

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Jurij HLADNIK

**ANORGANSKA ONESNAŽILA V ODSLUŽENEM
LESU IN PLOŠČAH IZ DEZINTEGRIRANEGA
LESA**

DIPLOMSKO DELO

Visokošolski strokovni študij

Ljubljana, 2009

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Jurij HLADNIK

**ANORGANSKA ONESNAŽILA V ODSLUŽENEM LESU IN
PLOŠČAH IZ DEZINTEGRIRANEGA LESA**

DIPLOMSKO DELO
Visokošolski strokovni študij

**INORGANIC POLLUTANTS IN DISUSED WOOD AND
IN BOARDS MADE OF DISINTEGRATED WOOD**

GRADUATION THEISIS
Higher professional studies

Ljubljana, 2009

Diplomsko delo je zaključek Visokošolskega strokovnega študija lesarstvo. Opravljeno je bilo na Katedri za patologijo in zaščito lesa na Oddelku za lesarstvo, Biotehniške fakultete, Univerze v Ljubljani.

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorja določila doc. dr. Miha Humarja, za recenzenta pa doc. dr. Sergeja Medveda.

Komisija za oceno in zagovor

Predsednik:

Član:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Jurij Hladnik

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Vs
DK	UDK 630*839.8
KG	les/anorganska onesnažila/kemikalije/dezintegrirane plošče/XRF
AV	HLADNIK, Jurij
SA	HUMAR, Miha (mentor)/MEDVED, Sergej (recenzent)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c.VIII/34
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI	2009
IN	ANORGANSKA ONESNAŽILA V ODSLUŽENEM LESU IN PLOŠČAH IZ DEZINTEGRIRANEGA LESA
TD	Diplomsko delo (visokošolski strokovni študij)
OP	IX, 72 str., 6 pregl., 58 sl., 16 vir.
IJ	sl
JJ	sl/en
AI	Zaradi vse večjega povpraševanja po lesu tudi odsluženi les pridobiva na pomenu; najpogosteje ga uporabljamo v energetske namene ali za izdelavo ivernih plošč. Pogosto je onesnažen z različnimi kemikalijami (površinski premazi, biocidi, ostanki gradbenega materiala...), ki nam povzročajo težave po koncu življenjske dobe. Da bi ugotavljali prisotnost anorganskih onesnaževal v slovenskem odsluženem lesu smo na deponiji Ljubljanskega podjetja Snaga odvzeli 30 vzorcev in jih kvalitativno in kvantitativno analizirali z rentgenskim fluorescenčnim spektrometrom (XRF). Vrednosti smo primerjali s koncentracijo onesnažil v ploščah iz dezintegriranega lesa, slovenskih lesnopredelovalnih podjetij. V odsluženem lesu, kot tudi v nekaterih uvoženih ploščah, smo najpogosteje ugotovili prisotnost naslednjih kemijskih elementov: Cl, Cr, Fe, Cu, Zn, in Pb. To nakazuje, da se vsaj del onesnaženega lesa uporabi tudi za izdelavo ivernih plošč.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN	Vs
DC	UDC 630*839.8
CX	wood/inorganic pollutants/chemicals/disintegrated boards/(XRF)
AU	HLADNIK, Jurij
AA	HUMAR, Miha (supervisor)/MEDVED, Sergej (reviewer)
PP	SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c.VIII/34
PB	University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology
PY	2009
TI	INORGANIC POLLUTANTS IN DISUSED WOOD AND IN BOARDS MADE OF DISINTEGRATED WOOD
DT	Graduation Thesis (Higher professional studies)
NO	IX, 72 p., 6 tab., 58 fig., 16 ref.
LA	sl
AL	sl/en
AB	Because of higher demands on wood, there is increased need for disused wood as well, predominantly used for energetic purposes or for production of particleboards. Disused wood is frequently polluted with different chemicals (surface coating, biocides, remains of the construction materials, etc...), causing troubles at the end of the service life. To analyze the presence of inorganic pollutants in Slovenian disused wood 30 samples were collected on the waste site of the Snaga Company in Ljubljana. They were qualitatively and quantitatively analyzed using X-ray fluorescent spectrometry (XRF). The results were compared to the concentrations of the pollutants in the boards made of disintegrated wood. Samples of the boards were gathered from Slovenian companies. The presence of Cl, Cr, Fe, Cu, Zn and Pb elements were found in disused wood and in some imported boards as well. This indicates that at least part of the polluted wood is used also for the production of particleboards.

KAZALO VSEBINE

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA.....	III
KEY WORDS DOCUMENTATION.....	IV
KAZALO VSEBINE.....	V
KAZALO SLIK.....	VII
KAZALO PREGLEDNIC.....	IX
1 UVOD	1
2 LITERATURNI PREGLED.....	3
2.1 ONESNAŽILA V LESU	3
2.2 ZAŠČITNA SREDSTVA – VIR ONESNAŽEVAL V ODSLUŽENEM LESU .	5
2.2.1 Pregled anorganskih zaščitnih sredstev za les	5
2.2.2 Pregled organskih zaščitnih sredstev za les.....	7
2.2.2.1 Novejša organska zaščitna sredstva za les.....	9
2.3 ZAKONSKE OSNOVE O UPORABI ODSLUŽENEGA LESA.....	12
2.4 ODSLUŽEN LES KOT SUROVINA ZA IVERNE PLOŠČE	13
2.5 TEORETIČNE OSNOVE SPEKTROMETRIJE ŽARKOV X	14
2.5.1 Osnove delovanja rentgenskega fluorescenčnega spektrometra XRF....	14
2.5.2 Kvalitativna in kvantitativna analiza	16
2.5.3 Uporabnost metode	16
3 MATERIALI IN METODE	18
3.1 MATERIALI	18
3.1.1 Vzorci plošč iz dezintegriranega lesa	18
3.1.2 Odslužen les.....	18
3.2 METODE	18
3.2.1 Priprava vzorcev dezintegriranega lesa	18
3.2.2 Priprava vzorcev odsluženega lesa.....	20
3.2.3 Kvalitativna analiza lesa	20
3.2.4 Kvantitativna analiza lesa.....	21
3.2.4.1 Priprava umeritvene krivulje	21
3.2.4.2 Izvedba kvantitativne analize	23
4 REZULTATI.....	24
4.1 PRISOTNOST ONESNAŽIL V LESU.....	24
4.2 VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 1	26
4.3 VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 2.....	27
4.4 VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 3.....	28
4.5 VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 4.....	28
4.6 VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 5.....	29
4.7 VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 6.....	30
4.8 VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 7.....	31
4.9 VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 8.....	32
4.10 VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 9.....	33
4.11 VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 10.....	34
4.12 VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 11.....	35
4.13 VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 12.....	36

4.14	VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 13	37
4.15	VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 14	38
4.16	VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 15	40
4.17	VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 16	40
4.18	VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 17	41
4.19	VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 18	42
4.20	VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 19	43
4.21	VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 20	44
4.22	VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 21	45
4.23	VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 22	46
4.24	VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 23	47
4.25	VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 24	48
4.26	VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 25	49
4.27	VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 26	50
4.28	VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 27	51
4.29	VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 28	52
4.30	VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 29	53
4.31	VZOREC ODSLUŽENEGA LESA SEKANCI 30A	54
4.32	VZOREC ODSLUŽENEGA LESA SEKANCI 30B	56
4.33	VZOREC ODSLUŽENEGA LESA SEKANCI 31A	57
4.34	VZOREC ODSLUŽENEGA LESA SEKANCI 31B	58
4.35	VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 32	59
4.36	VZOREC IVERNA PLOŠČA I	60
4.37	VZOREC IVERNA PLOŠČA II	61
4.38	VZOREC IVERNA PLOŠČA III	62
4.39	VZOREC VLAKNENA PLOŠČA HDF	63
4.40	VZOREC VLAKNENA PLOŠČA MDF	64
5	RAZPRAVA IN SKLEPI	65
5.1	RAZPRAVA	65
5.2	SKLEPI	69
6	POVZETEK	70
7	VIRI	71

ZAHVALA

KAZALO SLIK

Slika 1: Shematični prikaz porabe zaščitnih sredstev v svetu, glede na namen uporabe ter striktura porabljenih zaščitnih sredstev v letu 1995 (Humar, 2004).....	6
Slika 2: Strukturna formula pentaklorofenola (PCP) (Humar, 2004).....	7
Slika 3: Strukturna formula lindana (Humar, 2004).....	8
Slika 4: Strukturna formula Cu-HDO (Humar, 2004).....	9
Slika 5: Strukturna formula piretroida deltametrina (Humar, 2004).....	10
Slika 6: Strukturna formula piretroida permetrina (Humar, 2004).....	10
Slika 7: Strukturna formula triazola tebuconazola (Humar, 2004).....	10
Slika 8: Strukturna formula karbamata IPBC (Humar, 2004).....	11
Slika 9: Strukturna formula izotiazolonov (Humar, 2004).....	11
Slika 10: Nastanek rentgenske svetlobe (Veber, 2007).....	15
Slika 11: Porazdelitev intenzitete sevanja volframove rentgenske cevi pri različnih delovnih napetostih (Veber, 2007).....	16
Slika 12: Stiskalnica Chemplex.....	19
Slika 13: Stisnjena »tableta« za analizo XRF.....	19
Slika 14: Odslužen les v sušilniku.....	20
Slika 15: Bučke z raztopinami za pripravo umeritvenih krivulj.....	21
Slika 16: Steklene posodice z bukovno žagovino.....	23
Slika 17: Rentgenski fluorescenčni spektrometer (Oxford, 2003).....	23
Slika 18: Deponija lesa podjetju Snaga d.o.o.	24
Slika 19: Na aluminijasti foliji je zatehtana količina bakrovega sulfata, ki ustreza 1000 ppm Cu v masi lesa na petrijevki.....	25
Slika 20: Fotografija in spekter XRF vzorca 1.....	26
Slika 21: Fotografija in spekter XRF vzorca 2.....	27
Slika 22: Fotografija in spekter XRF vzorca 3.....	28
Slika 23: Fotografija in spekter XRF vzorca 4.....	29
Slika 24: Fotografija in spekter XRF vzorca 5.....	30
Slika 25: Fotografija in spekter XRF vzorca 6.....	31
Slika 26: Fotografija in spekter XRF vzorca 7.....	32
Slika 27: Fotografija in spekter XRF vzorca 8.....	33
Slika 28: Fotografija in spekter XRF vzorca 9.....	34
Slika 29: Fotografija in spekter XRF vzorca 10.....	35
Slika 30: Fotografija in spekter XRF vzorca 11.....	36
Slika 31: Fotografija in spekter XRF vzorca 12.....	37
Slika 32: Fotografija in spekter XRF vzorca 13.....	38
Slika 33: Fotografija in spekter XRF vzorca 14.....	39
Slika 34: Fotografija in spekter XRF vzorca 15.....	40
Slika 35: Fotografija in spekter XRF vzorca 16.....	41
Slika 36: Fotografija in spekter XRF vzorca 17.....	42
Slika 37: Fotografija in spekter XRF vzorca 18.....	43
Slika 38: Fotografija in spekter XRF vzorca 19.....	44
Slika 39: Fotografija in spekter XRF vzorca 20.....	45
Slika 40: Fotografija in spekter XRF vzorca 21.....	46
Slika 41: Fotografija in spekter XRF vzorca 22.....	47
Slika 42: Fotografija in spekter XRF vzorca 23.....	48
Slika 43: Fotografija in spekter XRF vzorca 24.....	49
Slika 44: Fotografija in spekter XRF vzorca 25.....	50
Slika 45: Fotografija in spekter XRF vzorca 26.....	51
Slika 46: Fotografija in spekter XRF vzorca 27.....	52
Slika 47: Fotografija in spekter XRF vzorca 28.....	53
Slika 48: Fotografija in spekter XRF vzorca 29.....	54
Slika 49: Fotografija in spekter XRF vzorca 30 a.....	55
Slika 50: Fotografija in spekter XRF vzorca 30.....	56

Slika 51: Fotografija in spekter XRF vzorca 31 a	57
Slika 52: Fotografija in spekter XRF vzorca 31 b	58
Slika 53: XRF spekter vzorca 32	59
Slika 54: XRF spekter vzorca iverne plošče I	60
Slika 55: XRF spekter vzorca iverne plošče II	61
Slika 56: XRF spekter vzorca iverne plošče III	62
Slika 57: XRF spekter vzorca HDF	63
Slika 58: XRF spekter vzorca MDF	64

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Vzroki za prisotnost posameznih onesnažil v odsluženem lesu.....	4
Preglednica 2 : Meje vrednosti za vsebnost nevarnih snovi v lesu, ki je obdelan z zaščitnimi sredstvi in premazi (UL RS 57/2008).....	12
Preglednica 3 : Meje vrednosti posameznih onesnažil v surovinah za iverne plošče in povprečne vrednosti posameznih kemijskih elementov v neobdelanem lesu.....	13
Preglednica 4 : Preglednica s podatki za umeritveno krivuljo.....	22
Preglednica 5: Koncentracija anorganskih onesnažil v odsluženem lesu z deponije odsluženega lesa.....	66
Preglednica 6: Koncentracija anorganskih onesnažil v ploščah iz dezintegriranega lesa.....	67

1 UVOD

Les v uporabi ima določeno življenjsko dobo. Po preteku te dobe se postavlja vprašanje, kaj storiti s tem lesom. Po koncu uporabe ta les lahko še izkoristimo ali pa ga zavržemo kot odpadke. Izbrana rešitev v največji meri odvisna od okoljske ozaveščenosti države in regionalne zakonodaje. V velikem številu evropskih držav, se sploh še ne zavedajo potenciala, ki se skriva v odsluženem lesu. Žal, tudi v Sloveniji te surovine še ne znamo izkoristiti in velikokrat konča na deponijah, kljub temu da si je Slovenija zadala cilj, da bo zmanjšala količine odpadnega lesa na deponijah za 25 % (Humar, 2003). Kakorkoli, po letu 2007 je uradno odlaganje biorazgradljivih odpadkov (sem sodi tudi les) na deponije prepovedano.

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 razgradnji produkti. Najnevarnejši so dioksani, saj sežig ne poteka pri dovolj visokih temperaturah in ni prisotnega nikakršnega filtriranja dimnih plinov (Humar, 2003);

- **Ponovna uporaba (recikliranje)**: Že danes je odpadni les pomembna surovina pri proizvodnji ivernih in vlaknenih plošč. Ostale možnosti ponovne uporabe so manj pomembne (Humar, 2003);

- **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 ne bi obremenjeval 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).

Z odsluženim lesom sploh ne bi 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 ne bi bodisi zlepili, bodisi premazali z estetskim 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. Pri recikliranju 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).

Pogosto struktura odsluženega lesa ni enotna. Na istem mestu so zmešane stare iverne plošče, impregniran les, površinsko obdelan les in lesni ostanki. V kolikor želimo ta les uporabiti v kakršenkoli namen z izjemo sežiga v inceneratorjih, moramo ta les nekako sortirati. Ta stopnja v praksi predstavlja veliko težav. Za enkrat še niso razvili tehnologije, ki bi omogočala sortiranje velikih količin različno zaščitenega lesa (Humar, 2003).

Poleg biocidov, odslužen les pogosto vsebuje tudi nekoliko manj nevarne, vendar kljub vsemu za nekontrolirano sežiganje še vedno okoljsko problematične spojine, kot so ostanki lakov, lepil, ... tudi v teh primerih moramo poskrbeti za dovolj visoko temperaturo sežiganja in kvalitetno filtracijo dimnih plinov (Humar, 2003).

Količino odsluženega lesa v Sloveniji niso znane. Po ocenah Statističnega urada RS letno v Sloveniji zberemo ali predelamo 621 861 t odpadnega lesa, v to številko so vključeni tudi nekateri lesni ostanki, ki so nastali med obdelavo lesa. Večino tega lesa zberemo v industriji (98 %). Ti podatki nakazujejo, da je zbiranje odsluženega lesa v privatnem sektorju in gradbeništvu slabo urejeno. Večinoma tega lesa leži na deponijah, črnih odlagališčih ali konča v domačih kuriščih (Humar, 2003).

Namen te diplomske naloge je bil določiti prisotnost najpomembnejših anorganskih onesnažil v odsluženem lesu in ploščah iz dezintegriranega lesa. Vzorce odsluženega lesa smo nabrali na komunalni deponiji Barje plošče iz dezintegriranega lesa pa smo dobili v slovenskih podjetjih. Za analizo plošč smo se odločili, ker naj bi se veliko odsluženega lesa uporabilo ravno za proizvodnjo plošč iz dezintegriranega lesa.

2 LITERATURNI PREGLED

2.1 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 slabosti 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).

Največ težav v odsluženem lesu povzročajo spojine arzena. V Veliki Britaniji ocenjujejo, da bo leta 2020, kar 8 % vsega odsluženega lesa impregniranega s pripravki CCA, ki vsebujejo tudi arzen. V kolikor takšen les sežigamo pri temperaturah višjih od 275 °C, arzen preide v plinasto agregatno stanje in skozi dimnik onesnaži okolico. V Veliki Britaniji in ZDA poročajo o zelo pogostih rakavih obolenjih dihal pri ljudeh, ki so za ogrevanje in pripravo hrane uporabljali takšen les (Townsend in Solo Gabriele, 2006). Na srečo smo v Sloveniji pripravke na tej osnovi umaknili iz uporabe že pred skoraj 20 leti (Pohleven, 1998), tako da je pri nas odsluženega lesa zaščitenega s takimi pripravki bistveno manj. Po drugi strani je v Sloveniji v uporabi več lesa zaščitenega s pripravki, ki vsebujejo biocide na osnovi klora in težkih kovin. Pri nekontroliranem sežiganju lesa kontaminiranega s klorom lahko nastajajo zelo strupeni dioksini. V primeru, da sežigamo les, ki vsebuje veliko težkih kovin pa te ostanejo v pepelu, ki ga ne smemo odlagati na vsa odlagališča, temveč le na posebna odlagališča, ki pa jih v Sloveniji primanjkuje. Pogosto se dogaja, da nevedni domači kurjači takšen pepel posujejo po domačem zelenjavnem vrtu (Humar, 2007).

Kot smo že omenili, so pogost vzrok onesnažilom v lesu tudi dodatki površinskim premazom. 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 prisotni še titanove spojine, ki služijo kot UV zaščita (Petrič, 2008).

Vzroki za prisotnost onesnažil v odsluženem lesu so lahko različni. Glavni vzrok se velikokrat skriva v dejstvu, da želimo v praksi preseči slabosti lesa z uporabo takšnih ali drugačnih kemikalij. Pogosto so to biocidi, sikativi v površinskih premazih ali lepila (preglednica 1 in preglednica 2). Velikokrat pa ne pride do onesnaženja namenoma. Les skladiščen ob cesti v zimskem času pogosto ne namenoma poškopimo z vodno raztopino natrijevega klorida in s tem v les vnašamo nezaželene klorove ione.

Preglednica 1: Vzroki za prisotnost posameznih onesnažil v odsluženem lesu (Humar, 2007)

Onesnažilo	Vzrok za prisotnost v odsluženem lesu*
Cl	Biocidi v zaščitnih pripravkih za les
	Kontaminacije med skladiščenjem ali transportom zaradi soljenja cest
	Klorirana voda za izdelavo plošč
	Ostanki plastičnih mas
Ca	Ostanki gradbenega materiala
Cr	Vezava biocidnih učinkovin v les
	Antioksidant v površinskih premazih
	Ostanki motornih olj
Fe	Obraba kovin zaradi mehanske obdelave (mletja)
	Korozija jekla v stiku z lesom
	Obraba kovin zaradi mehanske obdelave (mletja)
Ni	Ostanki motornih olj
	Obraba kovin zaradi mehanske obdelave (mletja)
Cu	Biocidi v zaščitnih pripravkih za les
Zn	Dodatek v površinskih premazih
As	Biocidi v zaščitnih pripravkih za les
Br	Ostanki protipožarnih premazov
Mo	Ostanki motornih olj
Sn	Biocidi v zaščitnih pripravkih za les
Cd	Dodatek v plastiki, laminatov
	Dodatek v površinskih premazih
Ti	Antioksidant v površinskih premazih
Pb	Dodatek v površinskih premazih, Kontaminacija med transportom
	Dodatek v plastiki

2.2 ZAŠČITNA SREDSTVA – VIR ONESNAŽEVAL V ODSLUŽENEM LESU

Trajnost neodpornega lesa lahko najbolj učinkovito podaljšamo s kemično zaščito lesa. Zaradi dejstva, da kemična zaščitna sredstva lahko onesnažujejo okolje in škodljivo učinkujejo na človeka, imajo ne-kemični ukrepi vedno prednost pred kemičnimi. Kemijske zaščite lesa zato danes uporabljamo čim manj, le kadar lesa nismo mogli obvarovati na konstrukcijski ali kak drug način.

Zavedati se moramo, da danes iz uporabe prihaja les, ki smo ga uporabljali pred trideset in več leti. V tem obdobju pa je bilo med uporabniki in proizvajalci zaščitenega lesa bistveno manj posluha za okoljski vidik uporabe zaščitenega lesa in težave povezane z odsluženim lesom. V šestdesetih in sedemdesetih letih je bila najpomembnejša industrializacija in elektrifikacija države, okoljski problemi pa so bili obrobne pomena.

Z zaščito lesa so se v zadnjem obdobju uporabljale številne kombinacije. Najlažje jih razdelimo glede neaktivno učinkovino na anorganske in organske zaščitne biocidne učinkovine. Glede na to, da nam ravno biocidi povzročajo največ težav po preteku življenjske dobe, smo jim v literarnem pregledu namenili nekoliko več prostora. V naslednjih podpoglavjih so opisna anorganska in organska biocidna zaščitna sredstva.

2.2.1 Pregled anorganskih zaščitnih sredstev 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 živosrebrovega 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).

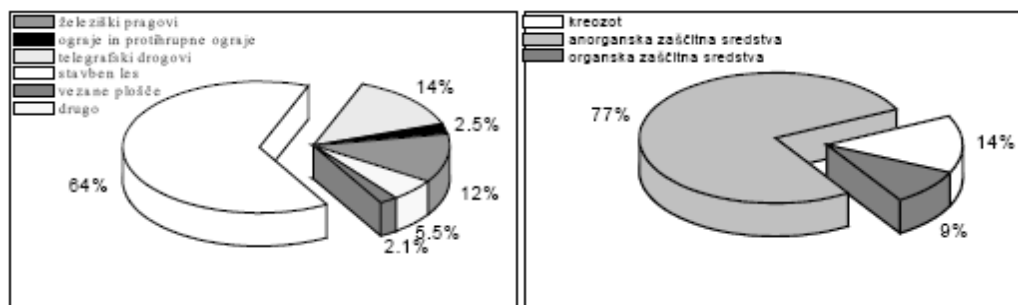
Veliko prelomnico v razvoju anorganskih zaščitnih sredstev za les predstavlja Burningovo odkritje iz leta 1913. Ugotovil je, da se normalno topne bakrove spojine z dodajanjem kromovih spojin ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrO_3) vežejo 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 arzenovem(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 vodotopnih pripravkov pa le 20.000 ton. Poleg zaščitnega pripravka CCA so razvili še celo vrsto zaščitnih sredstev na osnovi bakrovih soli. Eno najpomembnejših je bil gotovo leta 1907 patentiran Aczol, 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 zaščitenega 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).

Trenutna generacija zaščitnih sredstev še vedno vsebuje bakrove soli zaradi ugodnega razmerja med ceno, fungicidnimi lastnostmi in strupenostjo. Insekticidno vlogo v teh pripravkih imajo borove spojine; spojine bakra so namreč relativno poceni, v primerjavi z nekaterimi drugimi biocidi so manj strupene, imajo razmeroma dobre fungicidne in fungistatične lastnosti (Humar, 2004).

Uporaba borovih spojin za zaščito lesa se bo povečevala še hitreje kot uporaba bakrovih. Borove spojine (H_3BO_3 , $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, $Na_2B_8O_{13} \cdot 4H_2O$) so toksične za veliko večino ksilofagnih insektov ter gliv, so brez vonja, ne izparevajo, ne spreminjajo mehanskih lastnosti in naravne barve lesa; povečajo pa protipožarno odpornost, zato so še posebej primerne za zaščito ostrešij. Po drugi strani, pa je toksičnost borovih spojin za sesalce minimalna in je primerljiva s toksičnostjo običajne kuhinjske soli (Humar, 2004).

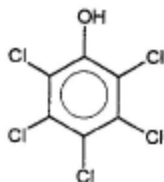


Slika 1: Shematični prikaz porabe zaščitnih sredstev v svetu, glede na namen uporabe ter struktura porabljenih zaščitnih sredstev v letu 1995 (Humar, 2004)

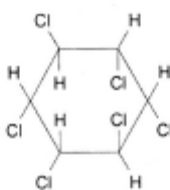
2.2.2 Pregled organskih zaščitnih sredstev za les

Najstarejše organsko zaščitno sredstvo je katran, ki je stranski produkt suhe destilacije lesa. Prvo uporabo za premazovanje lesa zasledimo že pred skoraj 6000 leti, ko naj bi ga zaščito svoje barke uporabil tudi Noe. Katran so za zaščito ladij uporabljali tudi Grki in Rimljani. Kasneje (1838) so katran nadomestili s kreozotnim oljem, ki so ga pridobivali kot stranski produkt med suho destilacijo premoga pri proizvodnji koksa. V času po industrijski revoluciji je nastalo ogromno tega stranskega produkta, ki ga je Bethell zelo uspešno uporabil za koteljske postopke impregnacije lesa. Kreozotno olje se je še posebej uveljavilo za zaščito železniških pragov, saj so v tem obdobju po Evropi na veliko gradili železniške proge. V te namene se ta zaščitni pripravek uporablja že več kot 120 let. Kreozotno olje je kompleksni produkt spremenljive kemijske sestave, močno odvisen od načina destilacije. Sestavlja ga skoraj 200 različnih policikličnih aromatskih ogljikovodikov. Kreozotnega olja danes ne pridobivajo več s suho destilacijo premoga, temveč ga pridobivajo z destilacijo nafte. V Sloveniji je uporaba kreozotnega olja za zaščito lesa dovoljena, če je koncentracija benzo[a]pirenov nižja od 50 ppm (Humar, 2004).

Poleg naftenatov in kreozotnega olja se je zaradi odličnih fungicidnih lastnosti v prejšnjem stoletju za zaščito lesa porabilo tudi veliko pentaklorofenola, bolj znanega kot PCP (Slika 2). PCP so razvili zaradi nevšečnega videza lesa, impregniranega s kreozotom. Sinteza PCP je zelo enostavna, učinkovitost na glive pa zelo visoka. Za izboljšanje odpornosti proti insektom so PCP kombinirali z lindanom (haksaklorocikloheksan) (Slika 3). Odlično insekticidnost lindana so odkrili že leta 1933, fungicidnost PCP-ja pa tri leta kasneje. Najbolj se je razmahnila uporaba PCP-ja in lindana za zaščito lesa po drugi svetovni vojni. Zaradi strupenosti je lindan že od leta 1985, PCP pa od 1989 prepovedan v večjem delu Evrope. Kljub strupenosti pa je njuna uporaba v nekaterih manj razvitih deželah še vedno dovoljena (Humar, 2004).



Slika 2: Strukturna formula pentaklorofenola (PCP) (Humar, 2004)

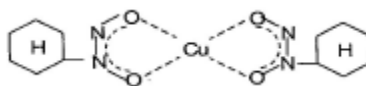


Slika 3: Strukturna formula lindana (Humar, 2004)

Organokovinske spojine postajajo vse pomembnejše, ker so v primerjavi s prostimi kovinskimi ioni bolj fungicidno aktivne. Njihova biološka aktivnost se zelo spreminja glede na vrsto in obliko organske molekule. Največkrat delujejo na membrani mitohondrijev. Poleg tega lahko organokovinske spojine s cepitvijo vezi med kovinskim in organskim delom tvorijo proste radikale, lahko pa organokovinske spojine razdiralno delujejo na celično membrano. Za zaščito lesa se uporabljajo naslednje organometalne spojine: organokositrove, organobakrove, organoborove, organosilicijeve, organoaluminijeve (Humar, 2004).

Dobre fungicidne in tudi insekticidne lastnosti organokositrovih spojin so opazili že leta 1954, za zaščito lesa pa so jo začeli uporabljati leta 1969. Najpomembnejša aktivna komponenta v tej skupini je tributilkositrov oksid (TBTO). TBTO se je najpogosteje uporabljal za zaščito oken v Veliki Britaniji ter za represivno zaščito lesenih umetniških predmetov, okuženim z glivami razkrojevalkami lesa, ki povzročajo rjavo trohnobo. Poleg tega se je TBTO veliko uporabljal za zaščito lesenih delov v stiku z morsko vodo. Danes je uporaba TBTO za les v stiku z vodo zaradi kopičenja TBTO v živih organizmih prepovedana. Tudi v druge namene se TBTO zaradi okoljske neprimernosti skoraj ne uporablja več. Prisotnost organokositrovih spojin v odsluženem lesu najlažje zaznamo posredno preko kositrovih ionov (Humar, 2004).

Poleg organokositrovih spojin so organobakrove spojine zagotovo najpomembnejši biocidi v tej skupini. Najbolj poznani so bakrovi naftenati, ki spadajo med manj toksične zaščitne pripravke. Imajo dobro fungicidno in termiticidno delovanje, poleg tega pa delujejo tudi vodo odbojno. Za zaščito lesa se uporabljajo že od leta 1911. Največja slabost naftenatov je dejstvo, da obarvajo les, da ne delujejo insekticidno ter da kot topilo uporabljamo lak bencin, zato njihova uporaba v zadnjem času močno upada. Nadomestil jih je okolju prijaznejši kompleks, poimenovan Cu-HDO (Slika 4). Ta kompleks je topen v bazičnem, ko pa ga vnesemo v les, zaradi velike puferske kapacitete izpade in se iz lesa ne izpira več. Odlično deluje tako proti glivam, kot tudi proti insektom. Ta zaščitni pripravek je ena glavnih alternativ uporabi kromovih spojin v bakrovih zaščitnih pripravkih. V nekaterih pripravkih so baker v kompleksih Cu-HDO nadomestili z aluminijem, vendar se ta sistem zaradi slabše učinkovitosti ni uveljavil (Humar, 2004).



Slika 4: Strukturna formula Cu-HDO (Humar, 2004)

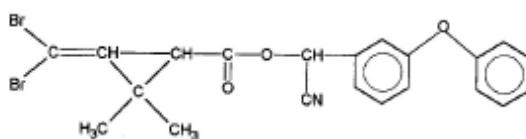
2.2.2.1 Novejša organska zaščitna sredstva za les

Težišče raziskav je usmerjeno k razvoju novih zaščitnih sredstev, ki so okoljsko primernejša. Večina novejših aktivnih komponent za zaščito lesa je organskih. Novejših anorganskih komponent se skoraj ne razvija več. Razvoj novega, okoljsko primernega zaščitnega sredstva je dolgotrajen proces in lahko traja več kot 10 let. Za novejše pripravke je zelo zaželeno, da so topni v vodi. Alternativa okoljsko vprašljivim topilom so naravna topila, kot so terpentinsko olje in alkoholi (Humar, 2004).

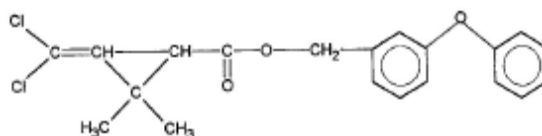
Novejše aktivne komponente, ki se uporabljajo tudi za zaščito lesa, so našteje in opisane v naslednjih podpoglavjih (Humar, 2004).

Piretroidi so sintetični analogi piretrinov, ki jih v cvetni glavici akumulira rastlina bolhač (*Tanacetum cinerariifolium*). Naravni piretrini so mešanica šestih estrov krizantemske in piretrinske kisline. Tako naravni piretrini, kot tudi sintetični piretroidi so zelo učinkoviti insekticidi za širok spekter žuželk. Poleg zaščite lesa se uporabljajo tudi v kmetijstvu, hortikulturi in veterini. Naravni piretrini so manj strupeni za sesalce, a so žal tudi manj stabilni. Njihovo pridobivanje je bistveno dražje kot sinteza piretroidov. Ena od zelo obetavnih možnosti cenejšega pridobivanja piretrinov je uporaba rastlinskih tkivnih kultur bolhača. Žal so te raziskave še v začetnih fazah, do takrat bomo morali uporabljati sintetične biocide (Humar, 2004).

Najpogosteje uporabljena sintetična piretroida sta Deltametrin [(S)-a-ciano-3-fenoksibenzil-(1R,3R)-3-(2,2-dibromovinil)-2,2-dimetilciklopropan karboksilat] (Slika 5) in Permetrin [3-fenoksibenzil-(1RS)-cis, trans-3-(2,2-diklorovinil)-2,2-dimetilciklopropan-1-karboksilat] (Slika 6). Najdemo ju v večini insekticidov, ki jih uporabljamo tudi doma (Biokil, Pips,...). Vendar piretroidi niso tako nedolžni, kot se zdi na prvi pogled. Pri dolgotrajni uporabi so opazili povečano število okvar živčevja tako pri ljudeh, kot pri živalih. Zato so v Nemčiji že leta 1993 uporabo deltametrina v zaprtih prostorih močno omejili. Prisotnost teh spojin v lesu lahko zaznamo samo z zahtevnimi kromatografskimi metodami (Humar, 2004).

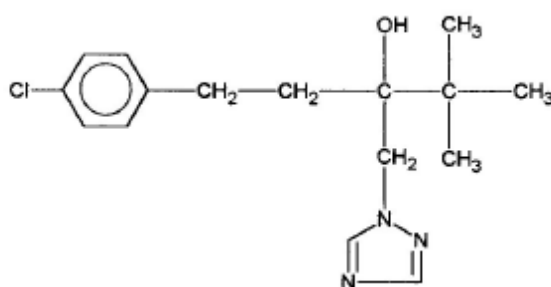


Slika 5: Strukturna formula piretroida deltametrina (Humar, 2004)



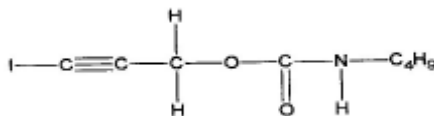
Slika 6: Strukturna formula piretroida permetrina (Humar, 2004)

Triazoli so odlični in že uveljavljeni fungicidi, ki jih skoraj dvajset let uporabljamo za zaščito oken in zunanjih vrat. Za zaščito lesa se najpogosteje uporabljata vodotopni propiconazol (1-[2-(2,4-diklorofenil)-4-propil-1,3-dioksolan-2-il-metil]-1H-1,2,4-triazol) ter v organskih topilih topen tebuconazol (a-terc-butil-a-(4-klorofenilet)-1H-1,2,4-triazol-1-etanol) (Slika 7). Komercialno sta dostopni v kombinaciji s kakšnim insekticidom, najpogosteje s permetrinom (Humar, 2004).



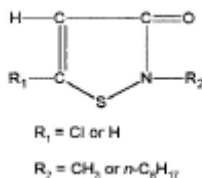
Slika 7: Strukturna formula triazola tebuconazola (Humar, 2004)

Za zaščito lesa se karbamati uporabljajo že od leta 1975. Najpomembnejša aktivna snov v tej skupini je IPBC (3-jodo-2-propilbutil karbamat) (Slika 8). IPBC učinkovito preprečuje razvoj gliv ter plesni na zaščitenem lesu. V ta namen se uporablja od leta 1984. danes se večinoma uporablja za zaščito stavbnega in vrtnega pohištva. Dodajajo ga tudi barvam in lakom za zunanjo uporabo. V primeru da je odslužen les zaščiten z IPC pripravkom, ga lahko najenostavneje zaznamo s spremljanjem joda (Humar, 2004).



Slika 8: Strukturna formula karbamata IPBC (Humar, 2004)

Izotiazoloni (Slika 9) so poznani pod komercialnim imenom Kathone CG. Najprej so jih uporabljali kot dodatek (konzervans) kozmetičnim pripravkom (kreme, ličila,...), kasneje pa so ugotovili, da bi jih lahko uporabili tudi v zaščiti lesa. Ugotovili so, da imajo dobre fungicidne in baktericidne lastnosti, da so biorazgradljivi, kar je še posebej pomembno za odpadni zaščitni les, ki ga umaknemo iz uporabe (Humar, 2004).



Slika 9: Strukturna formula izotiazolonov (Humar, 2004)

Fungicidno delovanje alkilamonijevih spojin (AAC) je poznano že od leta 1965, vendar se zaradi cenejših in učinkovitejših anorganskih zaščitnih sredstev uporaba AAC spojin ni uveljavila. Zaradi prepovedi uporabe kromovih soli za zaščito lesa so AAC soli začeli dodajati vodotopnim bakrovim pripravkom. Bakrove spojine (bakrov karbonat in bakrov hidroksid) reagirajo z AAC spojinami in se na ta način vežejo v les. To kombinacijo so večinoma uporabljali za zaščito konstrukcijskega lesa (ostrešja, drogovi, ograje). AAC spojine se dandanes veliko uporabljajo za zaščito lesa, ker imajo širok spekter delovanja (fungicid, baktericid, termiticid, algicid). Na prisotnost alkilamonijevih spojin v odsluženem lesu lahko posredno sklepamo preko prisotnosti klorovih ali bromovih ionov (Humar, 2004).

2.3 ZAKONSKE OSNOVE O UPORABI ODSLUŽENEGA LESA

Uporabo odsluženega lesa ureja več zakonskih uredb. Večina zakonodaje je posvečena uporabi lesa v energetske namene. To področje uravnava predelavo nenevarnih odpadkov v trdno gorivo.

Uredba 57/2008 določa pogoje za predelavo biomase v trdno gorivo, ter pogoje za predelavo nenevarnih odpadkov v trdno gorivo.

Preglednica 2 : Mejne vrednosti za vsebnost nevarnih snovi v lesu, ki je obdelan z zaščitnimi sredstvi in premazi (UL/RS 57/2008)

Parameter	Največje vrednosti za naravni les (mg/kg)	Mejne vrednosti za obdelani les (mg/kg)	Vrednosti za onesnaženi les (mg/kg)
Bor (B) in njegove spojine, izražene kot B	15	30	> 30
Arzen (As) in njegove spojine, izražene kot As	0,8	2	> 2
Fluor (F) in njegove spojine, izražene kot F	10	30	> 30
Baker (Cu) in njegove spojine, izražene kot Cu	5	20	> 20
Živo srebro (Hg) in njegove spojine, izražene kot Hg	0,05	0,4	> 0,4
Klor (Cl)	100	150 brez PVC- oplemenitenja	> 150 brez PVC- oplemenitenja
		350 s PVC- oplemenitenjem	> 350 s PVC- oplemenitenjem

Preglednica 2 nam prikazuje maksimalne mejne vrednosti posamezne spojine, ki ne sme presegati vsebnost nevarnih snovi v naravnem lesu.

2.4 ODSLUŽEN LES KOT SUROVINA ZA IVERNE PLOŠČE

Veliko odsluženega lesa se uporabi tudi za izdelavo ivernih plošč. Enotnih standardov o mejnih vrednostih za onesnažila v kontaminiranem lesu ni. Ker se veliko odsluženega lesa (EU – 3 milijone ton/leto) se predvsem v Belgiji, Španiji, Nemčiji, Italiji, Veliki Britaniji in na Danskem porabi za izdelavo ivernih plošč (Van Acker in Van Riet, 2005) je Evropska federacija proizvajalcev ivernih plošč za vzhodno surovino postavila prostovoljne standarde, ki pripisuje maksimalne koncentracije anorganskih onesnažil v odsluženem lesu (preglednica 3). Kljub temu proizvajalci uporabljajo vedno več neustreznega odsluženega lesa. Glavni vzrok za to so vedno višje cene lesa (Peek, 2004).

Preglednica 3 : Mejne vrednosti posameznih onesnažil v surovinah za iverne plošče in povprečne vrednosti posameznih kemijskih elementov v neobdelanem lesu

Onesnažilo	Mejna vrednost v surovini za iverne plošče** (ppm)	Povprečna vrednost v lesu * (ppm)
Cl	1000	100
Ca		900
Cr	25	1
Fe		25
Ni		0,5
Cu	40	2
Zn		10
As		<0,1
Br		
Mo		
Sn		
Cd		0,1
Ti		<20
Pb	90	2

* (prCEN/TS 14961, 2004) ** (EPF, 2004)

2.5 TEORETIČNE OSNOVE SPEKTROMETRIJE ŽARKOV X

2.5.1 Osnove delovanja rentgenskega fluorescenčnega spektrometra XRF

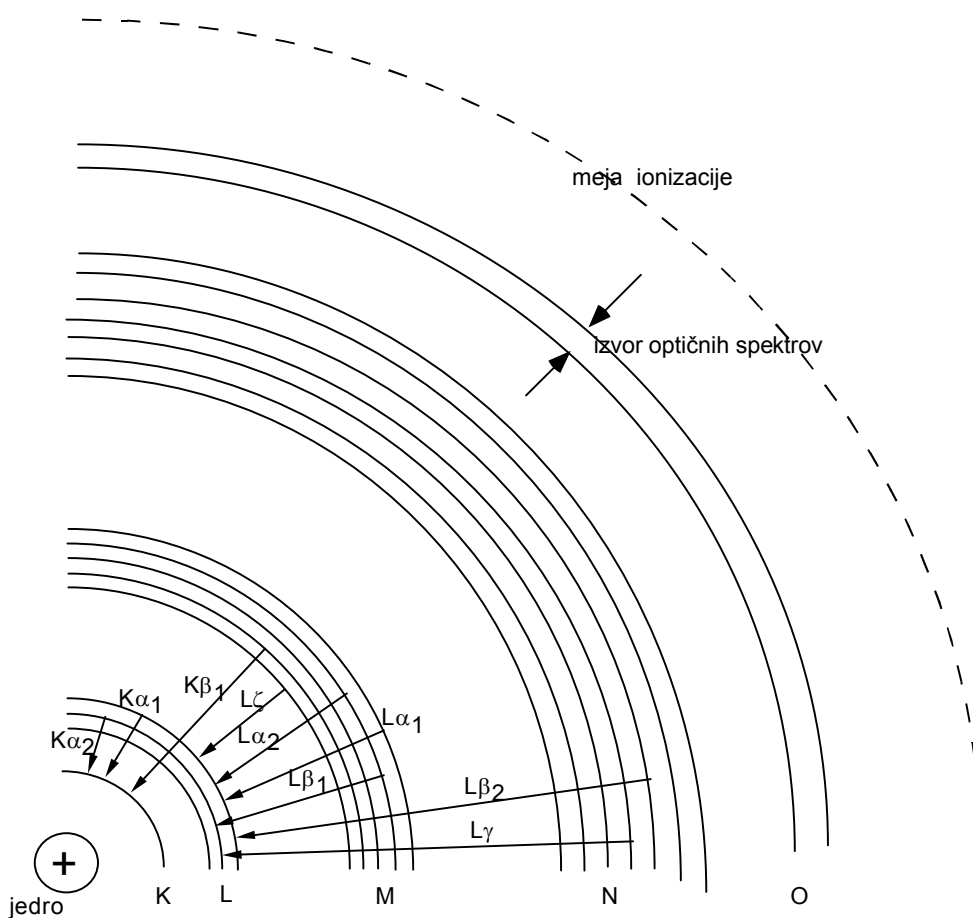
Rentgenska spektrometrija temelji na vzburjanju atoma s hitrimi elektroni ali z rentgenskimi žarki ter na nastanku novega karakterističnega žarčenja (Veber, 2007).

Z elektroni vzburjamo 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:

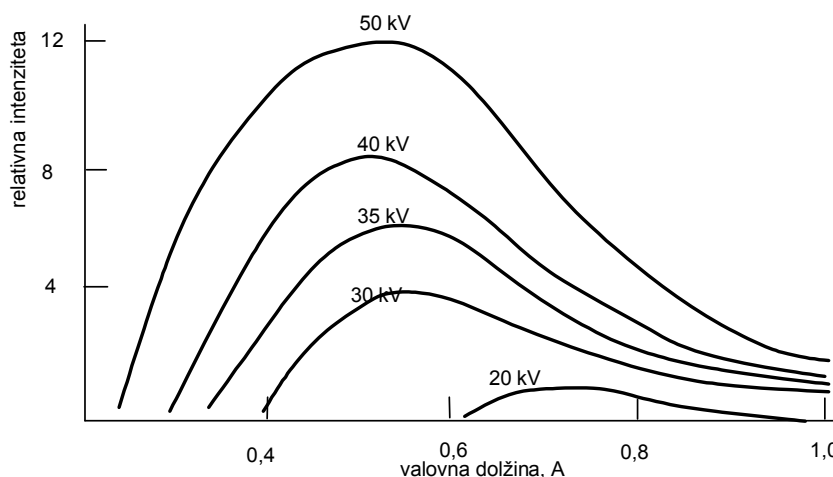
Rentgenski žarki so del elektromagnetskega spektra med $0,1 - 100 \text{ \AA}$, v rentgenski fluorescenci delamo predvsem z žarki dolžine $0,1 - 15 \text{ \AA}$ (Veber, 2007).

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 energetske višjih nivojev. Posledica teh prehodov je emisija karakteristične rentgenske svetlobe, katere energija ustreza energetskim razlikam posameznih elektronskih stanj. Spektralne črte rentgenske svetlobe označujemo 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 10 (Veber, 2007).



Slika 10: Nastanek rentgenske svetlobe (Veber, 2007)

Če obsevamo atome elementa s pospešenimi elektroni, dobimo pri določenih pogojih rentgenski spekter, kot ga kaže slika 11. 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 11: Porazdelitev intenzitete sevanja volframove rentgenske cevi pri različnih delovnih napetostih (Veber, 2007)

2.5.2 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 eksperimentalni 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 različni kemični sestavi, vplivajo na pravilnost dobljenih rezultatov. Slika 11 kaže vpliv masnega absorpcijskega koeficienta na umeritvene krivulje. Da bi zmanjšali razliko v absorpciji in velikosti delcev v preiskovanih vzorcih, uporabljamo tehniko taljenja in raztapljanja vzorca, v mnogih primerih pa vpliv elementov, ki motijo, korigiramo matematično (Veber, 2007).

2.5.3 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 $20 \cdot 10^{-4}$ - $40 \cdot 10^{-4}$ % (1 ppm)

in za elemente od $Z = 40 \cdot 10^{-3} - 90 \cdot 10^{-3}$ (10 ppm), vendar na splošno smatramo, da je rentgenska fluorescenca primerna predvsem za višja koncentracijska območja (0,01 % - 70 %). Meja zaznavnosti 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 biologijo, analizo živil, vode in zraka (Veber, 2007).

3 MATERIALI IN METODE

3.1 MATERIALI

3.1.1 Vzorci plošč iz dezintegriranega lesa

V Slovenskih lesnopredelovalnih podjetjih smo med julijem in septembrom 2007 pridobili tri vzorce ivernih plošč in dve vlaknjeni plošči (MDF in HDF). Dve iverni plošči (Iverna plošča I in II) sta bili proizvedeni v Zahodni Evropi, ena (iverna plošča III) pa je bila proizvedena v Sloveniji. Poleg tega smo v raziskavo vključili še MDF in HDF plošči slovenskih proizvajalcev.

3.1.2 Odslužen les

Na javnega podjetja Snaga na Barju, smo naključno izbrali približno 30 vzorcev odsluženega masivnega lesa. Opazili smo, da se je na kupih odpadnega lesa nahajalo veliko stavbnega pohištva (lesena okna, vrata, podboji vrat).

3.2 METODE

3.2.1 Priprava vzorcev dezintegriranega lesa

V laboratoriju smo iz posameznega večjega kosa iverke, MDF-a in HDF-a odrezali pet vzorcev s približno maso 20 g.

Vzorci plošč smo zdrobili z dletom in jih zmleli v laboratorijskem mlinčku (Ika). Iz posameznega vzorca zmlete plošče smo s stiskalnico Chemplex (slika 12) ($p = 12$ bar, $t = 10$ min) in izdelali tablete ($r = 16$ mm; $d = 5$ mm) za nadaljnje analize (slika 13). Za vsako ploščo smo tako pripravili po pet tablet.



Slika 12: Stiskalnica Chemplex



Slika 13: Stisnjena »tableta« za analizo XRF

3.2.2 Priprava vzorcev odsluženega lesa

Drugi del naloge je bil izdelati tablete za nadaljnjo analizo iz vzorcev odsluženega lesa. Ker so bili vzorci odsluženega lesa zelo vlažni smo jih najprej en dan sušili v sušilniku Kambič (103 ± 2 °C) (slika 14). Nato smo iz odsluženega lesa izdelali tablete na enak način, kot je opisano v poglavju 3.2.1



Slika 14: Odslužen les v sušilniku

3.2.3 Kvalitativna analiza lesa

Najprej smo kvalitativno analizirali vzorce odsluženega lesa, ter s temi preliminarnimi testi želeli določiti katera onesnažila najdemo v zbranih vzorcih. Meritve smo opravili z rentgenskim flourosceenčnim spektrometrom TwinX (Oxford instruments). Pogoji merjenja s PIN detektorjem: $U = 26$ kV, $I = 115$ μ A, $t = 300$ s. Prisotnost klora pa smo pri istih pogojih določali s proporcionalnim detektorjem v helijevi atmosferi.

3.2.4 Kvantitativna analiza lesa

3.2.4.1 Priprava umeritvene krivulje

Na podlagi rezultatov kvalitativne analize smo določili onesnažila, ki se pojavljajo v odsluženem lesu (Fe, Zn, Pb, Br, Cl, Cu, Cr). Za te kemijske elemente smo pripravili ustrezno umeritveno krivuljo.

V steklene kozarce smo stehtali 200 g bukove žagovine in jo 24 ur sušili pri 103 ± 2 °C. V dveh 250 mL bučkah in dveh 500 mL bučkah smo pripravili raztopini s točno določenimi koncentracijami izbranih spojin (preglednica 4). Raztopine smo dobro premešali (slika 15). Pripravljene raztopine smo še dodatno razredčili, in tako pripravili za Zn, Fe, Cl in Br petindvajset raztopin, medtem ko je bila umeritvena krivulja za Cu, Cr in Pb že pripravljena.



Slika 15: Bučke z raztopinami za pripravo umeritvenih krivulj

Preglednica 4 : Preglednica s podatki za umeritveno krivuljo

Številka	Dejanske koncentracije				
	Ca	Fe	Zn	Pb	Br
1	0	0	0	0	0
2	3	3	4	7	9
3	6	6	7	15	18
4	10	10	12	25	30
5	15	15	19	37	45
6	20	20	25	50	60
7	25	25	31	62	75
8	30	30	37	74	91
9	40	40	49	99	121
10	50	50	62	124	151
11	60	60	74	149	181
12	70	70	86	173	211
13	80	80	99	198	241
14	90	90	111	223	272
15	100	100	123	248	302
16	10				
17	50			25	
18	100	20			
19	20	60			
20		100	12		30
21			74		181
22			123	50	302
23				124	
24				248	
25		40	99		241

Nato smo suho bukovo žaganje pretresli v steklene kozarce (5 g) in jih prelili s 5 mL raztopine (slika 16) ter tako dosegli ciljno koncentracijo onesnažil v lesu (preglednica 5). Za tem smo fino premešali vsebino steklenih čaš in postavili v sušilnik ($103 \pm 2^\circ \text{C}$) za 24 ur. Posušeno, impregnirano bukovino smo potem stisnili v tabletko in pripravili umeritveno krivuljo za kvantitativno analizo z XRF.



Slika 16: Steklene posodice z bukovo žagovino

3.2.4.2 Izvedba kvantitativne analize

V tretjem delu naloge pa smo z rentgenskim fluorescenčnim spektrometrom (XRF, TwinX, Oxford instruments) kvalitativno analizirali vzorce in določili prisotnost onesnaževal v ploščah in vzorcih lesa (slika 17). Na podlagi pripravljenih umeritvenih krivulj, smo določili koncentracijo naslednjih onesnažil: Cl, Pb, Zn, Cu, Cr, Fe, Br. Večino meritev smo izvedli s PIN detektorjem ($U = 26\text{Kv}$, $I = 115\mu\text{A}$, $t = 300\text{ s}$). Prisotnost klora pa smo pri istih pogojih določali s proporcionalnim detektorjem v helijevi atmosferi.



Slika 17: Rentgenski fluorescenčni spektrometer (Oxford, 2003)

4 REZULTATI

4.1 PRISOTNOST ONESNAŽIL V LESU

Na deponiji podjetja Snaga so bile zbrane velike količine odsluženega lesa (Slika 18). Del lesa je bil že zmlet in pripravljen na odvoz. Opaziti je bilo veliko stavbnega pohištva (okna, vrata...), ploskovnega masivnega pohištva in konstrukcijskega lesa (ograje, pergole, obloge...). Večina odsluženega masivnega lesa je bila premazana s površinskimi premazi, najpogosteje belimi ali pigmentiranimi alkidnimi premazi.

Kvalitativna analiza lesa je potrdila prisotnost naslednjih kemijskih elementov: klora, kroma, železa, bakra, cinka, broma, titana, svinca in stroncija. V svežem lesu, kontrolnem vzorcu, je bila prisotnost vseh teh onesnaževal pod mejo detekcije spektrometra XRF. Na podlagi literarnih podatkov (prCEN/TS 14961, 2004; Krook s sod., 2006), vizualne ocene vzorcev sklepamo, da so vzroki za zvišano koncentracijo teh onesnažil dodatki barvil v površinskih premazih (Zn, Ti in Pb), biocidni premazi (Cr, Cu in delno Cl), korozija jeklenih delov konstrukcij (Fe) in protipožarnimi premazi (Br).

V nekaterih vzorcih je bila opažena tudi prisotnost stroncija. Stroncij se je v preteklosti uporabljal kot sikativ v površinskih premazih. Druga razlaga za stroncij v lesu pa ni povezana s kemijsko ali površinsko zaščito lesa. Najpogostejša aplikacija stroncija je v proizvodnji katodnih cevi za klasične zaslone. Domnevamo, da so v bližini kupa odsluženega lesa uničili star zaslon in s tem onesnažili tudi les.



Slika 18: Deponija lesa podjetju Snaga d.o.o.

Za boljše razumevanje v nadaljevanju, je smiselno natančno opredeliti enoto ppm. Ppm, ang. parts per million, ki pomeni v slovenščini število delcev na milijon, je enota za zelo nizke koncentracije. Pove nam, kakšen je delež določene snovi v drugi snovi (v milijoninkah).

Zgled: 500 ppm pomeni, da se v milijonu gramov (1 t) nahaja 500 gramov določene snovi (slika 19).

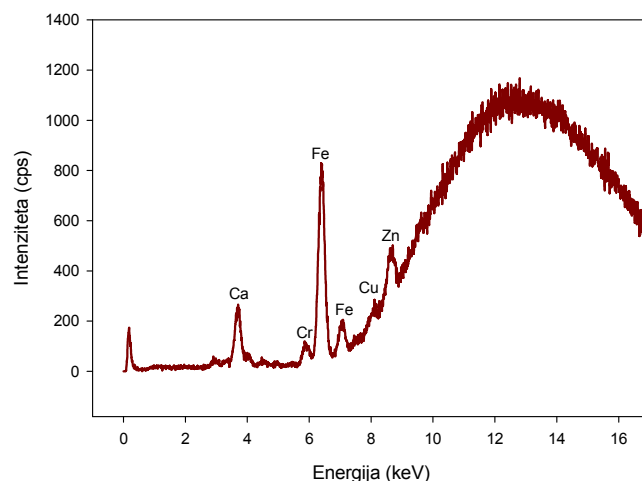


Slika 19: Na aluminijasti foliji je stehtana količina bakrovega sulfata, ki ustreza 1000 ppm Cu v masi lesa na petrijevki

V nadaljevanju so prikazani posamezni vzorci, ki smo jih analizirali. Za lažjo interpretacijo smo prikazali tako XRF spekter, kot tudi vizualni izgled posameznega vzorca.

V kontrolnih vzorcih nismo zaznali povišanih koncentracij nobenega izmed izbranih analitov. Koncentracije vseh analiziranih elementov so bile pod mejo detekcije.

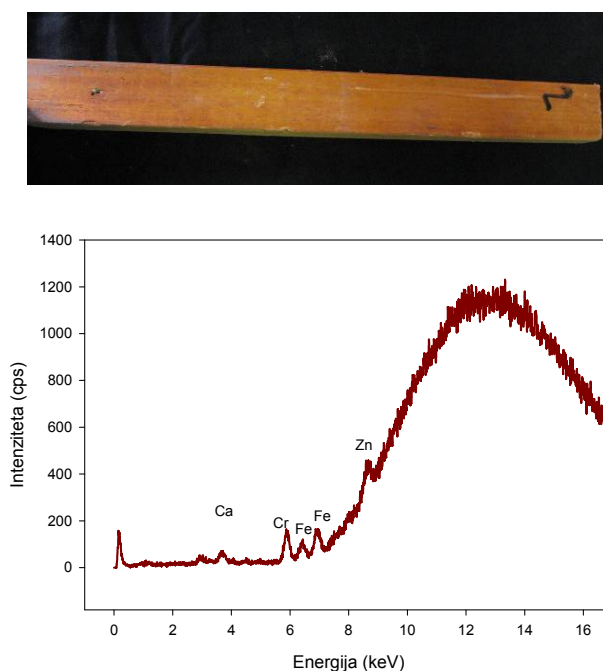
4.2 VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 1



Slika 20: Fotografija in spekter XRF vzorca 1

Klub temu, da je vzorec 1 na prvi pogled nezaščiten, delno razkrojen les, je iz spektra XRF jasno razvidno, da ta les vsebuje povišane koncentracije naslednjih elementov: Cl (354 ppm), Fe (581 ppm), Cu (6 ppm) in Zn (37 ppm) (slika 20). Tako visoke koncentracije nakazujejo, da se pri sortiranju ne moremo vedno zanesti na vizualni izgled. Vzrok za povišane koncentracije klora v lesu je lahko soljenje cest. Visoke koncentracije železa lahko pojasnimo s korozijo jeklenih elementov v okolici tega lesa. Glede na to, da ta vzorec ni bil površinsko premazan, lahko zvišani koncentraciji bakra in cinka pasta pojasnimo z uporabo fitofarmacevtskih sredstev (v primeru da je les z vrta), korozije bakrenih žlebov oziroma pocinkane pločevine.

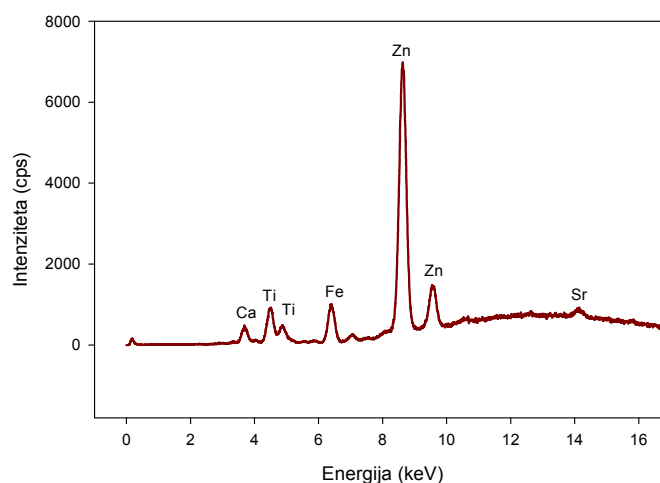
4.3 VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 2



Slika 21: Fotografija in spekter XRF vzorca 2

Vzorec 2 je smrekova letev premazana z estetskim transparentnim premazom (slika 21). Na prvi pogled zgleda vzorec dobro ohranjen, zato lahko sklepamo, da je ta vzorec del pohištva. Iz grafa lahko razberemo, da v tem vzorcu ni zaznati bistveno povišanih koncentracij biocidov: Cl (306 ppm), Fe (44 ppm), Zn (22 ppm), Pb (5 ppm). Na podlagi literaturnih podatkov (prCEN/TS 14961, 2004; Krook s sod., 2006) lahko povzamemo, da so ti elementi povezani s premaznim sredstvom, z izjemo železa, kjer predvidevamo, da je vzrok povišanim koncentracijam železa korozija jeklenih delov v bližini. Po drugi strani menimo, da je koncentracija klora v lesu višja zaradi kontaminacijo s soljo med transportom ali skladiščenjem.

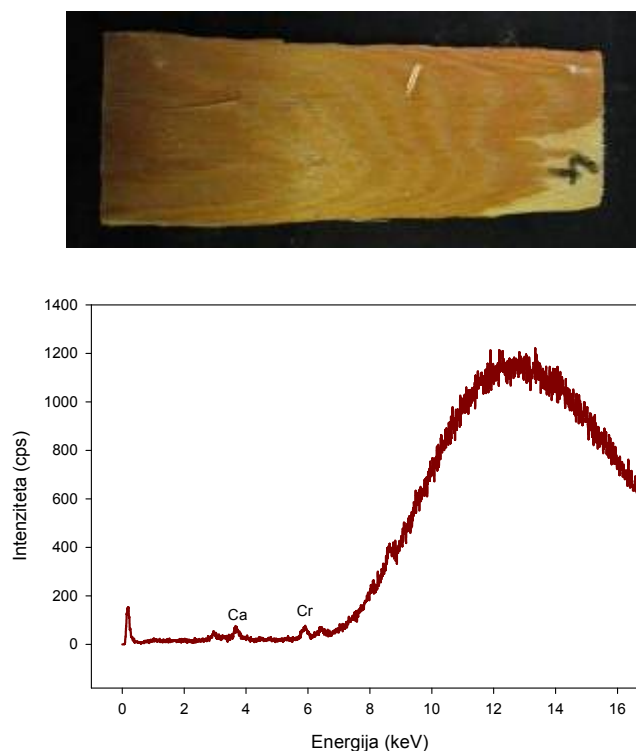
4.4 VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 3



Slika 22: Fotografija in spekter XRF vzorca 3

Vzorec odsluženega lesa številka 3 je letev iz lesa smreke, ki je premazana z belim prekrivnim premazom (slika 22). Na prvi pogled bi lahko rekli, da je to del okenskega podboja. V tej letvi smo opazili veliko količino Zn (1583 ppm) in Cl (3697 ppm), kar je posledica premaznega sredstva, ki vsebuje predvsem element cink kot dodatek barvilom. Za tako veliko količino klora bi lahko pripisali tudi izpostavitv okenskega podboja soljenju cest, oziroma da je bilo okno postavljeno blizu ceste. Poleg cinka in klora smo v tej letvi določili še povišane koncentracije Fe (690 ppm), Cu (51 ppm), Pb (53 ppm) in Ti (posledica antioksidanta v prekrivnem premazu). Očitno je bilo to okno v življenjski dobi večkrat premazano z različnimi premazi, kar se odraža v visokih koncentracijah številnih onesnažil.

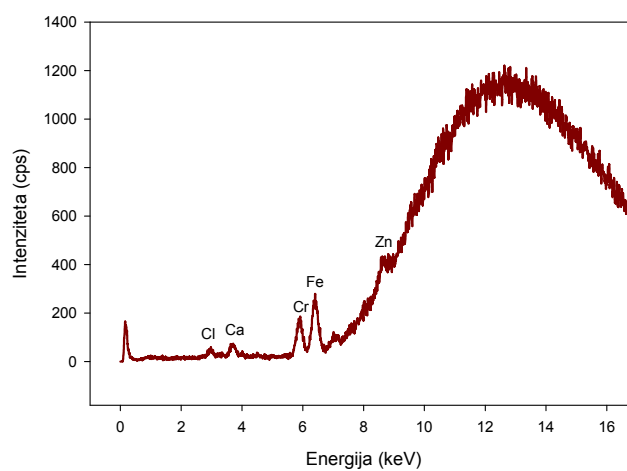
4.5 VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 4



Slika 23: Fotografija in spekter XRF vzorca 4

V primeru vzorca lesa 4 imamo les iglavca premazan s prozornim transparentnim premazom. Na hitro bi lahko rekli, da je bil vzorec uporabljen predvsem v notranjosti saj ni bilo opaziti znakov foto degradacije. Iz podatkov v preglednici 6 in iz spektra XRF (slika 23) lahko zaključimo, da je ta vzorec eden izmed najmanj kontaminiranih vzorcev v tej raziskavi. Zaznali smo Fe (10 ppm), Zn (9 ppm) in Pb (6 ppm). Cink in svinec se uporabljata kot dodatek v površinskih premazih, medtem ko vzorec vsebuje železo zaradi korozije jekla ki v stiku z vzorcem. Vsebnost ostalih analitov je bila pod mejo detekcije.

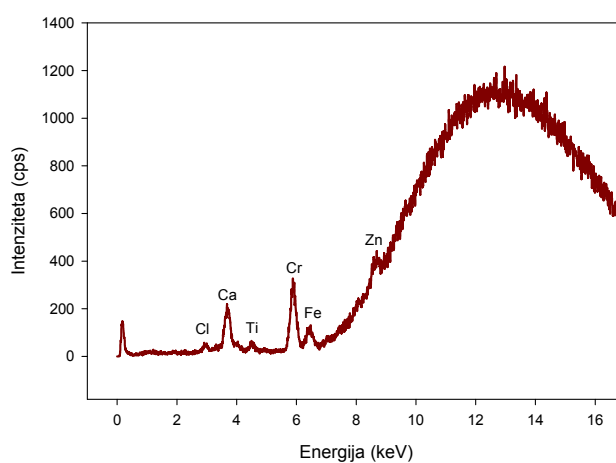
4.6 VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 5



Slika 24: Fotografija in spekter XRF vzorca 5

Na podlagi vizualnega pregleda smo ugotovili, da je vzorec 5 del opaža iz smrekovine, premazan s temnim transparentnim premazom. Iz spektra XRF (slika 24) lahko povzamemo, da vzorec vsebuje naslednje elemente: Cl (201 ppm), Fe (165 ppm), Zn (21 ppm), Pb (18 ppm). Menimo, da je prisotnost cinka in svinca posledica dodatka v površinskih premazih, prisotnost klor in železa pa je verjetno posledica zaradi skladiščenja na deponiji (korozija, soljenje...).

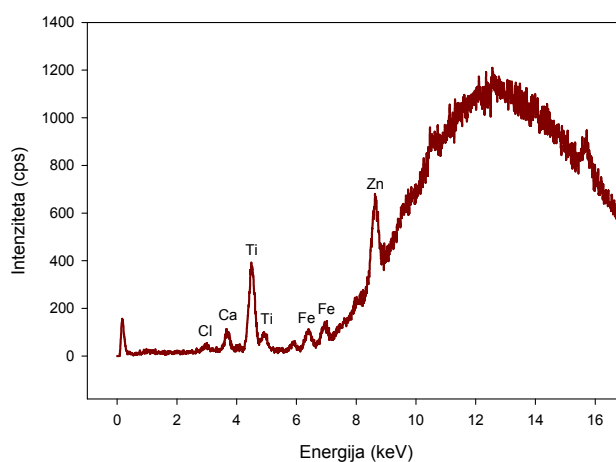
4.7 VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 6



Slika 25: Fotografija in spekter XRF vzorca 6

Vzorec 6 je smrekova letev, premazana z belim transparentnim premazom (slika 25) in zato iz spektra XRF lahko razberemo elemente, ki so bili dodani površinskemu premazu: Cl (175 ppm), Zn (15 ppm), Ti, Cr in Ca. Ocenjujemo, da je železo Fe (49 ppm) prišlo v stik z vzorcem zaradi korozije jekla v bližini.

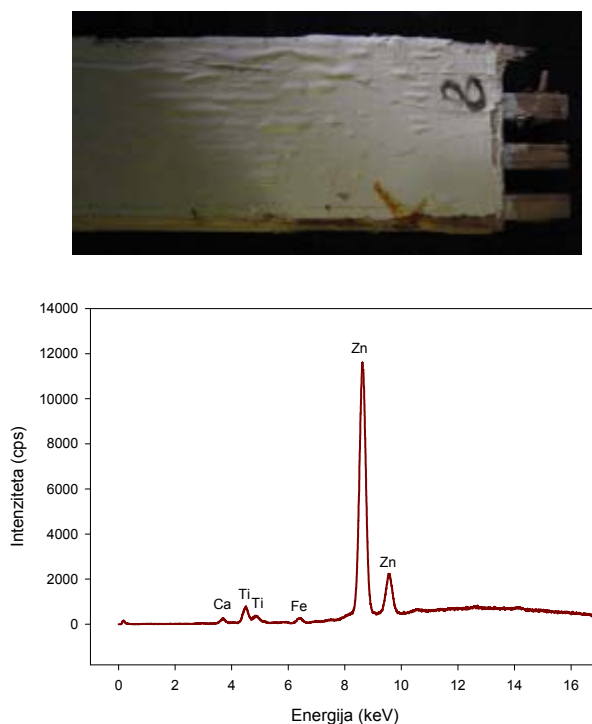
4.8 VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 7



Slika 26: Fotografija in spekter XRF vzorca 7

Na podlagi vizualnega izgleda lesa, sklepamo, da je vzorec 7 del neke ograje ki je bil privit na jekleno konstrukcijo (slika 26). Zmerne količine Ti, Pb (53 ppm) in Zn (80 ppm) lahko pripišemo rumenemu prekrivnemu premazu, ki vsebuje ta onesnažila, ki se uporabljajo kot barvila, sikativi ali foto stabilizatorji v površinskih premazih. Poleg teh treh elementov smo v vzorcu opazili še naslednje elemente: Cl (296 ppm), Cu (5 ppm) in Fe (44 ppm). Razlogi za povišane vsebnosti Fe in Cl so isti kot pri prejšnjih vzorcih lesa.

4.9 VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 8

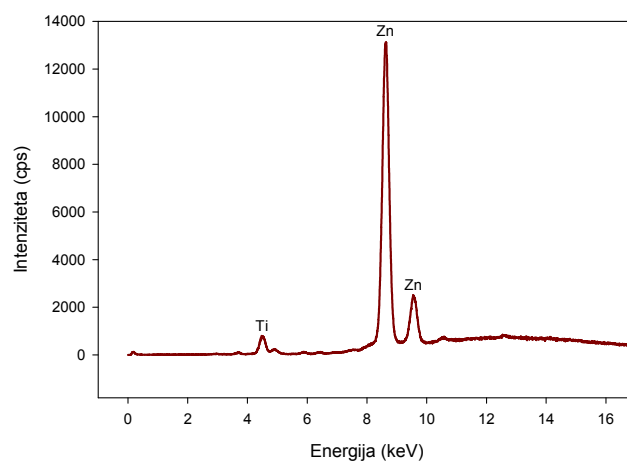


Slika 27: Fotografija in spekter XRF vzorca 8

Vzorec 8 je del okenskega okvirja, premazanega z nekim belim prekrivnim premazom (slika 27). Iz spektra XRF lahko takoj vidimo, da ta vzorec vsebuje zelo visoko koncentracijo Zn (3006 ppm). Vzrok za Zn v tem vzorcu je prekrivni premaz, ki mu je bil kot barvilo oziroma sikativ dodan ZnO. Opazili smo, povišane koncentracije nekaj drugih elementov: Cl (781 ppm), Fe (176 ppm), Cu (110 ppm), Pb (53 ppm), Ca in Ti. Vzrok za visoko koncentracijo bakra je posledica dodajanja bakrovih spojin v premaz za zagotavljanje fungicidne vloge.

4.10 VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 9

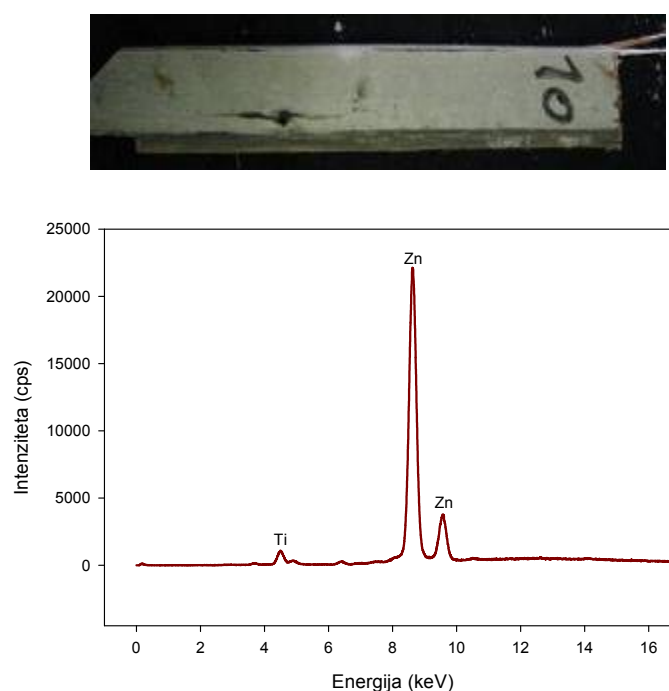




Slika 28: Fotografija in spekter XRF vzorca 9

Pri vzorcu 9 (slika 28) lahko ugotovimo, da zaradi pokrivnega premaza vsebuje relativno veliko težkih kovin: Cu (114 ppm), Zn (3755 ppm), Pb (115 ppm), Ti in deloma Cl (227 ppm). Železa v lesu ni bilo bistveno več kot v ostalih vzorcih (Fe 58 ppm). Vzroki za povišano koncentracijo železa so že opisani. Kakorkoli, presenetila pa nas je visoka koncentracija Zn spojin. Očitno so starejše generacije površinskih premazov vsebovale relativno veliko Zn.

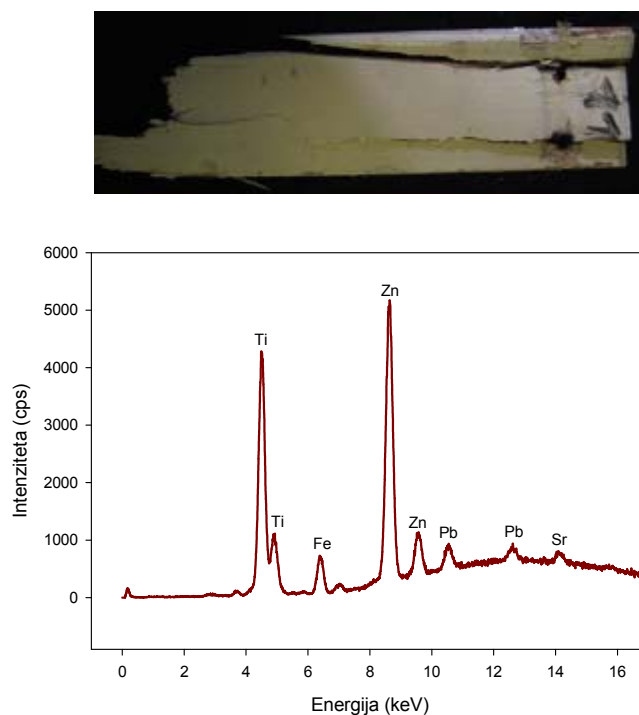
4.11 VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 10



Slika 29: Fotografija in spekter XRF vzorca 10

Vzorec lesa 10 predstavlja del okenskega okvirja, ki je premazan z belim pokrivnim premazom (slika 29). V tem vzorcu smo določili najvišjo koncentracijo posameznega onesnaževala. V lesu je bilo kar 7545 ppm Zn. To pomeni, da je bilo v vzorcu skoraj 1 % cinka. Vizualni pregled nam pojasnjuje, da je vzrok za tako visoko koncentracijo cinka, večkrat premazan les. Pred nanosom novega premaza star premaz ni bil odstranjen. Poleg Zn je pomembno omeniti tudi relativno visoko koncentracijo Cl (1037 ppm).

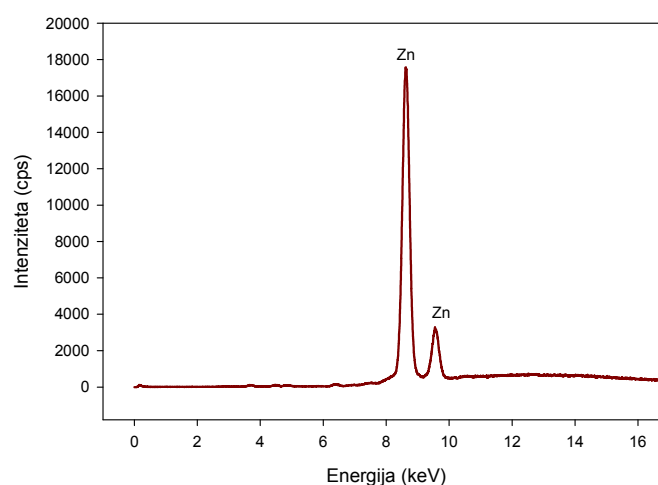
4.12 VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 11



Slika 30: Fotografija in spekter XRF vzorca 11

Že na prvi pogled lahko iz spektra XRF razberemo (slika 30), da se v vzorcu nahajajo višje koncentracije številnih onesnažil: Cl (619 ppm), Fe (461 ppm), Cu (34 ppm), Zn (1106 ppm), Pb (245 ppm), Ti in Sr. V tem primeru bi izpostavil Zn in Ti, ki ga je izredno veliko in je posledica večkratnega nanosa premaznega sredstva, ter nekaj Sr, ki se ga po znanih podatkih ne uporablja v lesarstvu. Stroncij se uporablja v proizvodnji katodnih cevi za klasične zaslone, zato predvidevamo, da so v bližini kupa odsluženega lesa uničili star zaslon in s tem onesnažili tudi ta vzorec. Titanov oksid pa se uporablja v novejših premazih za zunanjo uporabo, kot foto stabilizator. Ker so titanove spojine v vodi netopne (zelo slabo topne), nismo uspeli pripraviti umeritvene krivulje, zato ne moremo določiti koncentracije titana v lesu.

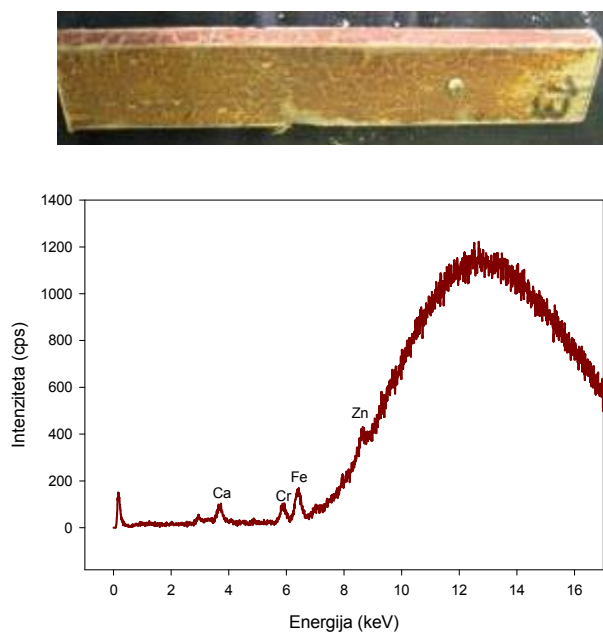
4.13 VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 12



Slika 31: Fotografija in spekter XRF vzorca 12

Po pričakovanjih smo, zaradi debeloslojnega premaza (slika 31), tudi v tem vzorcu zaznali relativno visoke koncentracije Zn (6082 ppm). Poleg cinka smo določili še znatne koncentracije Cl (651 ppm), Fe (107 ppm), Cu (185 ppm), Br (5 ppm) in Pb (77 ppm). Od vseh naštetih elementov bi izpostavili Br, ki se nahaja v zelo majhnih količinah, vendar je koncentracija zaznavna. Brom se navadno uporablja za izdelavo zadrževalcev gorenja (Humar, 2007). Zaradi relativno nizke koncentracije sklepamo dvoje da se je vzorec onesnažil z bromom tekom življenjske dobe oziroma na deponiji.

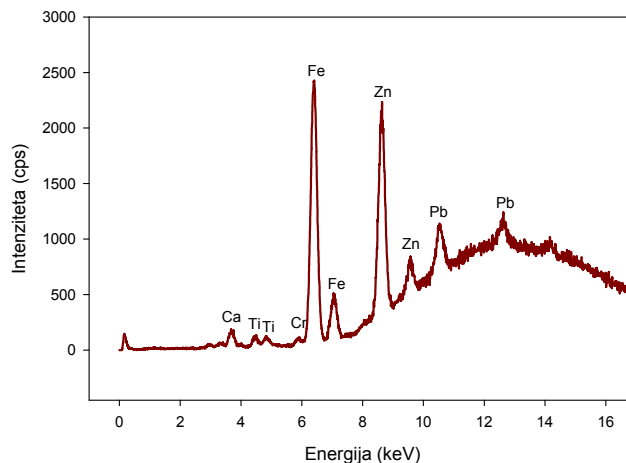
4.14 VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 13



Slika 32: Fotografija in spekter XRF vzorca 13

Na podlagi vizualne ocene in pregleda spektra XRF (slika 32) bi lahko sklepali, da je vzorec 13 del letve pohištva, premazan s prekrivnim premazom. Že iz spektra je razvidno, da vzorec vsebuje relativno malo nezaželenih onesnažil. Ugotovili smo, da vzorec številka 13 vsebuje naslednje elemente: Cl (304 ppm), Fe (86 ppm), Zn (15 ppm), Pb (17 ppm), Cr in Ca. Vzroki za onesnaženje z omenjenimi elementi so opisani v prejšnjih podpoglavjih.

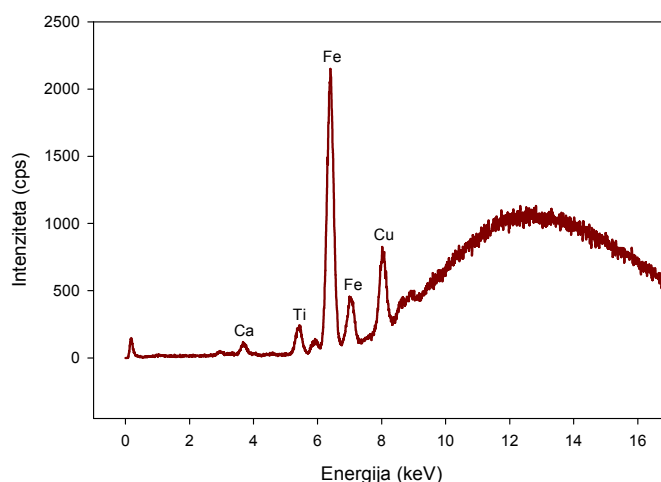
4.15 VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 14



Slika 33: Fotografija in spekter XRF vzorca 14

Vzorec številka 14 je del robne letve, premazane s prekrivnim premazom (slika 33). V tem vzorcu izstopajo visoke koncentracije Fe (1226 ppm), in Zn (426 ppm). Tako velika količina Fe v lesu je verjetna prisotnost rjavečega okovja in drugega jekla v okolici te letve, ki je ležala na odpadu. Zn, Pb (254 ppm), Ti, deloma Cl (1226 ppm) in Cu (19 ppm) so verjetno povezani s premaznim sredstvom, medtem ko bi bila lahko vzrok povišane koncentracije Cl soljenje cest.

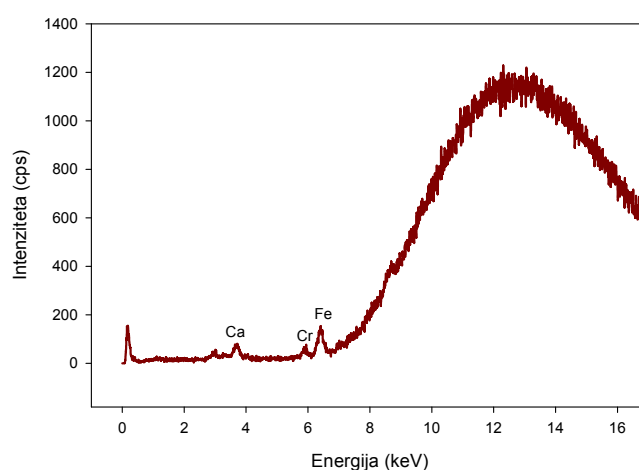
4.16 VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 15



Slika 34: Fotografija in spekter XRF vzorca 15

Del trama (slika 34), premazan z rjavim premazom vsebuje nadpovprečno koncentracijo Fe (1601 ppm), kar je najverjetneje posledica ostankov korozije žičnikov in vseh ostalih jeklenih elementov, ki se uporabljajo za pritrdjevanje fasadnih oblog... Posebno pozornost je potrebno nameniti Cr (260 ppm), ki je med vsemi vzorci najvišji ravno v tem vzorcu številka 15. Cr je v vzorec prišel verjetno preko premaznega sredstva, ki so ga v premaze dodajali kot barvilo ali za izboljšanje zaščite pred žarki UV. Prav tako smo zaznali večjo količino Cu (146 ppm), kjer ravno tako predpostavljamo, da je v vzorec prišel zaradi premazovanja. Obstaja verjetnost, da je bil vzorec zaščiten z enim izmed pripravkom CCB, ki vsebuje borove, kromove in bakrove spojine. Te domneve ne moremo povsem potrditi, saj je koncentracija Cu in Cr spojin v zaščitenem lesu navadno višja.

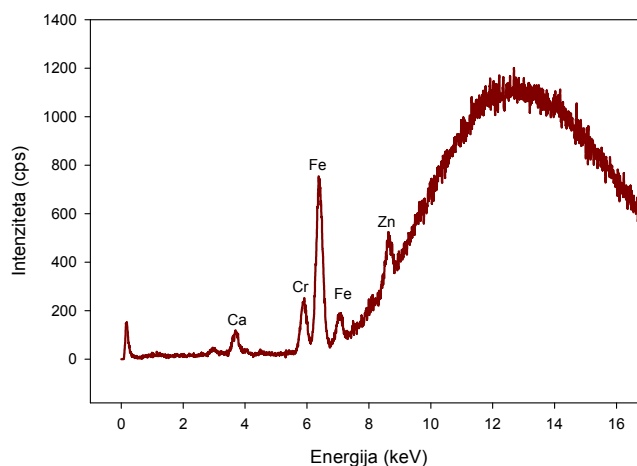
4.17 VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 16



Slika 35: Fotografija in spekter XRF vzorca 16

Med vizualnim pregledom nismo uspeli potrditi, ali je močno strohnel del tramu (vzorec številka 16, slika 35) premazan s katerim od zaščitnih pripravkov. Iz spektra XRF lahko sklepamo, da tram verjetno ni bil premazan in da so zmerjene vrednosti elementov posledica korozija žebeljev Fe (64 ppm), posledica pocinkanih žebeljev (9 ppm) in posledica kontaminacije z natrijevim kloridom med skladiščenjem Cl (290 ppm).

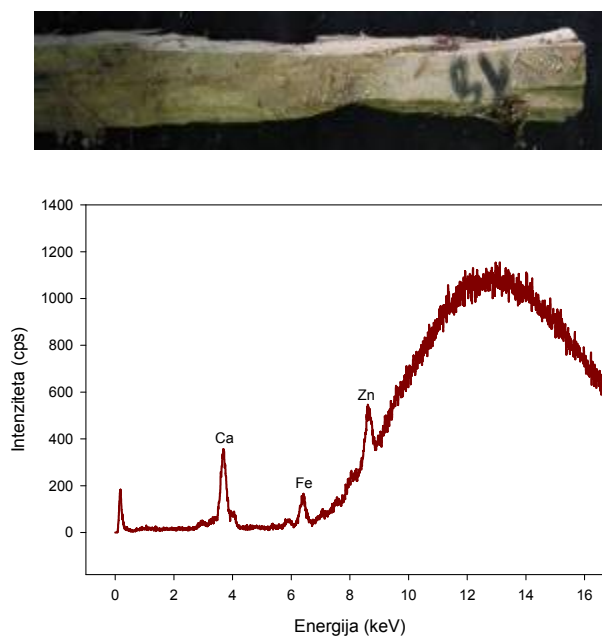
4.18 VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 17



Slika 36: Fotografija in spekter XRF vzorca 17

Vzorec 17 predstavlja kos lesa, kjer na podlagi vizualnega pregleda nismo uspeli ugotoviti ali je vzorec premazan ali ne (slika 36). Po pregledu z rentgenskim fluorescentnim spektrometrom smo zaznali naslednje elemente: Cl (177 ppm), Fe (541 ppm), Zn (35 ppm), Pb (8 ppm), Cr in Ca. Glede na te podatke lahko sklepamo, da ta vzorec ni bil premazan, kajti za znatno višje koncentracije smo zaznali le železo, ki je verjetno posledica korozije jekla v bližini tega vzorca.

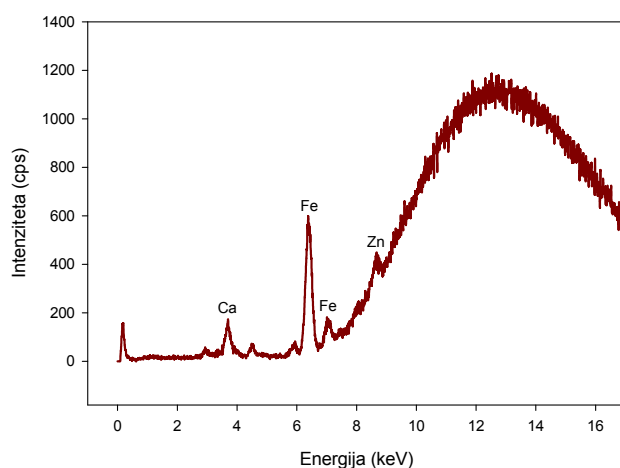
4.19 VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 18



Slika 37: Fotografija in spekter XRF vzorca 18

V tem vzorcu lesa nismo zaznali bistveno povišanih koncentracij elementov: Fe (72 ppm), Cu (8 ppm), Zn (48 ppm), razen Cl (611 ppm) in Ca (slika 37). Cl je verjetno prisoten v vzorcu zaradi skladiščenja ali transporta na odpadu zaradi soljenja cest. Ca pa je prisoten v lesu že naravno ali pa se je vzorec onesnažil z ostanki gradbenega materiala.

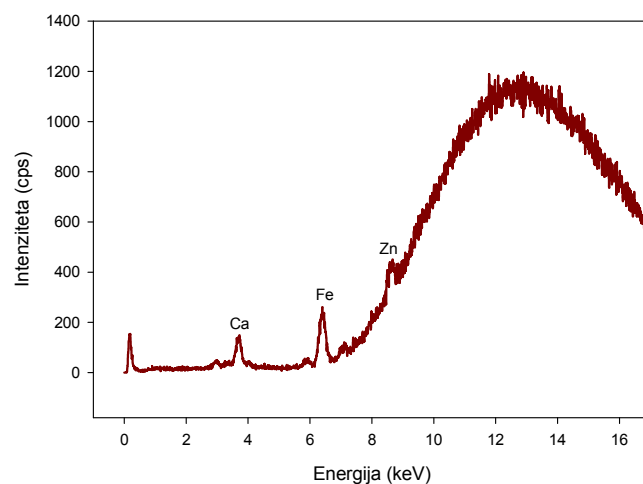
4.20 VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 19



Slika 38: Fotografija in spekter XRF vzorca 19

Vzorec 19 je bil del opaža premazan z modro barvo (slika 38). Analiza XRF je pokazala naslednje vrednosti: Cl (394 ppm), Fe (419 ppm), Zn (19 ppm), Pb (8 ppm) in Ca. Kot že v veliko prejšnjih primerih izstopata Cl in Fe, medtem ko sta nekoliko višji koncentraciji Zn in Pb posledici dodatkov v površinskih premazih. Vzrok za povišano koncentracijo Ca pa je posledica onesnaženja z gradbenim materialom.

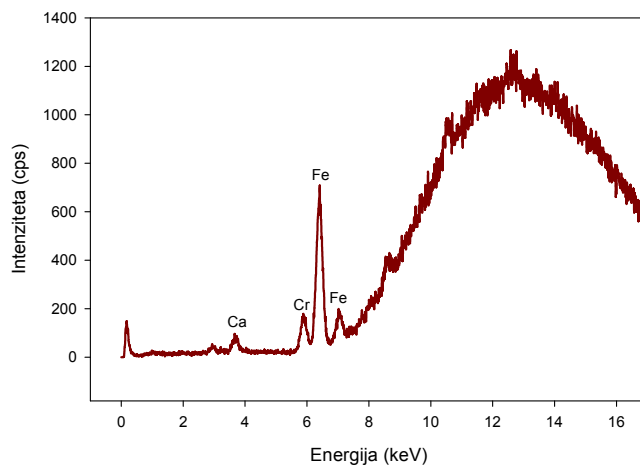
4.21 VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 20



Slika 39: Fotografija in spekter XRF vzorca 20

V vzorcu 20 smo zaznali višje koncentracije Cl (1463 ppm), kar je verjetno posledica soljenja cest oziroma skladiščenja lesa ob cesti ali transporta (slika 39). Poleg Cl smo v lesu določili še: Fe (149 ppm), Zn (23 ppm), Pb (7 ppm) in Ca. Vzroki za pojav teh onesnažil so opisani v prejšnjih poglavjih.

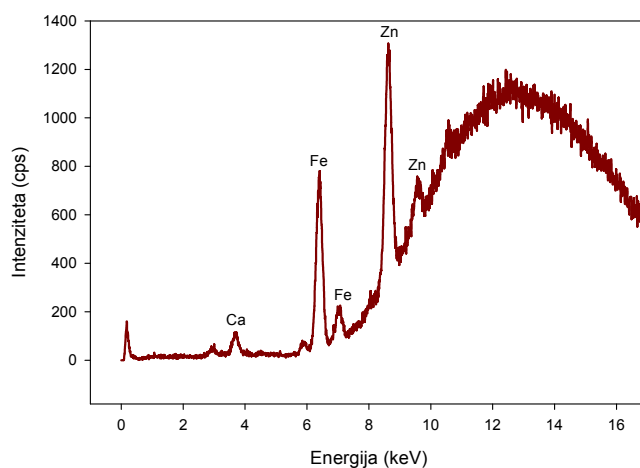
4.22 VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 21



Slika 40: Fotografija in spekter XRF vzorca 21

Analiza XRF letve premazane z rjavim transparentnim premazom je pokazala naslednje rezultate: Cl (406 ppm), Fe (474 ppm), Zn (16 ppm), Pb (81 ppm), Ca in Cr (slika 40). Elementi kot so Zn, Pb, Cr nastopajo kot dodatki v površinskih premazih in jih lahko povezujemo s premaznim sredstvom. Visoke količine železa lahko povežemo s tem, da je bila letev pritrjena z žablji in ti so čez čas korodirali in onesnažili les. Majhne količine kroma so lahko posledica korozije jekla ali dodatkov v premazih.

4.23 VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 22

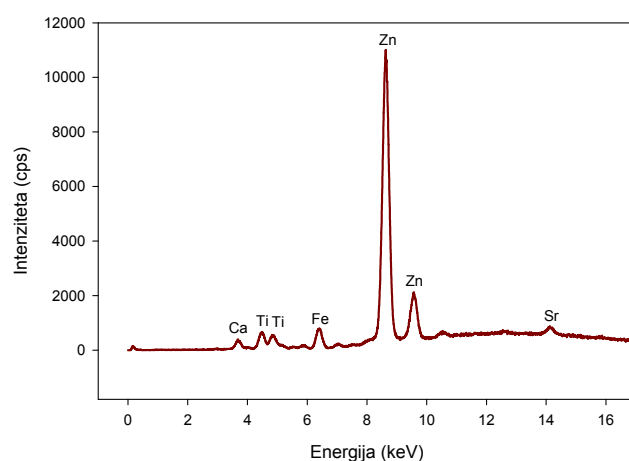


Slika 41: Fotografija in spekter XRF vzorca 22

V vzorcu 22 (slika 41), ki je bil premazan s črnim prekrivnim premazom prevladujejo trije elementi: Cl (877 ppm), Fe (551 ppm) in Zn (235 ppm). Tako visoka koncentracija klora v lesu je najverjetneje posledica kontaminacije z natrijevim kloridom zaradi soljenja cest. Visoko koncentracijo cinka pripisujemo predvsem pigmentom in sikativov v premaznem sredstvu, ki je nanoseno na naš vzorec.

Poleg teh treh elementov smo v lesu vzorca 22 zaznali še manjše količine: Cu (9 ppm) in relativno visoko koncentracijo Pb (57 ppm). Svinec ima v površinskih premazih podobno vlogo kot cink (sikativ, barvilo).

4.24 VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 23

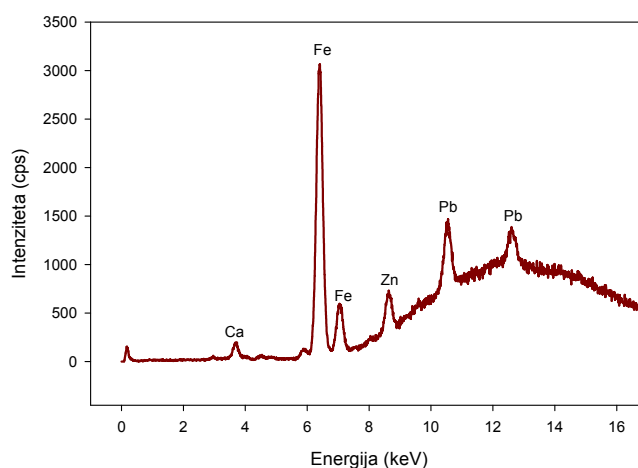


Slika 42: Fotografija in spekter XRF vzorca 23

Na podlagi vizualnega pregleda smo ugotovili, da je vzorec 23 del okna, ki je premazan z rjavim prekrivnim premazom. XRF analiza (slika 42) je pričakovano potrdila, da v vzorcu prevladuje velika količina Zn (2548 ppm). Cinkove spojine v premaznem sredstvu imajo vlogo barvila oziroma sikativa.

Poleg cinka lahko iz spektra razberemo še naslednje elemente, ki jih lahko povežemo z rjavim prekrivnim premazom na vzorcu: Cu (74 ppm), Pb (98 ppm), Ti in Cl (1257 ppm). V vzorcu smo zaznali še: Fe (532 ppm), Ca in Sr. Od teh treh elementov bi izpostavili stroncij, ki je v vzorec prišel najverjetneje prišel na skladišču odpadnega lesa. Domnevamo, da so v bližini kupa lesa, kjer je ležal naš vzorec uničili star zaslon in tako onesnažili les.

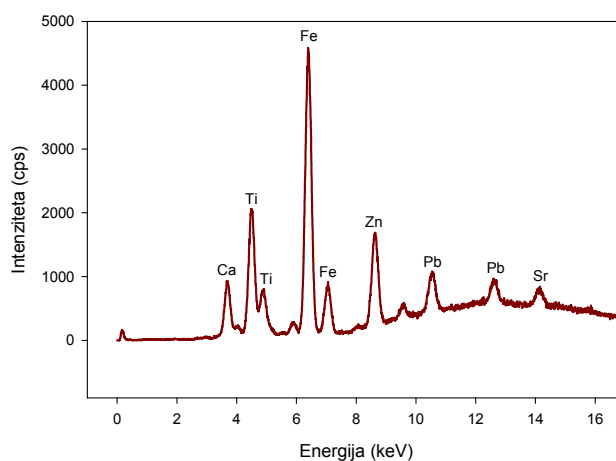
4.25 VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 24



Slika 43: Fotografija in spekter XRF vzorca 24

XRF spekter vzorec, premazanega s črnim prekrivnim premazom (slika 43), nam je pokazal naslednje rezultate: Cl (605 ppm), Fe (2336 ppm), Cu (11 ppm), Zn (101 ppm), Br (13 ppm), Pb (451 ppm) in Ca. Glede na to, da je vzorec premazan nas ne preseneča visoka koncentracija bakra, cinka, svinca in deloma klora. Bolj nas preseneča prisotnost broma, saj po znanih podatkih se brom uporablja kot ognje zadrževalni premaz. Iz tega lahko sklepamo, da je naš vzorec služil kot del notranjega opaža ali česa podobnega in je bil premazan, ali pa se je nahajal v bližini konstrukcije premazane s protipožarnim premazom. V vzorcu smo zaznali ogromno količino železa, kar je verjetno posledica tega, da je vzorec prišel v stik z rjavim železom na skladišču odpadnega lesa, ali pa so v premazu železo uporabljali kot pigment.

4.26 VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 25

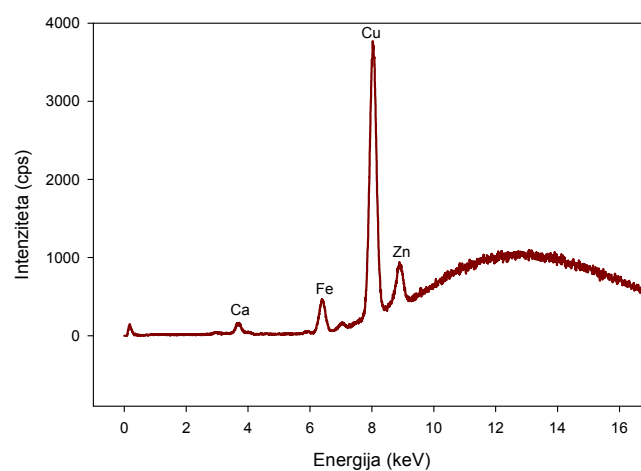


Slika 44: Fotografija in spekter XRF vzorca 25

Z vizualnim pregledom smo ugotovili, da je ta letvica premazana z rjavim prekrivnim premazom (slika 44). Na podlagi preteklih izkušenj smo pričakovali, analiza XRF pa je potrdila, da vzorec 25 vsebuje visoke koncentracije: Cl (1627 ppm), Cr (25 ppm), Fe (2928 ppm), Cu (11 ppm), Zn (302 ppm), Pb (347 ppm), Ca, Ti in Sr.

Med vsemi elementi najbolj izstopa svinec. Svinec, v obliki svinčevega karbonata, dodajajo v premazna sredstva. Poleg svinca smo v vzorcu zaradi premaznega sredstva našli še naslednje elemente, ki se dodajajo kot UV stabilizator (Ti, Cr), sikativ (Zn) ali kot biocidna učinkovina (Cu, Cl-delno).

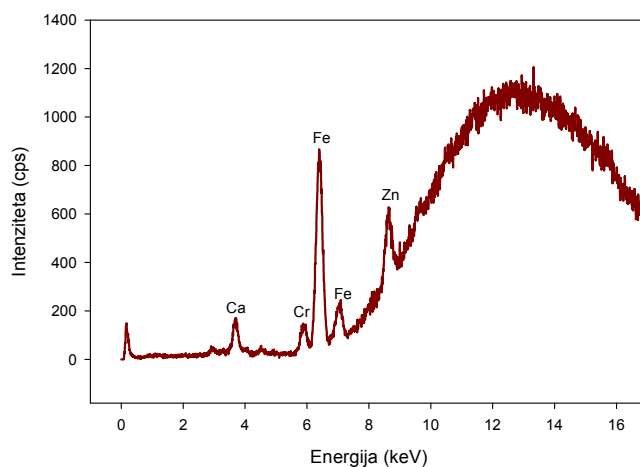
4.27 VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 26



Slika 45: Fotografija in spekter XRF vzorca 26

Vzorec impregniranega tramu vsebuje naslednje elemente: Cl (1108 ppm), Fe (326 ppm), Cu (958 ppm), Zn (61 ppm), Pb (24 ppm) in Ca (slika 45). Najvišje vrednosti je dosegel baker, ki je ena izmed najpogostejše uporabljenih aktivnih učinkovin v zaščiti lesa. Na podlagi barve, visoke koncentracije Cu in nizke koncentracije Cr, sklepamo, da je bil tram verjetno zaščiten s pripravkom Kuproflorin.

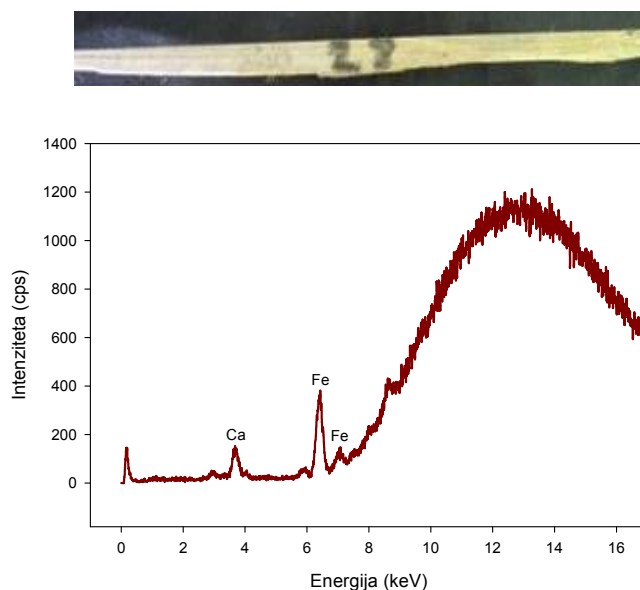
4.28 VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 27



Slika 46: Fotografija in spekter XRF vzorca 27

Premazan kos lesa vsebuje naslednje elemente: Cl (451 ppm), Cr (15 ppm), Fe (644 ppm), Cu (6 ppm), Zn (65 ppm), Pb (25 ppm) in Ca (slika 46). Glede na to, da je vzorec premazan s premaznim sredstvom to ni veliko presenečenje. Od analiziranih elementov, najbolj izstopata klor in železo. Razlogi za pojav teh onesnažil so že opisani v prejšnjih poglavjih.

4.29 VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 28

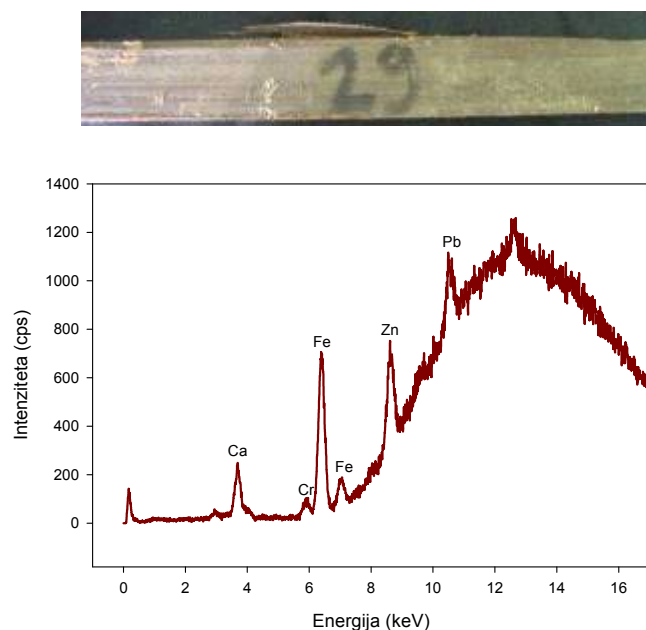


Slika 47: Fotografija in spekter XRF vzorca 28

Na podlagi vizualnega pregleda nismo uspeli ugotoviti, ali je vzorec premazan ali ne (slika 47). Po pregledu spektra XRF nismo zaznali večjih količin analiziranih elementov, kar nakazuje, da ta vzorec v veliki verjetnosti ni bil premazan s premaznimi sredstvi.

XRF spekter je zaznal naslednje elemente: Cl (633 ppm), Fe (240 ppm), Zn (17 ppm), Pb (12 ppm). Klor in železo sta prešla v vzorec najverjetneje na skladišču odpadnega lesa, medtem ko sta svinec in cink prešla preko okovja, ki je najverjetneje obdajalo vzorec.

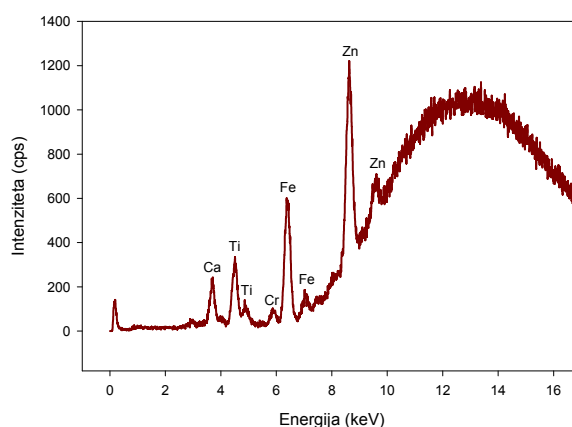
4.30 VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 29



Slika 48: Fotografija in spekter XRF vzorca 29

Vzorec lesa 29, je bil po vsej verjetnosti premazan (slika 48). To nam potrjuje tudi spekter XRF, kjer smo zasledili visoke koncentracije naslednjih elementov: Cu (5 ppm), Zn (94 ppm), Br (6 ppm), Pb (161 ppm) in deloma Cl (644 ppm). Ti elementi imajo v premaznem sredstvu vlogo biocidov in različnih dodatkov za izboljšanje lastnosti premaznih sredstev. Poleg teh elementov vzorec vsebuje še veliko železa (509 ppm), kar je najverjetneje posledica korozije jekla v stiku z lesom.

4.31 VZOREC ODSLUŽENEGA LESA SEKANCI 30a

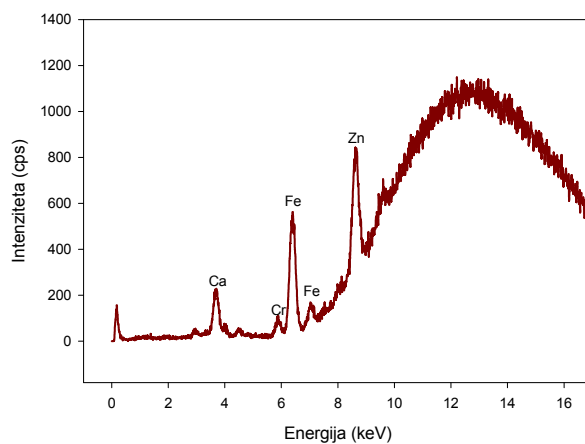


Slika 49: Fotografija in spekter XRF vzorca 30 a

Glede na vizualni pregled sekancev (to velja tudi za vzorce sekancev 30b, 31a, 31b) smo poleg lesa našli tudi veliko drugih nezaželenih primesi, (umazanija, zemlja...). Zato lahko sklepamo da ti sekanci niso primerni za vse oblike nadaljnje predelave, kar je razvidno tudi iz spektra XRF (slika 49) .

V sekancih smo določili naslednje vrednosti: Fe (417 ppm), Zn (209 ppm), Pb (18 ppm), Cu (11 ppm), Ca, Ti, Cr.

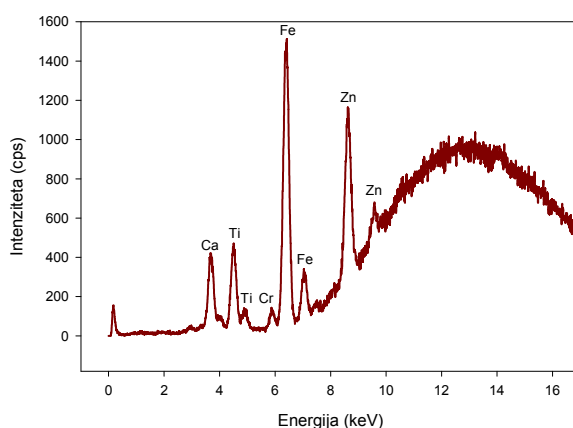
4.32 VZOREC ODSLUŽENEGA LESA SEKANCI 30b



Slika 50: Fotografija in spekter XRF vzorca 30

S kemično analizo sekancev 30b smo določili naslednje koncentracije analitov: Fe (388 ppm), Zn (122 ppm), Pb (16 ppm), Cu (7 ppm), Ca in Cr (slika 50). Večje koncentracije železa so najverjetneje posledica mletja sekancev v mlinih za premlevanje, onesnaženj zaradi korozije itd., medtem ko so cink, svinec, baker in krom posledica zaščitnih pripravkov, kjer je bil po vsej verjetnosti vsaj del lesa v tem kupu med uporabo premazan.

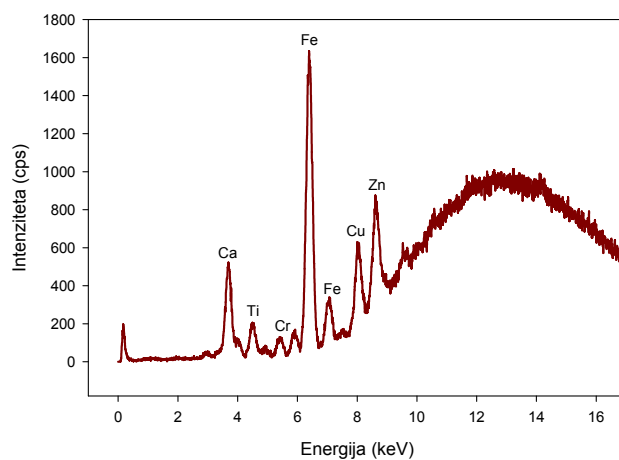
4.33 VZOREC ODSLUŽENEGA LESA SEKANCI 31a



Slika 51: Fotografija in spekter XRF vzorca 31 a

V teh sekancih smo zaznali velike količine Fe (1064 ppm), Zn (199 ppm), Pb (26 ppm), Cu (10 ppm), Ca, Ti in Cr (slika 51). Vzrok za visoke koncentracije železa je obraba med mletjem in korozija jekla v bližini lesa. Poleg železa smo zaznali večje količine cinka, ki je najverjetneje posledica tega, da so bili sekanci oz. les v prvotni obliki premazani z premaznim sredstvom.

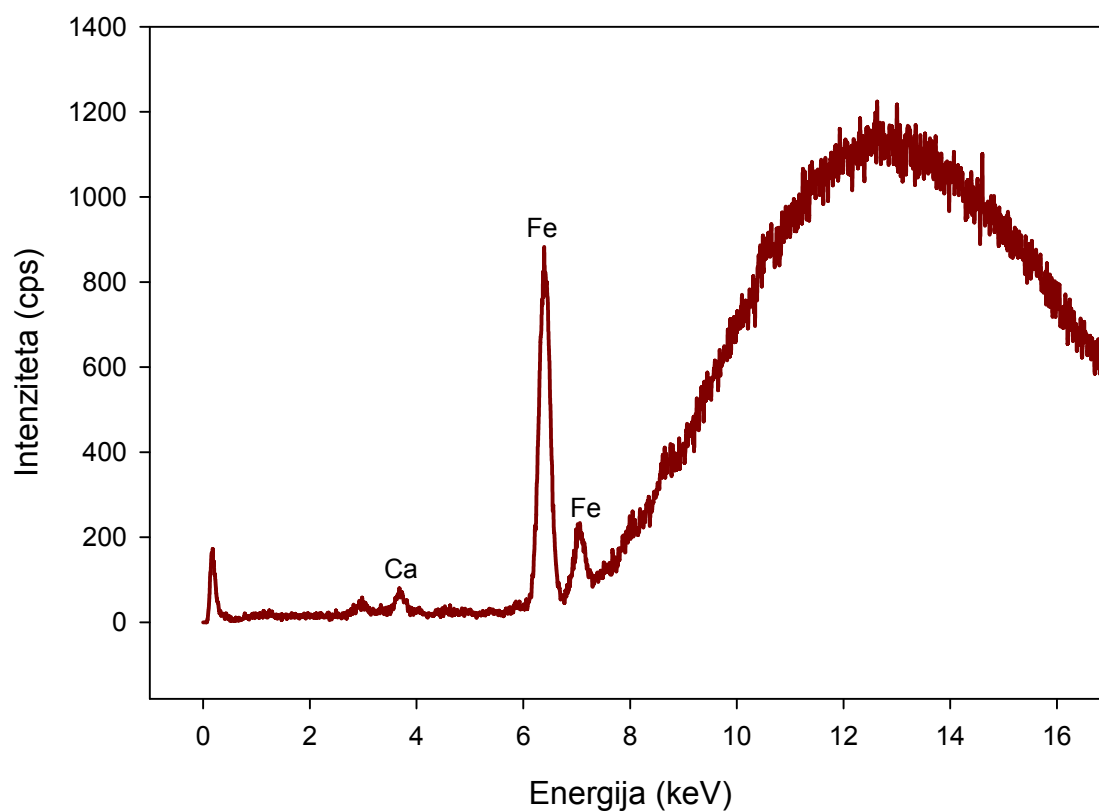
4.34 VZOREC ODSLUŽENEGA LESA SEKANCI 31b



Slika 52: Fotografija in spekter XRF vzorca 31 b

Kot že v prejšnjem vzorcu (sekanci 31a) se tudi tukaj (sekanci 31b) pojavlja visoka koncentracija Fe (1138 ppm), in Zn (130 ppm). Poleg tega smo zaznali še: Br (2 ppm), Pb (29 ppm), Cu (99 ppm), Ti, Ca, Cr. Iz spektra XRF (slika 52) lahko sklepamo, da je bil les pred mletjem obdelan z različnimi premaznimi sredstvi. V spektru smo zaznali veliko elementov ki se dodajajo premaznim sredstvom kot dodatek (Pb, Zn), ali antioksidant (Ti, Cr), ali biocid (Cu), ali kot ostanek protipožarnih premazov (Br).

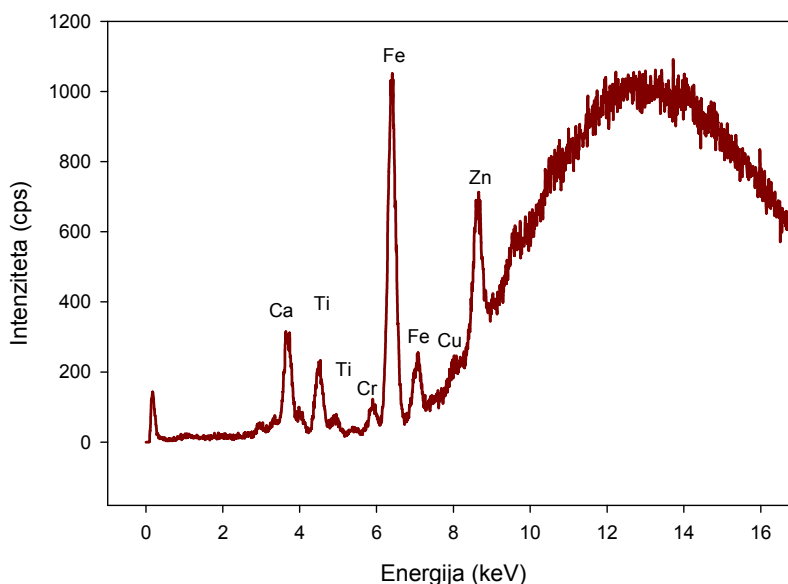
4.35 VZOREC ODSLUŽENEGA LESA LES 32



Slika 53: XRF spekter vzorca 32

Analiza dela droga je po meritvi z rentgenskim fluorescenčnim spektrometrom pokazala prisotnost naslednjih elementov: Cl (601 ppm), Fe (639 ppm), Cu (5 ppm), Zn (9 ppm) in Pb (19 ppm). Očitno je, da ta kos lesa ni bil površinsko ali kakorkoli obdelan (slika 53).

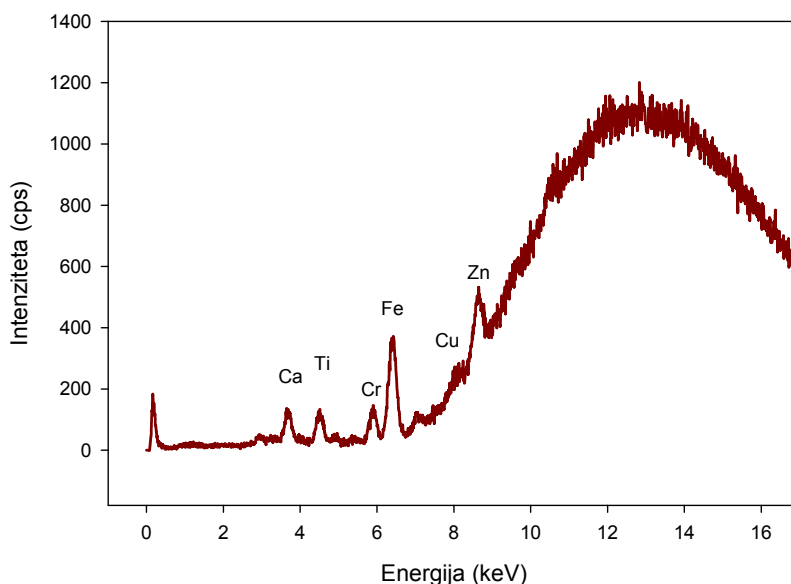
4.36 VZOREC IVERNA PLOŠČA I



Slika 54: XRF spekter vzorca iverne plošče I

Iverno plošča I je iverna plošča tujega/domačega proizvajalca. Vzorce te plošče smo pridobili neposredno iz proizvodnje. Iz vseh petih analiz XRF iverne plošče I je bilo razvidno, da med analiziranimi elementi plošča vsebuje največ Fe (676 ppm) in Cl (981 ppm) (slika 54). Vzroki za visoke koncentracije železa in klora so najverjetneje posledica same izdelave ivernih plošč, kajti zaradi mletja lesa v iveri, lahko pride do obrabe kovine v iverilnikih ali korozijske (Fe). Poleg tega za izdelavo plošč uporabljajo tudi vodo, ki je navadno klorirana. Poleg tega se kot katalizator aminoplastičnim lepilom dodaja amonijev klorid, ki ravno tako lahko vpliva na koncentracijo Cl. Poleg železa in klora smo v manjših količinah zaznali še druge elemente. Prisotnost teh elementov je najverjetneje posledica uporabe odsluženega lesa za izdelavo ivernih plošč. Surovina očitno ni povsem ustrezala priporočilom EPF (preglednica 3), saj smo v plošči zaznali občutno višje koncentracije številnih onesnažil; (Cu (8 ppm), Zn (79 ppm), Br (4 ppm), Pb (29 ppm) in Ti. Viri posameznih kemikalij so podrobneje pojasnjeni v prejšnjih poglavjih.

4.37 VZOREC IVERNA PLOŠČA II

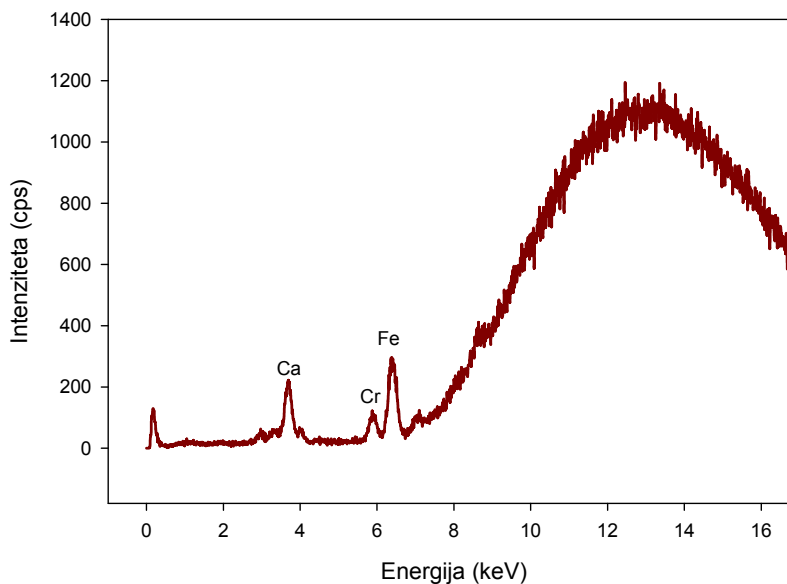


Slika 55: XRF spekter vzorca iverne plošče II

Tudi druga iverna plošča je bila proizvedena v Zahodni Evropi. V tej plošči smo zaznali manj anorganskih onesnažil kot v iverni plošči I (slika 55). Zanimivo je to, da smo med petimi vzporednimi vzorci iverne plošče II opazili relativno majhno šipanje rezultatov. Podobno kot pri iverni plošči I smo tudi v iverni plošči II zaznali relativno visoki koncentraciji Fe (250 ppm) in Cl (634 ppm). Poleg železa in klora smo v vzorcih zaznali relativno visoke koncentracije Zn (43 ppm), Pb (16 ppm), Ca, Cr in Ti.

Ti podatki nakazujejo, da je bila tudi iverna plošča II izdelana iz odsluženega lesa neprimerne kvalitete. Menimo, da bi morali proizvajalci ivernih plošč zagotoviti zadostno vhodno kontrolo izhodiščne surovine in se izogibati odsluženemu lesu neprimerne kvalitete. Odslužen les bi lahko uporabili za energetske namene v za to namenjenih kotlih.

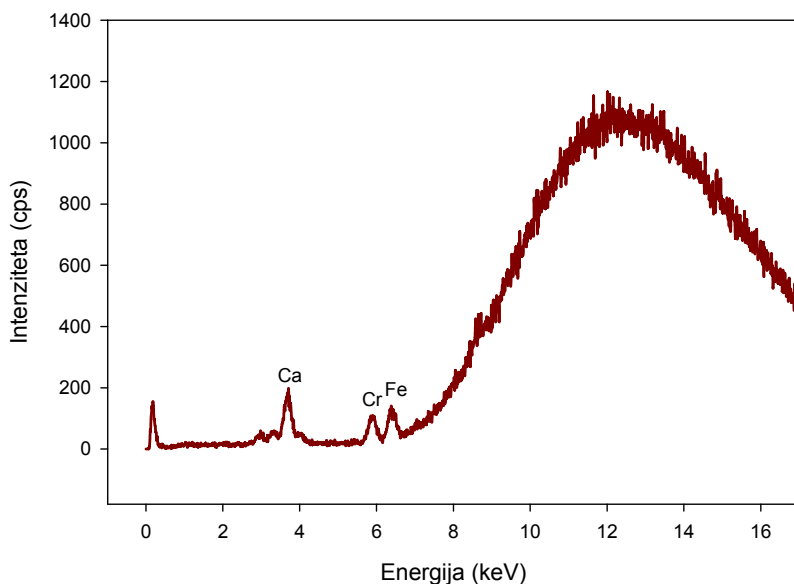
4.38 VZOREC IVERNA PLOŠČA III



Slika 56: XRF spekter vzorca iverne plošče III

Iverna plošča III je proizvod slovenske tovarne ivernih plošč. Za iverno ploščo III lahko rečemo, da je v primerjavi s ploščama I in II ne vsebuje visokih koncentracij onesnažil (slika 56). Po pričakovanju smo najvišje koncentracije določili pri Fe (183 ppm) in Cl (335 ppm). Kakorkoli, ta dva analita nista povsem povezana z uporabo odsluženega lesa. V les sta zašla med mehansko obdelavo ali korozijsko (Fe), soljenjem transportnih površin (Cl) oziroma uporabe katalizatorjev na osnovi Cl (prCEN/TS 14961, 2004). Poleg teh dveh smo v manjših količinah zaznali še Zn (11 ppm) Ca in Cr. Meje teh elementov so v mejah značilnih za neobdelan les.

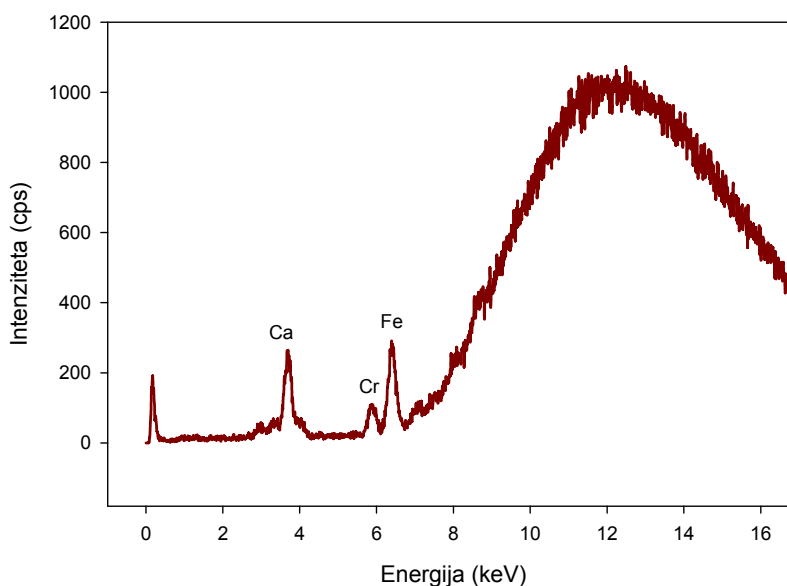
4.39 VZOREC VLAKNENA PLOŠČA HDF



Slika 57: XRF spekter vzorca HDF

Tudi HDF ploščo so proizvedli v Sloveniji. Za ploščo HDF (trda različica vlaknene plošče) lahko rečemo, da v primerjavi z ostalimi ivernimi ploščami ne vsebuje onesnažil (slika 57). V plošči smo s pomočjo spektroskopije XRF (slika 57) zaznali Fe (52 ppm), Cl (153 ppm), Zn (6 ppm), Ca in Cr. Koncentracija teh elementov je primerljiva z vrednostmi v neobdelanem lesu.

4.40 VZOREC VLAKNENA PLOŠČA MDF



Slika 58: XRF spekter vzorca MDF

Podobno kot v vlakneni plošči HDF, smo tudi v vlakneni plošči MDF (mehka različica vlaknene plošče) določili zelo malo anorganskih onesnažil in sicer: Fe (151 ppm), Cl (180 ppm), Zn (8 ppm) (slika 58). Ta podatek nakazuje, da sta plošči MDF in HDF izdelani iz surovine primerne za izdelavo teh plošč.

5 RAZPRAVA IN SKLEPI

5.1 RAZPRAVA

Kemijski element cink je bil najpogostejše in v najvišjih koncentracijah prisoten v odsluženem lesu. V povprečju ga je bilo v vzorcih 910 ppm, najvišjo koncentracijo (7545 ppm) pa je vseboval vzorec 10. To je bil del okenskega okvirja premazanega z belim alkidnim premazom. Že na prvi pogled se je videlo, da je bilo to okno večkrat prebarvano, pri tem pa starega premaza niso odstranili (slika 29). Cinku je sledil klor (716 ppm) in železo (553 ppm). Vzrok visoki koncentraciji železa je korozija jeklenih elementov v stiku z lesom (žebli, vijaki, okovje...), saj okovje ni bilo odstranjeno z odsluženega lesa. Med vsemi anorganskimi elementi, ki so bili prisotni v vzorcih odsluženega lesa, se zdi ravno železo najmanj problematično. Po drugi strani pa je bila vsebnost klora pri kar sedmih vzorcih višja kot priporoča standard za izdelavo plošč (Preglednica 1). Ti vzorci niso imeli nobene skupne točke, razen da so bili vsi premazani s površinskimi premazi. Možni vzroki za visoko koncentracijo klora v teh vzorcih so: biocidi v površinskih premazih (alkil amonijeve spojine, diklorfluaniidi, endosulfan, izotiazoloni, azoli...), promet ali soljenje cest (prCEN/TS 14961, 2004).

V lesu je bila določena tudi znatno višja koncentracija svinca, v povprečju kar 79 ppm. Kar 8 vzorcev pa je presegalo mejo 90 ppm. V vzorcu 24, premazan s temnim pokrivnim premazom, pa smo izmerili kar 451 ppm svinca (Preglednica 5). V zbranih vzorcih odsluženega lesa je bilo v povprečju bistveno manj bakra (67 ppm) in kroma (10 ppm). Pričakovati je bilo, da bosta vsebnosti bakra in kroma v lesu sovpadali, saj so se bakrove učinkovine za zaščito lesa večinoma uporabljale v kombinaciji s kromovimi spojinami, šele v novejših pripravkih so kromove spojine nadomestili amini. Vendar je vizualni pregled nakazal, da smo visoke koncentracije bakrovih učinkovin določili večinoma v vzorcih premazanih z belimi debeloslojnimi premazi, kjer je bil baker verjetno dodan kot pigment in/ali biocid. Edino vzorec 26 (958 ppm), je bil premazan s tipičnim biocidnim pripravkom, ki je kot najpomembnejšo sestavino vseboval bakrove biocide.

Preglednica 5: Koncentracija anorganskih onesnažil v odsluženem lesu z deponije odsluženega lesa.

Vzorec	Koncentracija onesnažil (ppm)						
	Cl	Cr	Fe	Cu	Zn	Br	Pb
kontrola	0	0	0	0	0	0	0
1	354	0	581	6	37	0	0
2	306	0	44	0	22	0	5
3	3697	0	690	51	1583	0	53
4	0	0	10	0	9	0	6
5	201	0	165	0	21	0	18
6	175	0	49	0	15	0	0
7	296	0	44	5	80	0	53
8	781	0	176	110	3006	0	83
9	227	0	58	114	3755	0	115
10	1037	0	226	252	7545	0	122
11	619	0	461	34	1106	0	245
12	651	0	107	185	6082	5	77
13	304	0	86	0	15	0	17
14	1226	0	1841	19	426	6	254
15	466	260	1601	146	28	0	7
16	290	0	64	0	9	0	5
17	177	0	541	0	35	0	8
18	611	0	72	8	48	0	0
19	394	0	419	0	19	0	8
20	1463	0	149	0	23	0	7
21	406	0	474	0	16	0	81
22	877	0	551	9	235	0	57
23	1257	0	532	74	2548	0	98
24	605	0	2366	11	101	13	451
25	1627	25	2928	11	302	0	347
26	1108	0	326	958	61	0	24
27	451	15	644	6	65	0	25
28	633	0	240	0	17	0	12
29	644	0	509	5	94	6	161
30	601	0	639	5	9	0	19

Opomba: vrednost 0 označuje, da je bila vsebnost posameznega elementa pod mejo detekcije spektrometra XRF

V nadaljevanju nas je zanimalo kako pogosto se kemijski elementi, ki so bili prisotni v odsluženem lesu, pojavljajo v ploščah iz dezintegriranega lesa. Plošče bi lahko na vsebnost onesnažil lahko razvrstili v dve skupini (Preglednica 6). V prvi skupini (iverna plošča III, MDF in HDF) nismo zaznali zvišane vrednosti anorganskih onesnažil. Opaziti je bilo le nekoliko višje vrednosti železa (verjetno zaradi mehanskega mletja in priprave iveri oziroma vlaken) in klora, ki pa ga ne moremo vedno pripisati onesnaženju z biocidi, temveč lahko izvira tudi iz soljenja cest, klorirane industrijske vode (prCEN/TS 14961, 2004)...

V drugi skupini sta bili plošči (iverna plošča I in II), ki sta vsebovali bistveno večje vrednosti onesnažil kot v neobdelanem lesu. Največ teh elementov je vsebovala plošča I, kjer je bilo kar 79 ppm cinka, 4 ppm broma, 29 ppm svinca, 8 ppm bakra in kar 981 ppm klora. Te vrednosti so relativno visoke in nakazujejo, da so pri izdelavi te plošče verjetno uporabili tudi neustrezno surovino s previsoko vsebnostjo anorganskih onesnažil. V ploščah je bilo zaznati celo brom, ki se uporablja za protipožarno zaščito. Nekoliko nižje vsebnosti onesnažil je bilo zaznati pri iverni plošči II s 43 ppm cinka, 16 ppm svinca in 634 ppm klora. Kakorkoli, tudi te vrednosti nakazujejo, da je del surovine, ki so jo uporabili za izdelavo te plošče, neustrezen.

Preglednica 6: Koncentracija anorganskih onesnažil v ploščah iz dezintegriranega lesa.

vzorec	Koncentracija onesnažil (ppm)						
	Cl	Cr	Fe	Cu	Zn	Br	Pb
Iverna plošča I	981	0	676	8	79	4	29
Iverna plošča II	634	0	250	0	43	0	16
Iverna plošča III	335	0	183	0	11	0	0
MDF	180	0	151	0	8	0	0
HDF	153	0	52	0	6	0	0

V parlamentu je bil 10.6.2008 sprejet Uradni list RS-57/2008. V tem uradnem listu je objavljena Uredba o predelavi nenevarnih odpadkov v trdno gorivo (stran 6211).

Ta Uredba določa pogoje za predelavo odpadkov iz biomase v trdno gorivo, ki se lahko uporablja brez omejitev v kurilnih napravah in industrijskih pečeh, ter pogoje za predelavo nenevarnih odpadkov v trdno gorivo, preden se uporabijo kot gorivo ali dajo v promet za uporabo kot gorivo v napravi za so sežig odpadkov (Ur. l. RS-57/2008, 1. člen). V tej uredbi nas najbolj zanima 5. in 6. člen, ki govori o predelavi odpadkov iz biomase v trdno gorivo (stran 6212). Poleg tega je pomembna tudi priloga 2 Ur. l. RS-57/2008 na strani 6223 in sicer tabela ki je predstavljena v preglednici 2 te diplomske naloge. Preglednica ne postavlja mejnih vrednosti za železo, cink in svinec in vprašanje je, če so ostale mejne vrednosti postavljene smiselno. Mejne vrednosti za baker in živo srebro so postavljene v razumne okvire. Relativno nizka je mejna vrednost za klor. V standardu EPF (2004), ki

pokriva uporabo odsluženega lesa za proizvodnjo plošč, je meja postavljena višje (1000 ppm). Tudi ti podatki nakazujejo na to, da je mejo 350 ppm, relativno lahko preseči že z minimalnim dodatkom lepila ali z nekontroliranim soljenjem skladiščnih površin. V tej Uredbi bi bilo smiselno mejne vrednosti korigirati in jih prilagoditi dejanskim razmeram.

Pripravljalci Uredbe niso predvideli nobenih mejnih vrednosti za okoljsko spornejše kemikalije, kot so svinčeve spojine, pentaklorofenol (PCP) in kreozotno olje, medtem ko so se odločili v Uredbo vključiti borove spojine. Po dostopnih podatkih borove učinkovine v tako nizkih koncentracijah ne predstavljajo težav pri gorenju (Hartner, 2005). Uporaba borovih spojin v zaščiti lesa tudi ni pretirano okoljsko sporna, saj se bistveno večje količine borovih učinkovin uporabi v kmetijstvu (Lesar in Humar, 2007).

5.2 SKLEPI

V prvem delu, kjer smo odkrivali prepovedana anorganska onesnažila v odsluženem lesu, lahko iz grafa (slika 59) razberemo, da sta daleč največje vrednosti presegala element cink in železo. Cink je v ospredju tudi če gledamo pogostnost pojavljanja elementov. Poleg cinka se najbolj pogosto pojavlja tudi element klor.

Polovica vzorcev odsluženega masivnega lesa z Ljubljanske deponije vsebuje preveč anorganskih onesnažil, da bi ga lahko uporabili za izdelavo ivernih ali vlaknenih plošč. Poleg tega bi nam prisotne onesnažila lahko povzročale tudi težave pri uporabi v energetske namene.

Rezultati analize plošč iz dezintegriranega lesa so pokazali, da slovenski proizvajalci ne uporabljajo znatnih količin odsluženega lesa za izdelavo teh plošč. Po drugi strani smo v uvoženih ploščah zaznali povišane koncentracije več onesnažil, kar nakazuje, da ta dva proizvajalca za izdelavo ivernih plošč uporabljata tudi neprimeren, onesnažen odslužen les.

6 POVZETEK

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.

Z namenom osvetliti prisotnost anorganskih onesnaževal v slovenskem odsluženem lesu smo na deponiji Ljubljanskega podjetja Snaga odvzeli 30 vzorcev in jih kvalitativno in kvantitativno analizirali z rentgenskim fluorescenčnim spektrometrom (XRF). Te vrednosti smo primerjali s koncentracijo onesnažil v ploščah iz dezintegriranega lesa, ki smo jih pridobili v slovenskih lesnopredelovalnih podjetjih.

Diplomsko delo smo razdelili na dva dela in sicer na odkrivanje prepovedanih anorganskih onesnažil v odsluženem lesu iz masivnega lesa ter odkrivanje anorganskih onesnažil v lesu iz dezintegriranega lesa.

Iz zbranih podatkov je razvidno, da najbolj izstopa element cink. Cink je v nekaterih vzorcih zelo presešel dovoljeno koncentracijo, kot jo predpisuje Uradni list RS-57/2008. Glede na pogostnost pojavljanja onesnažil, v lesu največkrat zaznamo klor in železo.

V ploščah iz dezintegriranega lesa smo zaznali veliko klora in železa. Klor lahko povzroča težave predvsem nadaljnjim uporabnikom, saj je zaradi ostre okoljske zakonodaje uporaba s klorom onesnaženega lesa otežena.

7 VIRI

- EPF. 2004. EPF Industry standard. The use of recycled wood for wood – based panels. Bruselj: 3 str.
- Hartner H. 2005. Incineration of metal – organics preserved timber. COST e31 in COST E37 skupno srečanje. 9-10 februar 2005, Antibes, Francija.
<http://www.bfafh.de/cost37.htm> (9.3.2009)
- Humar M. 2008. Anorganska onesnažila v odsluženem lesu in ploščah iz dezintegriranega Lesa = Inorganic pollutants in recovered wood and boards made of disintegrated Wood. Les, 60: 98 - 102
- Humar M. 2003. Strategije ravnanja z odpadnim lesom. Lesarski utrip, 2003: 32-33
- Humar M. 2004. Zaščita lesa s kemičnimi sredstvi. Kem. šoli, 16: 21 - 26
- Krook J. Martensson A., Eklund M. 2006. Sources of heavy metal contamination in Swedish wood waste used for combustion. Waste Management, 26: 158-166
- Lesar B., Humar M. 2007. Borove spojine za zaščito lesa. Del 1, Zgodovina in toksične Lastnosti = Boron compounds for wood preservation. Les, 59: 171-180
- Oxford Instruments Analytical 2003. Twin-X Benchtop XRF Spectrometer: 5
- 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
- Pohleven F. 1998. The current status of use of wood preservatives in some European Countries – summary of the answers to the questionnaire – the last correction in February 1998. COST E2, Bruselj: 2
- PrCEN/TS 14961. 2004. Solid Biofuels – Fuel specification and classes
- Petrič M. 2008. Nelesni materiali v izdelkih lesnopredelovalne in pohištvene industrije: univerzitetni učbenik. Ljubljana: Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 148 str.
- Townsend TG, Solo – Gabriele HM 2006. Environmental impacts of treated wood. CRC/Taylor & Francis, Boca Raton: 501
- UL RS 57/2008. 2008. Uredba o trdnih gorivih: 6210-6223
- Van Acker J, Van Riet C. 2005. Recovered wood for wood - based panels. Joint Workshop COST action E31/E37, Antibes: 12 str.

Veber M. 2007. Teoretične osnove spektrometrije žarkov X. <http://www.farma-drustvo.si>
(2.11.2007)

ZAHVALA

Najprej bi se zahvalil mojemu mentorju doc. dr. Mihi Humarju za vse usmeritve pri laboratorijskemu delu in pri pisavi diplomske naloge, ter recenzentu doc. dr. Sergeju Medvedu.

Zahvalil bi se še podjetju Snaga d.o.o., ki nam je omogočila odvzeti vzorce s terena ter vsem sošolcem in prijateljem za nepozabna študijska leta.