
v73	/	/	IVP	Obl., fol. (2)	16 mm	Cca. 1990
v73	/	/	IVP	Obl., fol. (2)	16 mm	Cca. 1990
v73	/	/	IVP	Obl., fol. (2)	16 mm	Cca. 1990
v74	/	/	IVP	Obl., lam. (2)	19 mm	Cca. 1985
v74	/	/	IVP	Obl., lam. (2)	19 mm	Cca. 1985
v74	/	/	IVP	Obl., lam. (2)	19 mm	Cca. 1985
v75	LT	SI	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Maj, 2015
v75	LT	SI	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Maj, 2015
v75	LT	SI	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Maj, 2015
v76	PF	DE	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v76	PF	DE	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v76	PF	DE	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Mar., 2015
v77	KR	CZ	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Sep, 2012
v77	KR	CZ	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Sep, 2012
v77	KR	CZ	IVP	Obl., fol. (2)	18 mm	Sep, 2012
v78	KR	CZ	MDF	Obl., fol. (2)	19 mm	Feb., 2015
v78	KR	CZ	MDF	Obl., fol. (2)	19 mm	Feb., 2015
v78	KR	CZ	MDF	Obl., fol. (2)	19 mm	Feb., 2015

- ¹ obložena, furnir, ameriška češnja (obojestransko)
- ² obložena, furnir, ameriški oreh (obojestransko)
- ³ obložena, furnir, bukev (obojestransko)
- ⁴ obložena, folija (obojestransko)
- ⁵ obložena, furnir, hrast (obojestransko)
- ⁶ obložena, papir (obojestransko)
- ⁷ obložena, folija (enostransko)
- ⁸ obložena, laminat (obojestransko)
- ⁹ obložena, folija (enostransko) + laminat (enostransko)
- ¹⁰ iverna plošča
- ¹¹ vezana plošča
- ¹² vlaknena plošča – MDF

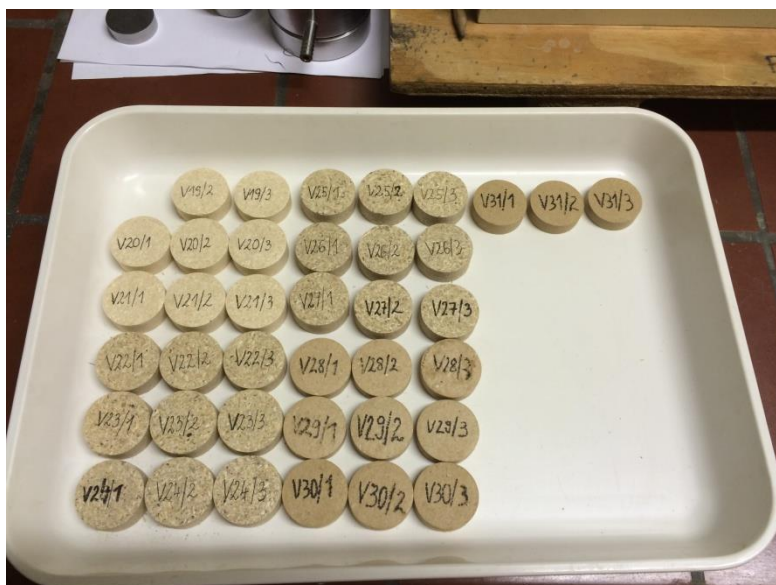
3.2 METODE

3.2.1 Priprava vzorcev iz lesnih kompozitnih plošč

Vzorci, ki so bili volumna vsaj 200 cm³, sem najprej razžagal na manjše koščke, primerne za mletje v laboratorijskem mlinu Retsch SM 2000 (Slika 6). Zmleti vzorci so morali biti dodobra premešani, saj je to pogoj za nadaljnje meritve, kajti vzorec je moral biti homogen. Mlin smo po mletju posamezne serije očistili. Po mletju je sledila izdelava tablet (Slika 7), za vsako ploščo oziroma vzorec smo pripravili po tri tablete, saj smo želeli pridobiti povprečno vrednost vsebnosti anorganskih onesnažil. Tablete smo pripravili/stisnili z ročno hidravlično stiskalnico Chemplex (Slika 8) ($p = 12$ bar, $t = 3 / 5$ min), čas stiskanja je bil odvisen od vrste materiala, vlaknena plošča zahteva daljši čas stiskanja, kot iverna in vezana plošča, da dosežemo zadovoljivo kompaktnost tablete.



Slika 6: Laboratorijski mlin Retsch SM 2000 (Foto: Kidrič, J., 2015)



Slika 7: Tablete, pripravljene za XRF analizo (Foto: Kidrič, J., 2015)



Slika 8: Ročna hidravlična stiskalnica Chemplex (Foto: Kidrič, J., 2015)

3.2.2 Izvedba analize vzorcev

Po mletju vzorcev (Slika 9) in izdelavi tablet je sledilo določevanje prisotnosti anorganskih onesnažil v zbranih ploščah. Z rentgenskim fluorescenčnim spektrometrom (XRF, TwinX, Oxford instruments) (Slika 10), smo določili vsebnost sledečih elementov: Cr, Cu, Cl, Fe, Zn, Br, Pb, vse meritve razen vsebnost klora, smo izvedli s PIN detektorjem ($U = 26 \text{ kV}$, $I = 115 \text{ }\mu\text{A}$, $t = 300 \text{ s}$), prisotnost klora pa smo določili pri istih pogojih s proporcionalnim detektorjem v helijevi atmosferi. Za vsak vzorec so bile pripravljene tri vzporedne meritvene tablete (Hladnik, 2009).



Slika 9: Zmleti vzorci (Foto: Kidrič, J., 2015)



Slika 10: Rentgenski fluorescenčni spektrometer – XRF (Foto: Kidrič, J., 2015)

4 REZULTATI IN RAZPRAVA

4.1 VSEBNOST ONESNAŽIL V LESNIH KOMPOZITIH NA SLOVENSKEM TRGU

V nadaljevanju so predstavljeni rezultati meritev vseh lesnih kompozitnih plošč, ki so bile vključene v raziskavo. Za vsak vzorec so bile opravljene po tri meritve, rezultati so prikazani kot povprečje le – teh. Kot kriterij, kateri vzorci presegajo mejne vrednosti (Preglednica 2), so bile uporabljene vrednosti iz Uredbe o predelavi nenevarnih odpadkov v trdno gorivo in njegovi uporabi (Ur. l. RS, št. 96/2014) ter priporočilo EPF 2004.

Kot smo predvidevali, je vsebnost onesnažil odvisna od vrste kompozita, od države v kateri je plošča proizvedena, ali je obložena, tudi od proizvajalca do proizvajalca znotraj ene države obstajajo nihanja, odvisnost onesnaženja od datuma proizvodnje je nekoliko težje opredeliti, večina zajetih vzorcev je bila proizvedenih po letu 2012.

V preglednici 4 so zbrani podatki o številu analiziranih vzorcev, ki so opredeljeni po številu obloženih ter neobloženih kompozitnih plošč. Vsega skupaj je bilo zajetih 78 vzorcev, od tega je mejne vrednosti (Ur. l. RS 96//2014) preseglo 44 vzorcev oziroma kar 56 %, kar je seveda zaskrbljujoče, po priporočilu EPF 2004, presega mejne vrednosti 44% vzorcev.

Preglednica 4: Podatki o številu analiziranih vzorcev

	Število vseh vzorcev	Število obloženih plošč	Število neobloženih plošč
Iverna plošča	60	56	4
Vlaknena plošča - MDF	10	6	4
Vezana plošča	6	0	6
Parket	1	1	0
OSB plošča	1	0	1
Skupno	78	63	15
Skupno [%]	100	81	19

Sledeči preglednici 5 in 6 kažeta, da je stanje najbolj zaskrbljujoče na področju ivernih plošč, kar je bilo pričakovati, saj je eden izmed vzrokov tudi ta, da se za izdelavo teh kompozitov uporabi največ odsluženega lesa, česar pri ostalih kompozitih ne moremo trditi, saj se uporablja pretežno sveža surovina (brez dodajanja odsluženega lesa). Kar 62 % vseh analiziranih ivernih plošč presega mejne vrednosti (Ur. l. RS 96//2014) onesnaženosti, od tega je večji del obloženih plošč, pri katerih so dodatno povišane

vrednosti kroma. Analiza je pokazala, da se presežene vrednosti (Ur. l. RS 96//2014) kažejo pri vsebnostih kroma in klora. Pojavljajo se tudi visoke vrednosti železa, a za to lahko tiči vzrok tudi v sami izdelavi kompozitov, kot je obraba orodij iverilnika in podobno (Preglednica 1). Mejne vrednosti (Ur. l. RS 96//2014) kroma presega vsega skupaj 31 % vseh vzorcev, vrednosti klora jih presega 36 %, primerov, število vzorcev, ki pa presega obe vrednosti hkrati pa je osem, kar znaša 10 % vseh zajetih plošč. V preglednici 6 so predstavljeni deleži posameznih ploščnih kompozitov, ki presegajo mejne vrednosti po EPF priporočilu (EPF, 2004).

Preglednica 5: Deleži posameznih ploščnih kompozitov, ki presegajo mejne vrednosti po uredbi o predelavi nenevarnih odpadkov v trdno gorivo (Ur. l. RS 96/2014)

Vrsta kompozita	Delež vseh vzorcev, ki presegajo meje vsebnosti onesnažil [%]	Delež obloženih plošč, ki presegajo meje vsebnosti onesnažil [%]	Delež neobloženih plošč, ki presegajo meje vsebnosti onesnažil [%]	Delež vzorcev, ki presegajo mejo vsebnosti kroma [%]	Delež vzorcev, ki presegajo mejo vsebnosti klora [%]	Delež vzorcev, ki presegajo mejo vsebnosti kroma in klora hkrati [%]
Iverna plošča	62	63	50	37	37	12
Vlaknena plošča	60	50	75	20	50	10
Vezana plošča	17	0	17	0	17	0
Parket	0	0	0	0	0	0
OSB plošča	0	0	0	0	0	0
Skupno [%]	56	60	40	31	36	10

Preglednica 6: Deleži posameznih ploščnih kompozitov, ki presegajo mejne vrednosti po EPF priporočilu (EPF, 2004)

Vrsta kompozita	Delež vseh vzorcev, ki presegajo meje vsebnosti onesnažil [%]	Delež obloženih plošč, ki presegajo meje vsebnosti onesnažil [%]	Delež neobloženih plošč, ki presegajo meje vsebnosti onesnažil [%]	Delež vzorcev, ki presegajo mejo vsebnosti kroma [%]	Delež vzorcev, ki presegajo mejo vsebnosti klora [%]	Delež vzorcev, ki presegajo mejo vsebnosti kroma in klora hkrati [%]
Iverna plošča	52	55	0	52	5	5
Vlaknena plošča	30	33	25	20	20	10
Vezana plošča	0	0	0	0	0	0
Parket	0	0	0	0	0	0
OSB plošča	0	0	0	0	0	0
Skupno [%]	44	52	7	42	6	5

4.2 REZULTATI PO KRITERIJIH

Rezultati analiziranih vzorcev so v tem delu prikazani v različnih segmentih z dejanskimi vrednostmi. Združeni so glede na različne kriterije: vrsto proizvajalca, državo proizvodnje, vrsto kompozita ter debelino plošč, in ali so kompoziti obloženi ali ne. Ta način nam ustvari pregled, koliko je pomemben kateri dejavnik in zakaj.

4.2.1 Neobložene plošče

V raziskavo je bilo vključenih 15 surovih, neobloženih plošč (Preglednica 7). Od tega števila jih presega mejne vrednosti (Ur. l. RS 96//2014) vsaj enega od analiziranega elementov 40 %, kar je nekoliko manj, kot v segmentu obloženih plošč.

Kot smo predvidevali, pri neobloženih ploščah ne prihaja do povišanih vrednosti kroma, kar je bolj značilno pri obloženih ploščah kot pri surovih, več o tem v poglavju 4.2.2. Pokazale so se pa prekoračene vrednosti (Ur. l. RS 96//2014) klora in sicer v kar 56 % primerih.

Preglednica 7: Količine anorganskih onesnažil v surovih ploščah

Vrsta kompozita	Oznaka vzorca	Cr [ppm]	Cl [ppm]	Fe [ppm]	Zn [ppm]	Br [ppm]	Pb [ppm]	Cu [ppm]
Iverne plošče	v1	6	564	173	15	0	2	4
	v2	6	794	206	16	0	2	3
	v3	7	655	196	15	0	2	3
	v71	8	444	196	36	0	6	4
Vlaknene plošče - MDF	v29	3	607	41	4	0	1	0
	v30	6	1183	56	6	0	1	1
	v31	6	916	63	10	0	3	2
	v36	2	499	32	1	0	1	0
Vezane plošče	v16	1	456	81	12	0	2	2
	v17	0	476	88	11	0	2	2
	v18	0	708	83	12	0	3	2
	v19	0	583	88	11	0	2	1
	v20	0	573	94	11	0	2	0
	v21	0	520	89	11	0	2	1
OSB plošča	v72	3	271	71	16	0	2	3

*z rdečo označena polja prikazujejo prekoračene mejne vrednosti (Preglednica 2) po uredbi o predelavi nenevarnih odpadkov v trdo gorivo (Uredba, UL RS 96//2014)

**rdeča obroba prikazuje prekoračene mejne vrednosti (Preglednica 2) po priporočilih EPF (EPF, 2004)

4.2.2 Obložene plošče

Pri obloženih vzorcih so rezultati bolj alarmantni kot pri neobloženih ploščah, kjer so bile presežene samo vrednosti klora. Tukaj so v večini primerov, kar 60 % je takšnih, mejne vrednosti (Ur. l. RS 96//2014) presežene, bodisi kroma ali klora. Največkrat je prisotnost kroma povezana z barvili v premaznih sredstvih oziroma sredstvih za oblaganje (folija, papir, laminat) (Preglednica 3). Preglednica 8 prikazuje rezultate obloženih plošč, opredeljenih po vrsti analiziranih kompozitov. Kot smo omenili, na področju neobloženih plošč, presega mejne vrednosti (Ur. l. RS 96//2014) 40 % vzorcev, v segmentu obloženih kompozitov je stanje nekoliko spremenjeno, saj mejne vrednosti (Ur. l. RS 96//2014) presega 60 % analiziranih vzorcev, kjer so se preseženim vrednostim klora, pridružili še presežki kroma. Vzrok za prisotnost kroma je lahko njegova uporaba kot pigment, vezivo biocidnih učinkovin in kot antioksidant v površinskih premazih. Pojavi se lahko tudi zaradi ostankov motornih olj ter obrabe kovin zaradi mehanske obdelave (EN 14961).

Preglednica 8: Količine anorganskih onesnažil v oplemenitenih ploščah

Vrsta kompozita	Oznaka vzorca	Cr [ppm]	Cl [ppm]	Fe [ppm]	Zn [ppm]	Br [ppm]	Pb [ppm]	Cu [ppm]
Iverne plošče	v4	25	701	133	41	0	12	4
	v5	26	728	152	5	0	1	2
	v6	59	595	114	18	0	3	2
	v7	42	295	196	13	0	3	3
	v8	34	245	197	14	0	2	2
	v9	37	199	188	13	0	3	2
	v10	30	398	190	14	0	2	2
	v11	25	236	147	11	0	1	1
	v12	20	349	135	10	0	1	2
	v13	27	755	142	11	0	1	3
	v14	19	837	204	12	0	2	2
	v15	19	904	205	13	0	2	4
	v22	10	436	90	17	0	4	3
	v23	36	810	132	44	0	9	7
	v24	29	1020	1053	41	0	14	11

*z rdečo označena polja prikazujejo prekoračene mejne vrednosti (Preglednica 2) po uredbi o predelavi nenevarnih odpadkov v trdo gorivo (Uredba, UL RS 96//2014)

**rdeča obroba prikazuje prekoračene mejne vrednosti (Preglednica 2) po priporočilih EPF (EPF, 2004)

Nadaljevanje preglednice 8

Vrsta kompozita	Oznaka vzorca	Cr [ppm]	Cl [ppm]	Fe [ppm]	Zn [ppm]	Br [ppm]	Pb [ppm]	Cu [ppm]
Iverne plošče	v25	6	397	73	12	0	4	3
	v26	15	762	207	43	0	8	8
	v27	7	630	109	15	0	7	5
	v38	6	639	123	18	0	6	7
	v39	32	580	83	17	0	3	3
	v40	18	667	115	33	0	10	5
	v41	43	795	174	40	0	8	5
	v42	38	540	156	28	0	7	5
	v43	29	430	97	37	0	6	4
	v44	22	459	132	31	0	8	5
	v45	39	730	106	34	0	6	3
	v46	30	503	97	24	0	7	5
	v47	20	658	168	34	0	6	6
	v48	23	544	102	28	0	5	5
	v49	27	580	94	33	0	5	4
	v50	44	680	115	26	0	6	9
	v51	14	726	1953	65	0	11	12
	v52	53	619	166	35	0	5	4
	v53	19	457	95	10	0	3	2
	v54	31	350	135	13	0	3	1
	v55	35	419	317	28	0	6	3
	v56	42	556	248	20	0	4	3
	v57	19	485	575	48	0	10	7
	v58	30	569	120	34	0	6	4
	v59	29	406	164	28	0	5	4
	v60	23	406	250	34	0	6	4
	v61	10	324	68	27	0	2	3
	v62	4	282	119	12	0	2	2
	v63	53	437	219	23	0	4	4

*z rdečo označena polja prikazujejo prekoračene mejne vrednosti (Preglednica 2) po uredbi o predelavi nenevarnih odpadkov v trdo gorivo (Uredba, UL RS 96//2014)

**rdeča obroba prikazuje prekoračene mejne vrednosti (Preglednica 2) po priporočilih EPF (EPF, 2004)

Nadaljevanje preglednice 8

Vrsta kompozita	Oznaka vzorca	Cr [ppm]	Cl [ppm]	Fe [ppm]	Zn [ppm]	Br [ppm]	Pb [ppm]	Cu [ppm]
Iverne plošče	v64	40	543	186	29	0	5	3
	v65	31	307	224	12	0	2	2
	v66	35	492	156	26	0	5	3
	v67	24	488	109	25	0	5	6
	v68	24	682	114	26	0	7	4
	v69	25	569	110	38	0	6	25
	v70	17	555	169	24	0	6	5
	v73	35	1546	202	17	0	4	3
	v74	14	342	344	2	0	11	3
	v75	25	514	296	17	0	2	8
	v76	36	1716	182	76	0	19	11
	v77	14	467	119	52	0	4	5
Vlaknene plošče	v28	13	637	25	1	0	1	1
	v32	21	191	114	0	0	2	1
	v33	86	471	50	0	0	1	0
	v34	42	1278	22	1	0	0	0
	v35	16	528	26	1	0	1	1
	v78	7	450	23	10	0	1	1
Parket	v37	4	338	26	3	0	1	2

*z rdečo označena polja prikazujejo prekoračene mejne vrednosti (Preglednica 2) po uredbi o predelavi nenevarnih odpadkov v trdo gorivo (Uredba, UL RS 96//2014)

**rdeča obroba prikazuje prekoračene mejne vrednosti (Preglednica 2) po priporočilih EPF (EPF, 2004)

4.2.3 Onesnaženost glede na vrsto kompozita

Kot je bilo že omenjeno v poglavju 4.1, največji delež preseženih vrednosti (Ur. l. RS 96//2014) spada v skupino ivernih plošč, saj se pri izdelavi le – teh v primerjavi z ostalimi lesnimi kompoziti uporablja največ odsluženega lesa, ki je eden izmed vzrokov onesnaženja ivernih plošč.

Ivernim ploščam s 62 % prekomerno onesnaženostjo (Ur. l. RS 96//2014) sledijo vlaknene plošče s 60 % (Ur. l. RS 96//2014). Vzrok za onesnaženje vlaknenih plošč moramo iskati v svežem in ne v odsluženem lesu, ki se pri izdelavi vlaknenih plošč v pretežnem delu tudi uporablja. Poleg tega je lahko vzrok za povišane vrednosti tudi v uporabi klorirane vode med proizvodnjo, kar je lahko vzrok tudi pri tistih proizvajalcih, ki uporabljajo manjši

delež odsluženega lesa, a vendar vseeno prihaja do prekoračenih mejnih vrednosti (Ur. l. RS 96//2014, EPF)

4.2.4 Onesnaženost glede na proizvajalca

V preglednici 9 so prikazane vrednosti, koliko vzorcev posameznega proizvajalca je bilo zajetih v raziskavo, koliko jih je preseglo mejne vrednosti in kakšen delež to predstavlja.

Preglednica 9: Število vzorcev glede na proizvajalca ter število in delež vzorcev s preseženo mejno vrednostjo (Ur. l. RS 96/2014, EPF 2004)

Proizvajalec	Število vzorcev	Število vzorcev, ki presegajo mejne vrednosti o vsebnosti onesnažil (UL RS 96//2014)	Število vzorcev, ki presegajo mejne vrednosti o vsebnosti onesnažil (EPF 2004)	Delež vzorcev, ki presegajo mejne vrednosti o vsebnosti onesnažil [%] (UL RS 96//2014)	Delež vzorcev, ki presegajo mejne vrednosti o vsebnosti onesnažil [%] (EPF 2004)
EG	25	17	14	68	56
LT	9	8	8	89	89
FU	12	5	7	42	58
KA	10	6	1	60	10
KS	5	4	0	80	0
KR	4	1	1	25	25
PF	2	2	2	100	100
SV	6	1	0	17	0
FA	1	0	0	0	0
SC	1	0	0	0	0
NEZNANO	3	1	1	33	33

Rezultati so potrdili naše domneve o tem, da se deleži vsebnosti onesnažil v lesnih kompozitih razlikujejo glede na proizvajalca. Vzrok lahko iščemo v tem, kakšno surovino za kompozite uporabljajo posamezni proizvajalci. Eni lahko uporabljajo precej večji delež odsluženega lesa kot drugi, zelo pomembno je tudi, kako prečistijo odslužen les, kako skladiščijo svež les in skušajo preprečiti stik z možnimi viri onesnaženja, kar se kaže tudi na rezultatih, seveda v neki meri do vpliva prihajajo tudi uporabljene drevesne vrste kot surovina. Vsi analizirani vzorci proizvajalca PF so presegli mejne vrednosti (Ur. l. RS 96//2014) vsaj enega od onesnažil, ob tem pa je potrebno opozoriti, da je bilo skupno

število analiziranih vzorcev tega proizvajalca precej manjše v primerjavi z ostalimi (Preglednica 9). Z 89 % sledi proizvajalec LT, najustreznejši so vzorci proizvajalcev KR ter SV, kjer moramo v zakup vzeti tudi dejstvo, da so bile pri proizvajalcu SV analizirane samo vezane plošče, kjer je bila uporabljena samo sveža surovina (brez dodajanja odsluženega lesa).

4.2.5 Onesnaženost glede na državo proizvodnje

V preglednici 10 so prikazane vrednosti, koliko je bilo analiziranih vzorcev posamezne države, v kateri je bil kompozit proizveden, koliko jih je preseglo mejne vrednosti in kakšen delež to predstavlja.

Preglednica 10: Število vzorcev glede na državo proizvodnje ter število in delež vzorcev s preseženo mejno vrednostjo (Ur. l. RS 96/2014, EPF 2004)

Država proizvodnje	Število vzorcev	Število vzorcev, ki presegajo mejne vrednosti o vsebnosti onesnažil (UL RS 96//2014)	Število vzorcev, ki presegajo mejne vrednosti o vsebnosti onesnažil (EPF 2004)	Delež vzorcev, ki presegajo mejne vrednosti o vsebnosti onesnažil [%] (UL RS 96//2014)	Delež vzorcev, ki presegajo mejne vrednosti o vsebnosti onesnažil [%] (EPF 2004)
AT	48	27	22	56	46
SI	9	8	8	89	89
DE	2	2	2	100	100
CZ	4	1	0	25	0
HU	1	0	0	0	0
TR	5	4	0	80	0
RU	6	1	0	17	0
NEZNANO	3	1	1	33	33

Tudi domnevo o tem, da so vsebnosti onesnažil različne glede na državo, v kateri je bil kompozit proizveden, smo potrdili. Analizirani vzorci, katerih izvor izhaja iz države DE, v 100 % deležu presegli mejne vrednosti vsaj enega izmed analiziranih onesnažil, ob tem je potrebno ponovno opozoriti, da je bilo vzorcev iz države DE manj kot ostalih (Preglednica 10). Državi DE v deležu preseženih vrednosti sledita državi SI ter TR, kateri presegata mejne vrednosti (Ur. l. RS 96//2014) v 89 % in 80 % zajetih vzorcev. Vzroke lahko iščemo prav tako v deležih uporabljenega odsluženega lesa, prečiščevanju le – tega, ter mejnih vrednostih v posameznih državah o morebitni vsebnosti onesnažil. Dejstvo je, ti proizvodi

se nahajajo na slovenskem trgu in s tem presegajo mejne vrednosti, ki so zapisane v Uredbi o predelavi nenevarnih odpadkov v trdno gorivo in njegovi uporabi. Razvidno je tudi, da po priporočilu EPF mejne vrednosti presega manj vzorcev kot po uredbi o predelavi nenevarnih odpadkov v trdno gorivo (Preglednica 10).

4.2.6 Onesnaženost glede na debelino kompozita

V preglednici 11 so prikazane vrednosti, koliko vzorcev posamezne debeline je bilo analiziranih, koliko jih je preseglo mejne vrednosti in kakšen delež to predstavlja.

Preglednica 11: Število vzorcev glede na debelino kompozitov ter število in delež vzorcev s preseženo mejno vrednostjo (Ur. l. RS 96/2014, EPF 2004)

Debelina plošče [mm]	Število vzorcev	Število vzorcev, ki presegajo mejne vrednosti o vsebnosti onesnažil (UL RS 96//2014)	Število vzorcev, ki presegajo mejne vrednosti o vsebnosti onesnažil (EPF 2004)	Delež vzorcev, ki presegajo mejne vrednosti o vsebnosti onesnažil [%] (UL RS 96//2014)	Delež vzorcev, ki presegajo mejne vrednosti o vsebnosti onesnažil [%] (EPF 2004)
18 mm	34	22	18	65	53
19 mm	26	10	9	38	35
11 mm	1	0	0	0	0
12 mm	1	1	1	100	100
16 mm	3	3	2	100	67
22 mm	1	0	0	0	0
25 mm	2	1	0	50	0
38 mm	5	3	1	60	20
3 mm	1	0	1	0	100
4 mm	2	0	1	0	50
8 mm	2	0	1	0	50

Trditve, da debelina kompozita vpliva na delež vsebnosti onesnažil, saj bi naj v debelejših ploščah pri denimo ivernih ploščah zaradi večjega deleža srednjega sloja napram tanjšim ploščam in s tem manjše koncentracije gradnikov in gostote plošče bila tudi manjša koncentracija onesnažil, ne moremo potrditi, saj vrednosti variirajo. Omeniti je potrebno,

da so bile plošče debelin 3 mm, 4 mm ter 8 mm vlaknene plošče, ostale debeline so zajemale pretežno iverne plošče, parket debeline 11 mm, ter vezane plošče debeline 19 mm.

5 SKLEPI

Na podlagi pridobljenih rezultatov lahko sklepamo, da je stanje na slovenskem trgu glede vsebnosti anorganskih onesnažil na področju teh proizvodov zaskrbljujoče, saj od vseh zbranih vzorcev, kar dobra polovica, 56 %, presega mejne vrednosti (Ur. l. RS 96//2014), ki jih določa Uredba o predelavi nenevarnih odpadkov v trdno gorivo in njegovi uporabi. Največkrat so bile presežene mejne vrednosti pri vzorcih ivernih plošč, kjer smo izmerili povišane vrednosti klora, kroma. Glede na priporočene mejne vrednosti EPF (EPF, 2004), 44 % preskušancev presega priporočene vrednosti.

Potrdimo lahko, da je vsebnost anorganskih onesnažil odvisna od proizvajalca kompozita, države, kjer je bila plošča proizvedena in vrste kompozita. Na vrednosti onesnažil vpliva ali je plošča obložena oziroma ni. V surovih ploščah se pojavljajo povišane vrednosti predvsem klora, pri obloženih pa se kloru pridruži še presežek kroma. Na podlagi teh rezultatov pa ne moremo potrditi, da na vsebnost onesnažil vpliva tudi debelina plošč.

6 POVZETEK

V proizvodnji lesnih kompozitov se prav tako kot za energetske namene uporabljajo lesni ostanki in odslužen les. Ker je odslužen les pred uporabo v izdelavi kompozitov že opravljal neko nalogo, je velika verjetnost da je že bil obdelan z različnimi lepili, površinskimi premazi ali raznimi zaščitnimi sredstvi. Ko takšen les uporabimo za proizvodnjo novih lesnih kompozitov pride do onesnaženja novega proizvoda. Posebne zakonodaje, ki bi predpisovala mejne vrednosti onesnažil v lesnih izdelkih ni. Zato smo v nalogi uporabili uredbo o predelavi nenevarnih odpadkov v trdno gorivo (Ur. l. RS 96/2014), ki predpisuje mejne vrednosti onesnažil, ko želimo po koncu življenjske dobe ali kot ostanek v lesarski proizvodnji lesne kompozite uporabiti v energetske namene. S tem diplomskim delom smo želeli preveriti stanje na slovenskem trgu na področju lesnih kompozitov in ugotoviti kakšno je stanje glede vsebnosti anorganskih onesnažil. Zbrali smo 78 vzorcev različnih vrst kompozitov iz različnih držav, različnih proizvajalcev in jih analizirali z rentgenskim fluorescenčnim spektrometrom – XRF. Analiza je pokazala zaskrbljujoče stanje, saj kar 56 % zbranih vzorcev presega mejne koncentracije (Ur. l. RS 96//2014) onesnažil, predvsem klora, medtem ko po priporočilu EPF (EPF, 2004) presega mejne vrednosti anorganskih onesnažil nekoliko manj (44 %) analiziranih vzorcev.

7 VIRI

EPF Industry standard, 2014. The use of recycled wood wood-based panels
http://www.wki.fraunhofer.de/content/dam/wki/en/documents/events/ligna2015-recycling-workshop/LIGNA-Workshop_13052015_EPF_Wijnendaele.pdf

European Committee for Standardization (2005) Solid biofuels - Fuel specifications and classes CEN/TS 14961

Hladnik J. 2009. Anorganska onesnažila v lesu in ploščah iz dezintegriranega lesa. Diplomsko delo, Ljubljana: Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta.

Humar M. 2003. Strategije ravnanja z odpadnim lesom. Lesarski utrip, 2003: 32 - 33

Humar M., Pohleven F., Amartey S.A., Šentjerc M. 2004. Efficacy of CCA and Tanalith E treated pine fence to fungal decay after ten years in service, Drev., 49, 1: 13 - 20

Humar M., Pohleven F. 2005. Bakrovi pripravki in zaščita lesa: 2 – 6

Humar M. 2008. Anorganska onesnažila v odsluženem lesu in ploščah iz dezintegriranega lesa. Les, 60: 98 – 102

Humar M. 2009. Vsebnost anorganskih onesnažil v lesnih ostankih slovenske pohištvene industrije. Les, 60: 354 – 357

Krook J., Martensson A., Eklund M. 2006. Sources of heavy metal contamination in Swedish wood waste used for combustion. Waste Management, 26: 158 – 166

Mantau, 2010, Real potential for changes in rowth and use of EU forests, Ligna
http://www.wki.fraunhofer.de/content/dam/wki/en/documents/events/ligna2015-recycling-workshop/LIGNA-Workshop_13052015_WKI_Berthold.pdf

Merl A. 2004. Sustainable Resource Management in the Building Sector – management od recovered Wood in the City of Vienna. V: Gallis C. (Ur.) Management of recovered wood recycling, bioenergy and other options, Thessaloniki: 136 - 142

Peek RD. 2004. Latest developments in Waste Management – The German Ordinance on Waste Wood. V: Gallis C. (Ur.) Management of recovered wood recycling, bioenergy and other options, Thessaloniki: 143 – 156

Petrič M. 2008. Nelesni materiali v izdelkih lesnopredelovalne in pohištvene industrije: univerzitetni učbenik, Ljubljana. Biotehniška fakulteta, oddelek za lesarstvo: 148 str.

Child use and care articles – General safety guidelines SIST-TS CEN/TR 13387

Trdna biogoriva – Specifikacije goriv in razredi SIST-TS CEN TS 14961

Uredba o predelavi nenevarnih odpadkov v trdno gorivo in njegovi uporabi. Ur. l. RS. 96/2014

Van Acker J., Van Riet C. 2005. Recovered wood for wood – based panels. Joint Workshop COST action E31/E37, Anatibes: 12 str.

Veber M. 2007. Teoretične osnove spektrometrije žarkov X. <http://www.farma-drustvo.si>

Vimpolšek B., Mikuljan M., Kutnar A. 2013. Lesni odpadki in biomasa: pravna ureditev v Sloveniji in Nemčiji. 1. del - Gospodarjenje z odpadnim lesom: 8 str.

Zhang J., Kamdem D.P. 2000. Interactions of copier-amine with southern pine: retention and Migration. Wood and Fiber Science, 32, 4: 332 - 339

ZAHVALA

Zahvalil bi se mentorju prof. dr. Mihi Humar ter somentorju doc. dr. Boštjanu Lesar, prav tako recenzentu prof. dr. Sergeju Medved za vso pomoč, nasvete ter usmerjanje pri izdelavi diplomske naloge.

Zahvala gre tudi tehničnemu sodelavcu Marku Željko ter mlademu raziskovalcu Davorju Kržišnik za pomoč pri analizi vzorcev.

Raziskava je bila izvedena v okviru WoodWisdom-Net raziskovalnega projekta ReWoBioRef.

Zahvaljujem se tudi družini za vso podporo ter vsem ostalim, ki so kakorkoli pripomogli pri nastanku tega dela.