

Spoznaje o određivanju stupnja kontaminacije zraka formaldehidom

COGNITIONS ON DETERMINATION OF AIR CONTAMINATION DEGREE BY FORMALDEHYDE

Dr **Salah Eldien Omer**, dipl. ing.
Tehnički centar za drvo — Zagreb

UDK 630*862.1:630*824.8

Prispjelo: 20. siječnja 1988.
Prihvaćeno: 11. ožujka 1988.

Pregledni rad

Sažetak

U članku su dani u kratkim crtama propisi koji se primjenjuju u Evropi i u svijetu, a vezani su uz količinu slobodnog formaldehida u prostoru. Navedene su osnovne informacije o metodama određivanja količine oslobođenog formaldehida. Obradeni su utjecajni faktori pri određivanju formaldehida. Prezentirana je Hoetjer-ova relacija kao osnovica niza pretpostavki vezanih uz ovu problematiku. Na kraju članka opisana je metoda komore kao najkompletnija metoda za određivanje oslobođenog formaldehida.

Ključne riječi: stanje propisa vezanih uz formaldehid — Hoetjerova jednadžba — komora za određivanje emisije formaldehida.

Summary

This article gives in brief the regulations applied in Europe and in the world in connection with the quantity of the formaldehyde emission in the environment. The basic information on methods of determining the quantity of the formaldehyde emission have been given, and the influential factors at the determination of formaldehyde worked out. The Hoetjer's relation as a base for a series of assumptions linked to these problems has been presented.

Finally, a method of chamber as the most complete method for determining the formaldehyde emission has been described.

Key words: position of regulations linked to formaldehyde — The Hoetjer's equation — chamber for determination of formaldehyde emission (A. M.)

0. UVOD

Problematika kontaminacije okoline formaldehidnom u središtu je pozornosti niza istraživanja u svijetu, posebno s aspekta zdravlja čovjeka i udobnosti življenja. U SAD su početkom sedamdesetih godina doneseni propisi vezani uz zaštitu pri radu koji su ograničavali upotrebu proizvoda koji emitiraju formaldehid.

U Evropi su istom nakon 1975. god., i to u skandinavskim zemljama, počela upozorenja vezana uz tzv. sindrom nezdrave gradnje ivericom. Početkom osamdesetih godina upozoruje se na karcinogenost formaldehida. Tijekom 1982. god. izdani su novi higijenski propisi u Švedskoj, Danskoj, SR Njemačkoj, Nizozemskoj i Finskoj. Tada i »FESYP« (European Particleboard Federation) predlaže izradu posebnih propisa vezanih uz emisiju formaldehida. 1984. god. »ECETOC« (European Chemical, Industry Ecology and Toxicology Center) po svojoj klasifikaciji karcinogenosti [3] svrstava formaldehid u grupu tri (3), tj. kemijski spoj na koji se sumnja da je karcinogen.

Informacije radi daje se tablica I, iz koje se vidi kako su pojedine zemlje ograničile količinu formaldehida u javnim i radnim prostorijama [3].

GRANICE IZLAGANJA FORMALDEHIDU U JAVNIM I RADNIM PROSTORIMA

Tablica I.

Zemlja	Postojeća vrijednost	Planirana vrijednost
DANSKA	1.2 mg/m ³	0.4 mg/m ³
FINSKA	1.0 ppm	
NORVEŠKA	1.0 ppm	
ŠVEDSKA	x 0.8 ppm (8h) max. 1.0 ppm	0.5 ppm
NIZOZEMSKA	x 1.0 ppm (8h) max. 2.0 ppm	
ENGLESKA	2.0 ppm	
BELGIJA	2.0 ppm	
SR NJEMAČKA	1.0 ppm	
ŠVICARSKA	1.0 ppm	
ITALIJA	1.0 ppm	

U nekim zemljama Zapadne Evrope izdani su propisi za nivo slobodnog formaldehida u unutrašnjosti ambijenta (tablica II).

NIVO SLOBODNOG FORMALDEHIDA U UNUTRAŠNOSTI AMBIJENTA

Tablica II.

Zemlja	Nivo formaldehida u prostoru, [ppm]	Propis
DANSKA	0.12	Zakon
NIZOZEMSKA	0.10	Preporuka
ITALIJA	0.12	Preporuka
SR NJEMAČKA	0.10	Preporuka
ŠVEDSKA	0.40	Preporuka
FINSKA	0.25	Preporuka

U zemljama Zapadne Evrope donesen je niz mjera za zaštitu čovjekove okoline, izrađeni su strogi propisi i poduzimaju se rigorozne mjere za proizvode koji emitiraju formaldehid. U drvnoj industriji, posebice onoj koja proizvodi pločaste materijale na bazi drva, počela su ozbiljna razmišljanja oko rješavanja spomenutog problema, kako on ne bi bio ograničavajući faktor za plasman proizvoda, odnosno roba.

U Danskoj [3] je izdan propis vezan za emisiju slobodnog formaldehida iz pločastih materijala izrađenih od drva, što se vidi iz tablice III.

PROPISI VEZANI UZ EMISIJU FORMALDEHIDA IZ PLOČASTIH MATERIJALA

Tablica III.

Klasa	Zahtjev
E 15 (zeleno oznaka)	Klimatizirana komora, maksimalna vrijednost [HCHO] ... 0,15 mg/m ³
P 25 B (plava oznaka)	Perforatorska vrijednost maks. 10 mg/100 g ekvivalentno do 0,30 mg/m ³ ili P 25 U — površinski tretirane ploče s emisijom HCHO maks. 20% od emisije HCHO netretirane ploče
P 25 U (crvena oznaka)	Perforatorska vrijednost [HCHO] maks. 25 mg/100 g.

Propisi u SR Njemačkoj [3] dani su u tablici IV.

EMISIJSKE KLASSE ZA PLOČASTI MATERIJAL

Tablica IV.

Emisijske klase	Emisijska vrijednost HCHO u ppm	Perforatorska vrijednost HCHO u mg/100 g
E 1	≤ 0.1	≤ 10
E 2	> 0.1	> 10 < 30
E 3	> 1.0	> 30 < 60

Primjena suvremenih kemijskih metoda za određivanje formaldehida u materijalima i emisije formaldehida iz materijala omogućuje istraživanja štetnog utjecaja formaldehida na ljudski organizam, što je vidljivo iz tablice V.

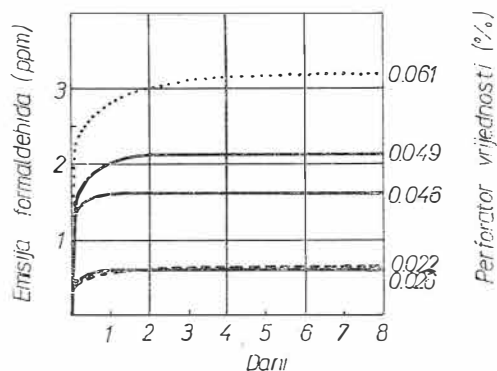
UTJECAJ FORMALDEHIDA NA LJUDSKI ORGANIZAM

Tablica V.

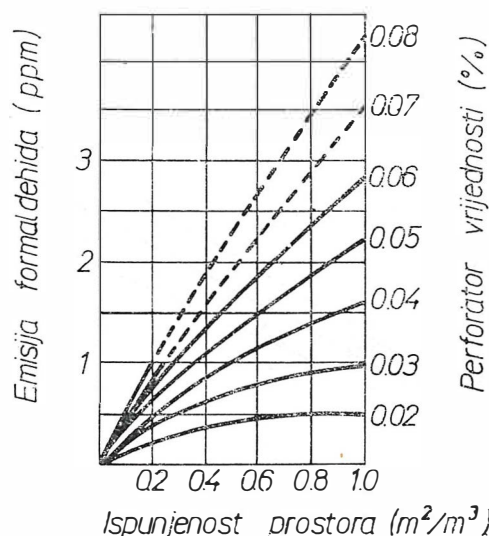
[HCHO]/[ppm]	Trajanje izlaganja	Reakcija i mjesta utjecaja
1—11	8 sati/dan	oči, nos i iritacija grla
13,8	30 minuta	iritacija nosa i grla
0,13—0,45		iritiranje očiju i gornjih dišnih puteva
16—30	8 sati/dan	iritacija očiju i grla, reakcija kože
0,9—1,6	8 sati/dan	očni svrab, suho i gorko grlo, pospanost i žeđ nakon jutarnjeg buđenja
0,3—2,7	8 sati/dan	neugodan miris, konstantno izlučivanje sluzi iz nosa, pospanost, žeđ, suze
0,09—5,26 (s paraformaldehydom)	1 sat	iritiranje očiju i gornjih dišnih puteva, malaksalost,
0,9—3,3	1 sat	lagana očna iritacija, prisutnost mirisa
0,9—2,7	1 sat	suzenje očiju, iritacija nosnih kanala (već na početku radnog dana i nakon ručka)
2,1—8,9	svaki dan	povećanje već prisutne iritacije dišnih organa
0,5—3,3	—	iritacija spojnice očiju i kože

U već objavljenom radu dr Salaha E. O. [8] i u grafičkim prikazima sl. 1. i 2. dani su rezultati istraživanja vezanih uz određivanje količine i emisije formaldehida iz različitih materijala. Razvojem raznih metoda za praćenje emisije formaldehida izvršena su istraživanja primjenjivosti metoda, njihove točnosti te utjecajnih faktora na preciznost u određivanju emisije formaldehida.

U ovom će radu biti prikazane neke metode za određivanje formaldehida, s posebnim osvrtom na faktore koji utječu na ta ispitivanja. Također će se razmatrati uvjeti pri određivanju stupnja kontaminacije zraka formaldehidom, metodom komore.



Sl. 1 — Emisija formaldehida iz ploča iverica (m²/m²). (B. Sundin)
Fig. 1 — Formaldehyde emission from particleboard (load 1 m²/m² air). (B. Sundin)



Sl. 2 — Količina formaldehida u sobi bez ventilacije kao funkcija ispunjenosti prostora i perforatorske vrijednosti za netretirane iverice. (B. Sundin)

Fig. 2 — Formaldehyde values in a nonventilated room as function of load and perforator value for untreated particleboards. (B. Sundin)

Na temelju višegodišnjeg iskustva u određivanju količine formaldehida raznim metodama, u Tehničkom centru za drvo, Zagreb, radi se na izvedbi komore opremljene odgovarajućim mjernim instrumentima za određivanje emisije formaldehida.

1.0. METODE ZA ODREĐIVANJE FORMALDEHIDA

Na temelju standardnih metoda analitičke kemije, a aktualizacijom problematike formaldehida, razvile su se nove metode za određivanje količine formaldehida u materijalima i emisije iz materijala. Na iskustvima fundamentalnih istraživanja izdvojile su se i potvrdile slijedeće metode za određivanje i detekciju formaldehida:

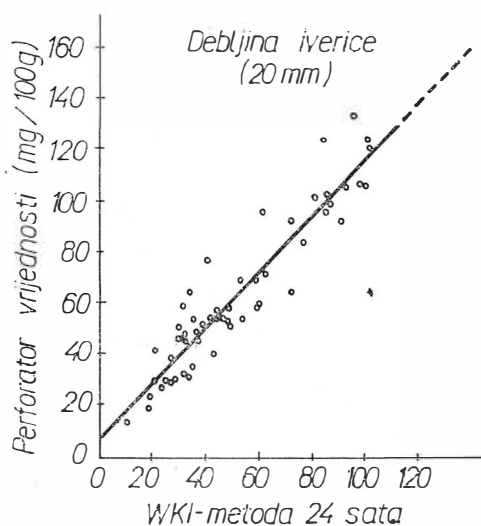
1. Za određivanje količine formaldehida u materijalu
 - perforatorska metoda (FESYP)
2. Za određivanje emisije formaldehida iz materijala
 - metoda komore (SR Njemačka, Danska, Švedska, Finska i SAD)
 - plinska metoda (FESYP)
 - Roffaelova metoda (WKI)*
 - modificirana Roffaelova metoda (Nizozemska)
 - modificirana Roffaelova metoda (Švedska)
 - Sintef metoda (Norveška)
 - eksikatorska metoda (Japan)
 - eksikatorska metoda (SAD)
 - MCN metoda (Nizozemska)

* WKI — »Wilhelm Klauwitz« Institut für Holzforschung

3. Ostale metode [9]:

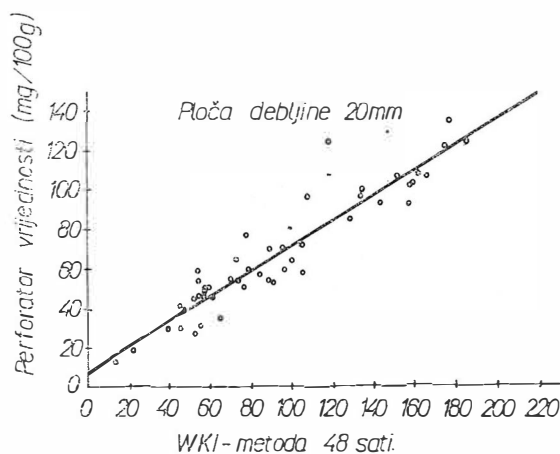
- Large Scale Test Chamber (Weyerhaeuser LSTC)
- Mobile Home Simulator Test (MHS)
- Quick Test (QT)
- Quick Air Test (QAT)

Do danas nije postignuto jedinstvo gledišta kako bi se odabrala metoda koja bi bila standardna na svjetskom nivou. U ovom članku osvrnut ćemo se na razne metode s posebnim naglaskom na metodu komore. Na slikama 3—11. dan je kratki prikaz rezultata mjerenja formaldehida raznim metodama.



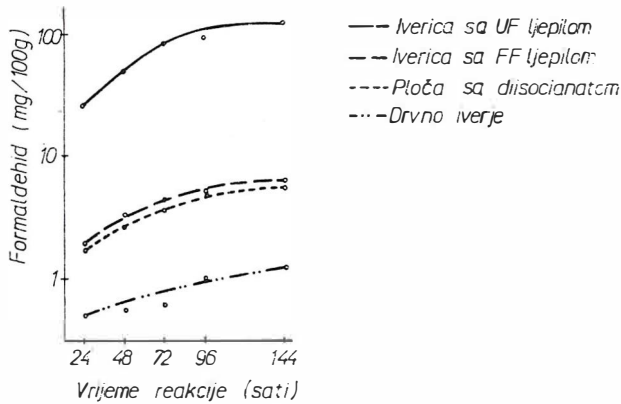
Sl. 3 — Korelacija između emisijske vrijednosti (u 24 sata) dobivene WKI-metodom i perforatorskom metodom. (E. Roffael)

Fig. 3 — Correlation between the emission values (twenty-four hours) obtained using the WKI-Method and the perforator value. (E. Roffael)



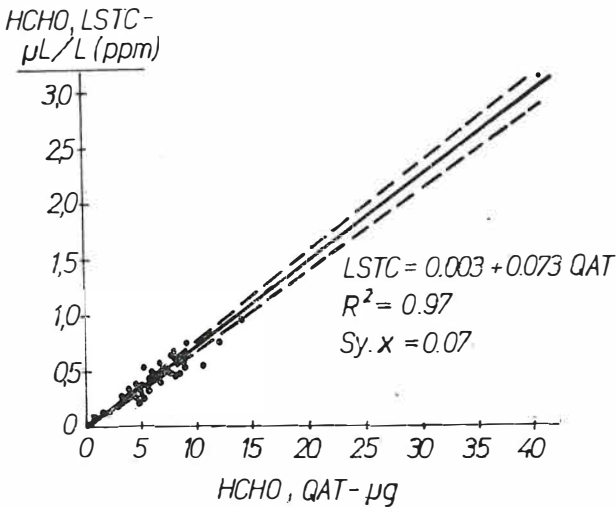
Sl. 4 — Korelacija između emisijske vrijednosti (48 sati) dobivene WKI-metodom i perforatorskom metodom. (E. Roffael)

Fig. 4 — Correlation between the emission values (forty-eight hours) obtained using the WKI-Method and the Perforator Method. (E. Roffael)



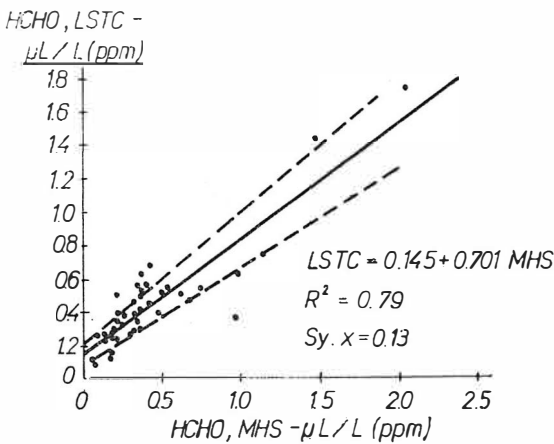
Sl. 5 — Emisija formaldehida iz tri različite iverice, i iz drvnog iverja za iverice (WKI-metoda). (E. Roffael)

Fig. 5 — Emission of formaldehyde from three different particleboards as well as from wood particles (WKI-Method). (E. Roffael)



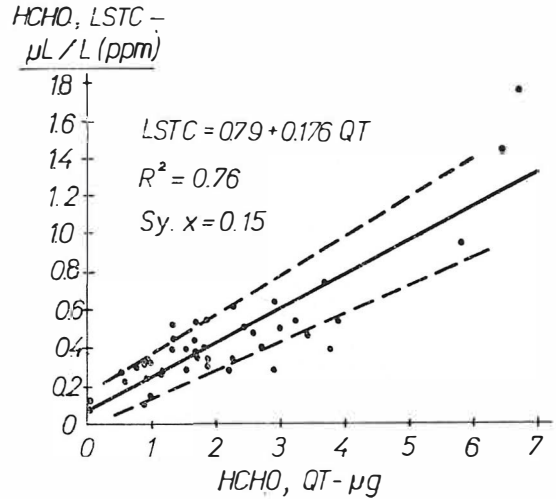
Sl. 6 — Komparativno prikazivanje rezultata dobivenih u LSTC komori i QAT-testom pri određivanju koncentracije HCHO u ambijentu. (W. F. Lehmann)

Fig. 6 — Relationship of LSTC to QAT as comparison of test for ambient air HCHO concentration. (W. F. Lehmann)



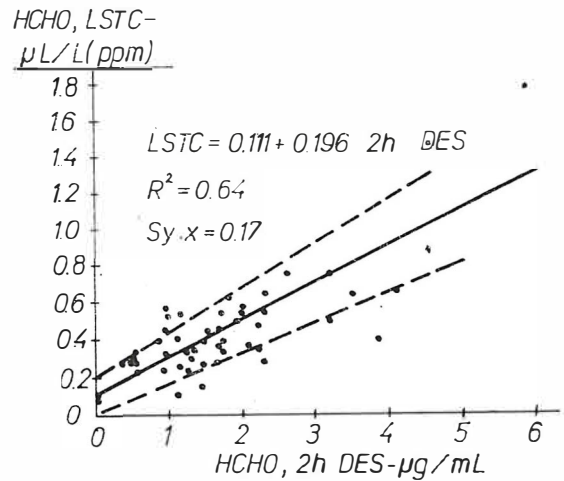
Sl. 7 — Komparativno prikazivanje rezultata dobivenih u komori LSTC i MHS (Sweep Box) pri određivanju emisije HCHO. (W. F. Lehmann)

Fig. 7 — Relationship of LSTC to MHS (Sweep Box) in use of small-scale tests for HCHO emissions. (W. F. Lehmann)



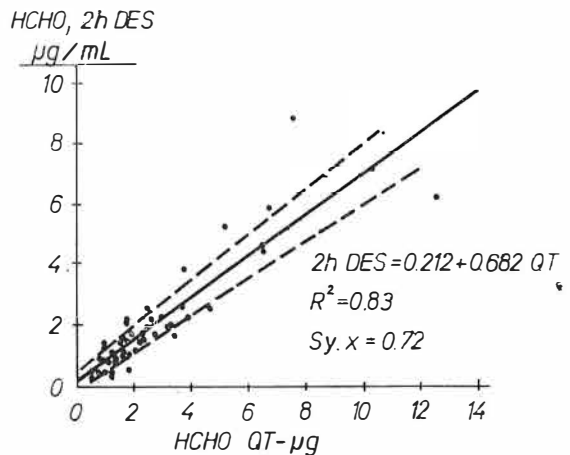
Sl. 8 — Komparativno prikazivanje rezultata dobivenih u komori LSTC i testom QAT pri određivanju emisije HCHO. (W. F. Lehmann)

Fig. 8 — Relationship of LSTC to QAT in use of small-scale tests for HCHO emissions. (W. F. Lehmann)



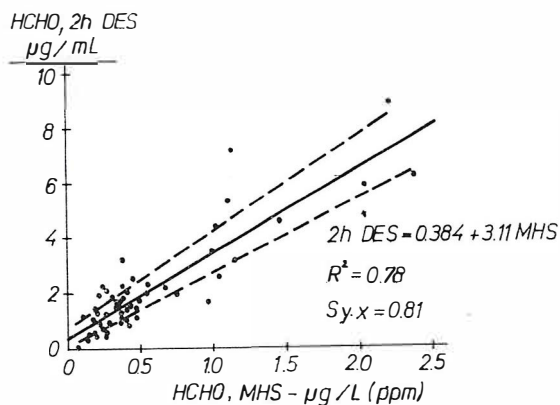
Sl. 9 — Komparativno prikazivanje rezultata ispitivanja emisije HCHO, dobivenih pomoću LSTC-komore i 2 sata desikator testom. (W. F. Lehmann)

Fig. 9 — Relationship of LSTC to 2h DES in use of small-scale tests for HCHO emissions. (W. F. Lehmann)



Sl. 10 — Komparativno prikazivanje rezultata ispitivanja emisije HCHO, dobivenih pomoću 2 sata desikator i QAT-testa (W. F. Lehmann)

Fig. 10 — Relationship of 2h DES and QAT small-scale tests for HCHO emissions. (W. F. Lehmann)



Sl. 11 — Komparativno prikazivanje rezultata ispitivanja emisije HCHO, dobivenih pomoću 2 sata desikator i MHS test. (W. F. Lehmann)

Fig. 11 — Relationship of 2h DES and MHS small-scale tests for HCHO emissions. (W. F. Lehmann)

2.0. METODE ZA SKUPLJANJE EMITIRANOG FORMALDEHIDA IZ UZORAKA

Jedan od prvih problema prilikom definiranja metode za određivanje emisije formaldehida jest skupljanje emitiranog formaldehida. Tijekom 1978. god. George E. Myers i Muneo Nagaoka iz Forest Products Laboratory — Madison (SAD) izvršili su istraživanja vezana uz definiranje metode za skupljanje emitiranog formaldehida u sklopu problematike kontaminacije zraka njime. Odabrali su tri metode koje su opisane u njihovu fundamentalnom radu [5].

2.1. Test sorpcije papirom (paper sorption test)

Test sorpcije papirom provodi se tako da se ispitivani uzorak omota filter papirom, tip Schleicher and Schuell br. 595. Tako priređen uzorak optereti se masom od 1 kg i ostavi u izoliranoj prostoriji (bez HCHO) preko noći. Nakon toga se centralna površina uzorka, promjera oko 4 cm, navlaži purpurnim reagensom (0,5% purpurne boje u 1 mol dm⁻³ NaOH). Kada se papir osuši, određuje se relativni intenzitet refleksije purpurne boje pri valnoj dužini svjetlosti od 540 nm pomoću fotometra. Intenzitet purpurne boje je direktno proporcionalan količini apsorbiranog slobodnog formaldehida. Analiza skupljenog formaldehida vrši se tako da se 4 ml formaldehidne otopine (formaldehyd apsorbiran u destiliranoj vodi) pipetom prenese u 16 ml purpurnog reagensa. Čisti zrak uvođa se u dobivenu otopinu u trajanju od 10 min pri brzini strujanja zraka od 1 l/min. Nakon homogenizacije otopine (trešenjem u trajanju od 30 min) mjeri se apsorbancija u 1-cm kivetu pri valnoj dužini od 540 nm u usporedbi sa slijepom probom (Beckman Spektrofotometer model DB-GT).

2.2. Japanska metoda (JIS A5 908) (Eksikator test)

Uzorci se stavljaju u eksikator volumena 9 litara, opremljen kristalizacijskom posudom (6 x 12 cm), napunjenom s 300 ml destilirane vode. Zatvoreni eksikator ostavlja se u prostoriji 24 sata pri temperaturi 22,5 ± 2,5^o C. Skupljeni formaldehyd podvrgne se fotometrijskoj analizi pomoću acetalcetona. U tu svrhu autori [5] koriste Belmanovu fotometrijsku analizu.

Formaldehidna otopina izmiješa se s ekvivalentnom količinom reagensa sastavljenog od amonijacetata (2 mol dm⁻³), acetalcetona (0,02 mol dm⁻³) i octene kiseline (0,05 mol dm⁻³). Dobivena se smjesa grije u zatvorenoj test tubi u trajanju od 30 min pri temperaturi od 40^o C, zatim se ohladi na sobnu temperaturu i mjeri apsorbancija u usporedbi sa slijepom probom u 1-cm kivetu, pri valnoj dužini od 415 nm.

2.3. Dinamički test

Ispitivani uzorci (dimenzija 1,6 x 5 x 10 cm) stavljaju se bočno u eksikator zapremine 3 litre. Eksikator je opskrbljen modificiranim poklopcem na kojem se nalaze cijevi za dovod i odvod zraka. Cijev za dovod zraka prolazi kroz sredinu eksikatora i dosiže do dna. Tijekom eksperimenta zrak se kontinuirano uvodi u eksikator (komoru) s kontroliranom brzinom (± 5%). Izlazni zrak provodi se kroz 20 ml destilirane vode ili reagens otopine, a apsorbirani formaldehyd podvrgne se analizi po jednoj od navedenih metoda.

Višegodišnja istraživanja citiranih autora [5] pokazala su da je fotometrijska acetalcetona analiza vrlo podobna za primjenu u istraživačkim laboratorijima. Metoda je brza, jednostavna, vrlo osjetljiva (0,02 µg/ml) s dobrom reproducibilnošću (koeficijent < 5%).

3.0. FAKTORI KOJI UTJEČU NA NIVO KONTAMINACIJE ZRAKA FORMALDEHIDOM

Niz pokusa bio je posvećen istraživanju definiranja utjecajnih faktora na kontaminaciju zraka formaldehidom. Početna istraživanja upozorila su na slijedeće faktore:

1. Odnos formaldehida i bazne supstancije proizvoda (molni odnos),
2. Brzina ventilacije zraka,
3. Ispunjenost (opterećenje) prostora proizvodom,
4. Temperatura i vlaga,
5. Naknadno tretiranje proizvoda,
6. Kemijske supstancije koje se dodaju proizvodu,
7. Hidroliza.

Dalja istraživanja izdvojila su tri bitna faktora u kontaminaciji zraka [7]:

1. Odnos formaldehida i bazne supstancije proizvoda (molni odnos),
2. Brzina ventilacije zraka,
3. Ispunjenost prostora proizvodom.

U ovom članku naglasak će biti na utjecaju brzine ventilacije i opterećenju (ispunjenosti) prostora uzorkom, budući da za molni odnos postoje definirani propisi koji zahtijevaju strogu kontrolu kako poluproizvoda tako i gotovih proizvoda.

3.1. Teoretska razmatranja utjecaja brzine ventilacije zraka i površine uzorka na koncentraciju formaldehida

Osnovna teorijska razmatranja utjecaja brzine ventilacije zraka i površine uzorka koji emitira formaldehid dana su u slijedećim veličinama:

1. Ventilacijski omjer, odnosno izmjena zraka u prostoru u jedinici vremena, N (h^{-1}).
2. Ispunjenost prostora uzorkom L (m^2/m^3), odnosno površinom uzorka A (m^2) koji emitira formaldehid u određeni volumen V (m^3).
3. Koncentracija stabilnog stanja (vremenski nezavisna) formaldehida u zraku, C_s (ppm).
Koncentracija formaldehida u zraku, C_s (ppm).
4. Ravnotežna koncentracija C_{eq} (ppm) koja egzistira pod neventilirajućim uvjetima ($N = 0$).
5. Brzina emisije formaldehida iz uzorka ER ($ppm/m^2 \cdot h$)

Primjera radi može se uzeti uzorak površine A (m^2), koji se nalazi u prostoru s izmjenom (ventilacijom) zraka N (h^{-1}) i slobodnim volumenom V (m^3). Uzorak emitira formaldehid brzinom ER ($ppm/m^2 \cdot h$). Tada je brzina promjene koncentracije formaldehidnih para C/ppm dana relacijom [7]:

$$\frac{V \, dC}{dt} = A \cdot ER(t) - N \cdot V \cdot C(t) \quad (1)$$

U daljim razmatranjima autori primjenjuju HOETJER-ov pristup u tumačenju ove relacije.

U svakom danom trenutku formaldehid prolazi iz unutrašnjosti uzorka prema površinskom sloju i iz površinskog sloja u zrak brzinom koja je proporcionalna razlici ravnoteže koncentracije i koncentracije u vremenu t :

$$ER(t) = K \cdot [C_{eq} - C(t)] \quad (2)$$

Konstanta K se naziva konstanta transporta. Međufazni transport para formaldehida opisan je prvim FICK-ovim zakonom difuzije:

$$ER(t) = K [C_{eq} - C(t)] = \frac{D}{\Delta} [C_{eq} - C(t)] \quad (3)$$

gdje je:

D — koeficijent difuzije

Δ — nepoznata međufazna debljina

Iz ovoga proizlazi da je $C_t - C_{eq}/\Delta$ gradijent koncentracije odgovoran za difuziju para. Iz relacije (1) i (2) može se izvesti:

$$C(t) = \frac{C_{eq}}{1 + \frac{1}{K} \cdot \frac{N}{L}} [1 - \exp - (N + KL)t] \quad (4)$$

odnosno za stabilno stanje:

$$C_s = \frac{C_{eq}}{1 + \frac{1}{K} \cdot \frac{N}{L}} \quad (5)$$

Recipročnom vrijednošću relacije (5) dobiva se izraz:

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1}{C_{eq}} + \frac{1}{C_{eq}K} \cdot \frac{N}{L} \quad (6)$$

Grafički prikaz ove jednadžbe daje pravac s odsječkom $1/C_{eq}$ (kod $N = 0$) i koeficijentom smjera $1/C_{eq}K$.

Jednadžbe (5) i (6) nazivaju se HBF-jednadžbama (HOETJER — BERGE — FUJII). Iz relacije (1) mogu se izvesti slijedeće jednadžbe za stabilno stanje:

$$ER_s \cdot A = NVC_s \quad (7)$$

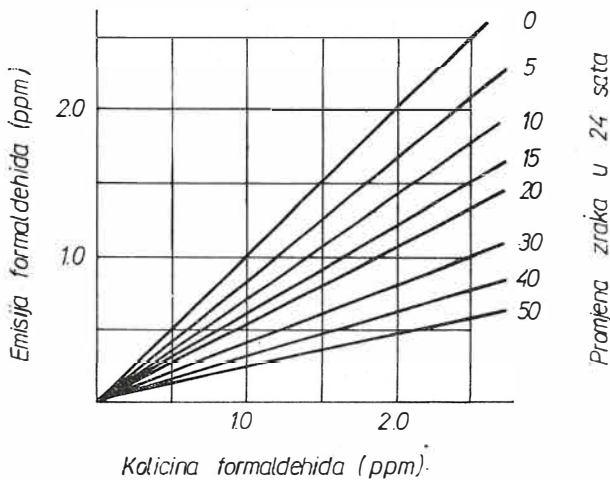
i

$$ER_s = \frac{N}{L} C_s \quad (8)$$

HBF-jednadžba (5) za stabilno stanje može se primijeniti i na miješane uzorke. Na primjer, kombinacija uzorka 1 i 2 pri ispunjenosti prostora L_{1M} i L_{2M} proizvodi ravnotežnu ($N = 0$) koncentraciju C_{eqM} , dok je koncentracija stabilnog stanja pri brzini ventiliranja N dana relacijom:

$$C_M = \frac{\frac{K_1 L_{1M}}{N} + \frac{K_2 L_{2M}}{N}}{1 + \frac{K_1 L_{1M}}{N} + \frac{K_2 L_{2M}}{N}} \cdot C_{eqM} \quad (9)$$

Iz navedene relacije proizlazi da je kontaminacija zraka formaldehidom ovisna o brzini ventilacije (N) i ispunjenosti prostora uzorkom L preko njihova odnosa N/L .



Sl. 12 — Utjecaj promjene zraka na sadržaj formaldehida u prostoru koji sadrži netretirane iverice koje emitiraju formaldehid. (E. B. Sundin)

Fig. 12 — Effect of air changes on the formaldehyde content in a room containing untreated particleboard. (E. B. Sundin)

Slika 12. prikazuje utjecaj izmjene zraka u prostoru na količinu formaldehida netretiranih iverica u ambijentu prostora.

4.0. KOMORA ZA ISPITIVANJE EMISIJE FORMALDEHIDA

Određivanje količine slobodnog formaldehida u prostoru dobiva na značenju budući da su uvedeni strogi propisi i zahtjevi za ograničenje emisije formaldehida u javnim i stambenim prostorima.

Već od 1981. god. definirani su nivoi emisije HCHO u slijedećim zemljama zapadne Evrope [2]:

DANSKA	0,15 mg/m ³
NIZOZEMSKA	0,12 „
FINSKA	0,30 „
	0,15 „ (za stambeni prostor sagrađen nakon 1983. g.)
ŠVEDSKA	0,5 — 0,875 mg/m ³
SR NJEMAČKA	0,125 kg/m ³

Za efikasno određivanje emisije formaldehida u zraku valjalo je izgraditi odgovarajuće komore u kojima bi se mogli simulirati normalni uvjeti življenja. U tablica VI. navedeni su osnovni parametri komora u pojedinim zemljama [2]:

Tablica VI.

Zemlja	Volumen komore (m ³)	Temperatura u komori (°C)	Relativna vlaga (%)	Ispunjenje prostora uzorkom m ² /m ³	Broj izmjenjena zraka u satu
Danska	0,225	23	45	2,25	0,25
SR Njemačka	39	23	45	1,0	1,0
Švedska	1	23	50	1,0	0,5
Finska	0,12	20	85	1,6	0,5
SAD	55,4	25	50	0,46	0,5

CASCO Institut iz Stockholma izveo je niz testova s istim uzorcima, ali različitim metodama određivanja HCHO, radi utvrđivanja odnosa među rezultatima dobivenim klasičnim metodama i metodom komore. Sažeti prikaz ovih ispitivanja dan je u tablici VII [2]:

Tablica VII.

Tip korelacije	WKI-metoda modificirana mg/m ² , 24 h	Perforator vrijednost mg/100 g	Eksikator vrijednost µg/ml, 2 h	Metoda komore 20 ⁰ C, 45% vlaga, 24 h, ppm, bez izmjena zraka
VISOKA	< 100	< 12	< 0,8	< 0,45
VRLO VISOKA	< 80	< 10	< 0,6	< 0,30

U istom Institutu vršena su i komparativna ispitivanja s netretiranim uzorcima i uzorcima tretiranim voštanom disperzijom. Rezultati su prikazani u tablici VIII [2].

Tablica VIII.

UZORAK	Perforator vrijednost mg/100 g	FESYP plinska analiza mg/h	Komora (SR Njemačka) (ppm, mg/m ³)	Komora (Danska) (ppm, mg/m ³)
Netretiran	15	7,9	0,28	0,31
			0,35	0,39
Tretiran	7	1,4	0,05	0,14
			0,06	0,18

Za određivanje emisije formaldehida metoda komore dokazala je svoju primjenjivost kako u industrijskim ispitivanjima (poluproizvodi, gotovi proizvodi) tako i u laboratorijskim istraživanjima. Komora se sastoji od:

— Prostora određene zapremine omeđenog kvalitetnim materijalom dobrih izolacijskih osobina. Unutrašnje stijenke komore moraju biti izrađene od materijala rezistentnog na kemikalije, odnosno plinove.

— Uređaja za kontrolu i regulaciju zraka u komori.

— Uređaja za mjerenje, regulaciju i kontrolu vlage u komori.

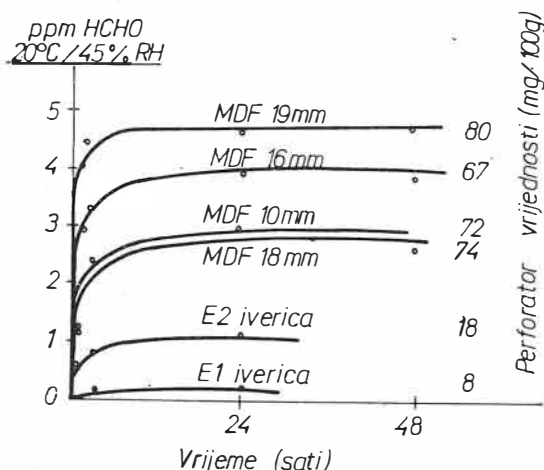
— Uređaja za regulaciju i kontrolu temperature u komori.

— Uređaja za uzimanje uzoraka zraka u komori.

— Instrumenta za analizu plinova.

Uzorci za ispitivanje postavljaju se u komoru nedaleko uređaja za kontrolu uvjeta u komori. Određivanje emisije formaldehida može se izvršiti na više načina, a jedan je da se uzme uzorak zraka iz komore i analizira prema jednoj od prije navedenih metoda. Danas se analiza uzorka zraka iz komore vrši modernim analitičkim instrumentima, koji su direktno ili indirektno spojeni na komoru. Jedan od najnovijih uređaja za detekciju i analizu plinova radi na principu kontrolirane difuzije, koristeći se voltametričkim senzorom kao elektrokemijskim detektorom plina.

Na slici 13. prikazani su rezultati mjerenja emisije HCHO (metodom komore) iz različitih pločastih materijala (MDF i iverice) u komparaciji s perforator vrijednostima.



S1. 13 — Emisija formaldehida iz različitog pločastog materijala (MDF, iverica) u komori (1 m³, 23°C, 50%, 1,0 m²/m², 0,5h). (E. B. Sundin)

Fig. 13 — Formaldehyde emission from different MDF and particleboards measured in a closed chamber. (E. B. Sundin)

5.0. METODA ZA PROCJENU EMISIJE FORMALDEHIDA

Kao što je prije navedeno u istraživanjima emisije formaldehida, mnogi autori primjenjuju Hoetjerovu jednadžbu kao bazni matematički model. Myers i Nagaoka [10] u interpretaciji svojih rezultata primjenjuju relacije (5) i (6). Iz ovih relacija može se izračunati brzina emisije formaldehida ER (po jedinici površine i jedinici vremena) prema jednadžbi:

$$ER / \text{mg m}^{-2} \text{h}^{-1} = 1,23 C_s \frac{N}{L} \quad (\text{mg/m}^2 \cdot \text{h}) \quad (10)$$

Na primjer, pri standardnim uvjetima 1 m³ zraka mora sadržavati 1,23 mg HCHO/h da bi se postiglo 1 ppm pri 1,0 AC/h. Tada je:

$$\begin{aligned} C_{STD} &= 1.0 \text{ ppm} \\ N_{STD} &= 1.0 \text{ AC/h} \\ L &= \text{ proizvoljno} \\ ER_{STD} &= 1.23 \text{ mg/h} \quad (\text{po m}^3 \text{ volumena zraka}) \end{aligned}$$

Mjerenjem u komori ustanovljeno je da uzorak ploče iverice imade slijedeće vrijednosti:

$$\begin{aligned} C_s &= 0,3 \text{ ppm} \\ N &= 0,5 \text{ AC/h} \\ L &= 0,426 \text{ m}^2/\text{m}^3 \end{aligned}$$

primjenjujući relaciju:

$$ER = \frac{\left(\frac{C_s}{C_{STD}} \cdot ER_{STD} \right) \cdot \left(\frac{N}{N_{STD}} \right)}{L}$$

proizlazi

$$ER = \frac{\left(\frac{0,3 \text{ ppm}}{1,0 \text{ ppm}} \cdot 1,23 \text{ mg/h} \right) \cdot \left(\frac{0,5 \text{ AC/h}}{1,0 \text{ AC/h}} \right)}{0,426 \text{ m}^2 / \text{m}^3}$$

$$ER = 0,433 \text{ mg/m}^2 \text{h} \quad (\text{po m}^3 \text{ volumena zraka})$$

Ovaj odnos između nivoa emisije u ambijentu i brzine emisije (ER) u principu se može razmatrati neovisno o normalnim promjenama temperature, vlage i barometarskog pritiska. Na temelju podataka istraživanja [10] dobivene su granične vrijednosti slijedećih parametara relacije (6):

$$1/C_{eq} \quad (\text{odsječak pravca}) \quad \Rightarrow 1 < 10$$

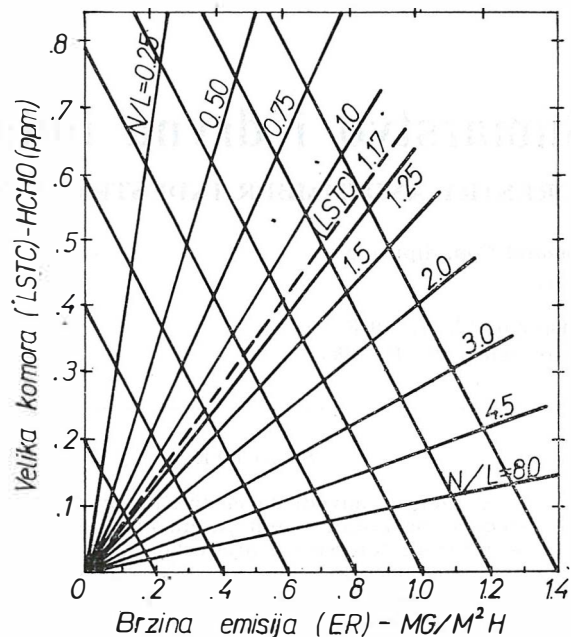
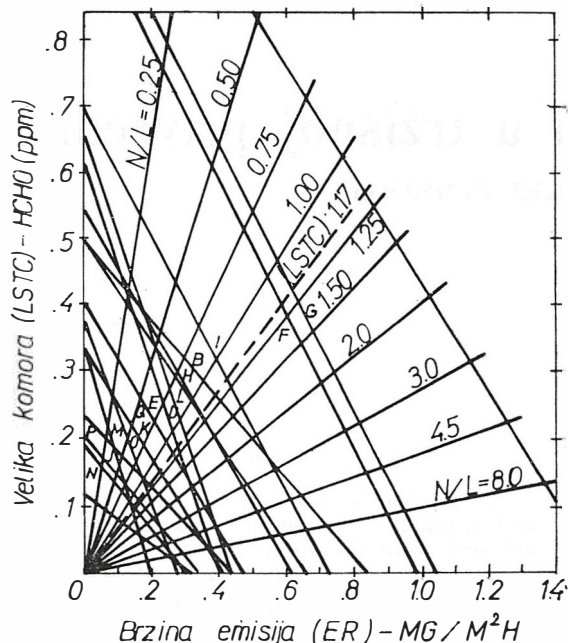
$$1/C_{eq}K \quad (\text{koeficijent smjera}) \quad \Rightarrow 1 < 6$$

$$K \quad \Rightarrow 0,4 < 2,0$$

Brzina emisije (ER) konstantna je pri svim jednakim omjerima N/L i proizvodi ekvivalentnu emisiju HCHO (C_s). ER se smanjuje kada se smanjuje vrijednost za N, odnosno povećava kada raste vrijednost L.

5.1. Grafička metoda za procjenu HCHO u ambijentu

Fundamentalna istraživanja u kompaniji Independent Wood Products R & D, Weyerhaeuser Co (Tacoma, SAD) omogućila su primjenu grafičke metode za određivanje formaldehida u prostoru, te brzine emisije za bilo koji proizvod neovisno o ventilaciji i ispunjenosti prostora, ako je poznat Hoetjerov model za nivo HCHO u ambijentu pri jednoj brzini ventilacije i jednom stupnju ispunjenosti prostora [10]. Grafički prikaz rezultata ovih istraživanja dan je na slici 14. i 15.



Sl. 14 — Grafička metoda za procjenu HCHO u ambijentu i brzine emisije iz bilo kojeg proizvoda pri bilo kojoj ventilaciji i ispunjenosti prostora kad je Hoetjerov model poznat. (W. F. Lehmann)

Fig. 14 — Graphical method for estimating ambient formaldehyde and emission rates of any products at any ventilation and loading condition when Hoetjer model is known. (W. F. Lehmann)

Na primjer, iz grafičkog prikaza sl. 15. može se pretpostaviti:

$$[\text{HCHO}] = 0,29 \text{ ppm} \quad \text{pri } N/L = 1,7$$

Da bi se izračunao [HCHO] pri $N = 0,25 \text{ AC/h}$ i $L = 0,131 \text{ m}^3/\text{m}^3$, odnosno $N/L = 1,91$, treba odrediti nagib koji iznosi:

$$1 / (1,91 \times 1,23) = 0,422$$

zatim treba pratiti [HCHO] kod 0,29 ppm do sjecišta s pravcem $N/L = 1,17$. Ako se prati linija prema dolje do presjeka s pravcem $N/L = 1,91$, proizlazi da je [HCHO] = 0,21 ppm.

6.0. ZAKLJUČCI

—Na temelju znanstvenih i tehničkih istraživanja u svijetu može se pouzdano na više načina odrediti kontaminacija zraka formaldehidom. Radi zaštite čovjekove okoline doneseni su odgovarajući propisi koji primoravaju proizvođače da poklone veću pozornost problemu emisije formaldehida.

— Proizvodi drvene industrije moći će se plasirati na strano tržište samo ako emisija formaldehida bude u okvirima propisanih granica.

— Hoetjerova jednadžba daje osnovne matematičke relacije vezane uz emisiju formaldehida u zraku. Jednadžba pruža mogućnost procjene više

Sl. 15 — Grafička metoda za procjenu HCHO u ambijentu i brzina emisije iz bilo kojeg proizvoda pri bilo kojoj ventilaciji i ispunjenosti prostora kad je poznat nivo HCHO u ambijentu uz određenu ventilaciju i ispunjenost prostora. (W. F. Lehmann)

Fig. 15 — Graphical method for estimating ambient formaldehyde and emission rates of any product at any ventilation and loading condition when ambient formaldehyde level is known at only one ventilation and loading condition. (W. F. Lehmann)

faktora koji utječu na nivo formaldehida u zraku.

— Razvijen je niz suvremenih analitičkih metoda za određivanje količine formaldehida. Svjetsko iskustvo je pokazalo da metoda komore spada među najpogodnije i precizna je za određivanje emisije formaldehida.*

* O realizaciji izgradnje komore za određivanje emisije slobodnog formaldehida u TCD-u Zagreb vidi informaciju na str. 84.

LITERATURA

- [1] Sundin, B. (1978): Formaldehyde Emission from Particleboards and other Building Materials. 12th. Proceedings International Particleboard Symposium W. S. U. 1986.
- [2] Sundin, B. (1982): Present Status of Formaldehyde. Problems and Regulations. 16th. Proceedings International Particleboard Symposium W. S. U. (1982)
- [3] Sundin, B. (1985): The Formaldehyde Situation in Europe. 19th Proceedings International Particleboards Symposium W. S. U. (1985.)
- [4] Roffael, E. (1978): Progress in the Elimination of Formaldehyde Liberation from Particleboards. 12th Proceedings International Particleboard Symposium W.S.U. 1986.
- [5] Myers, G. E. & Nagaoka, M. (1981): Formaldehyde Emission: Methods of Measurement and Effects of Several Particleboard Variables. Wood Science Vol. 13. No. 3 (140-150)
- [6] Myers, G. E. and Nagaoka, M. (1981): Emission of Formaldehyde by Particleboard: Effect of Ventilation rate and loading on air-contamination levels. For. Prod. Journal 31 (7): 39-44.
- [7] Myers, G. E. (1984): Effect of Ventilation rate and board loading on formaldehyde concentration a critical review of the literature. For. Prod. Journal 34 (10) 59-68.
- [8] Salah E. Omer (1983): Slobodni formaldehid u proizvodnji drvnih pločastih materijala, Drvna industrija 34 (11-12), str. 303-307
- [9] Lehmann, W. R. (1982): Correlations Between Various Formaldehyde Tests. 16th Proceedings International Particleboards Symposium W. S. U. (1982).
- [10] Lehmann, W. R. (1987): Effect of ventilation and Loading rates in large Chamber testing of formaldehyde emission from composite panels: For. Prod. Journal 37 (4): 31-37 (1987).

Recenzirao: dr Ivan Krznarić