



**ΓΕΩΡΓΙΟΥ
Ι. ΜΑΝΤΑΝΗ**
*Ph.D. Τεχνολόγου -
Χημικού Ξύλου*

**ΣΥΝΘΕΤΙΚΗ
ΕΡΓΑΣΙΑ**

Adhesives
Research Institute
ACM Wood
Chemicals Ltd.
Θ. Σοφούλη 88, ΤΚ
551 31
Καλαμαριά,
Θεσσαλονίκη
τηλ. : (031) 424 167
fax : (031) 424 149



**ΕΦΗΣ
ΜΑΡΚΕΣΙΝΗ**
*B.Sc., G.P.I.
Χημικού Πολυμερών*

ΕΚΚΛΥΣΗ ΦΟΡΜΑΛΔΕΪΔΗΣ ΑΠΟ ΣΥΓΚΟΛΛΗΜΕΝΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΞΥΛΟΥ : ΠΑΡΟΥΣΑ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία γίνεται ανασκόπηση του προβλήματος της έκλυσης φορμαλδεΐδης από συγκολλημένα προϊόντα ξύλου. Τα προϊόντα αυτά (μοριοσανίδες, ινοσανίδες, αντικολλητά, κ.ά.) παράγονται με χρήση θερμοσκληρυνόμενων ρητινών με βάση τη φορμαλδεΐδη (κυρίως ρητίνες ουρίας - φορμαλδεΐδης) και εκλύουν τόσο κατά την παραγωγή τους, όσο και κατά τη χρήση τους, διάφορες ποσότητες ελεύθερης φορμαλδεΐδης (HCHO).

Ειδικότερα, σε αυτή τη συνθετική εργασία παρέχονται στοιχεία που αφορούν :

- τις επιπτώσεις της έκλυσης στην υγεία του ανθρώπου
- τους κανονισμούς και τις διεθνείς προδιαγραφές και
- τους τρόπους μείωσης της έκλυσης.

Λέξεις κλειδιά : Συγκολλημένα προϊόντα ξύλου, θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες, έκλυση φορμαλδεΐδης, βελτιωτικές ουσίες, δεσμευτικά φορμαλδεΐδης, σκληρυντικά (καταλύτες).

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Είναι γνωστό ότι τα συγκολλημένα προϊόντα ξύλου (μοριοσανίδες, ινοσανίδες, επικολλητά, κ.ά.) παράγονται με χρήση θερμοσκληρυνόμενων ρητινών (συγκολλητικών ουσιών), όπως λ.χ. ουρίας-φορμαλδεΐδης, μελαμίνης-φορμαλδεΐδης, κ.ά. και εκλύουν τόσο κατά την παραγωγή τους, όσο και κατά τη διάρκεια χρησιμοποίησή τους ως τελικά προϊόντα, διάφορες ποσότητες ελεύθερης φορμαλδεΐδης (1,2,3,4). Η φορμαλδεΐδη (HCHO) χημικά είναι η πιο απλή και εμπορικά η πιο διαδεδομένη αλιφατική αλδεΐδη. Χαρακτηρίζεται από την υψηλή δραστηριότητά της και το σχετικά χαμηλό κόστος της. Ωστόσο, είναι ουσία επικίνδυνη για το περιβάλλον και αποτελεί έναν από τους πιο κοινούς ρυπαντές της ατμόσφαιρας (5,6,7). Επιπρόσθετα, η έκλυση φορμαλδεΐδης επηρεάζει από άποψη υγείας και τον άνθρωπο και αυτό αποτέλεσε και αποτελεί ένα πρόβλημα για τη βιομηχανία συγκολλημένων προϊόντων ξύλου σε παγκόσμιο επίπεδο (6,7). Έτσι, έχει αφιερωθεί και αφιερώνεται σημαντική ερευνητική προσπάθεια στην ανάπτυξη και παραγωγή προϊόντων με χαμηλή έκλυση φορμαλδεΐδης. Είναι χαρακτηριστικό ότι τα προϊόντα ξύλου που παράγονται σήμερα στην Ευρώπη έχουν τιμές έκλυσης από 10 μέχρι 20 φορές χαμηλότερες από ότι πριν από 15 χρόνια (5,6,7). Σήμερα, υπάρχει η δυνατότητα επίλυσης του προβλήματος αυτού με την παραγωγή προϊόντων με πολύ χαμηλή ή μηδαμινή έκλυση φορμαλδεΐδης. Ήδη στην Ευρώπη, αλλά και στη Βόρεια Αμερική (Η.Π.Α., Καναδάς) οι βιομηχανίες έχουν προσαρμόσει την παραγωγή τους προς αυτή την κατεύθυνση (7,8,9,10). Στην Ελλάδα, ωστόσο, αν και οι βιομηχανίες του κλάδου έχουν ήδη προβεί σε κάποιες πρωτοβουλίες, μέχρι σήμερα δεν υπάρχει καμμία υποστήριξη ή τεχνική βοήθεια από την πλευρά του επίσημου κρατικού φορέα (2,4,6,11).

Γενικά, η έκλυση φορμαλδεΐδης από μοριοσανίδες, ινοσανίδες, κ.ά. ουσιαστικά επηρεάζεται τόσο από εξωγενείς παράγοντες, όπως η θερμοκρασία, η υγρασία του αέρα, κ.ά., όσο και από ενδογενείς παράγοντες, όπως το είδος του ξύλου, ο τύπος της συγκολλητικής ουσίας, οι συνθήκες παραγωγής, κ.ά. (6,7,8,11,12). Η μεγαλύτερη

έκλυση φορμαλδεΐδης σε εσωτερικούς χώρους γίνεται από συγκολλημένα προϊόντα ξύλου (κυρίως μοριοσανίδες) που έχουν συγκολληθεί με ρητίνες ουρίας-φορμαλδεΐδης (1,2,4,6,7,11). Σημειώνεται εδώ ότι η φορμαλδεΐδη περιέχεται ακόμα στον καπνό του τσιγάρου και στα αέρια καύσης από κοινές σόμπες θέρμανσης ή θερμάστρες υγραερίου. Επίσης, φορμαλδεΐδη εκλύεται από βερνίκια ουρίας-φορμαλδεΐδης και αφρό που χρησιμοποιείται σε μονωτικές επιφάνειες και ταπετσαρίες (6,7,12).

ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΗΣ ΕΚΛΥΣΗΣ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΟΥ

Η φορμαλδεΐδη αρχικά θεωρήθηκε ως ασφαλές χημικό, επειδή έχει οξεία οσμή, η οποία ουσιαστικά προφύλασσε τον άνθρωπο από την υπερβολική έκθεση (1). Σήμερα, αν και υπάρχουν ενδείξεις ότι η φορμαλδεΐδη προκαλεί καρκίνο στα ζώα (13,14,15,16), δεν υπάρχουν αποδείξεις ότι είναι καρκινογόνος ουσία για τον άνθρωπο. Η φορμαλδεΐδη είναι πολύ δραστική ουσία και ενώνεται εύκολα και γρήγορα με τις πρωτεΐνες του ανθρώπινου σώματος (5,17,18). Ακόμη και σε χαμηλή συγκέντρωση μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό στους οφθαλμούς, στη βλεννογόνο της μύτης και στο λαιμό (17,18,19,20,21,22). Τα αποτελέσματα της

| ΠΙΝΑΚΑΣ 1. | | |
|---------------------------------------------------------------------------|-------------------|--------------|
| Επίδραση της φορμαλδεΐδης στον άνθρωπο μετά από έκθεση μικρής διάρκειας * | | |
| Είδος επίδρασης | Μέσος όρος(mg/m3) | Εύρος(mg/m3) |
| Ερεθισμός βλεννογόνου (όριο ανίχνευσης) | 0,1 | 0,06 - 1,2 |
| Ερεθισμός οφθαλμών (όριο ανίχνευσης) | 0,5 | 0,01 - 1,9 |
| Ερεθισμός λαιμού (όριο ανίχνευσης) | 0,6 | 0,1 - 3,1 |
| Δριμής αίσθηση σε μύτη και οφθαλμούς | 3,1 | 2,5 - 3,7 |
| Δακρυροΐα (ελαφρά), ανεκτή για 30 min | 5,6 | 5,0 - 8,2 |
| Δακρυροΐα (πολύ ισχυρή) | 17,8 | 12 - 25 |
| Κίνδυνος για τη ζωή, πνευμονία | 37,5 | 37 - 60 |
| Θάνατος | 125 | 6 - 125 |
| *ΠΗΓΗ : CEC (1991) | | |

ΦΟΡΜΑΛΔΕΪΔΗ

σύντομης έκθεσης (έκθεση μικρής διάρκειας) του ανθρώπου σε φορμαλδεΐδη παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίν. 1 (10). Συνήθως, οποιαδήποτε ενόχληση εξαφανίζεται σχεδόν αμέσως, εάν παρασχεθεί γρήγορα φρέσκος αέρας. Ωστόσο, σε μερικές περιπτώσεις είναι δυνατόν να παρουσιασθούν αλλεργικά συμπτώματα και απαιτείται πλήρης αποφυγή της έκθεσης σε φορμαλδεΐδη (5,10). Σημειώνεται ότι η φορμαλδεΐδη δεν συσσωρεύεται ούτε στο περιβάλλον ούτε στον ανθρώπινο οργανισμό, γιατί γρήγορα οξειδώνεται ή βιοδιασπάται. Στην ατμόσφαιρα η φορμαλδεΐδη έχει ημιπερίοδο ζωής μόλις μερικές ώρες, ενώ στον ανθρώπινο οργανισμό μόλις 1,5 λεπτό (min), επειδή η εξωγενής φορμαλδεΐδη μεταβολίζεται προς μυρμηγκικό οξύ και διοξείδιο του άνθρακα (5,7). Είναι σημαντικό το γεγονός ότι η ύπαρξη έντονης οσμής της φορμαλδεΐδης προδίδει την παρουσία της και μειώνει τον κίνδυνο μακράς έκθεσης. Οι αναλογίες της φορμαλδεΐδης σε διάφορα περιβάλλοντα παρουσιάζονται στον Πίν. 2 που ακολουθεί (10). Αν και η έκθεση σε φορμαλδεΐδη είναι επίσης πιθανό να προκαλέσει πονοκεφάλους, δερματίτιδες και άσθμα, μόνο ένα σχετικά μικρό μέρος του ανθρώπινου πληθυσμού είναι υπερευαίσθητο σε αυτή (4,5,18,20,21). Οι συνέπειες είναι πιο σοβαρές, όταν υπάρχει μακρόχρονη έκθεση σε φορμαλδεΐδη. Υπάρχει ακόμα σοβαρή υποψία ότι η φορμαλδεΐδη μπορεί να προκαλεί και καρκίνο. Σε αναφορά του Εθνικού Ινστιτούτου Επαγγελματικής Ασφάλειας και Υγείας των Η.Π.Α., οι επιστήμονες είναι κατηγορηματικοί, όσον αφορά την παραπάνω υποψία

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.

Αναλογίες της φορμαλδεΐδης σε διάφορα περιβάλλοντα *

| Περιβάλλον | Υπολογισθείσα συγκέντρωση HCHO (mg/m ³) | Ημερήσια αναρρόφηση HCHO (mg) |
|----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|----------------------------------|
| Αέρας | 0,01 | 0,02 |
| Οικία (65%), (μοριοσανίδες) | 0,08 - 0,80 | 1 - 10 |
| Εργασία (25%), χωρίς επαγγελματικό κίνδυνο | 0,04 - 0,16 | 0,2 - 0,8 |
| Εργασία (25%), με 1 mg/m ³ επαγγελματικό κίνδυνο | 1,0 | 5,0 |
| Εργασία, (με καπνούς τσιγάρου) | 0,02 - 0,20 | 0,1 - 1,0 |
| Κάπνισμα τσιγάρου, (20 ανά ημέρα) | -- | 1,0 |
| *ΠΗΓΗ : CEC (1991) | | |

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.

Κατάταξη των μοριοσανίδων με βάση την έκλυση φορμαλδεΐδης *

| Κλάση | Συγκέντρωση (ppm) σε 40m ³ chamber 1 | Τιμή Perforator (mg/100g) 2 |
|------------------------------------------|----------------------------------------------------|--------------------------------|
| E0 | < 0,015 | < 1,0 |
| E1 | 0,015 - 0,1 | 1,0 - 10 |
| E2 | 0,1 - 1,0 | 10 - 30 |
| E3 | 1,0 - 2,3 | 30 - 60 |
| 1 Μέθοδος Walk-in-chamber, EN 717-1 (27) | | |
| 2 Μέθοδος Perforator, EN 120 (28) | | |
| *ΠΗΓΗ : Markessini (1994) & Wolf (1997) | | |

(23). Αποτελέσματα άλλων ερευνών έδειξαν ότι παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση των παθήσεων στους πνεύμονες και στο ρινοφάρυγγα εργατών εκτεθειμένων σε φορμαλδεΐδη στον εργασιακό τους χώρο, ενώ σε άλλες περιπτώσεις παρατηρήθηκε αύξηση των παθήσεων όγκου στη στοματική κοιλότητα εργατών σε άλλες χημικές βιομηχανίες (24,25).

ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΔΙΕΘΝΕΙΣ ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ

Τα τελευταία χρόνια έχει ευαισθητοποιηθεί σημαντικά η διεθνής κοινή γνώμη και η νομοθεσία έχει προσαρμοσθεί προς την κατεύθυνση της μείωσης των επιτρεπτών ορίων έκθεσης σε φορμαλδεΐδη. Στις Η.Π.Α., με βάση τους ισχύοντες κανονισμούς, απαγορεύεται η συγκέντρωση της φορμαλδεΐδης σε εσωτερικό χώρο να υπερβαίνει το όριο των 0,4 ppm (μέρη στο εκατομμύριο). Στην Ευρώπη, με πρωτόπορο τη Γερμανία, έχουν ήδη γίνει ρυθμίσεις για το θέμα αυτό - και σε αντίθεση με τις Η.Π.Α. - οι ρυθμίσεις αυτές εστιάζονται όχι στη συγκέντρωση του ρυπαντή στο χώρο, αλλά στην περιεκτικότητα του τελικού προϊόντος σε ελεύθερη φορμαλδεΐδη (10). Η πρώτη προσπάθεια τυποποίησης της έκλυσης αυτής φαίνεται στον Πίν. 3, όπου και γίνεται κατάταξη των μοριοσανίδων - δηλαδή των συγκολλημένων προϊόντων με τη μεγαλύτερη έκλυση φορμαλδεΐδης - με βάση το επίπεδο της έκλυσης αυτής (κλάσεις E0, E1, E2, E3) (6,26). Ακόμα στον Πίν. 4 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα ανώτατα επιτρεπτά ό-

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.

Ανώτατα επιτρεπτά όρια έκλυσης φορμαλδεΐδης σε διάφορες χώρες *

| ΧΩΡΑ | ΚΑΤΟΙΚΙΑ Συγκέντρωση HCHO (ppm) | ΕΡΓΑΣΙΑ Συγκέντρωση HCHO (ppm) | ΜΟΡΙΟΣΑΝΙΔΕΣ Τιμή Perforator (mg/100g) |
|-------------|---------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------------|
| Η.Π.Α. | 0,10 | 1,0 | - |
| Δανία | 0,12 | 0,3 | 10 |
| Φινλανδία | 0,12 | 0,5 | 10 |
| Νορβηγία | 0,10 | 0,5 | - |
| Σουηδία | 0,20 | 0,5 | 6,5 |
| Αυστρία | 0,10 | 0,5 | 6,5 |
| Γερμανία | 0,10 | 0,5 | 6,5 |
| Ελβετία | 0,10 | 0,5 | 10 |
| Μ. Βρετανία | καμμία ρύθμιση | 2,0 | - |
| Βέλγιο | καμμία ρύθμιση | 1,0 | - |
| Ολλανδία | 0,10 | καμμία ρύθμιση | 10 |
| Γαλλία | καμμία ρύθμιση | 2,0 | 50 |
| Ιταλία | 0,10 | καμμία ρύθμιση | - |
| Αυστραλία | 0,10 | 1,0 | - |
| Καναδάς | 0,10 | 1,0 | - |
| Ελλάδα | καμμία ρύθμιση | καμμία ρύθμιση | - |

*ΠΗΓΗ : Μαρκεσίνη (1993) & CEN (1996)

ρια έκλυσης φορμαλδεΐδης που έχουν καθιερωθεί και ισχύουν σήμερα σε διάφορες χώρες του κόσμου (4,29). Στις περισσότερες από αυτές τα όρια σε κατοικήσιμο χώρο κυμαίνονται γύρω στα 0,1 ppm. Ο Καναδάς και η Νορβηγία συστήνουν τα 0,05 ppm (στόχος) με όριο στην πράξη τα 0,1 ppm. Υπάρχουν έτσι εννέα χώρες με ρυθμίσεις των ορίων γύρω στα 0,10 ppm (η Δανία και η Φινλανδία είναι στα 0,12 ppm), ενώ η Σουηδία έχει ρύθμιση στα 0,20 ppm και τέσσερις χώρες δεν έχουν ρύθμιση, όσον αφορά το κατοικήσιμο χώρο. Για το χώρο εργασίας, δεκατρείς χώρες έχουν ρυθμίσεις ανώτατου επιτρεπτού ορίου συγκέντρωσης φορμαλδεΐδης. Η Δανία έχει όριο τα 0,3 ppm, έξι χώρες έχουν όριο τα 0,5 ppm, ενώ τέσσερις χώρες είναι στα 1,0 ppm και δύο στα 2,0 ppm (Γαλλία, Μ. Βρετανία). Αναφορικά με την έκλυση φορμαλδεΐδης από μορισανίδες, η μέθοδος Perforator (28) είναι η πιο διαδεδομένη και η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη στις χώρες της Ευρώπης με επιτρεπτά όρια από 6,5 - 10mg φορμαλδεΐδης ανά 100g ξηρής μορισανίδας (δηλαδή η μέθοδος αυτή προσδιορίζει την περιεκτικότητα της φορμαλδεΐδης στο τελικό προϊόν). Επίσης στη Γερμανία έχει τεθεί σε κυκλοφορία το σήμα "Blue Angel" (είδος οικολογικού σήματος) που τοποθετείται σε συγκολλημένα

προϊόντα ξύλου με εξαιρετικά χαμηλή περιεκτικότητα σε φορμαλδεΐδη (με τιμή Perforator γύρω στα 3,0-3,2mg/100g για περιεχομένη υγρασία 6,5%) (26,30). Τέτοια προϊόντα ανήκουν στην κατηγορία των περιβαλλοντικά φιλικών προϊόντων. Στην Ευρώπη αυτή τη στιγμή υπάρχουν και εφαρμόζονται - εκτός από τη μέθοδο Perforator - άλλες τρεις μέθοδοι για τη μέτρηση της έκλυσης φορμαλδεΐδης (31), οι οποίες έχουν προταθεί και εγκριθεί από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή Προτύπων CEN (Comiti Europien de Normalisation). Είναι η μέθοδος Walk-in-chamber (27), η μέθοδος Gas analysis (32) και η μέθοδος Flask-method (33).

Σήμερα, σε όλες τις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης υπάρχει η τάση για περαιτέρω μείωση των ανώτατων ορίων έκ-

κλυσης φορμαλδεΐδης. Στη χώρα μας, ωστόσο, τόσο η βιομηχανία όσο και ο κρατικός φορέας δεν φαίνεται να παρακολουθούν τις διεθνείς εξελίξεις (4,11,12). Έρευνες έχουν δείξει ότι - εκτός ελάχιστων εξαιρέσεων - τα συγκολλημένα προϊόντα ξύλου της ελληνικής βιομηχανίας εκλύουν υπερβολικά μεγάλες ποσότητες ελεύθερης φορμαλδεΐδης που κυμαίνονται (σε τιμές Perforator) γύρω στα 20-90mg/100g (11,12,34) για τις μορισανίδες και γύρω στα 60-70mg/100g (12) για τις ινοσανίδες μέσης πυκνότητας. Πάντως, αν και έχει τονισθεί στο παρελθόν (2,4,6,11,12), σχετικές διατάξεις και κανονισμοί δεν έχουν θεσπισθεί στη χώρα μας από το επίσημο κράτος. Ορισμένες ελληνικές βιομηχανίες (34) κάνουν κάποιες προσπάθειες να προσαρμοσθούν στις σύγχρονες απαιτήσεις που σχετίζονται με τη μείωση της έκλυσης φορμαλδεΐδης, ελάχιστα, όμως, έχουν ουσιαστικά αποτελέσματα.

ΤΡΟΠΟΙ ΜΕΙΩΣΗΣ ΤΗΣ ΕΚΛΥΣΗΣ

Οι τρόποι μείωσης της έκλυσης φορμαλδεΐδης από συγκολλημένα προϊόντα ξύλου που έχουν εφαρμοσθεί και εφαρμόζονται μέχρι σήμερα περιλαμβάνουν μεταξύ των άλλων : (α) τη μείωση του μοριακού λόγου φορμαλδεΐδης προς ουρία, (β)

την προσθήκη βελτιωτικών ουσιών, (γ) τη χρήση δεσμευτικών φορμαλδεΐδης και (δ) τη χρήση ειδικών καταλυτών (σκληρυντικών).

Η πρώτη ερευνητική προσπάθεια ξεκίνησε με τη μείωση του μοριακού λόγου (αναλογίας) φορμαλδεΐδης : ουρίας με σκοπό τη μείωση της έκλυσης, αφού αυτή εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από τον παραπάνω λόγο (2,5,6,7,11,12,35). Ο μοριακός αυτός λόγος είναι συνήθως μεγαλύτερος της μονάδας και στο τελικό προϊόν υπάρχει πάντα κάποιο ποσοστό ελεύθερης φορμαλδεΐδης. Σήμερα, στην Ευρώπη - τουλάχιστον στις χώρες της Κ. Ευρώπης - οι περισσότερες ρητίνες με βάση τη φορμαλδεΐδη έχουν μοριακό λόγο μεταξύ 1,05 - 1,20, ενώ πριν από δέκα χρόνια οι ρητίνες αυτές είχαν μοριακό λόγο μεταξύ 1,4 - 1,6. Πρέπει να τονισθεί εδώ ότι η μείωση του μοριακού λόγου από το 1,5 στο 1,1 είναι δυνατόν να μειώσει την έκλυση φορμαλδεΐδης μέχρι και 10 φορές (4,5,11). Η μείωση του μοριακού λόγου επιτεύχθηκε στην αρχή με την εισαγωγή ενός ή δύο επιπλέον σταδίων προσθήκης της ουρίας στο σύστημα. Η ουρία αντιδρά έτσι με τη φορμαλδεΐδη και την ελεύθερη φορμαλδεΐδη της ρητίνης και η ελεύθερη φορμαλδεΐδη που εκλύεται από το τελικό προϊόν μειώνεται δραστικά. Βέβαια, η μείωση του μοριακού λόγου έχει και ανεπιθύμητες παρενέργειες τόσο στη δραστικότητα,

όσο και στη συγκολλητική ικανότητα της ρητίνης. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα τη χρήση μεγαλύτερων χρόνων πίεσης, αυστηρότερο έλεγχο της υγρασίας και μεγαλύτερα ποσοστά συγκολλητικής ουσίας, ενώ τα προϊόντα παρουσίασαν μειωμένη μηχανική αντοχή και αντοχή στην υγρασία (5,7,11,12). Έτσι, στη συνέχεια έγινε προσπάθεια προσθήκης βελτιωτικών ουσιών (κυρίως μελαμίνης σε ποσοστό 1-4%) με αποτέλεσμα να υπάρξουν ικανοποιητικές τελικές ιδιότητες με ταυτόχρονη, ωστόσο, αύξηση του τελικού κόστους. Μία άλλη προσέγγιση που επιχειρήθηκε και επιχειρείται εντονότερα σήμερα είναι η χρήση ειδικών χημικών ουσιών που δεσμεύουν τη φορμαλδεΐδη (δεσμευτικά φορμαλδεΐδης) και οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ποσοστό μέχρι 25% της ρητίνης και να πετύχουν μείωση της έκλυσης φορμαλδεΐδης μέχρι και 60% (5,36). Η χρήση δεσμευτικών φορμαλδεΐδης πρακτικά έχει πολλά πλεονεκτήματα, όπως το ότι : (α) δίνει την ευελιξία στον παραγωγό να χρησιμοποιήσει την κατάλληλη ποσότητα για να επιτύχει την επιθυμητή μείωση ανάλογα με τις απαιτήσεις της παραγωγής και (β) μπορούν να παραχθούν ρητίνες υψηλότερου μοριακού λόγου με κατάλληλη χρήση τέτοιων ουσιών (5).

Σήμερα, στην Ευρώπη έχουν εμφανιστεί νέες ρητίνες που έχουν το πλεονέκτημα να αποδίδουν χαμηλή έκλυση φορμαλδεΐδης (όπως οι ρητίνες χαμηλού μοριακού λόγου) και ικανοποιητικές ιδιότητες στο τελικό προϊόν (όπως οι ρητίνες υψηλού μοριακού λόγου). Βέβαια, η παραγωγή τέτοιων ειδικών ρητινών απαιτεί πολύ αυστηρό έλεγχο των συνθηκών παραγωγής (θερμοκρασία, pH, χρόνος αντίδρασης, κ.ά.). Πρόσφατες βιομηχανικές δοκιμές έδωσαν πολύ θετικά αποτελέσματα με την παραγωγή ρητινών για μοριοσανίδες με έκλυση φορμαλδεΐδης (τιμές Perforator) γύρω στα 1,9mg/100g (βλ. Πίν. 5) (6,36) χωρίς χειροτέρευση των τελικών ιδιοτήτων και χωρίς μεταβολές στις άλλες παραμέτρους (χρόνο πίεσης, ποσοστό ρητίνης). Χαρακτηριστικό των αποτελεσμάτων αυτών είναι το γεγονός ότι, ενώ διατηρήθηκαν

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.

Βιομηχανικές δοκιμές για παραγωγή μοριοσανίδων με πολύ χαμηλή έκλυση φορμαλδεΐδης *

| Παράμετροι παραγωγής & τελικές ιδιότητες | Δοκιμή - I - | Δοκιμή - II - |
|------------------------------------------|--------------|---------------|
| % ρητίνης/ξύλο (μεσαία στρώση) | 8,0 | 8,0 |
| % ρητίνης/ξύλο (επιφανειακή στρώση) | 9,5 | 9,5 |
| % καταλύτη/ρητίνη | 2,5 | 2,5 |
| % δεσμευτικού/υγρή ρητίνη | -- | 25,0 |
| % ειδικού σκληρυντικού/καταλύτη | -- | 25,0 |
| Χρόνος πίεσης (sec/mm) | 7,0 | 7,0 |
| Θερμοκρασία πίεσης (oC) | 200 | 200 |
| Πάχος (mm) | 16,1 | 16,1 |
| Πυκνότητα (Kg/m ³) | 651,0 | 658,0 |
| Εσωτερική αντοχή (N/mm ²) | 0,50 | 0,48 |
| Αντοχή σε κάμψη (N/mm ²) | 17,2 | 17,3 |
| % διόγκωση σε νερό (2h) | 5,1 | 5,5 |
| % διόγκωση σε νερό (24h) | 13,9 | 13,7 |
| Ελεύθερη φορμαλδεΐδη (mg/100g) | 7,6 | 1,9 |
| Περιεχομένη υγρασία (%) | 6,7 | 6,5 |

*ΠΗΓΗ : Markessini (1994) & ARI Ltd. (1996)

σταθερές όλες οι παράμετροι της παραγωγής, το τελικό προϊόν παρουσίασε ποσοστό έκλυσης φορμαλδεΐδης τέσσερις φορές χαμηλότερο.

Εκτός των παραπάνω, ένας άλλος τρόπος μείωσης της έκλυσης φορμαλδεΐδης είναι η αλλαγή των καταλυτών (σκληρυντικών) που χρησιμοποιούνται έως σήμερα. Είναι γεγονός ότι το χλωριούχο αμμώνιο και το θειικό αμμώνιο που κυρίως χρησιμοποιούνταν μέχρι σήμερα δεν μπορούν να αποδώσουν ικανοποιητικά αποτελέσματα με τις νέες ρητίνες (5,6,36). Η δράση των παραπάνω σκληρυντικών ουσιών εξαρτάται κυρίως από την ελεύθερη φορμαλδεΐδη που υπάρχει στη ρητίνη, επειδή όταν αυτά αντιδρούν με τη φορμαλδεΐδη απελευθερώνουν υδροχλωρικό ή θειικό οξύ που προκαλεί πτώση του pH με αποτέλεσμα την επιτάχυνση της αντίδρασης πολυμερισμού (5,36). Άρα, μόνον η χρήση ειδικών καταλυτών, των οποίων η δράση δεν θα εξαρτάται από την υπάρχουσα ελεύθερη φορμαλδεΐδη, μπορεί να βοηθήσει συμπληρωματικά στην επίλυση του συγκεκριμένου προβλήματος.

Τέλος, θα πρέπει να υπογραμμισθεί ότι η βιομηχανική πρακτική έχει δείξει μέχρι σήμερα ότι ο πλέον βέλτιστος τρόπος επίλυσης του προβλήματος της έκλυσης φορμαλδεΐδης θα πρέπει να στηριχθεί σε νέα ρητινικά (συγκολλητικά) συστήματα, στα οποία θα απαιτείται η χρήση όχι μόνο νέων ρητινών, αλλά και δεσμευτικών φορμαλδεΐδης με ειδικούς καταλύτες (σκληρυντικά) για ενίσχυση του κάθε συστήματος. Αναμφίβολα, η παραγωγή τέτοιων ρητινικών συστημάτων προϋποθέτει και απαιτεί όχι μόνο υψηλή τεχνογνωσία και ειδικό εξοπλισμό, αλλά και λεπτομερή και αυστηρό έλεγχο των παραμέτρων της παραγωγικής διαδικασίας.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα κυριότερα συμπεράσματα που μπορούν να εξαχθούν από την παρούσα συνθετική εργασία μπορούν να συνοψισθούν, όπως παρακάτω :

- Η έκλυση φορμαλδεΐδης από συγκολλημένα προϊόντα ξύλου προκαλεί εδώ και αρκετά χρόνια ποικίλα προβλήματα υγείας στον άνθρωπο, αν και τα τελευταία χρόνια με τη συμβολή της έρευνας το πρόβλημα αυτό - ειδικά στις χώρες της Ευρώπης - έχει περιοριστεί σε μεγάλο βαθμό.
- Σε παγκόσμιο επίπεδο, οι κανονισμοί που σχετίζονται με την έκλυση φορμαλδεΐδης έχουν γίνει πολύ αυστηροί, ενώ υπάρχει έντονη τάση για περαιτέρω μείωση των ανώτατων

επιτρεπτών ορίων έκλυσης.

- Σε ευρωπαϊκό επίπεδο, έχει επιτευχθεί εναρμόνιση, όσον αφορά τις προδιαγραφές που αφορούν τον προσδιορισμό της έκλυσης φορμαλδεΐδης από συγκολλημένα προϊόντα ξύλου. Οι προδιαγραφές αυτές έχουν εκδοθεί από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή Προτύπων (CEN).
- Ο καλύτερος τρόπος για την οριστική επίλυση του προβλήματος της έκλυσης φορμαλδεΐδης διαφαίνεται να είναι η χρησιμοποίηση νέων ρητινικών συστημάτων σε συνδυασμό με τη χρήση δεσμευτικών φορμαλδεΐδης και ειδικών καταλυτών.
- Τέλος, σε εθνικό επίπεδο, είναι πλέον επιτακτική και επιβεβλημένη η ανάγκη για καθιέρωση από το επίσημο κράτος ανώτατων επιτρεπτών ορίων έκλυσης φορμαλδεΐδης τόσο από την άποψη ελέγχου της εγχώριας παραγωγής, όσο κυρίως από την άποψη προστασίας της υγείας των εργαζομένων και των καταναλωτών συγκολλημένων προϊόντων ξύλου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. MEYER, B. (1979). Urea-Formaldehyde Resins. Addison-Wesley Publisher, Reading, MA, USA.
2. ΦΙΛΙΠΠΟΥ, Ι. (1984). Το πρόβλημα της έκλυσης φορμαλδεΐδης από μοριοσανίδες. Τρόποι αντιμετώπισής του. Πρακτικά 4ου Συνεδρίου - Επίπλου - Διακοσμήσεως - Εξοπλισμού - Μηχανημάτων FURNIDEC, Θεσσαλονίκη.
3. ΔΗΜΗΤΡΑΚΟΠΟΥΛΟΣ, Α. Π. (1984). Ερεθιστικοί ατμοί φορμαλδεΐδης από μοριοπλάκες και άλλα συγκολλημένα προϊόντα ξύλου. Πρακτικά 4ου Συνεδρίου - Επίπλου - Διακοσμήσεως - Εξοπλισμού - Μηχανημάτων FURNIDEC, Θεσσαλονίκη.
4. ΜΑΡΚΕΣΙΝΗ, Ε. (1993). Η φορμαλδεΐδη ως ρυπαντής εσωτερικών χώρων - Μία σύντομη ανασκόπηση. ΜΝΗΜΕΙΟ & Περιβάλλον 1: 73-77.
5. ΜΑΡΚΕΣΙΝΗ, Ε. (1994). Εκπομπή φορμαλδεΐδης από προϊόντα τεχνητής ξυλείας. Adhesives Research Institute Ltd., Θεσσαλονίκη (αδημοσίευτη).
6. ΜΑΡΚΕΣΙΝΗ, Ε. (1994). Formaldehyde emissions from wood based panels and ways to reduce them. ΜΝΗΜΕΙΟ & Περιβάλλον 2: 57-64.
7. ROFFAEL, E. (1993). Formaldehyde release from particleboard and other wood based panels. Eds. K.C. Khoo, M.P. Koh, C.L. Ong. Forest Research Institute Malaysia, Rec. No. 37, Kuala Lumpur, Malaysia.
8. BJFG - Bundesministerium fur Jugend, Familie und Gesundheit (1984). Formaldehyd. FRG, Berlin, Germany.
9. SUNDIN, E. B. (1985). The formaldehyde situation in Europe. Proc. of 19th Int. Comp. Mat. Symp., W.S.U., Pullman, WA, pp. 255-275.
10. CEC - Commission of the European Communities (1991). Indoor air pollution by formaldehyde in the European Countries. Eds. H. Knoepfel, H. Moelhave & B. Seifert - Final Report - pp. 2-10.
11. ΦΙΛΙΠΠΟΥ, Ι. (1989). Συγκολλητικές ουσίες ουρίας-φορμαλδεΐδης

- στην ελληνική παραγωγή μοριοσανίδων. Επίπεδα έκλυσης φορμαλδεΐδης. Τεχνικά Χρονικά Γ, 2 (9): 83-98.
12. ΓΡΗΓΟΡΙΟΥ, Α. (1986). Έκλυση φορμαλδεΐδης από μοριοπλάκες εγχώριας παραγωγής και εισαγόμενες ινοπλάκες μέσης πυκνότητας. Τεχνικά Χρονικά Γ, 1 (6): 5-32.
 13. KERN, W. D., et. al. (1983). Carcinogenicity of formaldehyde in rats and mice after long term inhalation exposure. *Cancer Res.* 43: 4382-4392.
 14. ALBERT, R. E., et. al. (1982). Gaseous formaldehyde and hydrogen chloride induction of nasal cancer in the rat. *J. Natl. Cancer Inst.* 68: 597.
 15. BLAIR, A., et. al. (1986). Mortality among industrial workers exposed to formaldehyde. *J. Natl. Cancer Inst.* 76: 1071-1084.
 16. BLAIR, A., et. al. (1987). Cancers of the nasopharynx and oropharynx and formaldehyde exposure. *J. Natl. Cancer Inst.* 78 (1): 191.
 17. CLARY, J. (1983). A review of the Health Effects of Formaldehyde. Proc. of 17th Particleboard Symp., W.S.U., Pullman, WA, pp. 219-226.
 18. MILLER, B. H. & H. P. BLEJER (1966). Report of an Occupational Health Study of Formaldehyde Concentrations at Maximes. Dept. of Public Health, Study No. 1838: 5, Los Angeles, California, USA.
 19. SCHUCK, E. A., et. al. (1966). Eye irritation response at low concentrations of irritants. *Arch. Environ. Health* 13: 570-575.
 20. SIM, V. & R. PATTLE (1957). Effect of possible smog irritants on human subjects. *J. Am. Med. Assoc.* 165: 1908-1913.
 21. WALKER, J. (1966). Formaldehyde. Ed. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, V. 10: 77-99, Wiley-Interscience Publ., New York.
 22. ZAEVA, G., et. al. (1968). Materials for revision of the maximal permissible concentrations of formaldehyde in the inside atmosphere of industrial premises. *Gig. Tr. Prof. Zabol.* 12: 16-20 (in Russian).
 23. NIOSH - National Institute of Occupational Safety and Health (1981). Formaldehyde: Evidence of Carcinogenicity, Rep. No. 81-101, CIB-34.
 24. STAYNER, R., et. al. (1984). Proportionate mortality study of workers exposed to formaldehyde in the garment industry. *Am. J. Epidemiol.* 120: 458-459.
 25. VAUGHAN T. L., et. al. (1986). Formaldehyde and cancers of the pharynx, sinus and nasal cavity: Parts I & II. *Int. J. Cancer* 38 (5): 677-683 & 685-688.
 26. WOLF, F. (1997). Wood-based panels produced with amino resins with formaldehyde release "like natural wood". Proc. of 1st European Panel Prod. Symp., pp. 243-249.
 27. CEN (1994). EN 717-1: Determination of formaldehyde release - Part 1 : Walk-in-chamber reference method. CEN, Brussels, Belgium.
 28. CEN (1992). EN 120: Determination of formaldehyde content - Extraction method called the perforator method. CEN, Brussels, Belgium.
 29. CEN (1996). EN 312-1: Particleboards - Specifications - Part 1 : General requirements. CEN, Brussels, Belgium.
 30. DUNKY, M. (1997). Amino plastic glue resins : State of the art to meet the challenges of the wood based panels industry. Proc. of 3rd Int. Conf. Dev. For. Wood Sci. & Techn., Sept. 1997, pp. 385-392, Belgrade, Yugoslavia.
 31. MEYER, B. & C. BOEHME (1997). Formaldehyde emission from solid wood. *Forest Prod. J.* 47 (5): 45-48.
 32. CEN (1994). EN 717-2: Determination of formaldehyde release - Part 2 : Formaldehyde release by the gas analysis method. CEN, Brussels, Belgium.
 33. CEN (1994). EN 717-3: Determination of formaldehyde release - Part 3 : Formaldehyde release by the flask method. CEN, Brussels, Belgium.
 34. ARI Ltd. (1995). Έκλυση φορμαλδεΐδης από μοριοσανίδες ελληνικής παραγωγής. Αδημοσίευτα ερευνητικά στοιχεία.
 35. MYERS, G. (1984). How molar ratio of UF resin affects formaldehyde emission and the other properties. *Forest Prod. J.* 34 (5): 35-41.
 36. ARI Ltd. (1996). Research results (unpublished).

ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΤΑΙΡΕΙΑ A.R.I. Ltd.

Η εταιρεία A.R.I. Ltd. είναι ένα ιδιωτικό ερευνητικό ινστιτούτο συγκολλητικών ουσιών που εδρεύει στη Θεσσαλονίκη και ειδικεύεται πάνω στην έρευνα χημικών ουσιών που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία σύνθετων προϊόντων ξύλου. Η A.R.I. Ltd. δημιουργήθηκε σαν ανεξάρτητη εταιρεία το 1989, αν και προϋπήρχε σαν ερευνητικό τμήμα της εταιρείας MARLIT Ltd., η οποία είναι βιομηχανική εταιρεία χημικών παρασκευασμάτων που εδρεύει στη Γέφυρα Θεσσαλονίκης από το 1980. Σήμερα, η κύρια δραστηριότητα της A.R.I. Ltd. είναι η έρευνα και η ανάπτυξη (R&D) στην επιστημονική περιοχή των συνθετικών ρητινών (συγκολλητι-

κών ουσιών) με βάση τη φορμαλδεΐδη και των προσθετικών ουσιών τους, όπως λ.χ. δεσμευτικών φορμαλδεΐδης, υποκατάστατων, γαλακτωμάτων και σκληρυντικών ουσιών (ειδικών καταλυτών). Η εταιρεία A.R.I. Ltd. κατέχει και αναπτύσσει τεχνογνωσία (know-how) που έχει παρακωρηθεί και χρησιμοποιείται (παρακώρηση δικαιωμάτων χρήσης) σε περισσότερες από 26 χώρες, ενώ το ειδικευμένο προσωπικό της - με τη γνώση και την εμπειρία που διαθέτει - παρέχει τεχνική βοήθεια και υπηρεσίες σε περισσότερες από 100 βιομηχανίες μοριοσανίδων και ινοσανίδων μέσης πυκνότητας (MDF) ανά την υφήλιο.. □