

# ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

FAKULTA LESNICKÁ A DŘEVAŘSKÁ

Katedra zpracování dřeva

Obor: Dřevařské inženýrství



**Hodnocení korelační závislosti mezi jednotlivými metodami pro zjišťování úniku formaldehydu u dřevotřískových a dřevovláknitých desek.**

*Evaluation of the Relationship between Test Methods for Determination of Formaldehyde Emission from Particleboards and Fibreboards.*

Autor diplomové práce: Bc. Radim Adam

Vedoucí diplomové práce: Ing. Martin Böhm, Ph.D.

**Praha 2011**

## **ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE** **(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)**

pro: Bc. Radima Adama  
obor: Dřevařské inženýrství

Název tématu: **Hodnocení korelační závislosti mezi jednotlivými metodami pro zjišťování úniku formaldehydu u dřevotřískových a dřevovláknitých desek**

Název tématu v anglickém jazyce: **Evaluation of the relationship between test methods for determination of formaldehyde emission from particleboards and fiberboards**

### Zásady pro vypracování:

1. Vytvoření osnovy a časového harmonogramu zpracování DP
2. Podrobné prostudování uvedené problematiky
3. Volba typu materiálů pro zkušební měření
4. Vypracování literární rešerše
5. Zajištění zkušebního materiálu ve statisticky průkazném množství
6. Provedení experimentálních měření
7. Vyhodnocení zjištěných výsledků zkoušek.
8. Odevzdání práce v tištěné i elektronické podobě (součástí diplomové práce je abstrakt a klíčová slova v českém a světovém jazyce – angličtině).

Rozsah grafických prací: 10 – 20 stran

Rozsah průvodní zprávy: 40 – 60 stran

Seznam odborné literatury:

1. Sedliačik, M., Sedliačik, J. (1998) Chemické látky v dřevářském průmyslu. Technická univerzita, Zvolen.
2. Salem, M. Z. M., Böhm, M. (2010). Methods for Determination of Formaldehyde Release from Wood-Based Panels – Regulations. Česká zemědělská univerzita v Praze, FLD. COYOUS – mezinárodní konference mladých vědeckých pracovníků, 24. 3. 2010, ČZU Praha.
3. Doležal, J. (1973) Matematickostatistické metody v dřevařském průmyslu. Výzkumný a vývojový ústav dřevařský, Praha (SNTL – Nakladatelství technické literatury, Středisko interních publikací).
4. Internetové zdroje ([www.ddl.cz](http://www.ddl.cz) a další webové stránky výrobců DTD a MDF).
5. Vědecké databáze dostupné z <http://www.infozdroje.cz/>.
6. Příslušné normy ČSN EN

Vedoucí diplomové práce: Ing. Martin Böhm, Ph.D.

Datum zadání diplomové práce: 29. července 2010

Termín odevzdání diplomové práce: 30. dubna 2011



Doc. Ing. Štefan Barčík, Ph.D.

Vedoucí katedry



Prof. Ing. Vilém Podrázský, CSc.

Děkan

V Praze dne 30. července 2010

**Prohlášení:**

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci, na téma „**Hodnocení korelační závislosti mezi jednotlivými metodami pro zjišťování úniku formaldehydu u dřevotřískových a dřevovláknitých desek**“ vypracoval samostatně pod vedením Ing. Martina Böhma, PhD. a že jsem uvedl všechny literární prameny a publikace i internetové stránky, z nichž jsem čerpal.

V Praze dne 29. dubna 2011

.....

Radim ADAM

**Poděkování:**

Děkuji tímto vedoucímu mé diplomové práce Ing. Martinu Böhmovi, Ph.D. za odborné vedení a cenné rady pro měření i zpracování hodnot. Rovněž děkuji pracovníkům VVÚD Praha a Dřevozpracujícího družstva Lukavec, že mi poskytli materiály i podmínky k naměření hodnot potřebných k vypracování této diplomové práce.

Zvláštní poděkování patří mým rodičům a celé rodině, kteří mě podporovali jak finančně, tak i morálně, po celou dobu mého studia.

## **Abstrakt**

*Název:* Hodnocení korelační závislosti mezi jednotlivými metodami pro zjišťování úniku formaldehydu u dřevotřískových a dřevovláknitých desek.

*Autor:* Bc. Radim Adam

Tato diplomová práce je v první části zaměřena na vysvětlení problému postupného uvolňování formaldehydu z desek na bázi dřeva a vlivu formaldehydu na okolní prostředí. Dále je uvedena průmyslová výroba dřevotřískových a dřevovláknitých desek. Závěr teoretické části popisuje formaldehyd jako chemickou látku a způsoby měření obsahu formaldehydu v deskách. Ve druhé, experimentální části jsem měřil emise formaldehydu u DTD a MDF desek zkouškou v malé komoře, ve velké komoře a perforátorovou zkouškou. Zkoušky se od sebe liší již v samém principu odebírání formaldehydu, proto jsem naměřené hodnoty mezi sebou porovnal. Výsledkem bylo zjištění, že při použití různých typů lepidel k výrobě desek, je mezi zkouškou komorovou a zkouškou perforátorovou závislost velice podstatně menší. Je to z důvodu rozdílných vlastností užitých lepidel.

Měření bylo provedeno dle platných evropských a amerických norem. Změřená data jsou kontrolována podle literatury a statisticky vyhodnocena.

**Klíčová slova:** dřevotřískové desky, dřevovláknité desky, formaldehyd, komorová zkouška, perforátorová zkouška, emise formaldehydu.

## **Abstract**

*Title:* Evaluation of the Relationship between Test Methods for Determination of Formaldehyde Emission from Particleboards and Fibreboards.

*Author:* Bc. Radim Adam

This thesis is in the first part focused on explanation of formaldehyde emissions from wood based boards and influence of formaldehyde on ambient environment. There is also presented industrial production particleboards and fibreboards. End of theoretic part describes the formaldehyde as a chemical substance and modes of formaldehyde measuring in boards. In the second, experimental part I measured formaldehyde emissions for PB and MDF boards by small chamber, large chamber and perforator tests. The tests have different principle of formaldehyde extracting, therefore I did compare it. The outcome is: The chamber results and the perforator results, if you compare boards with used different resins, there is more less relation, than with one used resin. It is because of different characteristics used resins.

Measuring was done under a valid European and American standards. Measured data are check with literature and statistical analysed.

**Keywords:** particleboards, fibreboards, formaldehyde, chamber testing, perforator testing, formaldehyde emissions.

## Obsah

1.	Úvod.....	1
2.	Cíl práce.....	2
3.	Velkoplošné materiály na bázi dřeva.....	3
3.1	Výroba velkoplošných materiálů na bázi dřeva.....	3
3.1.1	Výroba velkoplošných materiálů obecně.....	3
3.1.2	Výroba třískových desek obecně.....	3
3.1.3	Výroba dřevotřískových desek v Dřevozpracujícím družstvu Lukavec.....	7
3.1.4	Výroba vláknitých desek obecně.....	8
3.1.5	Výroba MDF desek v Dřevozpracujícím družstvu Lukavec.....	12
3.2	Využití velkoplošných materiálů.....	13
3.3	Nebezpečí formaldehydu.....	13
3.4	Užívaná lepidla.....	14
3.5	Zjišťování množství formaldehydu.....	15
4.	Formaldehyd.....	17
4.1	Formaldehyd v průmyslu.....	18
4.2	Formaldehyd ve vnějším prostředí.....	18
4.3	Formaldehyd v interiéru.....	19
4.4	Vliv formaldehydu na člověka.....	19
4.5	Vliv formaldehydu na životní prostředí.....	20
4.6	Způsoby zjišťování a měření formaldehydu.....	20
5.	Postup měření formaldehydu perforátorovou metodou dle ČSN EN 120.....	22
5.1	Princip zkoušek.....	22
5.2	Laboratorní pomůcky, přístroje a činidla.....	22
5.3	Zkušební tělesa.....	22

5.3.1 Formát zkušebních těles.....	22
5.3.2 Manipulace se zkušebními tělesy .....	23
5.4 Postup zkoušky .....	23
5.4.1 Extrakce v perforátoru .....	23
5.4.2 Odběr vody s obsahem formaldehydu .....	24
5.4.3 Slepá zkouška .....	24
5.4.4 Zjištění obsahu formaldehydu .....	24
5.4.5 Měření absorbance .....	25
5.4.6 Měření vlhkosti .....	25
5.5 Princip spektrofotometrické acetylacetonové metody .....	25
5.6 Příprava roztoků.....	26
5.6.1 Acetylacetonový roztok .....	26
5.6.2 Roztok octanu amonného.....	26
5.6.3 Standardní roztok formaldehydu .....	26
5.6.4 Jodometrická titrace .....	27
5.6.5 Slepý pokus.....	27
5.7 Kalibrační roztok formaldehydu .....	28
5.8 Stanovení kalibrační křivky .....	28
6. Postup měření komorovou zkouškou - velká komora dle ČSN EN 717-1 .....	29
6.1 Princip zkoušek.....	29
6.2 Zařízení zkušební komory .....	29
6.3 Zkušební tělesa .....	30
6.3.1 Formát zkušebních těles.....	30
6.3.2 Manipulace se zkušebními tělesy .....	30
6.4 Postup zkoušky .....	30
6.4.1 Odběr vzduchu .....	31



6.4.2 Analýza vzorků .....	31
7. Postup měření komorovou zkouškou - malá komora dle ASTM D 6007 - 02 .....	32
7.1 Princip zkoušek.....	32
7.2 Zařízení zkušební komory .....	32
7.3 Zkušební tělesa .....	33
7.3.1 Formát zkušebních těles.....	33
7.3.2 Manipulace se zkušebními tělesy .....	33
7.4 Postup zkoušky .....	33
7.4.1 Odběr vzduchu .....	34
7.4.2 Analýza vzorků .....	34
8. Metodika vyhodnocení .....	35
8.1 Postup práce.....	35
8.2 Statistické metody.....	36
8.2.1 Popisná statistika.....	36
8.2.2 Korelace, regrese .....	37
8.2.3 Grafy .....	38
8.3 Typy zkušebních vzorků.....	38
9. Hodnoty měření .....	39
9.1 Perforátor .....	39
9.2 Malá komora .....	40
9.3 Velká komora.....	43
10. Diskuze .....	46
10.1 Vztah malá komora - Perforátor .....	46
10.2 Vztah velká komora – Perforátor.....	47
10.3 Vztah malá komora – velká komora .....	47
11. Závěr .....	48

Použité zdroje .....	50
Seznam užitých zkratk .....	53
Seznam obrázků.....	54
Seznam tabulek.....	55
Seznam grafů .....	56
Přílohy.....	57

## 1. Úvod

Dřevo je nejdéle člověkem používaný materiál, ať už na stavbu obydlí, nebo k výrobě různých předmětů a nástrojů. Rostlé dřevo je vhodným materiálem zejména pro své fyzikálně mechanické vlastnosti a snadnou opracovatelnost. Jakožto konstrukční materiál má však i některé nevýhody. Jsou to heterogenita, anizotropie a rozměrová nestálost. Navíc, co se rozměrů týče, člověk byl vždy omezen průměrem kmene stromu. V případech, kdy potřeboval materiál o větších rozměrech, musel to řešit lepením, klížením, apod. Začal proto vyrábět velkoplošné materiály ze dřeva. Tím tyto nedostatky do jisté míry odstranil, zároveň většinu požadovaných vlastností dřeva zachoval (nízkou tepelnou vodivost, dobré akustické vlastnosti, příznivé mechanické vlastnosti vzhledem k hustotě, apod.).

Princip výroby velkoplošných materiálů ze dřeva je shodný pro všechny druhy desek. Rostlé dřevo mechanicky rozmělnit na štěpky, třísky, nebo až na samotná dřevní vlákna, a následně pomocí lepidel a pryskyřic tyto částice znovu pevně spojit v požadovaném formátu a požadované tloušťce desky.

K lepení se však používají lepidla s obsahem formaldehydu, který se postupně uvolňuje do okolního prostředí a často se hromadí v obytných prostorech. Bohužel formaldehyd je látkou negativně působící na zdraví člověka. Vznikla proto v posledních letech snaha producentů velkoplošných materiálů o snížení emisí formaldehydu na minimum. Především proto, že zákazník si je nebezpečí působení formaldehydu vědom, a nízké hodnoty obsahu formaldehydu vyžaduje.

Kontrola množství uvolňovaného formaldehydu z desek se zpravidla provádí již ve výrobě. Krátce po lisování a klimatizaci nově vyrobené desky je odebrán vzorek a v laboratoři provedena analýza mechanických vlastností desky a emisí formaldehydu. V různých částech světa jsou však užívány rozdílné metody zjišťování emisí formaldehydu. Pokusím se tedy v této práci nalézt vztah mezi komorovou a perforátorovou zkouškou, které jsou v našich podmínkách používány nejčastěji.

## 2. Cíl práce

Cílem první, teoretické části je vytvořit přehledný soubor informací o výrobě, vlastnostech a nebezpečí emisí dřevotřískových a dřevovláknitých velkoplošných materiálů na bázi dřeva. Důležitou částí tohoto souboru je i podrobný popis třech způsobů laboratorního měření emisí formaldehydu:

- zkouška emisí v malé komoře,
- zkouška emisí ve velké komoře,
- zkouška metodou perforátorovou.

Hlavním cílem druhé, experimentální části práce, je naměřit hodnoty emisí vzorků dřevotřískových a dřevovláknitých desek, nalézt vzájemnou závislost mezi jednotlivými měřeními a z naměřených hodnot vytvořit přepočtový vzorec.

## 3. Velkoplošné materiály na bázi dřeva

### 3.1 Výroba velkoplošných materiálů na bázi dřeva

#### 3.1.1 Výroba velkoplošných materiálů obecně

Velkoplošné aglomerované materiály jsou plošné, nebo tvarované materiály vyrobené z částic dřeva anebo jiné ligninocelulózové hmoty (Hrázský, 1993). Podstatou výroby je vždy lepení malých dřevěných, nebo jiných ligninocelulózových částic – štěpek, třísek, pilin, nebo vláken, do velkých formátů. Postup výroby aglomerovaných materiálů lze rozdělit do třech základních procesů:

- 1) Proces dezagregace vstupní suroviny na částice (vlákna, třísky),
- 2) proces úpravy částic pro rekonstrukci do tuhého výrobku (sušení, třídění, nanášení lepidla, apod.),
- 3) proces vlastní rekonstrukce upravených částic do tuhého plošného, nebo tvarovaného výrobku.

(Štefka, 2001)

Po dohodě s vedoucím Oddělení řízení jakosti v Dřevozpracujícím družstvu Lukavec – zadavatelem tématu diplomové práce, jsem se zaměřil na desky dřevotřískové a dřevovláknité o střední hustotě, tzv. MDF (Medium Density Fibreboards).

Průmyslová výroba tohoto druhu desek je následující.

#### 3.1.2 Výroba třískových desek obecně

K výrobě třískových desek (TD) se užívá dvou výrobních postupů – *plošné lisování* a *výtlačné lisování* neboli též extrudování (<http://skolajarov.ic.cz>, 2009). Rozdíl mezi jednotlivými metodami je ve způsobu vrstvení materiálu před lisováním. Tím se liší struktura desek vyrobených rozdílnými způsoby, stejně tak i jejich fyzikálních a mechanických vlastností

Tab. 1 Hodnoty některých fyzikálních a mechanických vlastností desek vyrobených rozdílným způsobem lisování

Způsob lisování TD	Pevnost v tahu (MPa)		Bobtnání (%)	
	rovnoběžně s povrchem	kolmo k povrchu	tloušťkové	podélné
Plošně lisované	8,0	0,4	15	0,3
Výtlačně lisované	0,4	2,0	6	25,0

(Hrázský, 1993)

Na počátku výrobního procesu je vždy nezbytná příprava surovin. V případě dřevotřískových desek (DTD) příprava dřevěné třísky. Tu získáváme z dřevní hmoty, vesměs odkorněné. Přítomnost kůry totiž snižuje fyzikální a mechanické vlastnosti třískových desek. U vnitřní vrstvy DTD se však malé množství obsahu kůry toleruje – třískování větví apod. Ne však v povrchových vrstvách, ve kterých kůra navíc způsobuje problémy s následnou povrchovou úpravou, tedy s přilnavostí tekutých barev a laků (Štefka, 2001).

Třísky jsou vyráběny sekáním různých dřevních sortimentů – kulatina, pilařský odpad apod. K výrobě třísek jsou průmyslově užívány roztřískovače **válcové, diskové a prstencové frézovací roztřískovače**. Jednotlivé typy roztřískovačů vyrábí rozdílné třísky – válcové roztřískovače vládnu velkým výkonem při zpracování dřevní hmoty, diskové jsou nejčastěji využívány pro výrobu tenké třísky a prstencové roztřískovače byly dříve využívány při zpracování pilařských odřezků a větví z lesní těžby s výstupem třísek nižší kvality s vysokým podílem dřevního prachu (Hrázský, 1993). Dnes jsou prstencové roztřískovače využívány především k výrobě třísek pro OSB desky.

Následuje sušení třísek na jednotnou vlhkost. To z důvodu rovnoměrného nanášení lepidla. Vlhkost se z velké části vyrovnává již během skladování v silech. I přes to je nutné dřevěné třísky dosušovat na konečnou vlhkost 3 až 8 % vlhkosti (podle typu užitého lepidla). Nízká vlhkost dřevěné třísky následně po nánosu lepidla urychlí dobu tvrdnutí lepidla během lisování a zároveň sníží riziko rozlupčivosti desek.

Na trhu, resp. v dřevařském průmyslu se můžeme setkat s následujícími typy sušáren dřevěné třísky – **trysková sušárna, rotační trysková sušárna, jednocestná bubnová sušárna** – spolehlivá sušárna s obzvláště hospodárným provozem, **trubkovo-bubnová**

*sušárna, trubková sušárna* – šetrný způsob sušení s nízkou spotřebou elektrické energie a proudová sušárna – ve většině užívána pro předsušení třísek (Hrázský, 1993).

Když jsou třísky vysušené a připravené na nános lepidla, je zapotřebí ještě roztřídit dle hrubosti třísky pro středovou vrstvu a pro vrstvy vnější. K roztřídění se užívají síta a dva způsoby prosívání – *plošné třídění*, kdy je využívána zemská gravitace a vodorovné setrvačné síly, nebo *strmé vibrační třídění*, kdy je se zemskou gravitací užíváno kolmé, nahoru směřující setrvačné síly. Vibračním způsobem se však dosahuje menší přesnosti třídění (Hrázský, 1993).

Na roztříděné třísky se následně nanáší lepidlo. Lepidlo je na třísky nanášeno rozstřikováním. Je třeba lepidlo rozptýlit na co nejjemnější kapičky a rovnoměrně ho nanést na všechny třísky (Štefka, 2001).

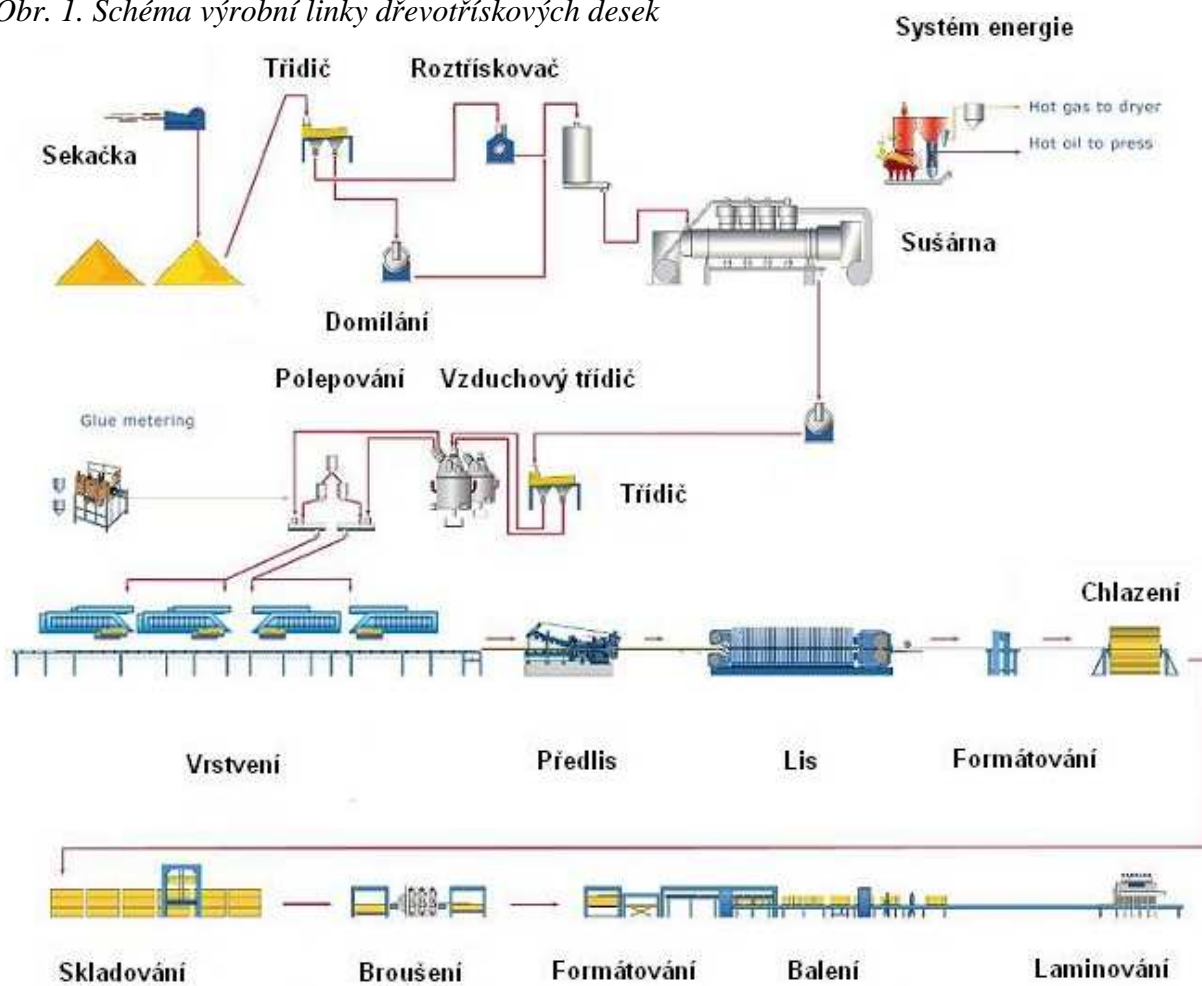
Vrstvení třískového koberce je podstatnou, technologicky náročnou částí výroby DTD. Přednostně se jedná o přesné a rovnoměrné vrstvení třískového koberce. K tomu je nutno zabezpečit, aby středová část vrstvy třískového koberce se skládala z hrubších třísek a povrchové vrstvy z třísek jemných pro dosažení celistvého uzavřeného povrchu (<http://skolajarov.ic.cz>, 2009).

Takto navrstvený třískový koberec je nejprve předlisován a následně vložen do lisu, kde z něj za vysoké teploty a tlaku vzniká deska. Lisovací čas se liší podle tloušťky desky a užitého lepidla. Při užití UF lepidla je lisovací čas 16 až 20 s/mm tloušťky desky u víceetážových lisů, a 6 až 12 s/mm tloušťky desky u lisů jednoetážových. Při použití PF lepidel se tento čas pohybuje mezi 24 a 32 s/mm tloušťky desky (Hrázský, 1993).

Následuje pak chlazení a klimatizování desek. Po vychladnutí se desky ukládají do hrání, kde se nechávají 3 až 5 dnů dozrát a aklimatizovat se, jelikož v okamžiku, kdy deska opouští lis, má 1% vlhkosti. Je tedy potřeba, aby pro další manipulaci deska získala vlhkost okolního prostředí, aby se nezbortila, či nezkroutila. Dochází tak k vyrovnání vlhkostního spádu a doběhnutí kondenzační reakce lepidla (<http://skolajarov.ic.cz>, 2009).

Posledním krokem výroby desek je oříznutí okrajů desky na příslušný formát a broušení povrchu desky – tzv. tloušťková egalizace. K formátování desek se užívají automatické formátovací pily, k broušení širokopásové oboustranné kontaktní brusky.

Obr. 1. Schéma výrobní linky dřevotřískových desek



(Klaster českých nábytkářů, 2010)



### 3.1.3 Výroba dřevotřískových desek v Dřevozpracujícím družstvu Lukavec

Dřevozpracující družstvo Lukavec nakupuje kulatinu smrku a jedle. Evidence kulatiny probíhá elektronicky – při průchodu kulatiny měřícím rámem se automaticky zaeviduje průměr a délka kulatiny a následně je kulatina rozdělena dle kvality. Kusy s největší kvalitou jsou odvezeny na pilařský provoz, zbytek putuje na roztřískování pro výrobu DTD.

K výrobě dřevěné třísky je zde užíván válcový roztřískovač značky Kleter obsahující 24 nožů.

Následuje sušení v otočném válci vytápěném spalováním kombinace mazutu s brusným prachem (v poměru 1:1). Zde se vlhkost třísky sníží z cca 60% na 3% vlhkosti. Proudem vzduchu je tak tříška dopravena do sila.

Poté je tříška mechanicky roztríděna na jemnou - pro povrchové vrstvy desek, a na hrubou - pro vnitřní vrstvu. Třísky, které nelze prosít ani hrubším sítem se vrací k opětovnému roztřískování. K třídění jsou používána síta pro plošné třídění s velikostí ok 6 x 6 mm a 40 x 40 mm.

Po roztrídění jsou třísky dopravovány odděleně - zvlášť pro středovou vrstvu a zvlášť pro vrstvu vrchní, pomocí pásových dopravníků k nanášení lepidla. Třísky nejprve putují přes pásovou váhu, kde jsou průběžně váženy. Zároveň je dopočítávána vlhkost a podle toho je určováno množství přidávaného lepidla. Do třísek pro středovou vrstvu je přidáváno lepidlo močovinoformaldehydové s přidaným melaminem (3 až 4%), do třísek pro povrchové vrstvy pouze lepidlo močovinoformaldehydové.

Třísky smíchané s lepidlem jsou vrstveny do třískového koberce, který se dělí na dílce, a ty jsou postupně vkládány do lisu. Lis má 7 etáží, je vyhříván olejem na 180°C a lisuje DTD tlakem 275 bar.

Desky po vylisování postupně chladnou uložené v otočném turniketě, následně uložené v hraních, kde zrají 24 hodin, než putují na broušení.

### 3.1.4 Výroba vláknitých desek obecně

Při výrobě vláknitých desek (VD) se užívá dvou výrobních postupů – **výroba mokrým způsobem** a **výroba suchým způsobem**. Tyto výrobní postupy se od sebe liší především způsobem formování vláknitého koberce. Dále pak se liší množstvím štěpky listnáčů - větší uplatnění listnatých dřevin je při výrobě suchým způsobem. Mokrý způsob se nejčastěji užívá pro výrobu tvrdých vláknitých desek HDF, suchý způsob pro výrobu MDF (Štefka, 2001).

Pro výrobu štěpků se průmyslově používají dva typy sekaček, tzv. štěpkovačů – **diskové** a **bubnové štěpkovače** (<http://skolajarov.ic.cz>, 2009). Štěpky se sekají z celých kmenů i z větví a z dřevního odpadu. V praxi však platí pravidlo, že čím větší je průměr kulatiny, tím kvalitnější a jednodušší je i štěpka. Štěpku je nutno následně vytrídít a separovat. K tomu se užívají plošné síťové třídiče.

Rovněž je nutné štěpku zbavit případných kovových a minerálních příměsí z důvodu delší životnosti defibrátoru. Kovové příměsi jsou odstraněny pomocí magnetu, minerální příměsi se splavují vodou – tzv. flotační praní štěpek. Zde je využíváno principu, že štěpky plují na hladině a těžké minerální částice klesají ke dnu.

Následuje rozvláknění vyprané štěpky, tzv. dezagregace dřeva na jednotlivá vlákna nebo svazky vláken. Rozvláknění lze docílit čtyřmi způsoby (Hrázský, 1993):

- 1) **Mechanický způsob rozvláknování** – jedná se o dezagregaci dřeva pouhým třením. A to broušením, nebo mletím štěpek mezi kotouči Bauerova mlýna, které navzájem rotují v protisměru.
- 2) **Termomechanický způsob rozvláknování** – je založen na principu plastifikace střední lamely, která ve dřevě představuje amorfní tmel spojující dřevní vlákna. Se zvyšující se teplotou štěpek, pevnost středních lamel klesá, čímž se snižuje spotřeba elektrické energie pro následné mechanické rozvláknování.
- 3) **Chemicko-mechanický způsob rozvláknování** – chemická příprava před mechanickým rozvláknováním se užívá pro těžce rozvláknitelné suroviny, jako jsou např. zemědělské odpady. V tomto případě se štěpky vaří s 1%-ním hydroxidem sodným při tlaku 0,5 až 0,6 MPa. Hydroxid sodný rozpustí střední lamelu, což

rovněž usnadní následné mechanické rozvlákňování. Účinek chemikálií bohužel zvyšuje ztráty na dřevní hmotě, a to až o 20%.

- 4) **Vystřelovací způsob rozvlákňování** - je prvním způsobem s tepelnou přípravou, jímž se připravovala dřevní vlákna pro výrobu prvních tvrdých vláknitých desek. Princip rozvlákňování tímto způsobem spočívá v uložení štěpky do ocelového válce, následném napařování štěpky pod vysokým tlakem a teplotou a nakonec prudkým uvolnění vypouštěcího ventilu. Štěpky se tak prudce vystřelí ven a náhlým poklesem tlaku dochází k expanzi štěpek. Rozpad dřeva se dokončuje protlačením přes roštovou vložku výpustního ventilu. Tento způsob je příznivý z hlediska následovného slepování vláken při lisování, avšak výtěž se značně snižuje cca na 70 až 75%.

V některých provozech po rozvlákňování štěpek následuje ještě domílání vlákna pro zvýšení stupně jemnosti mletí. Ing. Hrázský (1993) uvádí: „K tomu se používají především kotoučové mlýny, konstrukčně podobné defibrátorům s tím rozdílem, že pracují většinou pod tlakem, mají speciálně jemněji profilované mlecí segmenty a dovolují nastavení vzdálenosti mezi kotouči s přesností 0,01 mm.“

Do rozvlákňovaných štěpek jsou následně přidávány příměsi a chemikálie pro zlepšení vlastností desek. Jsou to především hydrofobizační prostředky (pro zvýšení odolnosti vůči vodě a snížení nasákavosti) – parafín, popř. i kalafuna a asphalt. Parafín bohužel rovněž snižuje pevnostní vlastnosti vláknitých desek. Přidávána je i kyselina sírová pro úpravu pH suroviny na 4,5 až 5 (<http://skolajarov.ic.cz>, 2009). Někdy jsou do rozvlákňovaných štěpek přidávány i fungicidní a biocidní prostředky, popř. i retardéry hoření. Ale tyto látky jsou přidávány jen do speciálních zakázek na přání zákazníka.

Následuje sušení vlákna (výhradně při výrobě VD suchým způsobem) a to z vlhkosti cca 45% (vlhkost vlákna v okamžiku kdy opouští defibrátor), na konečnou vlhkost 7 - 9%. K sušení vlákna se používají výhradně proudové sušárny.

Vrstvení vlákna suchým způsobem (výroba MDF) je komplikovanou částí výroby VD. K vrstvení se používá buďto **rozčesávacích válců**, nebo **výkyvné vrstvicí trysky**. Rozčesávací válce dřevní vlákna uspořádají do rovnoměrné vrstvy, kterou přímo pokládají na dopravníkový pás. Výkyvná vrstvicí tryska je zavěšena nad síťovým pásem, chrlí proud

vláken a její ústí se periodicky posouvá od jedné strany pásu k druhé a zpět. Tím na síťovém pásu vzniká souvislá rovnoměrná vrstva vlákna (Štefka, 2001).

Tato vrstva většinou bývá předlisována – koberec stlačením snížen cca o dvě třetiny své výšky ještě před tím, než jde do lisu.

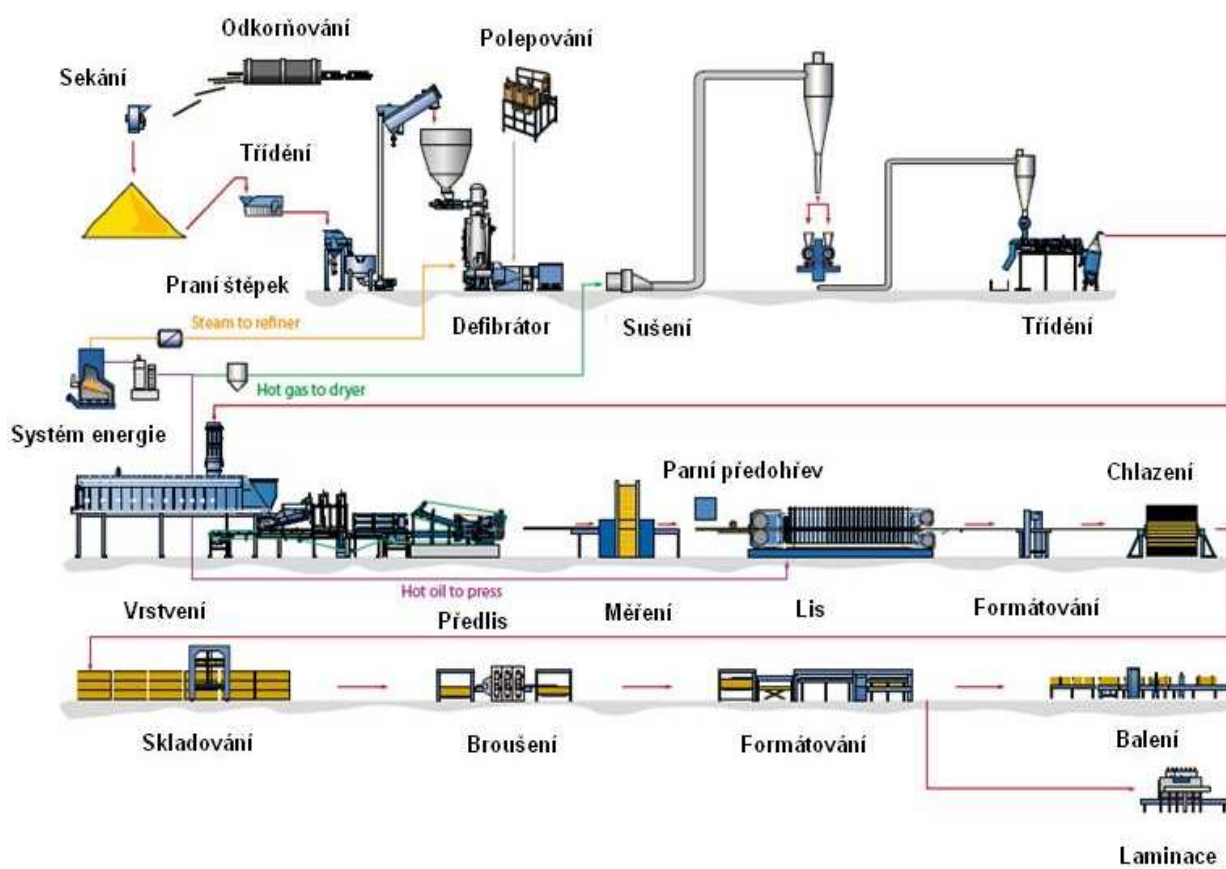
V případě mokrého způsobu výroby dřevovláknitých desek je vláknitý koberec formován na odvodňovacím stroji. Jako podklad pod nános vláknitých koberců slouží síto, aby voda obsažená v surovině mohla volně odtékat. Nad tímto sítem jsou upevněny předlisovací válce, za nimi následují lisovací válce. Po průchodu těmito válci je původně mokrý vláknitý koberec nyní zbaven vody v něm obsažené (<http://skolajarov.ic.cz>, 2009).

Vláknitý koberec je následně podélně dělen na stejně dlouhé díly, a ty pak jsou vkládány do lisu. Lis je vyhříván rozpáleným olejem na teplotu 210 až 220 °C, a po uzavření lisuje desky tlakem 6 až 7 MPa. Oproti mokrému způsobu výroby HDF, při výrobě MDF suchým způsobem jsou desky lisovány kratší čas pro shodnou tloušťku desky, ale současně při vyšším lisovacím tlaku (Hrázský, 1993).

Desky po vylisování je třeba klimatizovat, aby se nebortily. Klimatizovat, resp. vlhčit na stav vlhkostní rovnováhy lze desky dvěma způsoby – **kontaktním** a **konvekčním**. Při kontaktním způsobu klimatizace přichází deska do přímého kontaktu s vodou a to pomocí nanášecích válců. Při způsobu konvekčním se klimatizování provádí v klimatizačních komorách o relativní vlhkosti vzduchu 90% a o teplotě 60 až 70°C, kde proces klimatizace trvá 4 až 6 hodin (Hrázský, 1993).

Po dosažení vlhkostní rovnováhy jsou desky vyjmuty z klimatizační komory, skladovány do hrání a připraveny na expedici.

Obr. 2. Schéma výrobní linky dřevovláknitých desek



(Klaster českých nábytkářů, 2010)

### 3.1.5 Výroba MDF desek v Dřevozpracujícím družstvu Lukavec

Dřevozpracující družstvo Lukavec je významný český producent MDF desek a užívá suchý způsob výroby.

Pro výrobu štěpků je zde bubnová sekačka značky Klockner se třemi noži. Nasekané štěpky putují do zásobníků. Surovinou pro výrobu MDF desek je směs pěti druhů štěpků – buk, borovice, smrk, bílá štěpka kupovaná a vlastní štěpka z krajových odřezků. Těchto pět druhů štěpek je v určitém poměru (přesné složení každý výrobce tají jako své know how) mícháno dohromady. Směsi štěpek jsou následně tříděny podle velikosti a nevyhovující větší kusy se upraví na správnou velikost v dezintegrátorech.

Štěpku o správných rozměrech je potřeba vyprat a zbavit nečistot. Praní probíhá v bubnu ve vodní lázni. Odkalovače umožňují recyklaci vody a snižují tak náklady na praní štěpky.

Vypraná štěpka putuje do defibrátoru. Ten pracuje na principu termomechanického rozvlákňování. Je to vysoká, vertikálně uložená soustava zařízení. Na vrcholu soustavy je násypka, kde ústí vývod páry přehřívající štěpku. Přehřátá štěpka klesá do předvařiče, kde se při tlaku 9 bar rozvaří a střední lamela tak zplastifikuje. Motor o výkonu 2,2 MW pohání vlastní defibrátor, který rozemílá rozvařenou štěpku. Mokrý štěpka se před průchodem defibrátorem mísí s parafinem. Hned po průchodu defibrátorem, tedy již mokré vlákno, se mísí s močovinoformaldehydovým lepidlem.

Takto připravené vlákno putuje do sušičky. Je to pomalu otáčející se válec kolem vlastní osy, jímž vlákno unášené proudem horkého vzduchu je dopraveno až k předlisu. Během této doby je vlákno vysušeno na vlhkost 10%.

Zde je vlákno vrstveno rozčesávacími válci do souvislého koberce vysokého 800 mm. Po předlisování je výška koberce 200 mm. Takto upravený vláknitý koberec je krácen na stejné délky a tyto díly jsou vkládány do lisu, kde každý setrvává 4 až 12 minut – dle tloušťky vrstvy.

Po klimatizování a zformátování jsou desky o formátu 2980 x 5650 mm převezeny do skladu zrání, kde stráví 48 hodin. Pak následuje již jen broušení a formátování na konkrétní rozměry požadované zákazníkem.

### 3.2 Využití velkoplošných materiálů

V mnoha odvětvích dřevařského průmyslu se hojně využívá aglomerovaných materiálů. Jedná se o velkoformátové desky na bázi dřeva. Setkáme se s nimi především v nábytkářství. V nábytkářském průmyslu jsou desky na bázi dřeva využívány jako konstrukční i výplňový materiál a k výrobě interiérového vybavení. Desky na bázi dřeva se však využívají i pro stavebnictví. A to ať už jako izolační materiál, jako plošný konstrukční materiál, nebo jako nosné prvky stropních a střešních konstrukcí staveb. Rovněž je tento materiál hojně využíván pro výrobu přepravních beden a palet, tedy jako materiál obalový.

S aglomerovaným materiálem - MDF, DTD, OSB, MFP (třísková deska pro nosné účely ve vlhkém prostředí), laťovky, spárovky, překližky, BIO desky, hobra, či HDF, resp. s výrobky z velkoplošných materiálů na bázi dřeva, se setkáváme v běžném životě každý den. Zejména v interiéru.

### 3.3 Nebezpečí formaldehydu

K lepení třísek, štěpek, dřevních vláken, nebo dýh, se v průmyslu užívá lepidel s obsahem formaldehydu. Je to především z důvodu poměru kvalita/cena. Postupem času se však z desek volný formaldehyd uvolňuje. Stejně tak struktura lepidel se působením atmosférické vlhkosti pomalu rozkládá a část vázaného formaldehydu se tak uvolňuje do okolního prostředí. V místnosti však často chybí dostatečná výměna vzduchu. Hladina koncentrace formaldehydu v okolním prostředí tak roste a my jej negativně pocítujeme na svém organizmu.

Formaldehyd byl shledán jako zdroj rakoviny nosní dutiny u krys a myši při dlouhodobém vystavení prostředí s koncentrací formaldehydu 5.6 ppm (Kim, 2005). The International Agency for Research on Cancer (IARC 2004) zhodnotila formaldehyd jako zdroj rakoviny nosohltanu i pro člověka (Selem, 2010).

Tyto nálezy však vedly k omezení maximálního dovoleného obsahu formaldehydu ve vnitřních prostorech. The German Federal Health Agency v roce 1977 ustanovila horní koncentraci formaldehydu ve vzduchu okolního prostředí na 0.1 ppm (Selem, 2010).

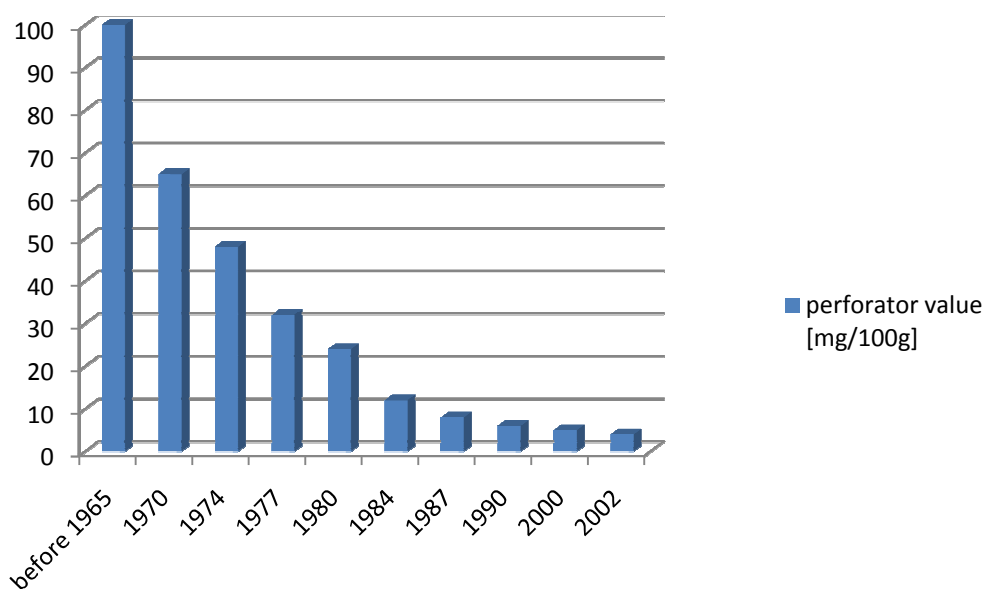
### 3.4 Užívaná lepidla

V současné době jsou hojně využívána melamin-formaldehydová lepidla (MF) a lepidla močovino-formaldehydová s přidaným melaminem (MUF), jako teplem tvrditelná pojiva při výrobě aglomerovaných materiálů. Ty se vyznačují vynikající pevností spojů, dobrou odolností proti vlhkosti a tendencí uvolňování nižších emisí formaldehydu (Kim, 2005).

Tyto druhy lepidel jsou však finančně nákladné, což se projeví především na celkové ceně výrobku. Pro výrobu velkoplošných materiálů na bázi dřeva, určených k výrobě různých doplňků vybavení domácnosti, jsou tedy nejčastěji užívána levnější, močovino-formaldehydová (UF) lepidla (jedná se o DTD, MDF, překližky z tvrdého dřeva, panely...) a fenol-formaldehydová (PF) lepidla (překližky z měkkého dřeva, OSB) (Zeli, 2005).

To však neznamená, že by emise desek v dnešní době byly vysoké. Mnozí výrobci uvádí na trh desky s emisemi uvolňování formaldehydu hluboko pod limitem. Hodnoty emisí formaldehydu v aglomerovaných deskách, za posledních 15 let, jsou 10 až 15 krát nižší (Selem, 2010).

*vých dřevotřískových*



*zs05dunky3.pdf)*



### 3.5 Zjišťování množství formaldehydu

Obsah formaldehydu v deskách je sledován hned po výrobě. Výrobce tak dokládá kvalitu svého produktu.

Státy Evropy, ke zjištění množství formaldehydu obsaženého v deskách, nejvíce užívají perforátorovou zkoušku dle normy EN 120 z roku 1991. Principem této zkoušky je vaření zkušebních vzorků v bezvodném prostředí. To proto, že se zvyšující se vlhkostí roste i množství uvolňujícího se formaldehydu. Vzorky se tedy vloží do lázně toluenu, kde dochází k varu. Odpařovaný toluen s obsahem volného formaldehydu probublává vodním sloupcem. Zde se formaldehyd váže na vodu. Po dvou hodinách probublávání toluenu vodním sloupcem se voda odebere a následně se zjišťuje množství formaldehydu v ní obsaženého. Jedná se o poměrně rychlou zkoušku s nízkými náklady na vybavení. Výsledná hodnota měření udává množství volného formaldehydu obsaženého ve 100 gramech absolutně suchého vzorku. Jednotka je tedy [mg/100g].

Další, ve světě často používanou metodou pro měření emisí formaldehydu obsaženého v aglomerovaných deskách, je zkouška komorová. V Evropě se používají tři velikosti komor a to 0,225 m<sup>3</sup>, 1 m<sup>3</sup>, a  $\geq 12$  m<sup>3</sup> (Zeli, 2006). Komorová metoda odráží skutečný životní prostor, jelikož podmínky, jako teplota, relativní vlhkost, rychlost proudění vzduchu, zatížení komory atd. jsou kontrolovaně simulované podmínky skutečné obytné místnosti. Komorová zkouška si však vyžaduje více času a více nákladné vybavení, než zkouška perforátorová. Výsledná hodnota měření udává koncentraci formaldehydu v rovnovážném stavu v komoře, získaná při konstantní teplotě, relativní vlhkosti vzduchu, koeficientu zatížení a výměny vzduchu. Vyjádřena je množstvím formaldehydu v daném objemu vzduchu, tedy [mg/m<sup>3</sup>], nebo [ppm] (parts per million). Při teplotě 23°C a tlaku 1013 hPa můžeme tyto dvě jednotky mezi sebou přepočítat podle vztahu:

$$1 \text{ ppm} = 1,24 \text{ mg/m}^3$$

$$1 \text{ mg/m}^3 = 0,81 \text{ ppm}$$

(ČSN EN 717-1, 2004)

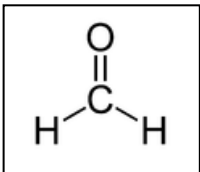
Normy ČSN EN 717-1 z roku 2004 jsou pro velkou i malou komoru jednotné. Uvádí hodnoty klimatizovaného prostředí: teplota ( $23 \pm 0,5$ ) °C, relativní vlhkost ( $45 \pm 3$ ) %, koeficient zatížení ( $1,0 \pm 0,002$ ) m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> a rychlost výměny vzduchu ( $1 \pm 0,05$ ) za hodinu. Doba trvání zkoušky se pohybuje od 10 do 28 dní (Risholm-Sundman, M., 2010).

Americké normy určují standardní zkušební metodu pro stanovení emisí formaldehydu v malé komoře normou ASTM D 6007 – 02. Prostředí komory, podle této normy, je nastaveno na teplotu ( $25 \pm 1$ ) °C a relativní vlhkost ( $50 \pm 4$ ) %. Velikost vzorků musíme vypočítat (příloha A1) podle zadaného zátěžového poměru L. Rovněž musíme vypočítat, je-li nutné zalepit hrany, aby plocha okrajů vzorku nepřesahovala 5% celkové plochy vzorku (příloha A2). Doba trvání zkoušky je kratší, než u zkoušky dle evropských norem.

Komorovou zkoušku o velikosti 1 m<sup>3</sup> uvádí i Švédské normy SS 270236 z roku 1988 (Swedish Standard). Ta se od evropských norem liší tím, že definuje množství dvou zkušebních vzorků pro každé měření o velikosti 500 x 500 mm, nutnost zalepení hran a klimatické podmínky komory: teplota ( $23 \pm 0,5$ ) °C, ( $50 \pm 2$ ) % relativní vlhkosti a poměr výměny vzduchu 1 hodina. Doba zkoušky se pohybuje kolem 7 dní. Švédská norma má kratší dobu trvání zkoušky, ale i výrazně nižší počet odběrů vzduchu jednoho vzorku – k určení výsledků měření postačí 5 odběrů na vzorek, oproti evropským normám, kde je zapotřebí odběrů 14 až 40. Je tedy měření emisí formaldehydu podle Švédských norem podstatně méně nákladové, než podle norem evropských. Konkrétně 6x nižší náklady na jedno měření (Risholm-Sundman, M., 2010).

V Japonsku jsou emise formaldehydu z desek na bázi dřeva standardizovány Japonskou průmyslovou normou – JIS A1460, 2001 a JIS A1901, 2003 (Japanese Industrial Standards) a Japonskou zemědělskou normou - JAS 233, 2003 (Japanese Agricultural Standards). Jedná se o zkoušky komorové a o zkoušku exsikatorovou. Tento způsob byl vyvinutý v Japonsku v polovině sedmdesátých let a standardizovaný ve Spojených Státech roku 1983. Důraz na tuto zkoušku je kladen především jako na metodu kontroly kvality, a to v Japonsku, ve Spojených Státech Amerických, Austrálii i Asii (Zeli, 2005).

## 4. Formaldehyd

Systematický název	methanal	
Triviální název	formaldehyd	
Funkční vzorec	HCHO	
Sumární vzorec	CH <sub>2</sub> O	
Registrační číslo CAS	50-00-0	

(<http://www.irz.cz>, 2006)

Formaldehyd – nejjednodušší aldehyd – je aldehydem kyseliny mravenčí. V čistém stavu a za normálních podmínek je to bezbarvý plyn s pronikavým zápachem. Páry jsou hořlavé a výbušné.

Velice dobře je rozpustný ve vodě, alkoholech a dalších polárních rozpouštědlech. Protože čistý plyn snadno polymerizuje, skladuje se obvykle ve formě vodného roztoku. Tento roztok se nazývá formalín (běžně v koncentraci 40%) a užívá se jako dezinfekční prostředek.

Čistý plyn se z vodného roztoku nebo pevného formaldehydu získá zahřátím.

Teplota varu je  $-19,2^{\circ}\text{C}$ , tudíž se jedná o velice těkavou organickou látku. Vzhledem ke své velmi dobré rozpustnosti ve vodě však může být přítomen i ve formě kapalných aerosolových částic. Teplota tání formaldehydu je  $-118^{\circ}\text{C}$  a hustota  $1400\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Za vyšších teplot ( $> 150^{\circ}\text{C}$ ) se rozkládá na kyselinu mravenčí a oxid uhelnatý.  
(<http://www.irz.cz>, 2006)

**Synonyma:** methanal, methylaldehyd, aldehyd mravenčí, methylenoxid, oxomethan, oxymethylin, paraform, ivalon, karsan, lysoform, morbicid, superlysoform, formol, formalín (vodný roztok)

([www.irz.cz](http://www.irz.cz), 2006)

## 4.1 Formaldehyd v průmyslu

Formaldehyd se hojně využívá i při výrobě nátěrových hmot, pěnových izolací, výbušnin apod. Jelikož formaldehyd zabíjí většinu bakterií, používá se též jako konzervační a sterilizační prostředek v potravinářství, lékařství, či zemědělství. V potravinářství má označení E 240. V České republice je však jeho používání zakázáno. V zemědělství slouží jako insekticid a fungicid. Nejčastější využití má však v průmyslu při výrobě polymeru. Formaldehydové polymery se používají k výrobě izolací, hnojiv a především k výrobě močovino-formaldehydového lepidla. Toto lepidlo je využíváno v mnoha odvětvích průmyslové výroby. Nejvíce se ho spotřebuje k lepení překližek, velkoplošných materiálů na bázi dřeva a koberců (Selem, 2010).

Močovino-formaldehydové pryskyřice a lepidla v ČR vyrábí firma Dukol s.r.o. Ostrava a to již od roku 1958. Postupným vývojem technologie se v červnu 2003 výroba formaldehydu a močovino-formaldehydových pryskyřic vyčlenila jako samostatná společnost Dukol Ostrava s.r.o. (<http://arnika.org>, 1999).

V současnosti vyráběné dřevotřískové desky obsahují již mnohem méně formaldehydu, maximální limit je 8 mg formaldehydu na 100 g absolutně suché hmoty (ČSN EN 120).

## 4.2 Formaldehyd ve vnějším prostředí

Formaldehyd je nejhojněji zastoupenou karbonylovou sloučeninou v atmosféře. Největšími antropogenními zdroji znečištění ovzduší formaldehydem jsou exhaláty dopravních prostředků (automobilová, lodní a letecká doprava) a průmyslové spalovací procesy (zpracování ropy, chemický a hutní průmysl). Zdrojů uvolňujících formaldehyd do atmosféry je však mnoho – spalovací procesy při vytápění budov, spalování odpadů, různé biochemické procesy využívané v zemědělství (<http://www.irz.cz>, 2006).

Formaldehyd je však obsažen i v syntetických pryskyřicích, lepidlech a v některých mořidlech na dřevo, ale i v textiliích, nebo čisticích prostředcích. Z nich se do atmosféry uvolňuje postupným odbouráváním a degradací chemických vazeb (<http://arnika.org>, 1999).

### 4.3 Formaldehyd v interiéru

Stejně jako v atmosféře, formaldehyd se často nachází i v interiérech. A to v nezanedbatelných koncentracích. Ve venkovním prostředí se formaldehyd vyskytuje v koncentracích v rozmezí 10 - 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (znečištěný městský vzduch). Ve vnitřním prostředí znečištěném formaldehydem bývají koncentrace formaldehydu zpravidla vyšší, například v domech s novým nábytkem (<http://arnika.org>, 1999).

Obrovské nebezpečí představuje vybavení dětských pokojů nábytkem uvolňujícím velké množství emisí formaldehydu do vzduchu. Dítě tento vzduch dýchá a organismus je tak vystaven působení formaldehydu, jež následně způsobuje poruchy zdraví. Zejména bolesti hlavy, únavu a snižuje schopnost soustředit se.

Vyhláška Ministerstva zdravotnictví č. 6/2003 Sb. stanovuje hygienický limit pro vnitřní prostředí obytných místností pro formaldehyd na 60  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , nejvyšší přípustná koncentrace formaldehydu pro pracovní prostředí je 1  $\text{mg}/\text{m}^3$  (nařízení vlády č. 178/2001 Sb.).

### 4.4 Vliv formaldehydu na člověka

Možnosti vstupu formaldehydu do organismu jsou ingesce (příjem požitím), dermální cesta (povrchem pokožky), ale hlavní cestou vstupu je inhalace (příjem vdechnutím). Jelikož formaldehyd je vysoce rozpustný ve vodě, více než 90 % je zachycováno v horních cestách dýchacích. Jen 6 až 10% se do organismu dostává kůží. Vystavení organismu malým dávkám formaldehydu vyvolává bolesti hlavy a zánět nosní sliznice. Vyšší koncentrace způsobuje vážné podráždění sliznic a respirační problémy, např. zánět průdušek a otok nebo zánět plic. U citlivých jedinců může formaldehyd vyvolávat astma a záněty kůže.

Formaldehyd dráždí oči a vyvolává slzení. Vyšší koncentrace mohou vyvolat zákal rohovky nebo i ztrátu zraku. Poškození se může objevit až několik hodin po expozici. Koncentrace nad 60  $\text{mg}/\text{m}^3$  (tj. 60.000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) může způsobit smrt.

Měřitelná koncentrace formaldehydu se nachází především v krvi kuřáků, jimž negativně ovlivňuje především paměť (<http://arnika.org>, 1999).

#### 4.5 Vliv formaldehydu na životní prostředí

Většina formaldehydu ve vzduchu se rozloží během jednoho dne a výsledným produktem je oxid uhličitý. Pouze velmi malé množství formaldehydu se dostane do vody, kde se za pomoci mikroorganismů během několika dnů rozkládá. K biodegradacím reakcím dochází i v půdě. Formaldehyd se tedy v prostředí rychle rozkládá a nekumuluje se v potravních řetězcích (<http://www.irz.cz>, 2006).

V blízkosti zdrojů formaldehydu však může docházet k chronickým expozicím organismů. Citlivé na formaldehyd jsou zvláště řasy a ostatní jednobuněčné organismy (<http://www.irz.cz>, 2006).

#### 4.6 Způsoby zjišťování a měření formaldehydu

Únik formaldehydu do okolního prostředí představuje nebezpečí, zejména zdravotních komplikací pro osoby v tomto prostředí se pohybující. To platí pro prostředí průmyslu, kde se s formaldehydem pracuje, stejně jako pro domácnosti.

V průmyslových zařízeních se únik formaldehydu zjišťuje pomocí přístrojů k tomu určených. V domácnostech žádný takový přístroj nemáme. Musíme tedy již při samotné volbě vybavení domácnosti volit takový nábytek, který **není** významným zdrojem formaldehydu.

Lidé si toto riziko již celkem uvědomují. Výrobci nábytku se tedy již nesoustředí pouze na atraktivní design a cenu. Nyní je pro zákazníka velkým faktorem ovlivňujícím výběr nábytku i emise formaldehydu, resp. zařazení nábytku do určité třídy emisí formaldehydu. Informativní limit určený roku 1997 dohodou o kvalitě vnitřního prostředí a působení na člověka („Indoor Air Quality & Its Impact on Man“ ECA-IAQ 1997) Světová zdravotnická organizace stanovila na  $0,01 \text{ mg/m}^3$  (Risholm-Sundman, M., 1999).



Obr. 3. Označení výrobků šetrných k životnímu prostředí

V současné době již evropská třída emisí formaldehydu E1, stanovená počátkem devadesátých let dvacátého století, není pro zákazníka zajímavá. V době, kdy se hodnoty této emisní třídy zaváděly, bylo úsilí zamezit poškozování lidského zdraví vlivem působení formaldehydu na lidský organizmus. Postupným vývojem technologií a chemického složení lepidel, množství emisí formaldehydu radikálně klesá. Je tedy logické, že i zákazník volí materiály co nejnižších emisních tříd. Sice účinky množství formaldehydu emisní třídy E1 nebyly doposud pro člověka klasifikovány jako karcinogenní. Navíc evropské studie zabývající se vnitřním ovzduším potvrzují, že úroveň formaldehydu v domácnostech dosahuje v průměru 1/3 přípustné hodnoty. Ale současný trend preferuje hodnoty poloviční E1, tzv. E ½. Je to především z důvodu působení Japonska. V roce 2000 bylo v Japonsku 28,7% nových bytů nad limitem evropského označení E1. Proto japonská vláda zpřísnila emisní limity a zavedla třídu F\*\*\*\*, která je již přísnější, než evropská E1. Na to reagovali největší světoví prodejci nábytku – především IKEA a od výrobců odebírají již pouze nábytek třídy E ½. (Ruffing, T., 2010)

Na každém kontinentu je však preferována jiná metoda měření emisí formaldehydu. Tedy výsledkem jsou i jiné jednotky, v nichž je hodnota udávána. A to právě způsobuje nepřehlednost v celosvětovém porovnání hodnot emisí.

Porovnám tedy naměřené hodnoty dvou nejčastějších metod měření v Evropě – měření zkouškou perforátorovou dle ČSN EN 120 a zkouškou komorovou - měřeno v malé komoře dle amerických norem ASTM D 6007 – 02.

## 5. Postup měření formaldehydu perforátorovou metodou dle ČSN EN 120

### 5.1 Princip zkoušek

Volný formaldehyd ze zkušebních těles uvolníme tak, že tělesa ponoříme do toluenu a lázeň přivedeme k varu. Voda se zde nepoužívá, jelikož by hydratovala lepidlo, narušovala chemické vazby a uvolňovala tak i formaldehyd vázaný. Z těles tak extrahujeme pouze volný formaldehyd, který probublává a zachytává se v destilované vodě. Obsah formaldehydu ve vodě následně určíme fotometricky acetylacetonovou metodou.

### 5.2 Laboratorní pomůcky, přístroje a činidla

- Laboratorní váhy s dělením stupnice na 0,001 g
- Dobře větraná sušárna s regulací teploty ( $103 \pm 2$ ) °C
- Spektrofotometr
- Extrakční přístroj  
(schéma extrakčního přístroje včetně popisku dílů viz. příloha A3)
- Destilovaná voda
- Toluén, bez vody a bez nečistot
- Acetylaceton (p.a.)
- Octan amonný (p.a.)  
(p.a. – činidla jakosti „pro analýzu“)

### 5.3 Zkušební tělesa

#### 5.3.1 Formát zkušebních těles

Pro extrakci perforátorovou metodou se z jedné desky odebírá přibližně 200 g hmotnosti zkušebních těles o rozměrech 25 x 25 mm x tloušťka desky a 8 těles stejných rozměrů pro zjištění vlhkosti.



### 5.3.2 Manipulace se zkušebními tělesy

Vzorky se odebírají ihned po výrobě, resp. ihned po vychladnutí desky. Řezou se pásy rovnoměrně po celé šířce, ne však méně jak 500 mm od přední hrany desky (orientováno podle směru výstupu z lisu). Zkušební tělesa požadovaných rozměrů se uchovávají v neprodyšných vzduchotěsně uzavřených obalech při teplotě okolí 18 až 25 °C. Množství formaldehydu měříme nejpozději do 72 hodin po odebrání vzorku.

## 5.4 Postup zkoušky

Vždy se provádí dvě měření paralelně vedle sebe, čili dvojitá extrakce. Rozdíl mezi výsledky naměřených hodnot obou extrakcí nesmí přesáhnout 20%. V případě, že rozdíl hodnot bude větší, musí se extrakce opakovat.

### 5.4.1 Extrakce v perforátoru

Navážíme si množství 110 g zkušebních těles pro jeden perforátor s přesností 0,1 g a vložíme do kulaté baňky. Přilijeme 600 ml toluenu a baňku umístíme do topného hnízda. Na baňku připojíme perforátorový nástavec, do něj vsuneme vložený filtr a naplníme přibližně jedním litrem destilované vody. Důležité je takové množství destilované vody, aby hladina dosahovala 20 až 30 mm pod výtokový otvor sifonu. Dále na perforátorový nástavec nasadíme chladič a na chladič pohlcovač přebytečných plynů ústící do sběrné baňky naplněné přibližně 100 ml destilované vody.

Spoje mezi jednotlivými dílci je nutné namazat separátorem, jelikož hrozí nebezpečí, že po ukončení měření dílce již nebude možné od sebe oddělit. Většinou se jako separátor používá ramsay tuk – plastické mazivo na zábrusy.

Kolonu uvedeme do chodu tím, že pustíme do chladiče vodu (proti směru proudění výparů) a zapneme zdroj tepla pod kulatou baňkou. Ohříváče k tomu určené se nazývají **topná hnízda**. Je nutné v topném hnízdě držet takovou teplotu, aby za 20 až 30 minut od zapnutí topného hnízda, začaly sloupcem vody vstoupat bublinky a během celého procesu extrakce z chladiče skapávaly kapičky toluenu rychlostí 70 až 90 kapek za minutu.

Extrakce probíhá po dobu dvou hodin od okamžiku, kdy začnou vodním sloupcem vstoupat první bublinky. Poté zdroj tepla vypneme a okamžitě odpojíme pohlcovač přebytečných plynů, aby podtlakem nenasál vodu ze sběrné baňky.

Kolonu necháme vychladnout.

#### 5.4.2 Odběr vody s obsahem formaldehydu

Po vychladnutí na teplotu okolního prostředí vodu z perforátoru přelijeme do odměrné baňky kalibrované na 2 000 ml. Perforátor dvakrát promyjeme 200 ml destilované vody, kterou následně nalijeme do baňky s vodou z perforátoru. K ní přilijeme i vodu ze sběrné baňky. Pak doplníme destilovanou vodou po rysku určující objem 2 000 ml.

#### 5.4.3 Slepá zkouška

Slepá zkouška slouží ke zjištění kvality používaného toluenu. Ke zkoušce použijeme čerstvý toluen ze stejné zásilky, jako při extrakci se zkušebními tělesy.

Slepá zkouška se provádí stejným způsobem, jako zkouška se vzorky. Celý postup extrakce v perforátoru zopakujeme, ale bez vložení zkušebních těles do baňky s toluenem.

Naměřené hodnoty slepé zkoušky nesmí být vyšší, než 1 mg/600 ml toluenu. Překročí-li toto množství, toluen se nesmí ke zkoušce použít.

#### 5.4.4 Zjištění obsahu formaldehydu

Pro zjištění obsahu formaldehydu ve vodě užíváme spektrofotometrickou acetylacetonovou metodu.

Z každé 2 000 ml odměrné baňky odpipetujeme 10 ml destilované vody s rozpuštěným formaldehydem do 50 ml baňky. Přidáme 10 ml acetylacetonu a 10 ml octanu amonného, hrdlo baňky zajistíme uzávěrem a na 15 minut vložíme do vodní lázně s konstantní teplotou 40 °C. Následně necháme vychladnout mimo dosah světla po dobu jedné hodiny. Tímto formaldehyd rozpuštěný v destilované vodě reaguje s přidanými roztoky a obsah baňky nepatrně zežloutne. Stupeň zabarvení určuje množství formaldehydu.

#### 5.4.5 Měření absorbance

Absorbanci měříme spektrofotometrem. K měření užíváme kyvetu velikosti 50 mm. První do kyvety lijeme slepý vzorek. Spektrofotometr na displeji napíše hodnotu absorbance, kterou potřebujeme k výpočtu množství formaldehydu zachyceného v promývacích lahvích. Následně stejným způsobem změříme absorbanci obou vzorků z promývacích lahví.

Měření na spektrofotometru provádíme při vlnové délce 412 nm.

#### 5.4.6 Měření vlhkosti

Znát vlhkost vzorků je důležitou součástí zkoušky, jelikož vlhkost má veliký vliv na hodnoty uvolňování formaldehydu. Navíc zde nedochází ke klimatizaci vzorků před a během měření, jelikož vzorky vaříme v lázni toluenu.

Vlhkost měříme tak, že ze dvou zkušebních vzorků vezmeme minimálně 4 zkušební tělesa (25 x 25 x tloušťka desky), přesně zvážíme jejich hmotnost a vložíme do dobře větrané sušárny, kde je sušíme při teplotě  $(103 \pm 2)^\circ\text{C}$  přibližně 12 hodin, dokud se hmotnost neustálí, tedy kdy se naměřené hodnoty liší maximálně o 0,1% za posledních 6 hodin měření.

Poté tělesa přemístíme do exsikátoru, kde vychladnou zpět na laboratorní teplotu. Následně je zvážíme a vypočteme původní vlhkost  $H$  měřené desky podle vzorečku:

$$H = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100$$

### 5.5 Princip spektrofotometrické acetylacetonové metody

Množství formaldehydu rozpuštěného ve vodě zjistíme pomocí *Hantzseho reakce*, která je specifická zejména pro formaldehyd. Formaldehyd ve vodním roztoku reaguje za přítomnosti amoniových iontů a acetylacetonu na diacetyldihydrolutidin (DDL), který se vyznačuje žluto-hnědým zabarvením a absorpční maximum má při 412 nm.

## 5.6 Příprava roztoků

### 5.6.1 Acetylacetonový roztok

4 ml acetylacetonu (p.a.) odpipetujeme do kalibrované odměrné baňky na 1 000 ml a dolijeme destilovanou vodou přesně po rysku.

### 5.6.2 Roztok octanu amonného

200 g octanu amonného rozpustíme v destilované vodě, přelijeme do kalibrované odměrné baňky na 1 000 ml a dolijeme destilovanou vodou přesně po rysku.

### 5.6.3 Standardní roztok formaldehydu

Jedná se o roztok destilované vody s přesně známým obsahem formaldehydu pro stanovení kalibrační křivky udávající sklon křivky závislosti absorbance na koncentraci formaldehydu. Přesnou koncentraci roztoku stanovíme jodometrickou titrací.

Standardní roztok formaldehydu připravíme tak, že 2,5 g roztoku formaldehydu o koncentraci 35% až 38% přidám do baňky kalibrované na 1 000 ml. Doplním destilovanou vodou po rysku. Formaldehyd se ve vodě snadno rozpustí.

Současný roztok má koncentraci zhruba 1 000 mg na 1 litr (přesnou hodnotu roztoku budeme znát po provedení jodometrické titrace). A potřebuji získat roztok o přesné koncentraci 15 mg na 1 litr. Ze zjištěné koncentrace současného roztoku následně vypočítám, jaké množství tohoto roztoku přidat do jednoho litru destilované vody, abych získal požadovanou koncentraci roztoku. Množství roztoku, které musím přidat do 1 litru vody, abych získal roztok o požadované koncentraci, vypočítám podle vzorce:

$$V_{Fd} = \frac{c_1 V_1}{c_0 - c_1},$$

kde  $V_{Fd}$  je množství přidaného roztoku [l]

$V_1$  množství vody, do které roztok přidáváme [l]

$c_0$  koncentrace současného roztoku [mg/l]

$c_1$  požadovaná koncentrace výsledného roztoku [mg/l]

## 5.6.4 Jodometrická titrace

Smíchám 20 ml standardního roztoku formaldehydu, 25 ml roztoku jodu ( $c_{I_2} = 0,05 \text{ mol/l}$ ) a 10 ml roztoku hydroxidu sodného ( $c_{NaOH} = 1 \text{ mol/l}$ ). Hydroxid sodný tmavé zabarvení jodu odbarví a obsah baňky je čirý. Směs chráníme před světlem. Necháme 15 minut reagovat, pak přidáme 15 ml kyseliny sírové ( $c_{H_2SO_4} = 1 \text{ mol/l}$ ). Směs se mi tím opět tmavě zabarví přebytečným jodem. Ten zpětně titruji roztokem thiosíranu sodného ( $c_{Na_2S_2O_3} = 0,1 \text{ mol/l}$ ), dokud se směs opět neodbarví. Krátce před koncem titrace přidám několik kapek 1% roztoku škrobu jako indikátor. Ten se nezúčastňuje reakce, jen jí napomáhá. Navíc způsobí modré zabarvení směsi, u kterého je lépe vidět přechod do nezabarveného stavu, než u původního žlutého zabarvení způsobeného jodem.

Množství thiosíranu sodného potřebného pro odbarvení směsi užijeme pro následný výpočet obsahu formaldehydu v roztoku:

$$c_{HCHO} = (V_0 - V) \times 15 \times c_{Na_2S_2O_3} \times \frac{1000}{20}$$

$c_{HCHO}$  -koncentrace formaldehydu [mg/l]

$V_0$  -spotřeba roztoku thiosíranu na slepé stanovení [ml]

$V$  -spotřeba roztoku thiosíranu [ml]

$c_{Na_2S_2O_3}$  -koncentrace thiosíranu [mol/l]

## 5.6.5 Slepý pokus

Souběžně s jodometrickou titrací standardního roztoku formaldehydu provádím slepý pokus. Postupuji stejným způsobem, jen místo 20 ml standardního roztoku přidám 20 ml destilované vody.

Hodnotu množství thiosíranu sodného potřebného pro odbarvení směsi slepého pokusu rovněž užijeme pro následný výpočet obsahu formaldehydu v roztoku.

## 5.7 Kalibrační roztok formaldehydu

Z roztoku formaldehydu o již známé koncentraci, si naředíme kalibrační roztok  $c = 15$  mg formaldehydu na jeden litr. Tento roztok použijeme ke stanovení kalibrační křivky.

## 5.8 Stanovení kalibrační křivky

Kalibrační křivku stanovujeme, abychom znali její směrnici pro dané roztoky octanu amonného a acetylacetonu, které pro zjišťování množství formaldehydu používáme při reakcích. Hodnotu, kterou tato směrnice nabývá, potřebujeme při výpočtu množství formaldehydu v absorpčním roztoku z promývacích lahví.

Ke stanovení kalibrační křivky potřebuji pět baněk kalibrovaných na objem 100 ml. Do nich odpipetuji 0 ml, 5 ml, 10 ml, 20 ml, 50 ml a 100ml z kalibračního roztoku a doplním destilovanou vodou po rysku.

Z každé baňky odeberu 10 ml roztoku a změřím ve spektrofotometru. Naměřené hodnoty absorbance vynesu do grafu. Vznikne mi tak graf závislosti absorbance na koncentraci formaldehydu. Z rovnice výsledné přímky si opíši směrnici přímky  $f$ , kterou dále potřebuji pro výpočet množství formaldehydu v roztoku.

## 6. Postup měření komorovou zkouškou - velká komora dle ČSN EN 717-1

Zkušební postup pro měření formaldehydu komorovou zkouškou je v principech pro velkou i malou komoru shodný. Tento zkušební postup je určen normou ČSN EN 717-1 a ČSN EN 717-2. Řídil jsem se jimi při provádění zkoušek ve velké komoře.

### 6.1 Princip zkoušek

Zkušební tělesa se umístí do komory, ve které se udržuje teplota, relativní vlhkost vzduchu, rychlost proudění vzduchu a rychlost výměny vzduchu na definovaných hodnotách.

- Teplota ( $23 \pm 0,5$ ) °C
- Relativní vlhkost ( $45 \pm 3$ ) %
- Koeficient zatížení ( $1,0 \pm 0,02$ ) m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>
- Rychlost výměny vzduchu ( $1,0 \pm 0,05$ ) /h
- Rychlost vzduchu při povrchu zkušebních těles (0,1 až 0,3) m/s

Zkušební tělesa v prostředí komory uvolňují z povrchu formaldehyd do ovzduší komory. Odtud pravidelně odebíráme vzorky vzduchu. Ten probublává destilovanou vodou, ve které se formaldehyd snadno rozpouští. Množství formaldehydu rozpuštěného ve vodě určíme acetylacetonovou zkouškou, jako u zkoušky perforátorové.

### 6.2 Zařízení zkušební komory

Je důležité, aby komora byla vzduchotěsná, interiér komory byl z hladkého materiálu, neschopného do sebe absorbovat formaldehyd.

Cirkulaci vzduchu kolem povrchu zkušebních těles zajišťuje ventilátor.

Regulaci teploty a vlhkosti vzduchu v komoře s pokud možno co nejmenšími odchylkami od nastavených hodnot zajišťují zařízení řízená mikroprocesorem.

Vzduch vstupující do komory je čištěn především od případného obsahu formaldehydu. V případě velké komory vstupující vzduch prochází třemi filtry:

- **HEPA filtr** - „high efficiency particulate air filter“ (vysoce účinný filtr vzduchových částic)
- **Filtrace přes aktivní uhlí** - uhlíkový filtr Silcarbon HS 10. Obsahuje 4 ks vložek, každá obsahuje 8,6 kg aktivního uhlí.
- **Vodní filtrace vzduchu** – vzduch probublává vodním sloupcem.

## 6.3 Zkušební tělesa

### 6.3.1 Formát zkušebních těles

Norma udává, že tělesa pro velkou komoru mají formát 2 x 1 metr.

Je-li poměr mezi délkou otevřeného boku U a plochou povrchu A větší, než  $1,5 \text{ m/m}^2$ , pak musí být plocha boku zalepena samolepicí hliníkovou fólií, aby neovlivňovala výsledky měření.

U vzorků pro velké komory, tedy formáty 2 x 1 m, jsme plochy boků nepřelepovali, jelikož poměr je rovných  $1,5 \text{ m/m}^2$ .

### 6.3.2 Manipulace se zkušebními tělesy

Zkušební tělesa hned po výrobě a nařezání potřebných formátů pro zkoušky je důležité zabalit do folie a rozbalit teprve až před vkládáním do zkušební komory. Po rozbalení se zkušební tělesa nechají v komoře aklimatizovat a první odběr může být proveden nejdříve po šesti hodinách.

Umístění těles v komoře se provádí povrchem rovnoběžně se směrem proudění vzduchu a minimální vzdáleností 200 mm. mezi jednotlivými vzorky.

## 6.4 Postup zkoušky

Po uzavření komory a zahájení klimatizace již není možné ji znovu otevřít po celou dobu měření. Vzorek vzduchu je odebírán 2x denně s minimálním odstupem třech hodin mezi



jednotlivými měřeními. Vzorky zůstanou v nastavené komoře, dokud není dosaženo rovnovážné koncentrace formaldehydu.

#### 6.4.1 Odběr vzduchu

Vzduch ze zkušební komory prochází přes dvě promývací lahve, kde se nechává probublávat 30 ml. destilované vody (pro každou z lahví). Minimální množství odebraného vzduchu při jednom odběru je 120 litrů, což určíme pomocí kalibrovaného průtokoměru.

Po odběru vzorku vzduchu následuje analýza vody, kterou vzduch s obsahem formaldehydu, probublával.

#### 6.4.2 Analýza vzorků

Pro zjištění obsahu formaldehydu ve vodě užíváme spektrofotometrickou acetylacetonovou metodu.

Analýza vzorků vzduchu začíná odpipetováním 10 ml roztoku octanu amonného, 10 ml roztoku acetylacetonu a 10 ml vzorku z první promývací lahve. To smícháme v první 50 ml. baňce.

Stejný postup volíme i u vzorku z druhé promývací lahve.

V třetí 50 ml. baňce si vyrobíme slepý vzorek smícháním 10 ml roztoku octanu amonného, 10 ml roztoku acetylacetonu a 10 ml destilované vody.

Tyto tři baňky vložíme na 15 minut do vodní lázně s konstantní teplotou 40 °C. Následně necháme vychladnout mimo dosah světla po dobu jedné hodiny. Tímto formaldehyd rozpuštěný v destilované vodě reaguje s přidanými roztoky a obsah baňky nepatrně zežloutne. Stupeň zbarvení určuje množství formaldehydu.

Množství formaldehydu, čili stupeň zbarvení, zjistíme pomocí spektrofotometru, obdobně jako u metody perforátorové (viz. kapitola 5.4.5).

## 7. Postup měření komorovou zkouškou - malá komora dle ASTM D 6007 - 02

### 7.1 Princip zkoušek

V malé komoře se zkušebními tělesy se udržuje teplota, relativní vlhkost vzduchu a rychlost výměny vzduchu na definovaných hodnotách.

- Teplota  $(25 \pm 1)$  °C
- Relativní vlhkost  $(50 \pm 4)$  %
- Rychlost výměny vzduchu  $(1,0 \pm 0,05)$  /h
- Koeficient zatížení  $0,43 \text{ m}^2/\text{m}^3$  pro DTD a  $0,26 \text{ m}^2/\text{m}^3$  pro MDF desky

Stejně jako u velké komory, z prostředí malé komory pravidelně odebíráme vzorky vzduchu, které probublávají destilovanou vodou, a následně určíme množství formaldehydu rozpuštěného ve vodě spektrofotometrickou acetylacetonovou metodou.

### 7.2 Zařízení zkušební komory

Podmínky zařízení malé komory jsou shodné s podmínkami velké komory (viz. kapitola 6.2). Jediný rozdíl je, že v případě malé komory vstupující vzduch prochází pouze jedním filtrem – *vodní filtrace vzduchu*.

Regulace teploty je dána především teplotou okolního prostředí (kolem 24°C). Přesnou teplotu v komoře však udržuje přenosné klimatizační zařízení Desa AC 9410 EH.

Danou vlhkost vzduchu v komoře zajišťuje ventilace probubláváním vstupujícího vzduchu promývacími lahvemi, popř. průchodem přes chladící válce (příloha A6).

## 7.3 Zkušební tělesa

### 7.3.1 Formát zkušebních těles

Velikost těles pro malou komoru určuje poměr Q/A pro každý druh materiálů uvedený v tabulce v normě ASTM D 6007 - 02. Z něj jsem vypočetl velikost formátu pro DTD i pro MDF (příloha A1).

Pokud jsou vystavené okraje vzorku větší než 5%, pak musí být plocha boku zalepena samolepicí hliníkovou fólií, aby neovlivňovala výsledky měření.

U vzorků pro malou komoru v případě DTD i MDF jsem vypočítal nutnost zaslepení boků desky, jelikož zabírala již velkou plochu v poměru k čelní a zadní straně desky (příloha A2). Výsledné hodnoty měření by totiž výrazně ovlivnila.

### 7.3.2 Manipulace se zkušebními tělesy

Zkušební tělesa hned po výrobě je důležité zabalit do folie a rozbalit teprve až před vkládáním do zkušební komory. Po rozbalení se nechají v komoře aklimatizovat a první odběr se provádí za 2 hodiny ( $\pm 15$  min.).

Americká norma je v celku stručnější. V kapitole ohledně umístění vzorků uvádí jen nutnost pohlídat, aby upravený proud vzduchu cirkuloval přes povrch desek vzorků. Pozici těles nikterak blíže neurčuje. Minimální vzdálenost mezi vzorky rovněž není určena. V mém případě však toto nebyl problém, jelikož z poměru Q/A jsem si vypočetl velikost vzorku pro danou komoru. Mám tedy v komoře vždy jen jednu desku.

## 7.4 Postup zkoušky

Zásady pro práci s malou komorou jsou stejné jako u komory velké. Po uzavření komory a zahájení klimatizace tedy již není možné komoru znovu otevírat a manipulovat se vzorky.

Četnost odběrů vzorku americká norma neuvádí. Já ho však odebíral 2x denně s odstupem třech hodin, abych se postupem, tedy i naměřenými hodnotami, co nejvíce přiblížil měření ve velké komoře.

#### 7.4.1 Odběr vzduchu

Vzduch ze zkušební komory prochází přes dvě promývací lahve, kde se nechává probublávat destilovanou vodou stejně jako u velké komory. Zde však není určeno množství odebraného vzduchu v litrech, ale dobou odběru při přesně určeném průtoku vzduchu. Tedy nastavil jsem průtok vzduchu ( $1 \pm 0,05$ ) l/min. a odebíral jej po dobu 30 min. s přesností měření času 5 s.

#### 7.4.2 Analýza vzorků

Analýzu vzorků vzduchu jsem prováděl acetylacetonovou metodou, tedy stejně jako u měření obsahu formaldehydu ve velké komoře.

## 8. Metodika vyhodnocení

### 8.1 Postup práce

V kapitole uvedu postup vypracování této diplomové práce:

Podle domluvy jsem v Dřevozpracujícím družstvu Lukavec dostal pro měření emisí formaldehydu ve velké komoře 3 kusy formátu 2 x 1 metr dřevotřískových desek a 3 kusy MDF desek rovněž formátu 2 x 1 metr.

Po převezení desek do Prahy jsem desky začal klimatizovat, a následně analyzovat ve velké komoře v prostorách ČZU. Postupoval jsem dle normy ČSN EN 717-1.

Hodnoty naměřené ve velké komoře jsem zadal do tabulkového editoru MS Office Excel 2007 pro následné zpracování a přehledné uspořádání do grafu.

Hodnoty měřené perforátorovou zkouškou mi byly známy již z laboratoře lukaveckého dřevozpracujícího družstva.

Následně jsem se přemístil do laboratoře Dřevozpracujícího družstva Lukavec, kde jsem v malé komoře měřil vzorky různých emisních tříd, a to dřevotřískových i MDF desek.

Naměřené hodnoty z malé komory jsem rovněž zadal do tabulkového editoru MS Office Excel 2007 pro následné zpracování a přehledné uspořádání do grafů.

Měření perforátorovou metodou jsem neprováděl přímo, ale často jsem asistoval zaměstnancům lukaveckého dřevozpracujícího družstva, kde jsem přišel do styku se všemi kroky postupu měření množství volného formaldehydu v deskách.

Na závěr jsem statisticky roztřídil a vyhodnotil jednotlivé soubory dat. Přehledně jsem zpracoval a vynesl do grafu hodnoty z malé komory v porovnání s perforátorem. V případě velké komory jsem měl malé množství dat, proto jsem nemohl vytvářet větší statistická vyhodnocení.

Průběžně jsem pracoval na teoretické části, kde jsem se zaměřil na zpracování informací o aglomerovaných materiálech, formaldehydu obecně a jeho působení na okolní prostředí.

Závěr práce patří diskuzi nad výsledky měření.

## 8.2 Statistické metody

Zpracování naměřených hodnot pro statistické vyhodnocení jsem vytvořil v programu MS Office Excel 2007, kde jsem použil následující metody.

### 8.2.1 Popisná statistika

Zde uvádím základní statistické charakteristiky souboru dat.

- **Střední hodnota  $\bar{x}$**  - bývá označovaná též jako aritmetický průměr. Vypočítáme ji podle vztahu:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

- **Medián  $\tilde{x}$**  - je hodnota, jež dělí řadu podle velikosti seřazených výsledků na dvě stejně početné poloviny.
- **Směrodatná odchylka  $\sigma$**  - je kvadratický průměr z odchylek jednotlivých hodnot od jejich aritmetického průměru. Udává tedy, jak se v průměru v daném statistickém souboru odchylojí hodnoty proměnné od aritmetického průměru. Vypočítáme jí podle vztahu:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

- **Rozptyl výběru  $\sigma^2$**  - je aritmetický průměr čtverců odchylek jednotlivých hodnot znaku od jejich aritmetického průměru. Vypočítáme jej podle vztahu:

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}$$

- **Variační koeficient  $V$**  - jedná se o relativní míru variability. Udává, z kolika procent se podílí směrodatná odchylka na aritmetickém průměru. Vypočítáme ji tedy podle vztahu:

$$V = \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100$$

- **Dolní kvartil**  $x_{25}$  - odděluje čtvrtinu jednotek s nejnižšími hodnotami znaku.
- **Horní kvartil**  $x_{75}$  - odděluje čtvrtinu jednotek s nejvyššími hodnotami znaku.
- **Minimum**  $x_{min}$  - je minimální hodnota znaku v souboru hodnot.
- **Maximum**  $x_{max}$  - je maximální hodnota znaku v souboru hodnot.
- **Velikost souboru**  $n$  - je počet statistických jednotek souboru.

### 8.2.2 Korelace, regrese

Známe dva typy závislostí – **závislost funkční** (matematická) a **závislost stochastická** (volná). Třetí případ je, že mezi veličinami žádná závislost není. V případě funkční závislosti určité hodnotě nezávisle proměnné odpovídá jediná hodnota závisle proměnné. V případě stochastické závislosti určité hodnotě  $x$  nezávisle proměnných přísluší možné hodnoty  $y$  vybrané z rozdělení četností závisle proměnné (fzp.ujep.cz, 1999).

Korelace znamená vzájemný vztah mezi veličinami. Pokud se hodnoty jedné z veličin mění, korelativně se mění i hodnoty veličiny druhé. Ve statistice se pojem korelace užívá pro vzájemný lineární vztah mezi veličinami  $x$ ,  $y$ . Míru korelace určuje korelační koeficient, který nabývá hodnot od -1 do +1.

Hodnota -1 značí zcela nepřímou závislost, tedy nárůst hodnot souboru  $x$  určuje pokles hodnot souboru  $y$ . Pokud hodnota korelačního koeficientu je rovna nule, pak mezi soubory hodnot žádná statisticky zjištělná závislost není. Hodnota +1 značí zcela přímou závislost. Tedy nárůst hodnot souboru  $x$  ovlivní nárůst hodnot souboru  $y$  (fzp.ujep.cz, 1999).

Regresí se rozumí jednostranná závislost na jiné veličině, příp. na jiných veličinách. Průběh závislosti určuje **regresní funkce**, těsnost závislosti určuje **reziduální rozptyl**. (<http://homel.vsb.cz>, 2002)

Významnou statistickou metodou je regresní analýza. Pomocí regresní analýzy můžeme na základě podložených měření a zkušeností odhadnout výslednou hodnotu dané náhodné veličiny, takzvané závisle proměnné. Výběrové charakteristiky jsou náhodné veličiny, a proto je odhad parametru vždy zatížen chybou. Velikost chyby se může lišit, proto se snažíme získat co největší počet hodnot  $n$  náhodného výběru, abychom co nejvíce zvýšili přesnost odhadu (fzp.ujep.cz, 1999).

### 8.2.3 Grafy

Pro přehledné znázornění jsem naměřené hodnoty vložil do třech typů grafů:

- **Hodnotový graf** – grafické znázornění naměřených hodnot pro jednotlivé typy vzorků.
- **Krabicový (box) graf** – znázorňuje polohu minima a maxima, 1. a 3. kvartilu a mediánu. Součástí grafu jsou vyznačené i případné extrémní hodnoty souboru měření.
- **Bodový graf** – pro naměřené hodnoty emisí formaldehydu v čase.

### 8.3 Typy zkušebních vzorků

Zkušební vzorky pro malou komoru jsem volil z několika tříd emisí formaldehydu. Konkrétně, pro vzorky dřevotřískové, to byly emisní třídy E1, E $\frac{1}{2}$  a Natur Concept (NC), u které by hodnoty měly odpovídat emisní třídě E0. Pro vzorky dřevovláknitých desek jsem volil třídy rovněž E1, E  $\frac{1}{2}$  a desku s modrým pigmentem, která svými hodnotami spadá do kategorie E0.



## 9. Hodnoty měření

Množství úniku formaldehydu jsem měřil zvlášť pro dřevotřískové desky (DTD) a zvlášť pro dřevovláknité desky MDF. V případě vzorků pro **malou komoru** jsem od každého typu desek volil vzorky s různou třídou emisí formaldehydu. Po vložení hodnot do grafu tak vzniklo zřejmé porovnání poměrů hodnot perforátoru a komory. V případě vzorků pro **velkou komoru** jsem měl k dispozici zkušební tělesa pouze pro jednu analýzu DTD a jednu analýzu MDF; výsledný graf měření tedy obsahuje nedostatečné množství hodnot pro vytváření statistických výpočtů.

### 9.1 Perforátor

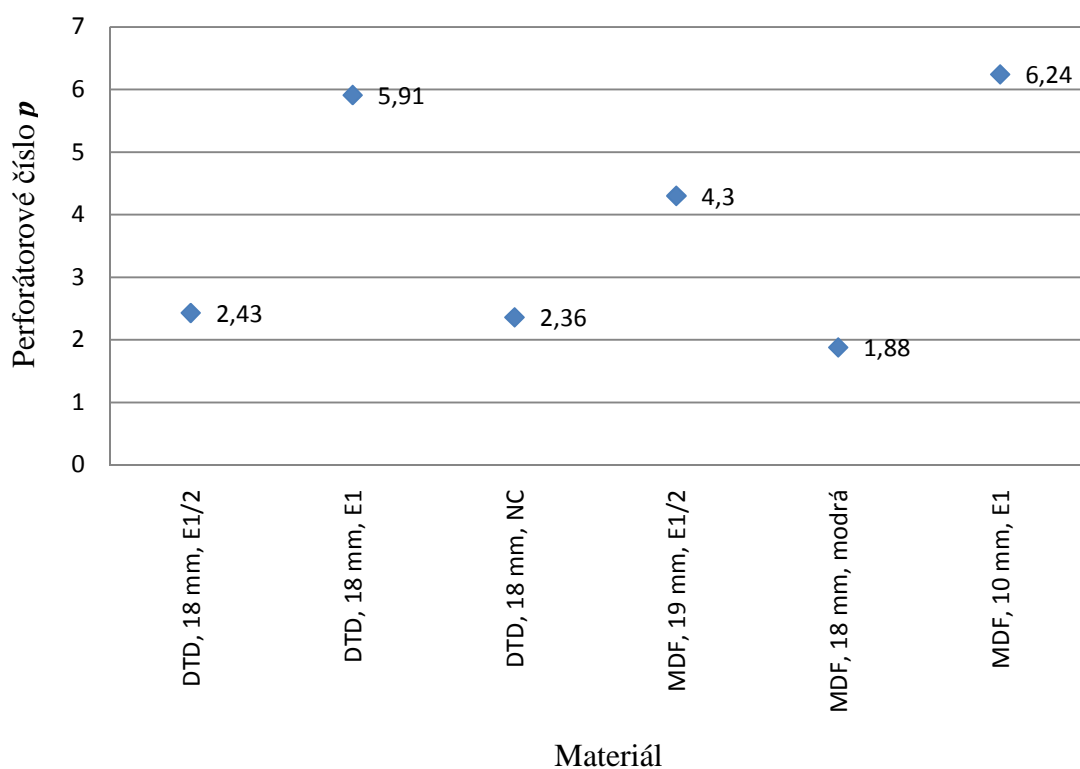
U několika desek **různých emisních tříd** jsem nejprve zjistil hodnotu volného formaldehydu perforátorovou metodou. Z každé takto zjištěné desky jsem následně odebral dva kusy vzorku daných rozměrů (Příloha A1) pro analýzu vzorku v malé komoře. Zde uvádím hodnoty perforátoru  $p$  všech vzorků pro malou komoru.

Tab. 2. Množství volného formaldehydu ve vzorcích pro malou komoru.

Materiál	Perforátorové číslo $p$	Jednotky	Měřeno při vlhkosti vzorku [%]
<b>DTD, 18 mm, E ½</b>	2,43	mg / 100 g	4,85 %
<b>DTD, 18 mm, E1</b>	5,91	mg / 100 g	6,01 %
<b>DTD, 18 mm, NC</b>	2,36	mg / 100 g	6,08 %
<b>MDF, 19 mm, E ½</b>	4,30	mg / 100 g	5,12 %
<b>MDF, 18 mm, modrá</b>	1,88	mg / 100 g	5,50 %
<b>MDF, 10 mm, E1</b>	6,24	mg / 100 g	4,61 %

Po vložení výsledků měření do grafu, vidíme hodnoty emisí volného formaldehydu v porovnání jednotlivých vzorků mezi sebou. Rozptyl hodnot je veliký, jelikož jsem k měření použil vzorky z desek různých tříd emisí formaldehydu, a to E1, E ½ a Natur Concept (E0).

Graf 2. Hodnoty množství volného formaldehydu ve vzorcích pro malou komoru.



## 9.2 Malá komora

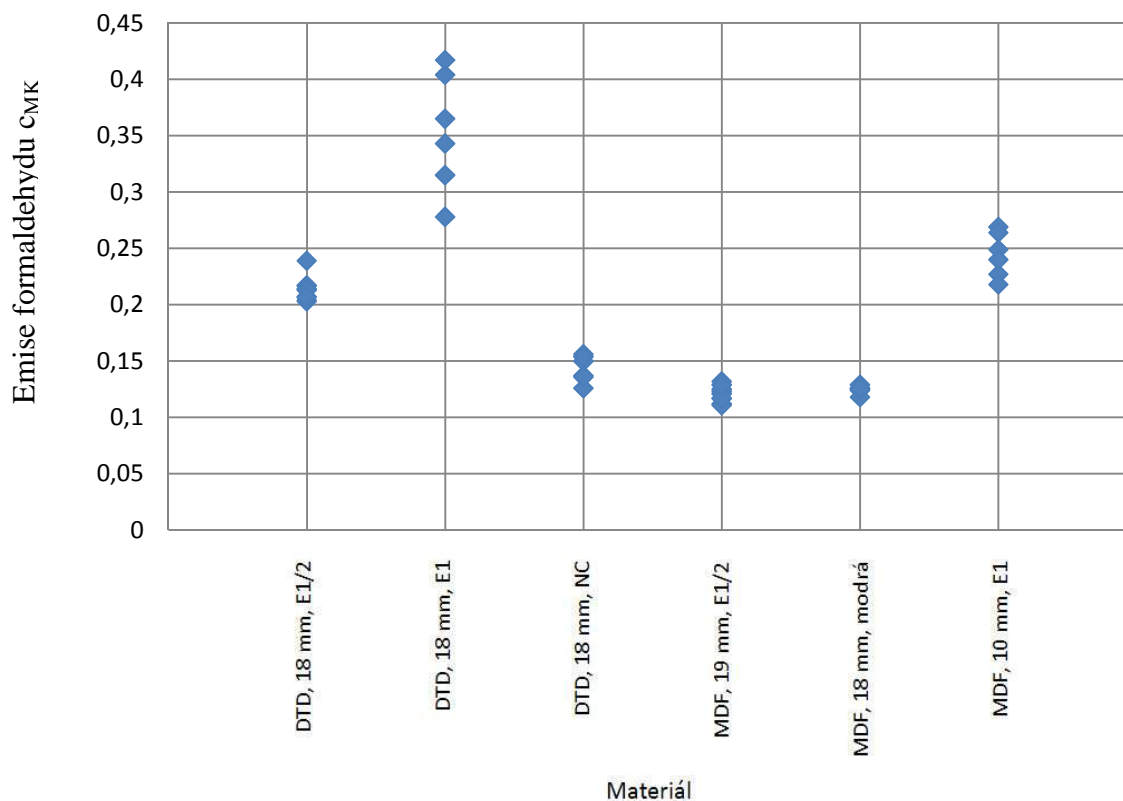
Z hodnot, které jsem naměřil v malé komoře, zde uvádím střední hodnotu, směrodatnou odchylku, variační koeficient, minimum a maximum v souboru naměřených hodnot. Získáme tak přehledný seznam hodnot, jak se pro jednotlivé typy desek od sebe lišily.

Tab. 3. Soubor hodnot vzorků naměřených v malé komoře.

Materiál	$\bar{x}$ [mg/m <sup>3</sup> ]	$\sigma$ [mg/m <sup>3</sup> ]	V [%]	$x_{min}$ [mg/m <sup>3</sup> ]	$x_{max}$ [mg/m <sup>3</sup> ]
<b>DTD, 18 mm, E 1/2</b>	0,213	0,010	4,48	0,203	0,239
<b>DTD, 18 mm, E 1</b>	0,354	0,048	13,66	0,278	0,417
<b>DTD, 18 mm, NC</b>	0,143	0,011	7,61	0,126	0,156
<b>MDF, 19 mm, E 1/2</b>	0,121	0,007	5,64	0,111	0,132
<b>MDF, 18 mm, modrá</b>	0,125	0,003	2,69	0,118	0,129
<b>MDF, 10 mm, E 1</b>	0,245	0,018	7,52	0,218	0,269

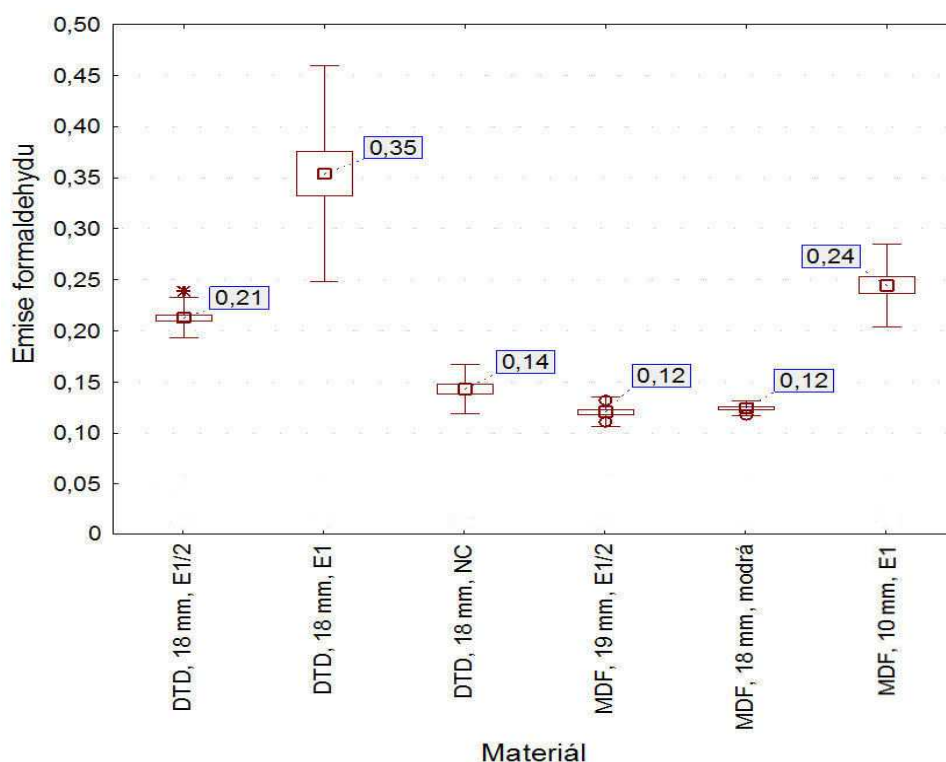
V grafu jsou zaznamenány hodnoty jednotlivých měření. Vidíme zde rozdíly emisí mezi jednotlivými vzorky a zřejmé jsou i rozptyly jednotlivých měření. Emise jsou určeny koncentrací formaldehydu v malé komoře  $c_{MK}$ .

Graf 3. Rozptyl naměřených hodnot jednotlivých vzorků pro malou komoru.

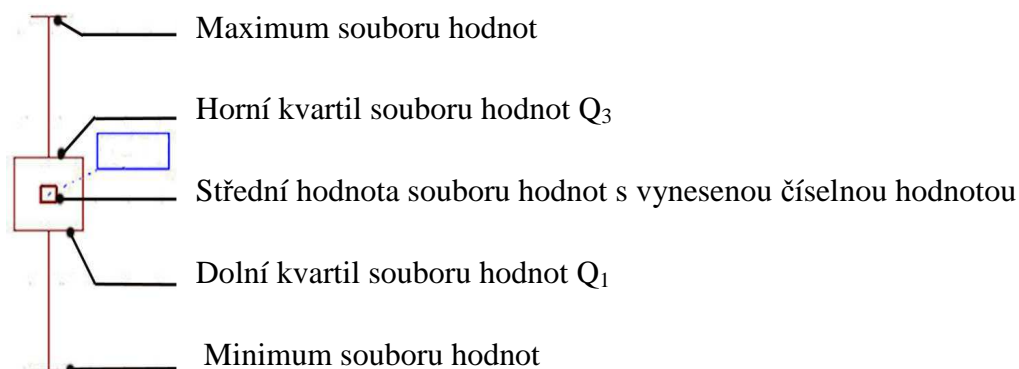


Přehlednější a často užívaný pro grafické zobrazení souboru hodnot je však krabicový graf, nazýván též jako BOX graf. Zobrazuje vzájemné porovnání naměřených středních hodnot a rozsahu horního a dolního kvantilu emisí formaldehydu měřených v malé komoře. Porovnat můžeme jednotlivé zkušební vzorky MDF a DTD.

Graf 4. Krabicový graf zobrazující rozptyl naměřených hodnot jednotlivých vzorků pro malou komoru.

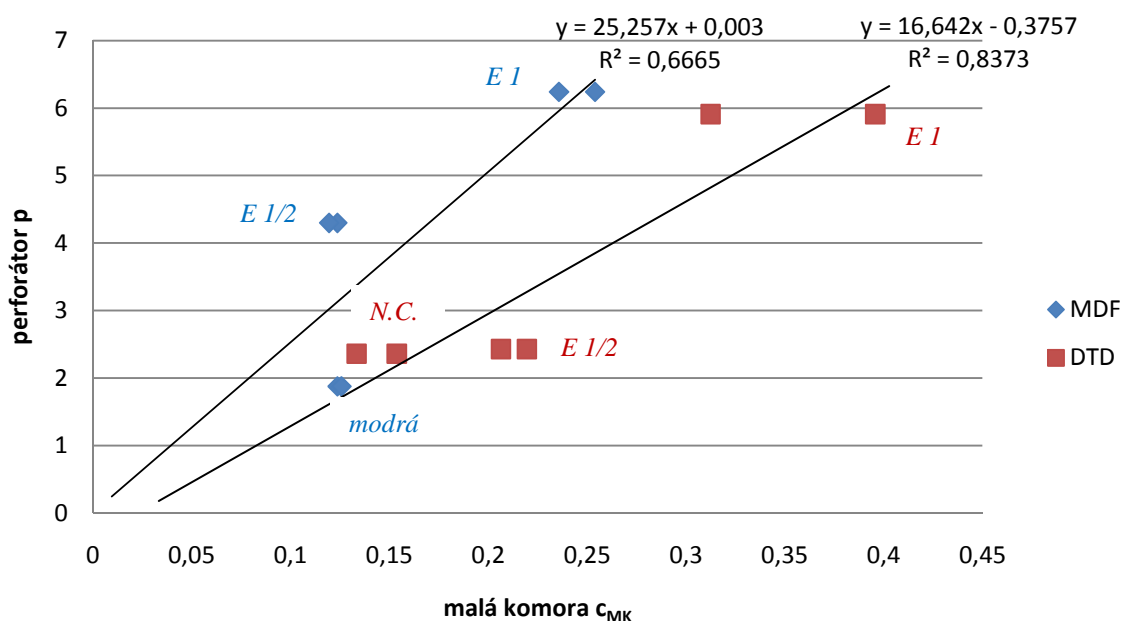


Legenda ke krabicovému grafu:



Po dosazení hodnot  $p$  získaných perforátorovou zkouškou a hodnot získaných zkouškou v malé komoře  $c_{MK}$ , do společného grafu, můžeme vidět vzájemný vztah těchto dvou metod měření. Proložená regresní přímka zvlášť pro MDF a zvlášť pro DTD je navržena pro nejmenší směrodatnou odchylku naměřených hodnot.

Graf 5. Porovnání hodnot malé komory a perforátoru pro dané vzorky rozdílných emisních tříd.



### 9.3 Velká komora

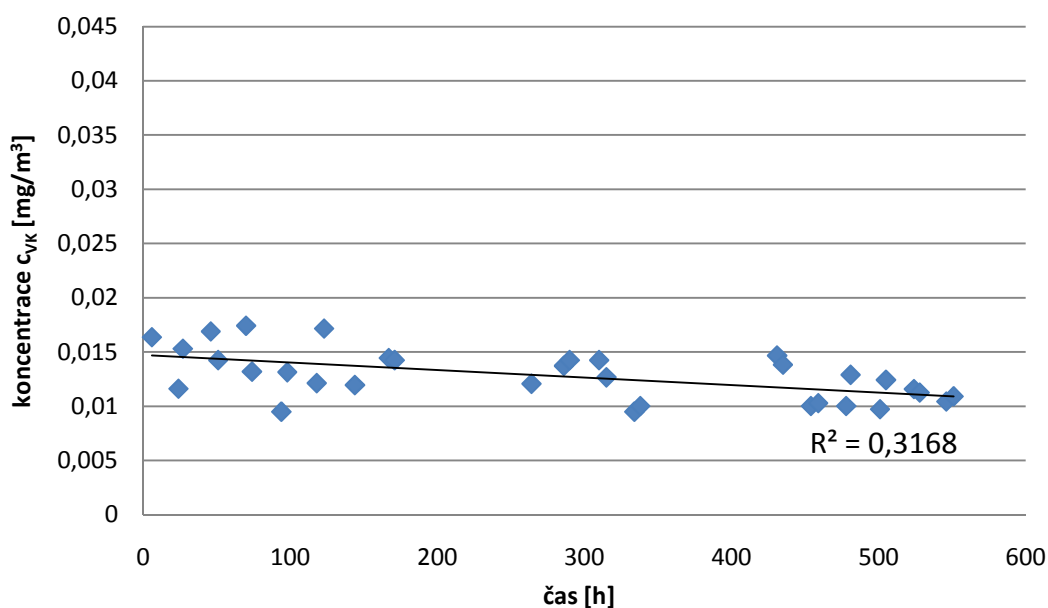
Hodnoty emisí z měření vzorků ve velké komoře  $c_{VK}$  uvádím zvlášť pro dřevotřískové a zvlášť pro MDF desky. Naměřené hodnoty mají sice velký rozptyl, ale dobu měření jsem pro každý typ vzorku volil dostatečně dlouhou, aby vypočítaná střední hodnota souboru hodnot podávala objektivní výsledek. Číselné hodnoty měření jsou uvedené v příloze A9.

Tab. 4. Střední hodnoty emisí vzorků pro velkou komoru.

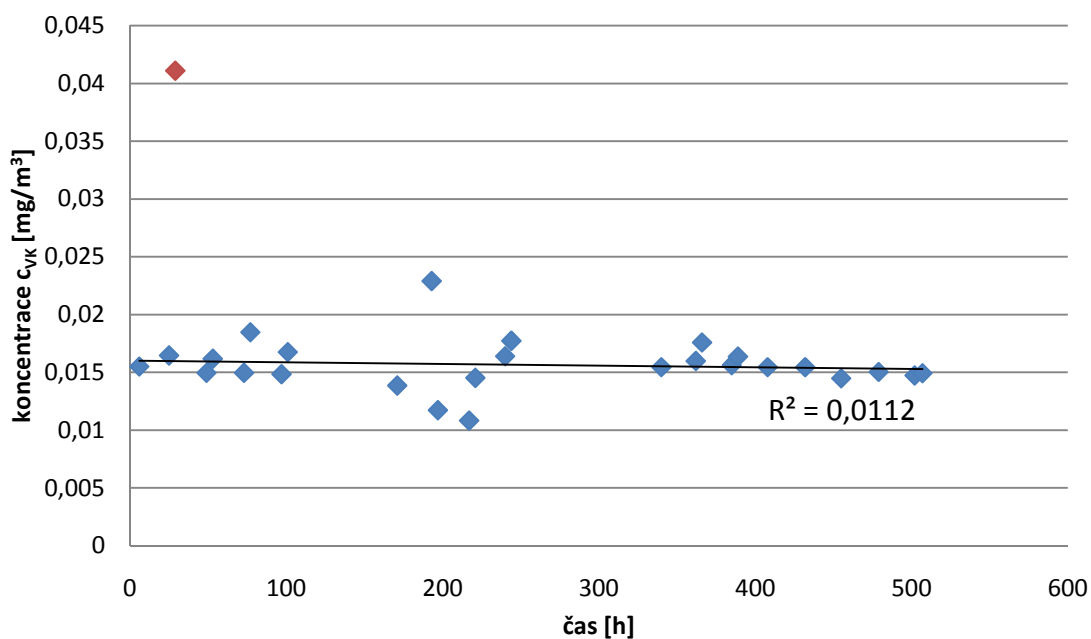
Materiál	Střední hodnota naměřených hodnot obou typů vzorků	Jednotky
DTD, 18 mm, E 1/2	0,0128	mg/m <sup>3</sup>
MDF, 18 mm, E 1/2	0,0166	mg/m <sup>3</sup>

Graf 6. Grafické znázornění naměřených hodnot vzorků DTD a MDF ve velké komoře.

DTD:



MDF:



Červená hodnota v grafu MDF desek není započítaná do souboru hodnot, jelikož se jedná o nahodilou chybu - během měření došlo k chybě, která znehodnotila pravdivost výsledku měření. Tuto hodnotu jsem však pro celistvost výsledků zadal a pro přehlednost vyznačil červeně. *Červená hodnota spojnici trendu neovlivňuje.*

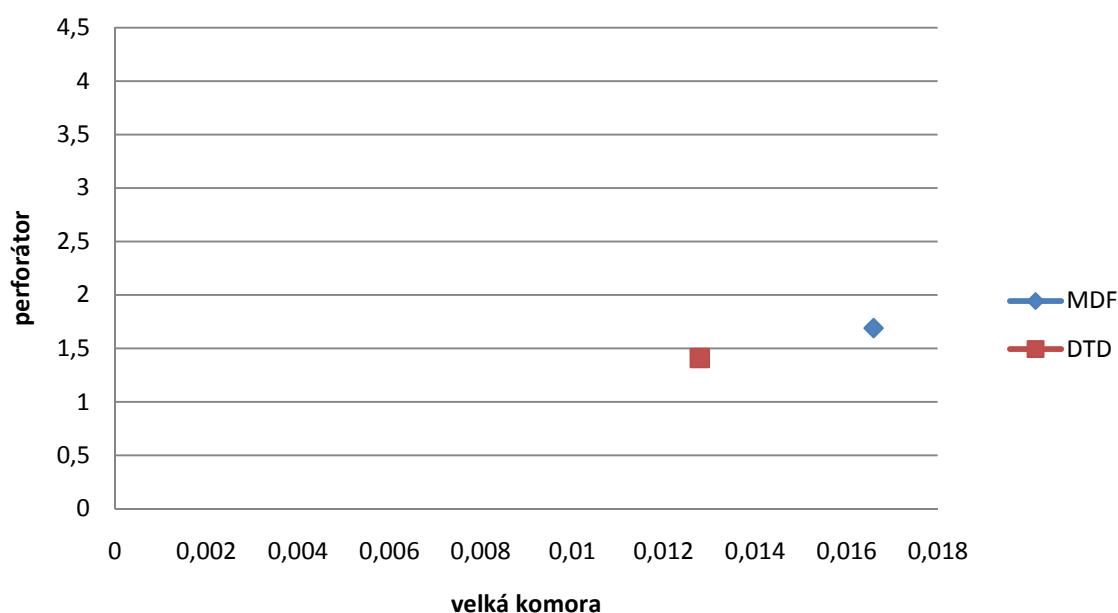
Ze všech naměřených hodnot každého vzorku jsem vypočítal střední hodnotu, se kterou dále pracuji. Nedokázal jsem však zajistit dostatečný počet vzorků pro velkou komoru, jelikož na jedno měření jsou potřeba zkušební tělesa celkové plochy 6 m<sup>2</sup>. Vzorků jsem měl pro každý typ materiálu pouze jeden. Proto mám malý počet hodnot.

Ze středních hodnot všech naměřených emisí každého vzorku a perforátorového čísla každého vzorku vznikl graf. Pro nízký počet zkušebních vzorků, nelze vytvořit žádné další statistické vyhodnocení.

Tab. 5. Střední emisní hodnoty vzorků ve velké komoře v porovnání s hodnotami perforátoru.

Materiál	Perforátorové číslo	Jednotky	Měřeno při vlhkosti vzorku	Střední hodnota komory $\bar{c}$	Jednotky
DTD, 18 mm,	1,41	mg / 100 g	5,63 %	0,0128	mg/m <sup>3</sup>
MDF, 18 mm,	1,69	mg / 100 g	4,67 %	0,0166	mg/m <sup>3</sup>

Graf 7. Porovnání středních hodnot velké komory a perforátoru.



Časový rozdíl mezi datem provedení perforátorové zkoušky a datem provedení zkoušky komorové je příliš velký. Konkrétně 16 měsíců. A obecně pro všechny lepené desky na bázi dřeva platí, že hodnoty emisí formaldehydu postupem času klesají. Z toho důvodu nelze s výsledky dále pracovat, jelikož **hodnoty jsou neporovnatelné.**

## 10. Diskuze

V této kapitole zhodnotím naměřené hodnoty jednotlivých měření a vazbu mezi nimi. Popíši vztah a pokusím se odvodit důvod právě těchto výsledků.

### 10.1 Vztah malá komora - Perforátor

Rozdílnost metod zjišťování množství formaldehydu je v samotném principu. Užitím perforátorové metody měření, jsme získali hodnotu celkového množství volného formaldehydu ve zkušebním vzorku. Však metoda komorová, oproti perforátorové, je metodou nedestruktivní a simuluje podmínky v interiéru (teplotu, vlhkost i rychlost proudění vzduchu). Získali jsme tak hodnotu množství formaldehydu uvolněného za dobu dvou hodin, až do doby ukončení odběru.

V grafu 5, ve kterém jsou zobrazeny hodnoty měření emisí formaldehydu daných vzorků v malé komoře (vyneseny na ose x) a hodnoty z perforátorové metody (vyneseny na ose y), zjevně vidíme, že přímá závislost mezi těmito typy měření je dosti nízká.

Ve článku Jána Sedliačika (2003) byly rovněž porovnávány výsledky měření metodou komorovou a perforátorovou. Výsledkem byla podle korelačního vztahu možnost celkem přesně odhadnout množství postupně uvolňovaného formaldehydu do okolního prostředí (výsledkem zkoušky komorové), na základě známého množství volného formaldehydu v materiálu (zjištěno metodou perforátorovou). Výsledná závislost byla určena s přesností směrodatné odchylky  $r = 0,953$ .

O podobné měření se pokusil ve své diplomové práci z roku 2002 student Milan Souček. Získal však podstatně horší výsledky. Výsledná závislost jeho měření byla určena s přesností směrodatné odchylky  $r = 0,4016$ .

V obou případech však byly měřeny hodnoty vzorků pouze jednoho typu materiálu. Já pro měření používal vzorky různých emisních tříd. Tedy vzorky lepené různými lepidly.

Z měření jsme tedy získali následující výsledek. I když mezi perforátorovým číslem a hodnotou komorové zkoušky jistá závislost je, platí to pro materiály jednotného druhu. V případě vzorků, kde při výrobě byla použita různá lepidla, je závislost značně menší.



## 10.2 Vztah velká komora – Perforátor

Z emisních hodnot každého druhu desky, naměřených ve velké komoře (graf 6), jsem vypočetl střední hodnotu. Tento číselný údaj jsem vložil do grafu v poměru s hodnotami ze zkoušky perforátorové.

Výsledné hodnoty ze zkoušky komorové však vycházejí o mnoho nižší, než bychom očekávali dle výsledků zkoušky v perforátoru. Je to v důsledku zejména velikého rozdílu stáří desek v době provedení zkoušek. Konkrétně perforátorová zkouška byla provedena tři měsíce po výrobě desky, zkouška komorová 16 měsíců po výrobě. Časový rozdíl je tedy 13 měsíců.

Statistická vyhodnocení z těchto hodnot lze vytvářet pro malý počet zkušebních vzorků jen velmi obtížně.

## 10.3 Vztah malá komora – velká komora

Hodnoty pro každý vzorek se výrazně liší. Pro přehlednost uvádím hodnoty vzorků emisní třídy E ½, měřené ve velké komoře a v malé komoře, společně v jedné tabulce.

Tab. 6. Hodnoty emisí vzorků třídy E ½ měřené ve velké a v malé komoře.

	Emise naměřené ve velké komoře		Emise naměřené v malé komoře	
<b>DTD, E ½</b>	0,0128	mg/m <sup>3</sup>	0,213	mg/m <sup>3</sup>
<b>MDF, E ½</b>	0,0166	mg/m <sup>3</sup>	0,121	mg/m <sup>3</sup>

I když se jedná o stejný typ vzorku ze stejné emisní třídy, vzorky pro velkou komoru byly po dlouhou dobu vystaveny nekontrolovanému prostředí bez klimatizace. Každým případným zvýšením vlhkosti tak došlo k uvolnění formaldehydu, což by vysvětlilo současné tak nízké hodnoty.

## 11. Závěr

Cílem práce bylo vytvořit hodnocení korelační závislosti mezi metodami zjišťování formaldehydu. Konkrétně mezi metodou komorovou – v malé komoře, dle americké normy ASTM D 6007 - 02 a metodou perforátorovou dle evropské normy ČSN EN 120. Druhým srovnáním mělo být mezi metodou komorovou – ve velké komoře, dle evropské normy ČSN EN 717-1 a metodou perforátorovou, stejnou jako v prvním případě. Toto druhé srovnání jsem však nemohl vypracovat, jelikož zkouška ve velké komoře je náročná na velikost zkušebních těles a já nedokázal zajistit zkušební materiál v dostatečném množství pro statisticky průkazné závěry.

V první části této práce jsem popsal význam a výrobu dřevotřískových a dřevovláknitých desek, nebezpečí emisí formaldehydu, formaldehyd jako chemickou látku, jeho výskyt a vliv na okolní prostředí.

Druhá část práce je zaměřena na laboratorní měření množství emisí a jejich statistické vyhodnocení. Perforátorové hodnoty jednotlivých vzorků byly jednoznačné – každý vzorek určený do komory již měl hodnotu perforátoru předem změřenou.

U vzorků pro malou komoru můžeme vzorky hodnotit podle dvojího rozdělení:

- 1) Rozdělení podle stejných typů materiálů s rozdílnými emisními třídami.
- 2) Rozdělení podle stejných emisních tříd různých typů materiálů.

V případě rozdělení podle stejných typů materiálů s rozdílnými emisními třídami, je zřejmé, že s rostoucí emisní třídou jednotlivých typů vzorků vzrůstají i naměřené hodnoty. Tedy hodnoty volného formaldehydu i hodnoty emisí formaldehydu. Proto jsem v grafu naměřenými hodnotami jednotlivých typů vzorků proložil regresní, lineární přímkou (Graf 5.). Tato proložená regresní přímka je získána metodou nejmenších čtverců, tedy určuje minimální směrodatnou odchylku. Regresní přímka DTD je určena rovnicí  $y = 16,642x - 0,3757$ . Regresní přímka MDF je určena rovnicí  $y = 25,257x + 0,003$ .

Pomocí těchto rovnic jsem tedy získal přepočtový vzorec mezi perforátorovou zkouškou a zkouškou v malé komoře:

- pro DTD:  $p \cong 16,6 \times c_{MK}$ ,
- pro MDF:  $p \cong 25,3 \times c_{MK}$ ,

kde  $p$  je perforátorové číslo [mg/100g a.s.],

$c_{MK}$  emise formaldehydu v malé komoře [mg/m<sup>3</sup>].

V případě druhého rozdělení, tedy při porovnání rozdílných typů vzorků stejných emisních tříd, vidíme, že u vzorku dřevotřískové desky je vždy naměřena vyšší emisní hodnota, než u vzorku MDF. Směrnice regresní přímky DTD je 16,6. Směrnice MDF je 25,6. Z grafu je zřejmé, že hodnoty vzorků DTD rostou v závislosti na perforátorovém čísle  $p$  strměji. Konkrétně o kolik zjistíme podílem směrnic:  $\frac{25,3}{16,6} = 1,52$ . Tedy **hodnoty vzorků DTD rostou z závislosti na perforátorové čísle  $p$  1,52 x rychleji, než hodnoty vzorků MDF.** Tento rozdíl je podmíněn rychlostí uvolňování formaldehydu z materiálu. Jelikož při výrobě obou typů desek bylo užito stejného (UF) lepidla, vyšší emise dřevotřískových desek vysvětlují prostupnější strukturou desky. Hustá struktura MDF desek zpomaluje prostup volného formaldehydu na povrch desky, kde se následně uvolní do okolního prostředí.

Zkušební vzorky pro velkou komoru mám pouze dva – jeden z dřevotřískových desek a jeden z desek dřevovláknitých. Z naměřených hodnot ve velké komoře jsem vypočítal střední hodnotu pro každý typ vzorku. Tím jsem získal pro každý typ vzorku jedinou hodnotu z komorové zkoušky. Perforátorové zkoušky mám rovněž pro každý typ vzorku pouze jednu hodnotu. Nedělal jsem proto žádná další statistická vyhodnocení, jen jsem vynesl tyto údaje do grafu (Graf 7.).

Korelační závislost mezi metodou komorovou a metodou perforátorovou existuje i pro materiály rozdílných emisních tříd. Dokázal jsem to však pouze v porovnání perforátoru s malou komorou. Pro důkaz, že tato závislost je i mezi perforátorovou zkouškou a zkouškou ve velké komoře, jsem neměl dostatečné množství zkušebních vzorků.

## Použité zdroje

### **Literární zdroje s přímými odkazy v této práci:**

HRÁZSKÝ, Jaroslav. Technologie výroby aglomerovaných materiálů. Vysoká škola zemědělská v Brně: 1993. ISBN 80-7157-062

KLASTR ČESKÝCH NÁBYTKÁŘŮ. Korelace mezi perforátorovou a komorovou metodou pro stanovení obsahu a emise formaldehydu v deskách na bázi dřeva. Brno: 2010.

RISHOLM-SUNDMAN, Maria – WALLIN, N. Comparison of different laboratory methods for determining the formaldehyde emission from three-layer parquet floors. 1999.

RISHOLM-SUNDMAN, Maria – WEIBULL, Anders – VESTIN, Ewa. Chamber method for determining formaldehyde emission – comments to the European prestandard ENV 717-1. 2010.

RUFFING, Thomas, C. – SHI, Wenping – BROWN, Nicole, R. – SMITH, Paul, M. A review of US and international formaldehyde emissions regulations for interior wood composite panels. The Society of Wood Science and Technology: 2010.

SEDLIAČIK, Ján – SEDLIAČIK, Milan. Relation among different methods of formaldehyde determination. Wood Science and Technology: 2003.

SELEM, Mohamed, Z., M. – BÖHM, Martin – SRBA, Jaromír – BARCÍK, Štefan. Evaluation of Test Methods for Determination of Formaldehyde Emission from Composite Wood Products. 2010.

SOUČEK, Milan. Únik formaldehydu z desek na bázi dřeva, Diplomová práce. Praha: 2002.

SUMIN, Kim – HYUN-JOONG, Kim. Comparison of standard methods and gas chromatography method in determination of formaldehyde emissions from MDF bonded with formaldehyde-based resins. 2005.

ŠTEFKA, Vilém. Kompozitné drevené materiály, část II. Technická univerzita vo Zvolene: 2001. ISBN 80-228-1136-X.

ZELI, Que – TAKESHI, Furuno – SADAOKU, Katoh – YOSHIHIKO, Nishino. Evaluation of three test methods in determination of formaldehyde emission from particleboard bonded with different mole ratio in the urea-formaldehyde resin. Science Direct: 2005.

ZELI, Que – TAKESHI, Furuno. Formaldehyde emission from wood products: Relationship between the values by the Chamber method and those by the Desiccator test. 2006.

### **Normy:**

ČSN EN 120. Dřevné materiály, zisťovanie obsahu formaldehydu, extrakčný postup zvaný „perforátorová metóda“. 1993.

ASTM D 6007 – 02. Standardní zkušební metoda pro stanovení koncentrace formaldehydu ve vzduchu z dřevěných výrobků za použití malé komory. 2002.

ČSN EN 717-1. Desky ze dřeva – Stanovení úniku formaldehydu – Část 1: Emise formaldehydu komorovou metodou. 2004.

### **Internetové zdroje s odkazy v této práci:**

(všechny internetové zdroje naposledy kontrolovány 28. 4. 2011)

[http://arnika.org/index.php?option=com\\_k2&view=item&id=6298%3Aformaldehyd&Itemid=819&tmpl=component&print=1](http://arnika.org/index.php?option=com_k2&view=item&id=6298%3Aformaldehyd&Itemid=819&tmpl=component&print=1)

[http://www.ecobind.com/research/Longterm\\_Particleboard\\_Emission\\_Decay\\_Study.pdf](http://www.ecobind.com/research/Longterm_Particleboard_Emission_Decay_Study.pdf)

<http://www.forestprod.org/adhesives05dunky3.pdf>

<http://fzp.ujep.cz/~synek/statistika/prednasky/LESS7COR2.DOC>

<http://homel.vsb.cz/~hom50/SLBSTATS/LR2/GS04.HTM>

<http://www.irz.cz/repository/latky/formaldehyd.pdf>

<http://skolajarov.ic.cz/technologie/Agglomer.pdf>

**Metodické pomůcky:**

HRÁZSKÝ, Jaroslav – KRÁL, Pavel. Technologie výroby aglomerovaných materiálů. Cvičení. Vysoká škola zemědělská v Brně: 1993. ISBN 80-7157-098-2.

MOORE, Walter, J. Fyzikální chemie. Praha: SNTL – nakladatelství technické literatury, 1981. 32643 / 76 – 30.

RISHOLM-SUNDMAN, Maria – LARSEN, Annelise – VESTIN, Ewa – WEIBULL, Anders. Formaldehyde emission – Comparison of different standard methods. Science Direct: 2006.

ROFFAEL, E. – JOHNSON, B. – ENGSTRÖM, B. On the measurement of formaldehyde release from low-emission wood-based panels using the perforator method. Wood Sci Technol: 2010.

SELEM, Mohamed, Z., M. – BÖHM, Martin. Methods for determination of formaldehyde release from wood-based panels – regulations.

SEDLIAČIK, Milan - SEDLIAČIK, Ján. Technológia spracovania dreva II. Technická univerzita vo Zvolene: 1995. ISBN 80-228-0399-5.

SEDLIAČIK, Milan - SEDLIAČIK, Ján. Chemické látky v drevárskom priemysle. Technická univerzita vo Zvolene: 1998. ISBN 80-228-0745-1.

<http://www.arnika.org/clanky/formaldehyd>

<http://www.bezjedu.arnika.org/>

<http://www.ddl.cz/lide/zastupci-ddl-na-konferenci-o-formaldehydu.html>

<http://www.epa.gov/iris/subst/0419.htm>

<http://www.irz.cz/metody-mereni/formaldehyd>

## Seznam užitých zkratk

### Velkoplošné materiály na bázi dřeva

DTD	dřevotřísková deska
HDF	(High Density Fibreboard) dřevovláknitá deska o vysoké hustotě
MDF	(Medium Density Fibreboard) dřevovláknitá deska o střední hustotě
MPF	(MultiFunkční Panel) vlhku odolná dřevotřísková deska se zvýšenou pevností
OSB	(Oriented Strand Board) deska lisovaná z orientovaných velkoplošných třísek

### Druhy lepidel užívaných k lepení desek

MF lepidla	(Melamine Formaldehyde) melamin-formaldehydová lepidla
MUF lepidla	(Melamine Urea Formaldehyde) močovino-formaldehydová lepidla s přidaným melaminem
PF lepidla	(Phenol Formaldehyde) fenol-formaldehydová lepidla
UF lepidla	(Urea Formaldehyde) močovino-formaldehydová lepidla

### Netradiční fyzikální jednotky

bar	jednotka tlaku; $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
ppm	(Parts Per Million) počet částic na jeden milion, tedy počet miliontin celku
s/mm	lisovací čas – závislost doby lisování na tloušťce lisovaného materiálu

### Ostatní zkratky

p.a.	(Pro Analýzu) chemická činidla vysoké jakosti
------	---

## Seznam obrázků

Obr. 1.	Schéma výrobní linky dřevotřískových desek .....	6
Obr. 2.	Schéma výrobní linky dřevovláknitých desek .....	11
Obr. 3.	Označení výrobků šetrných k životnímu prostředí .....	20



## Seznam tabulek

Tab. 1.	Hodnoty některých fyzikálních vlastností desek vyrobených rozdílným způsobem .....	3
Tab. 2.	Množství volného formaldehydu ve vzorcích pro malou komoru .....	39
Tab. 3.	Soubor hodnot vzorků naměřených v malé komoře .....	41
Tab. 4.	Střední hodnoty emisí vzorků pro velkou komoru .....	43
Tab. 5.	Střední emisní hodnoty vzorků ve velké komoře v porovnání s hodnotami perforátoru .....	45
Tab. 6.	Hodnoty emisí vzorků třídy E ½ měřené ve velké a v malé komoře .....	47

## Seznam grafů

Graf 1.	Množství volného formaldehydu v průmyslově vyráběných dřevotřískových deskách za poslední desetiletí .....	14
Graf 2.	Hodnoty množství volného formaldehydu ve vzorcích pro malou komoru .....	40
Graf 3.	Rozptyl naměřených hodnot Jednotlivých vzorků pro malou komoru .....	41
Graf 4.	Krabicový graf zobrazující rozptyl naměřených hodnot jednotlivých vzorků pro malou komoru .....	42
Graf 5.	Porovnání hodnot malé komory a perforátoru pro dané vzorky rozdílných emisních tříd .....	43
Graf 6.	Grafické znázornění naměřených hodnot vzorků ve velké komoře .....	44
Graf 7.	Porovnání středních hodnot velké komory a perforátoru .....	45

## Přílohy

- A1 Určení velikosti vzorku pro zkoušku dle ASTM D 6007 - 02
- A2 Výpočet nutnosti olepení hran dle ASTM D 6007 - 02
- A3 Schéma extrakčního přístroje dle ČSN 120
- A4 Schéma velké zkušební komory s paralelním prouděním vzduchu
- A5 Schéma malé zkušební komory o vnitřním objemu 1 m<sup>3</sup>
- A6 Schéma zařízení pro regulaci vlhkosti a čištění vstupujícího vzduchu do malé komory.
- A7 Počet zkušebních vzorků pro jednotlivé zkoušky
- A8 Nářezový plán zkušebních vzorků
- A9 Výsledky měření ve velké komoře
- A10 Vlastní fotografie z měření

## A1 - Určení velikosti vzorku pro zkoušku dle ASTM D 6007 - 02

Norma ASTM označení D 6007 – 02 udává pro poměr N/L, nebo též Q/A (podle vzorce  $N/L = Q/A$ ) hodnotu 1,173 pro dřevotřískové desky a hodnotu 1,905 pro dřevovláknité desky o střední hustotě. Hodnoty jsou udány v jednotkách [m/h].

Tab. 6. Tabulka s hodnotami pro výpočet velikosti formátu zkušebních těles pro malou

L [m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> ]	N/L nebo Q/A [m/h]	Typ výrobku
0,95	0,526	stěnové panely z tvrdého dřeva, překližky
0,43	1,173	dřevotřískové (DT) a dřevodrt'ové (DD) podlahové panely, průmyslové DT a DD panely, průmyslové panely z tvrdého dřeva a překližky
0,26	1,905	dřevovláknité desky o střední hustotě
0,13	3,846	dřevotřískové a dřevodrt'ové jádro dveří

N – rychlost výměny vzduchu (N se rovná Q/V) – poměr upraveného, filtrovaného vzduchu, který vstupuje nebo je cirkulován v malé komoře za hodinu, dělený vnitřním objemem malé komory, výměna vzduchu za hodinu.

L – zátěžový poměr (L se rovná A/V) – je celková exponovaná velikost plochy desky zkoušeného vzorku, bez okrajů, dělená vnitřním objemem komory, [m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>]

Q – nastavený průtok vzduchu – množství upraveného, filtrovaného vzduchu vstupujícího do komory za časovou jednotku, [m<sup>3</sup>/h]

A – plocha povrchu vzorku – celková plocha všech exponovaných ploch vzorku v komoře, [m<sup>2</sup>]

Jelikož pro malou komoru je hodnota Q nastavena na 9 l/min, pak počítáme podle vzorce  $N/L = Q/A$

pro DTD:

$$Q = 9 \text{ l/min} = 0,54 \text{ m}^3/\text{hod}$$

$$N/L = Q/A \quad 1,173 = 0,54 / A \quad A = 0,46036 \text{ m}^2$$

Délku jedné strany zkušebních vzorků zadáme 0,5 m.

$$A = 2 ab \quad 0,46036 = 2 (0,5 b) \quad b = 0,460 \text{ m}$$

**Velikost zkušebních vzorků z DTD nám tedy vyšla 500 x 460 mm.**

pro MDF:

$$Q = 9 \text{ l/min} = 0,54 \text{ m}^3/\text{hod}$$

$$N/L = Q/A \quad 1,905 = 0,54 / A \quad A = 0,28346 \text{ m}^2$$

Délku jedné strany zkušebních vzorků zadáme 0,5 m.

$$A = 2 ab \quad 0,28346 = 2 (0,5 b) \quad b = 0,283 \text{ m}$$

**Velikost zkušebních vzorků z MDF nám tedy vyšla 500 x 283 mm.**

## A2 - Výpočet nutnosti olepení hran dle ASTM D 6007 - 02

Norma ASTM D 6007 – 02 dále udává, že pokud jsou vystavené okraje vzorku větší než 5% plochy vzorku, mají být zakryty hliníkovou páskou, aby se zamezilo vylučování formaldehydu z okrajů a tím výraznému ovlivnění naměřených hodnot.

Pro daný formát DTD i MDF desek jsem spočítal mezní hodnoty, pro které tloušťky desek ještě není třeba brát plochu hrany v úvahu, a které již je třeba zakrývat samolepicí hliníkovou fólií.

Pro DTD:

DÉLKA	ŠÍŘKA	TLOUŠŤKA	PLOCHA CELKOVÁ	PLOCHA HRANY	%	
500	460	10	479200	19200	4,01	NE
500	460	11	481120	21120	4,39	NE
500	460	12	483040	23040	4,77	NE
500	460	13	484960	24960	5,15	ANO
500	460	14	486880	26880	5,52	ANO
500	460	15	488800	28800	5,89	ANO

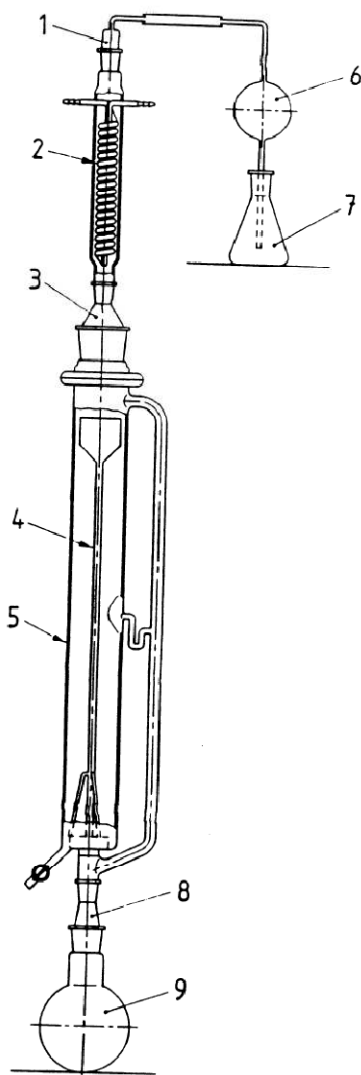
Pro MDF

DÉLKA	ŠÍŘKA	TLOUŠŤKA	PLOCHA CELKOVÁ	PLOCHA HRANY	%	
500	283	7	293962	10962	3,73	NE
500	283	8	295528	12528	4,24	NE
500	283	9	297094	14094	4,74	NE
500	283	10	298660	15660	5,24	ANO
500	283	11	300226	17226	5,74	ANO
500	283	12	301792	18792	6,23	ANO

**Okrajové hrany zkušebních vzorků DTD formátu 500 x 460 mm je nutné zaslepovat hliníkovou fólií u desek tloušťky 13 mm a více.**

**Okrajové hrany zkušebních vzorků MDF formátu 500 x 283 mm je nutné zaslepovat hliníkovou fólií u desek tloušťky 10 mm a více.**

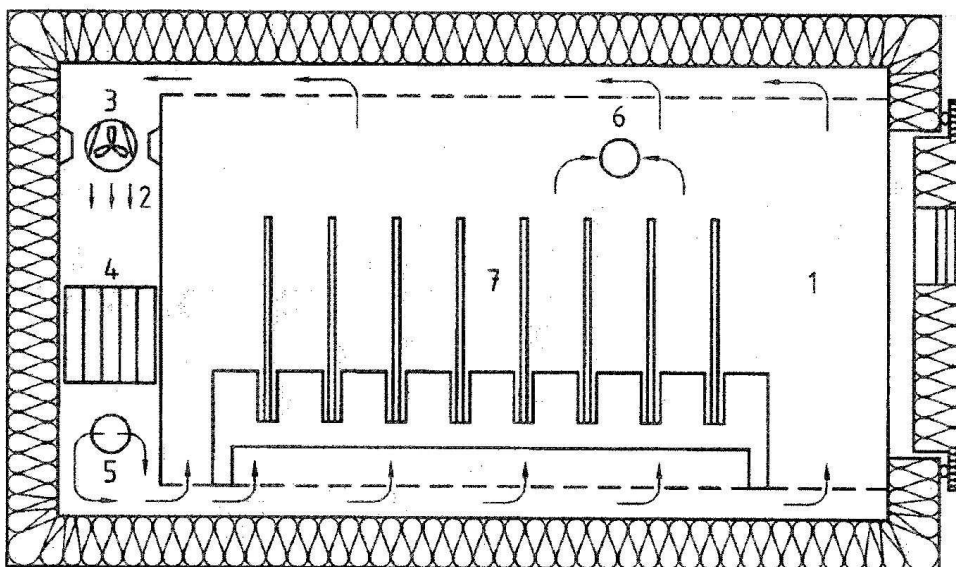
### A3 - Schéma extrakčního přístroje dle ČSN 120



- 1 kónický spojovací dílec 29/32
- 2 Dimrothův chladič
- 3 Kónický spojovací dílec 45/40 hrdlo, 71/51 jádro
- 4 Vložený filtr
- 5 Perforátorový válec
- 6 Dvojitá kulovitá trubka
- 7 Sběrná baňka objemu 250 ml
- 8 Kónický spojovací dílec 29/32 hrdlo, 45/40 jádro
- 9 Kulatá baňka objemu 1 000 ml, 45/40 hrdlo

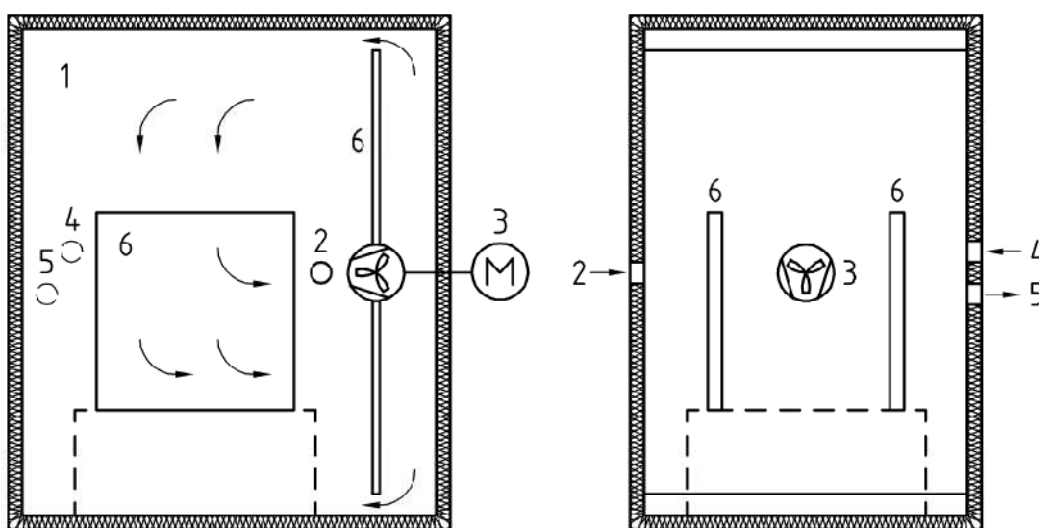


### A4 - Schéma velké zkušební komory s paralelním prouděním vzduchu



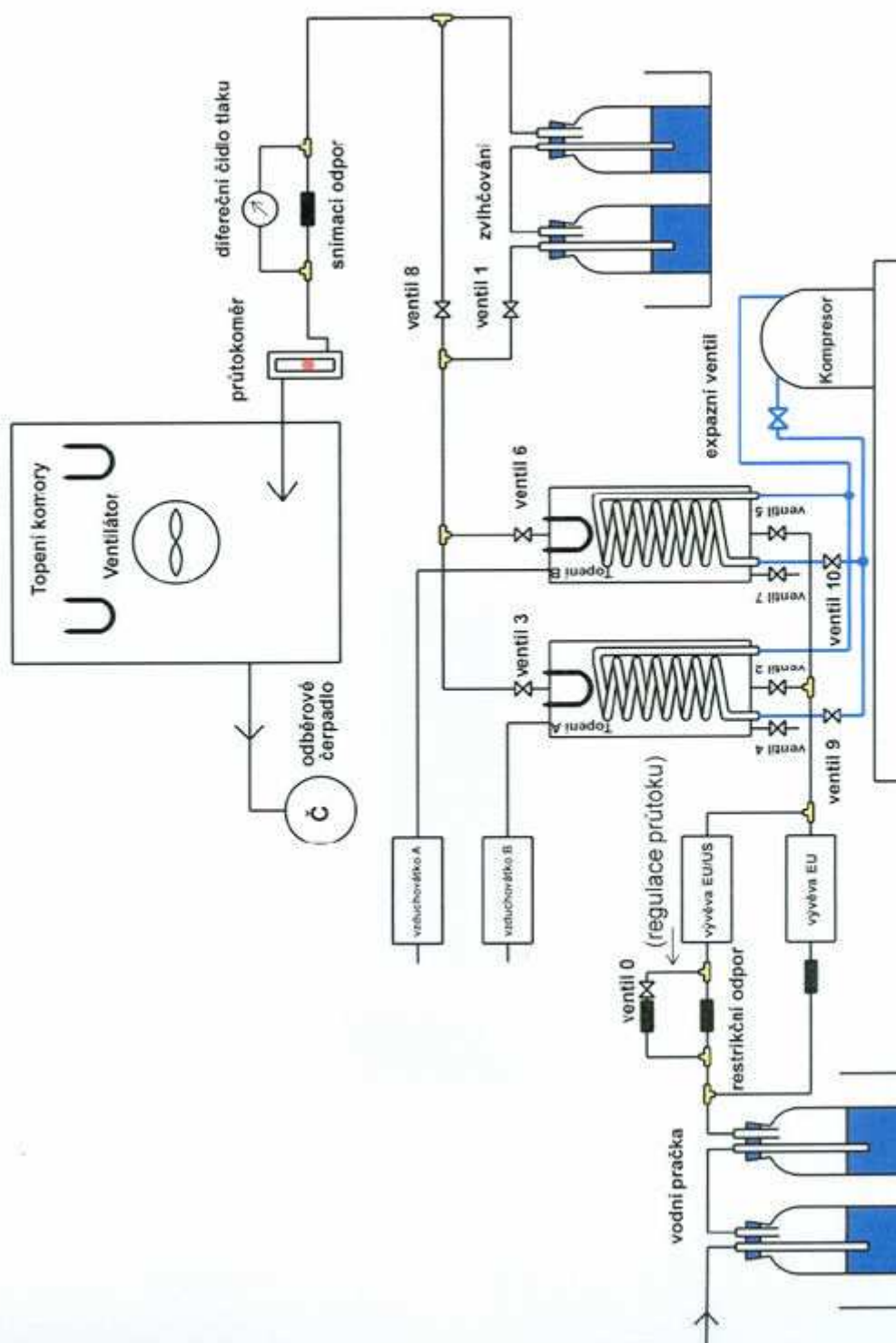
- |   |                                  |
|---|----------------------------------|
| 5. Vstup vlhkosti, regulace<br>relativní vlhkosti | 1. Zkušební komora               |
| 6. Výstup vzduchu                                 | 2. Vstup vzduchu                 |
| 7. Zkušební tělesa                                | 3. Ventilátor                    |
|   | 4. Zařízení pro regulaci teploty |

### A5 - Schéma malé zkušební komory o vnitřním objemu 1 m<sup>3</sup>



- |   |                                   |
|---|-----------------------------------|
| 1 zkušební komora o objemu 1 m <sup>3</sup> | 4 vstup pro monitorovací zařízení |
| 2 vstup vzduchu                             | 5 výstup vzduchu                  |
| 3 ventilátor                                | 6 zkušební tělesa                 |

## A6 Schéma zařízení pro regulaci vlhkosti a čištění vstupujícího vzduchu do malé komory.



Popis schématu:

Priváděný vzduch určený do komory je neprve čištěn vodní filtrací ve dvou pracích lahvích, každá o objemu 2 litry (ve schématu označené jako vodní pračka).

Za vodní filtrací je solenoidový ventil (ventil 0), který reguluje průtok a je řízen elektronickým regulátorem podle tlakového spádu na snímací kapiláře.

Následují dvě membránové vývěvy. Z pravidla, podle amerických norem, je užívána jen jedna. Jelikož však evropská norma vyžaduje zhruba dvojnásobný průtok vzduchu, pro měření podle evropských norem se zapojuje i druhá vývěva.

V této fázi máme konkrétní definované množství čistého, vypraného vzduchu. My k tomu ještě potřebujeme korigovat vlhkost. Dalším zařízením ve schématu tedy je zařízení pro snížení vlhkosti na nulu. Jedná se o dva nerezové válce s měděnými výparníky chladícího agregátu uvnitř. Zde je procházející vzduch ochlazen pod bod mrazu, aby byl zbaven veškeré vlhkosti. Vlhkost v podobě ledu se ve výparnících hromadí, proto je zde vestavěné topení určené pro odmrazování.

Suchý vzduch následně potřebujeme upravit na požadovanou vlhkost. K tomu slouží zvlhčovače. Jedná se o dvě promývací lahve stejné konstrukce jako vodní pračka vzduchu. Vedení vzduchu je zde rozdvojeno – první větev pokračuje přímo, druhá větev přes zvlhčovače vzduchu. Pokud je potřeba zvýšit vlhkost v komoře, priváděný vzduch je veden přes promývací lahve. Pokud je vlhkost vyhovující, ventil před lahvemi se uzavře a suchý vzduch je veden do komory přímo.

Na konci vedení, před ústím do komory je umístěn plovákový průtokoměr, za ním snímací kapilára elektronického měření průtoku vzduchu.

Uvnitř zkušební komory jsou umístěna topná tělesa k regulaci teploty v komoře, a ventilátor zajišťující pohyb vzduchu kolem zkušebních těles. Otáčky ventilátoru jsou řízeny frekvenčním měničem.

Výstup ohřátého vzduchu z klimatizace je odveden hadicí ven mimo místnost, ve které je komora umístěna.

## A7 Počet zkušebních vzorků pro jednotlivé zkoušky

### 1) Perforátorová zkouška

Vzorky formátu 25 x 25 mm x tloušťka desky:

#### MDF

Hmotnost jednoho vzorku MDF 25 x 25 x 18	8,8 g.
Celková hmotnost vzorků pro extrakci	110 g.
Podíl vzorků v jedné extrakci	12,5 Ks
Počet vzorků potřebných pro extrakci	13 Ks
Počet vzorků potřebných pro měření vlhkosti	8 Ks

**Celkový počet vzorků potřebných pro jednu extrakci 21 Ks**

#### DTD

Hmotnost jednoho vzorku DTD 25 x 25 x 18	7 g.
Celková hmotnost vzorků pro extrakci	110 g.
Podíl vzorků v jedné extrakci	15,7 Ks
Počet vzorků potřebných pro extrakci	16 Ks
Počet vzorků potřebných pro měření vlhkosti	8 Ks

**Celkový počet vzorků potřebných pro jednu extrakci 24 Ks**

### 2) Zkouška ve velké komoře

Vnitřní objem velké komory, ve které jsem prováděl měření, je 14,4 m<sup>3</sup>. Je to tedy komora pro 3 kusy těles formátu 2 x 1 metr pro jednu analýzu. Velikost formátů však neumožní řezat všechny tři vzorky z jedné desky. Postačí, když vzorky budou z jedné várky.

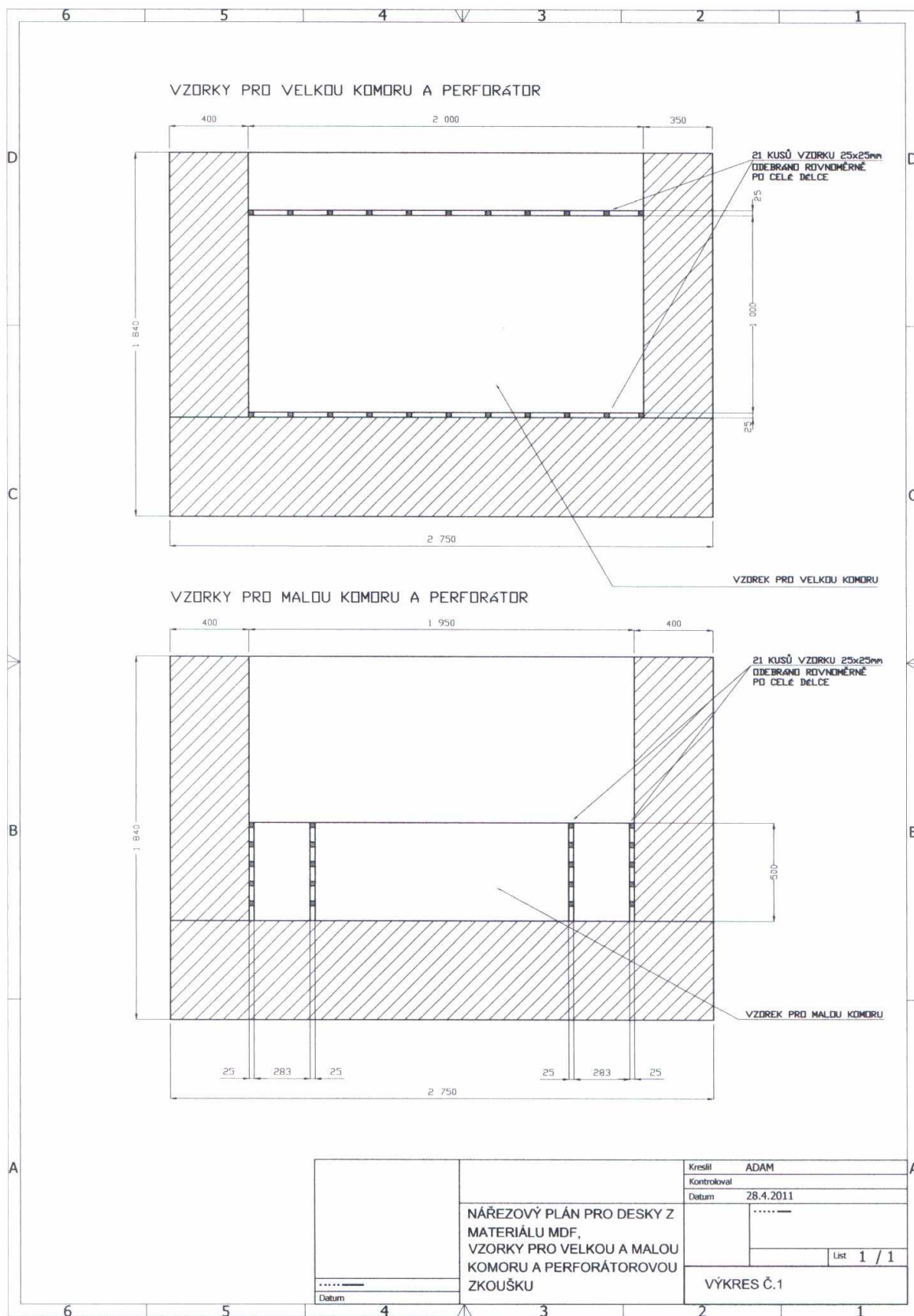
**Počet vzorků pro jedno měření = 3 ks**

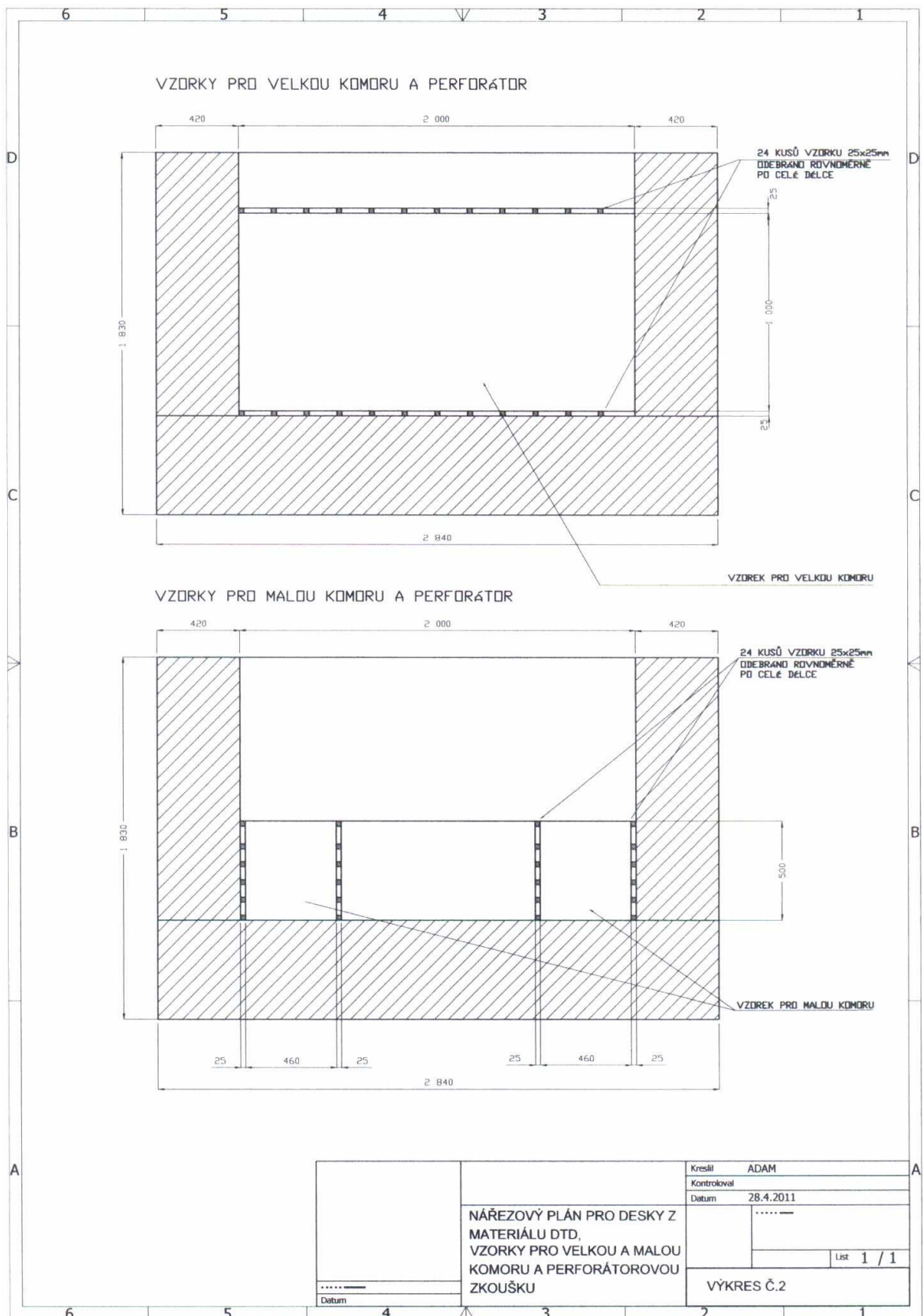
3) Zkouška v malé komoře

Formát zkušebních těles se vypočítá pro různé druhy materiálů zvlášť (příloha A1). Proto vychází do komory jedno těleso na každou zkoušku. Já volil od každého typu, každé emisní třídy dva vzorky.

**Počet vzorků z jedné desky = 2 ks**

## A8 Nářezový plán zkušebních vzorků





## A9 Výsledky měření ve velké komoře

## Vzorek MDF:

den měření	čas měření	hodiny	c [mg/m <sup>3</sup> ]
22.11.2010	15:00	6	0,015501493
23.11.2010	12:00	25	0,016458689
24.11.2010	12:03	49	0,01495584
	16:00	53	0,016172847
25.11.2010	12:15	73	0,01495584
	16:10	77	0,018464
26.11.2010	12:10	97	0,014837143
	16:06	101	0,016751613
29.11.2010	14:15	171	0,013848
30.11.2010	11:40	193	0,022898268
	16:50	197	0,011717538
1.12.2010	12:10	217	0,01081875
	16:10	221	0,014518065
2.12.2010	10:40	240	0,016385038
	15:05	244	0,01772544
6.12.2010	15:15	340	0,015445846
7.12.2010	12:40	362	0,015978462
	17:17	366	0,017576308
8.12.2010	11:55	385	0,015618045
	16:10	389	0,016355906
9.12.2010	11:05	408	0,015445846
10.12.2010	11:20	432	0,015445846
11.12.2010	9:40	455	0,01446806
12.12.2010	11:40	479	0,015028837
13.12.2010	10:10	502	0,014720315
	15:05	507	0,014913231



## Vzorek

## DTD:

den měření	čas měření	hodiny	c [mg/m <sup>3</sup> ]
16.12.2010	16:05	6	0,016360846
17.12.2010	10:00	24	0,011610923
	15:00	27	0,015305308
18.12.2010	10:30	46	0,016888615
	14:55	51	0,014249769
19.12.2010	9:50	70	0,017416385
	14:10	74	0,013194231
20.12.2010	10:00	94	0,009499846
	14:15	98	0,013138085
21.12.2010	10:20	118	0,012135102
	15:05	123	0,0171525
22.12.2010	12:05	144	0,011954773
23.12.2010	10:40	167	0,014444211
	14:50	171	0,014249769
27.12.2010	12:35	264	0,01207536
28.12.2010	10:15	286	0,013722
	14:30	290	0,014249769
29.12.2010	10:35	310	0,014249769
	15:00	315	0,012666462
30.12.2010	10:00	334	0,009499846
	14:10	338	0,010027615
			0
3.1.2011	11:15	431	0,014664733
	15:30	435	0,013828372
4.1.2011	10:30	454	0,010027615
	14:50	459	0,0102915
5.1.2011	10:30	478	0,010027615
	15:00	481	0,012896617
6.1.2011	10:50	501	0,009724252
	15:10	505	0,012429348
7.1.2011	9:45	524	0,011589527
	14:15	528	0,011264328
8.1.2011	8:25	546	0,010440652
	12:50	551	0,010915227

## A10 Vlastní fotografie z měření



Sestava pro perforátorovou zkoušku.



Malá komora o objemu 1 m<sup>3</sup>.



Dvě malé komory o objemu 1 m<sup>3</sup> v provozu. Pod vlastní zkušební komorou je zařízení pro úpravu vstupujícího vzduchu do komory.



Vkládání zkušebních vzorků do komory.



Míchání roztoků pro určení emisí.



Odběrové zařízení pro velkou komoru. Z levé strany vidíme bubnový laboratorní plynoměr, elektrická membránová vývěva, dvě promývací lahve.

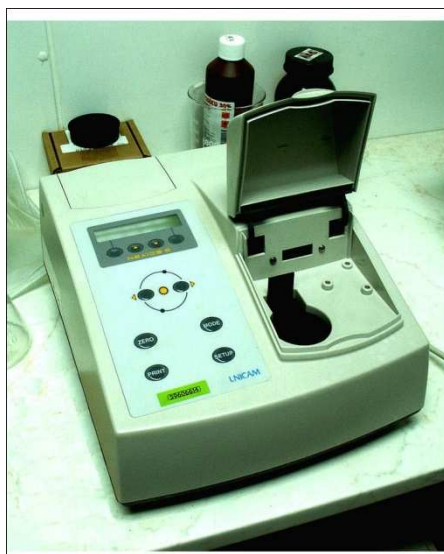




Kyveta 50 mm., baňky objemu 50 ml,  
laboratorní váha s přesností na 0,001g.



Vodní lázeň s nastavitelnou konstantní teplotou.



Spektrofotometr – pro měření  
absorbance chemických roztoků.



Vkládání kyvety do spektrofotometru.