

Προσδιορισμός της ελεύθερης φορμαλδεΐδης σε συγκολλημένα προϊόντα ξύλου Σύγκριση και διαφορές μεταξύ των υφιστάμενων μεθόδων δοκιμών

Μαντάνης Γ.¹, Λυκίδης Χ.¹ και Αθανασιάδου Ε.²

Περίληψη

Ο προσδιορισμός της εκπεμπόμενης ή περιεχόμενης φορμαλδεΐδης από συγκολλημένα προϊόντα ξύλου είναι σήμερα απαραίτητος τόσο από τεχνολογικής άποψης, όσο κυρίως από άποψη προστασίας της υγείας των καταναλωτών. Οι μέθοδοι με τις οποίες προσδιορίζονται οι εκπομπές ή η περιεχόμενη φορμαλδεΐδη εξελίχθηκαν και προσαρμόζονται στις εκάστοτε συνθήκες. Η συνθετική αυτή εργασία παρουσιάζει αποτελέσματα ερευνών που έχουν πραγματοποιηθεί με διάφορες εγκεκριμένες μεθόδους προσδιορισμού της φορμαλδεΐδης, που χρησιμοποιούνται σήμερα σε διεθνές επίπεδο, ενώ πρόσθετα συγκρίνονται μεταξύ τους οι μέθοδοι αυτές, ήτοι: α) η μέθοδος εκχύλισης, Perforator method (ευρωπαϊκή προδιαγραφή EN 120), β) η μέθοδος θαλάμου, Chamber method (ευρωπαϊκή προδιαγραφή EN 717-1 και αμερικανική προδιαγραφή ASTM E1333), γ) η μέθοδος αεριοανάλυσης, Gas Analysis method (ευρωπαϊκή προδιαγραφή EN 717-2), δ) η μέθοδος Flask (ευρωπαϊκή προδιαγραφή EN 717-3), ε) η μέθοδος μικρού θαλάμου, small chamber method (ιαπωνική προδιαγραφή JIS-A-1901) και στ) η μέθοδος Desiccator με σπουδαιότερες τις ιαπωνικές μεθόδους με βάση τις προδιαγραφές JIS-A-1460 και JAS-233. Κάθε μέθοδος προσδιορισμού παρουσιάζει μειονεκτήματα και πλεονεκτήματα, τα οποία αναλύονται στην παρούσα συνθετική εργασία, ενώ επίσης παρουσιάζονται αποτελέσματα μελετών και συσχετίσεων που υπολογίστηκαν μεταξύ αυτών των μεθόδων σε σχέση και με τις ισχύουσες προδιαγραφές.

Λέξεις-κλειδιά: φορμαλδεΐδη, συγκολλημένα προϊόντα ξύλου, μέθοδοι προσδιορισμού, μέθοδος Perforator, μέθοδος Chamber, μέθοδος Desiccator, μέθοδος Flask.

1. Εισαγωγή

Σήμερα τα σύνθετα υλικά από ξύλο και συγκολλητικές ουσίες, γνωστά και ως συγκολλημένα προϊόντα ξύλου, π.χ. ινοπλάκες (κυρίως MDF αλλά και μονωτικές ινοπλάκες), αντικολλητά (κν. κόντρα-πλακέ), μοριοπλάκες (κν. νοβοπάν) που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές περιέχουν στη μάζα τους *φορμαλδεΐδη* σε ελεύθερη μορφή λόγω των συγκολλητικών ουσιών που φέρουν αλλά και -σε πολύ μικρότερο βαθμό- εξαιτίας του ίδιου του ξύλου (Roffael 2006). Από τη δεκαετία του '80 έχει αναγνωρισθεί ότι τα συγκολλημένα προϊόντα ξύλου αποτελούν μια από τις κύριες πηγές εκπομπής φορμαλδεΐδης σε κατοικίες αλλά και εργασιακούς χώρους (Φιλίππου 1984 και 1989, Γρηγορίου 1986 και 1992, Μαρκεσίνη 1993 και 1994, Μαντάνης και Μαρκεσίνη 1998, Μαντάνης κ.α. 2006, Μαντάνης 2007).

Η εκπομπή ή έκλυση φορμαλδεΐδης έχει συσχετισθεί σε αρκετές περιπτώσεις με κινδύνους για την υγεία του ανθρώπου (Sardinas 1979, Dally *et al.* 1981, Breysse 1985, EPA 1994, Wantke *et al.* 1996, Garrett

et al. 1998, Garrett *et al.* 1999, Μαντάνης κ.ά. 2006), η ίδια η ένωση έχει κριθεί ως «υπέυνη για καρκινογένεση» (IARC 2009) και σήμερα σ' όλες σχεδόν τις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης έχει επιβληθεί η κλάση E1 που αφορά σε προϊόντα ξύλου που παρουσιάζουν χαμηλή έκλυση ή περιεκτικότητα ελεύθερης φορμαλδεΐδης στη μάζα τους (Athanassiadou 2000, Athanassiadou *et al.* 2004, Φιλίππου 2007, Athanassiadou *et al.* 2009, Μαντάνης κ.ά. 2009).

Ο προσδιορισμός της εκπεμπόμενης ή περιεχόμενης φορμαλδεΐδης από συγκολλημένα προϊόντα ξύλου - επενδεδυμένα με καπλαμάδες ή φύλλα μελαμίνης, ή μη επενδεδυμένα - με εργαστηριακές μεθόδους έχει απασχολήσει έντονα τους ερευνητές (Risholm-Sundman and Wallin 1999, Yu and Crump 1999, Bulian *et al.* 2004, Schwab *et al.* 2007, Risholm-Sundman *et al.* 2007). Σήμερα στην παγκόσμια αγορά για τους εργαστηριακούς ελέγχους της εκπεμπόμενης ή περιεχόμενης φορμαλδεΐδης χρησιμοποιούνται αρκετές μέθοδοι που παρουσιάζουν μεταξύ τους τεχνικές διαφορές. Κατά συνέπεια, συχνά δημιουργούνται προβλή-

¹ Τμήμα Σχεδιασμού & Τεχνολογίας Ξύλου & Επίπλου - Τ.Ε.Ι. Λάρισας

² Chimar Hellas A.E., Θεμ. Σοφούλη 88, Θεσσαλονίκη

ματα στις εισαγωγές και σύγκυση στους καταναλωτές, όταν προϊόντα στη σημερινή παγκοσμιοποιημένη αγορά διακινούνται από μια περιοχή σε άλλη. Η ύπαρξη επίσης διαφορετικών τεχνικών προδιαγραφών από χώρα σε χώρα (π.χ. Ευρωπαϊκή Ένωση, Ιαπωνία και ΗΠΑ) επιτείνει περαιτέρω τα προβλήματα (Bulian *et al.* 2004, Risholm-Sundman *et al.* 2007). Το γεγονός αυτό καθιστά πλέον επιτακτική την ανάγκη καθιέρωσης ενιαίων, κοινών μεθόδων προσδιορισμού της φορμαλδεΐδης στα συγκολλημένα προϊόντα του ξύλου.

Σκοπός της παρούσας συνθετικής εργασίας είναι η ανασκόπηση της διεθνούς βιβλιογραφίας που αφορά στις σημαντικότερες εργαστηριακές μεθόδους προσδιορισμού της φορμαλδεΐδης και επιπροσθέτως στα αποτελέσματα των συσχετίσεων που έχουν βρεθεί μεταξύ αυτών σε σχέση με τις ισχύουσες προδιαγραφές. Η ανασκόπηση αυτή ενδεχομένως να αποβεί χρήσιμη σε φορείς ελέγχου, οργανισμούς και επιχειρήσεις της χώρας μας, καθώς πρόσφατα τέθηκε σε ισχύ η αριθμ. Ζ3-5430/22-4-09 ΚΥΑ που επιβάλλει τα προϊόντα ξύλου και τα έπιπλα να ανήκουν σε κλάση φορμαλδεΐδης E1 ή μικρότερη. Έτσι, για τους φορείς ελέγχου της πολιτείας (Γενική Γραμματεία Καταναλωτή, τελωνεία, νομαρχίες) αλλά και για τις ελληνικές επιχειρήσεις θα είναι ενδεχομένως πιο απρόσκοπτη η σύγκριση ή/και αξιολόγηση της σήμανσης που τα εισαγόμενα προϊόντα φέρουν, ιδίως εάν αυτά προέρχονται από την Ασία, την Ωκεανία ή τη Β. Αμερική, όπου διαφορετικά σήματα ποιότητας ισχύουν για τη φορμαλδεΐδη.

2. Υφιστάμενες μέθοδοι προσδιορισμού της φορμαλδεΐδης

Οι μέθοδοι μέτρησης της φορμαλδεΐδης που είναι εγκεκριμένες για τα συγκολλημένα προϊόντα ξύλου εφαρμόζονται για τον προσδιορισμό είτε της εκπεμπόμενης φορμαλδεΐδης (σε mg/m³ αέρα ή μέρη ανά εκατομμύριο, ppm, ή mg/m² ανά ώρα, ή mg ανά λίτρο), είτε της περιεχόμενης φορμαλδεΐδης (mg/100g πλάκας). Σήμερα σε παγκόσμιο επίπεδο υπάρχουν, μεταξύ άλλων, οι κάτωθι εγκεκριμένες μέθοδοι:

- § Μέθοδος θαλάμου, Chamber method (ευρωπαϊκή προδιαγραφή EN 717-1 και αμερικανική προδιαγραφή ASTM E1333).
- § Μέθοδος αεριοανάλυσης, Gas analysis method (ευρωπαϊκή προδιαγραφή EN 717-2).
- § Μέθοδος φιάλης Flask method (ευρωπαϊκή προ-

διαγραφή EN 717-3).

- § Μέθοδος Perforator ή μέθοδος εκχύλισης (ευρωπαϊκή προδιαγραφή EN 120).
- § Μέθοδος μικρού θαλάμου, small chamber method (ιαπωνική προδιαγραφή JIS-A- 1901).
- § Μέθοδοι Desiccator (κυρίως στην Ιαπωνία & την Ωκεανία) με σπουδαιότερες τις ιαπωνικές μεθόδους με βάση τις προδιαγραφές JIS-A-1460 και JAS-233.

Στην Ευρώπη, η μέθοδος θαλάμου (Chamber method, EN 717-1) αποτελεί μέθοδο αναφοράς ή πρότυπη μέθοδο, καθώς παρουσιάζει τη μεγαλύτερη αξιοπιστία η οποία όμως συνοδεύεται και από δαπανηρή εφαρμογή (Risholm-Sundman *et al.* 2007). Από τις υπόλοιπες εγκεκριμένες μεθόδους προκύπτουν αποτελέσματα τα οποία συχνά συγκρίνονται και συσχετίζονται με τη μέθοδο θαλάμου (Schwab *et al.* 2007). Πιο απλή και πιο διαδεδομένη εξ' αυτών, ιδίως στη βιομηχανία, είναι η μέθοδος Perforator (Yu and Crump 1999, Bulian *et al.* 2004). Γενικά, καθεμιά μέθοδος έχει μειονεκτήματα και πλεονεκτήματα, όπως και ιδιαιτερότητες.

Στις ΗΠΑ και τον Καναδά βρίσκονται σε ισχύ αφενός μεν η μέθοδος θαλάμου (Chamber method) σύμφωνα με την προδιαγραφή ASTM E1333 και αφετέρου, η πιο διαδεδομένη μέθοδος, αυτή του μικρού θαλάμου σύμφωνα με την προδιαγραφή ASTM D6007-2 (small chamber method). Σε ότι αφορά στους κανονισμούς αναμένονται νέες εξελίξεις στην αγορά της Βόρειας Αμερικής. Συγκεκριμένα, σύμφωνα με νέα οδηγία της CARB (California Air Resources Board 2008), τα συγκολλημένα προϊόντα ξύλου, π.χ. μοριοπλάκες, ινοπλάκες, κόντρα-πλακέ, πρέπει υποχρεωτικά να υπάγονται στην κλάση E1 ως προς τη φορμαλδεΐδη, όταν ανήκουν στη 1^η φάση (Phase I) που εφαρμόζεται από τον Ιανουάριο του 2009. Η 2^η φάση (Phase II) η οποία ήδη εφαρμόζεται από τον Ιανουάριο του 2010, επιβάλλει εκπομπή φορμαλδεΐδης σε επίπεδο χαμηλότερο από την E1 προσεγγίζοντας την κλάση E0. Τα νέα αυτά δεδομένα εναρμονίζονται με τη γενικότερη τάση της παγκόσμιας αγοράς για αυστηρότερους κανονισμούς σε ότι αφορά στη φορμαλδεΐδη.

Στην Ιαπωνία και την Ωκεανία (Αυστραλία, Νέα Ζηλανδία) κυριαρχούν οι μέθοδοι Desiccator. Οι ιαπωνικές προδιαγραφές JIS-A-5908, JIS-A-5905 και JIS-A-1460 είναι οι πιο αυστηρές στον κόσμο όσον αφορά την έκλυση φορμαλδεΐδης και ισχύουν για τις μοριοπλάκες, τις ινοπλάκες και τις ξυλοπλάκες OSB.

Πίνακας I. Συγκριτικός πίνακας των μεθόδων προσδιορισμού της φορμαλδεΐδης (πηγή: Risholm-Sundman *et al.* 2007)
Table I. Comparison of standard methods for formaldehyde determination (data from Risholm-Sundman *et al.* 2007)

Προδιαγραφή / μέθοδος προσδιορισμού φορμαλδεΐδης		Χαρακτηριστικά των δειγμάτων		Συνθήκες κλιματισμού των δειγμάτων	Συνθήκες κατά τη μέτρηση	
		Διαστάσεις δειγμάτων - βάρους	Περιθώρια (m ανοιχτού σόκορον ανά m ²)		Θερμοκρασία / σχετική υγρασία του αέρα	Κυκλοφορία αέρα / ώρα
Ευρώπη	EN 717-1, Chamber method, μέθοδος θαλάμου 3 θάλαμοι: 0,225 m ³ - 1 m ³ - 12 m ³	1 m ² ανά m ³ θαλάμου	μερικώς κλειστά (1,5 m ³ /m ²)	23°C / 45%	23°C / 45%	1
	EN 717-2, Gas analysis, μέθοδος αεριοανάλυσης (θάλαμος 4 λίτρων)	40 cm x 5 cm	κλειστά	δεν προβλέπεται κλιματισμός	60°C / <3%	15
	EN 717-3, Flask method, μέθοδος Flask ειδικό δοχείο χωρητικότητας 500 ml	2,5cm x 2,5cm 20 g	ανοιχτά (80 m ³ /m ²)	δεν προβλέπεται κλιματισμός	40°C / ~100%	όχι
	EN 120, Perforator method, μέθοδος εκχύλισης δειγμάτων με 600 ml τολουόλιο	2,5cm x 2,5cm 110 g	ανοιχτά	δεν προβλέπεται κλιματισμός	Εκχύλιση με τολουόλιο (110°C)	όχι
Ιαπωνία	JIS A 1901, Small chamber method, μέθοδος μικρού θαλάμου (θάλαμος 1 m ³)	2,2 m ² ανά m ³ θαλάμου	κλειστά	28°C / 50%	28°C / 50%	0,5
	JIS A 1460, Desiccator για PB-MDF-OSB μέθοδος Desiccator	0,18 m ²	ανοιχτά (27 m ³ /m ²)	20°C / 65%	20°C / ~60-70%	όχι
	JAS 233, Desiccator για αντικολητά μέθοδος Desiccator	0,18 m ²	ανοιχτά (27 m ³ /m ²)	24 ώρες μέσα σε πλαστική σακούλα (20°C)	20°C / ~60-70%	όχι
Παγκοσμίως	ISO/CD 12460, Chamber method μέθοδος θαλάμου (θάλαμος 1 m ³)	1 m ² ανά m ³ θαλάμου	μερικώς κλειστά (1,5 m ³ /m ²)	23°C / 50%	23°C / 50%	1

Στην Ιαπωνία πρωτοεφαρμόστηκε και το σήμα ποιότητας F**** (F four-star) που πιστοποιείται με τις ιαπωνικές μεθόδους Desiccator για έκλυση μικρότερη από 0,3 mg/L (κλάση σχεδόν E0). Για το κόντρα-πλακέ ισχύει η ιαπωνική μέθοδος Desiccator JAS-233. Λιγότερο διαδεδομένη στην Ιαπωνία είναι η μέθοδος του μικρού θαλάμου (small chamber method) που πραγματοποιείται σε θάλαμο 1 m³ σύμφωνα με την ιαπωνική προδιαγραφή JIS-A-1901. Στην Ωκεανία επικρατεί η μέθοδος Desiccator για μέτρηση εκλυόμενης φορμαλδεΐδης -που προσεγγίζει τα ιαπωνικά πρότυπα- και εκτελείται εργαστηριακά σύμφωνα με τις προδιαγραφές AS/NZS 1859-1 & 2 και AS/NZS 4266.16. Στην ως άνω περιοχή η μέθοδος Perforator είναι επίσης αρκετά διαδεδομένη (Young 2004). Πρέπει να τονιστεί ότι η Αυστραλία και η Νέα Ζηλανδία τα τελευταία έτη έχουν εναρμονιστεί με τα δεδομένα των αυστηρών κανονισμών της Ιαπωνίας θεσπίζοντας μέτρα για τη δραστηκή μείωση των εκπομπών φορμαλδεΐδης από τα προϊόντα ξύλου (Young 2004).

Τα χαρακτηριστικά των εγκεκριμένων εργαστηριακών μεθόδων παρουσιάζονται με λεπτομέρεια στον Πίν. I (Risholm-Sundman *et al.* 2007). Όπως φαίνεται στον Πίν. I, οι μέθοδοι προσδιορισμού της φορμαλδεΐδης σε συγκολλημένα προϊόντα ξύλου διαφέρουν σημαντικά, διεξάγονται σε διαφορετικές συνθήκες και δίνουν αποτελέσματα έκλυσης ή περιεκτικότητας σε φορμαλδεΐδη, τα οποία όμως δεν είναι άμεσα συγκρίσιμα μεταξύ τους. Παρακάτω ακολουθεί συνοπτική περιγραφή αυτών των εγκεκριμένων μεθόδων, όπου επισημαίνονται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματά τους.

Μέθοδος θαλάμου

Η μέθοδος θαλάμου (Chamber method, EN 717-1) είναι μια πρότυπη ευρωπαϊκή μέθοδος με την οποία προσδιορίζεται η πραγματική έκλυση φορμαλδεΐδης στον αέρα, που λαμβάνει χώρα σ' ένα κλειστό θάλαμο όγκου 0,225 m³ ή 1 m³ κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες (θερμοκρασία 23°C, σχετική υγρασία 45%). Σπανιότερα χρησιμοποιείται θάλαμος >12 m³. Δοκίμια προϊόντων ξύλου (επιφάνειας 1 m² ανά m³ θαλάμου), κλιματισμένα σε συνθήκες 23°C/45%, τοποθετούνται στο θάλαμο με ρυθμό κυκλοφορίας αέρα 1 m² h m⁻³. Μετρήσεις γίνονται καθημερινά με λήψη 2 δειγμάτων αέρα τα οποία αναλύονται φωτομετρικά. Η περίοδος μετρήσεων διαρκεί έως και 28 ημέρες μέχρι την επίτευξη συνθηκών ισορροπίας (*steady-state conditions*). Τα αποτελέσματα εκφράζονται σε mg φορμαλδεΐδης ανά m³ αέρα ή σε ppm. Σημειώνεται ότι για την κλάση E1, η συγκέντρωση φορμαλδεΐδης στον αέρα πρέπει να είναι μικρότερη από 0,12 mg/m³ (0,1 ppm) σε κατάσταση ισορροπίας. Στα θετικά της μεθόδου αναφέρονται: α) η αξιοπιστία των μετρήσεων που λαμβάνονται, β) το ότι αυτές πραγματοποιούνται σε πραγματικές συνθήκες δωματίου, και γ) η ομοιογένεια των υπό μέτρηση δειγμάτων εξαιτίας του μεγέθους τους. Επισημαίνεται, ωστόσο, ότι τα αρνητικά σημεία της μεθόδου αυτής είναι οι μεγάλοι χρόνοι δοκιμών (περίπου 10-28 ημέρες) και ο δαπανηρός και εξειδικευμένος εξοπλισμός που απαιτείται για τη διεξαγωγή τους (Schwab *et al.* 2007).

Μέθοδος αεριοανάλυσης

Η μέθοδος αεριοανάλυσης (ευρωπαϊκή προδιαγρα-

φή EN 717-2) είναι μια μέθοδος προσδιορισμού της εκπεμπόμενης φορμαλδεΐδης από ορισμένη ποσότητα γυμνών ή επενδυσμένων μοριοπλακών, ινοπλακών, OSB ή κόντρα-πλακέ που εφαρμόζεται κυρίως στην Ευρώπη. Δοκίμιο διαστάσεων 40 cm x 5 cm με κλειστά περιθώρια (σόκορα), χωρίς να έχει υποστεί κλιματισμό, τοποθετείται σε κατάλληλο θάλαμο χωρητικότητας 4 lt και «εξαναγκάζεται» να αποβάλλει τη φορμαλδεΐδη που περιέχει κάτω από συνθήκες υψηλής κυκλοφορίας του αέρα ($15 \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$), θερμοκρασίας 60°C και χαμηλής σχετικής υγρασίας (<3%). Δείγματα αέρα παγιδεύονται σε πλυντρίδες νερού και αναλύονται φωτομετρικά. Η δοκιμή διαρκεί συνολικά 5 ώρες. Σημειώνεται ότι για κλάση E1, η συγκέντρωση φορμαλδεΐδης πρέπει να είναι μικρότερη από $\sim 3,5 \text{ mg/m}^2 \text{ h}$. Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι ότι είναι απλή, εύκολη στην εφαρμογή, πολύ σύντομη και παρουσιάζει ικανοποιητική επαναληψιμότητα, αν και ο εξοπλισμός που απαιτείται για τη διεξαγωγή της είναι αρκετά δαπανηρός (Schwab *et al.* 2007). Διαφέρει σημαντικά από τη μέθοδο θαλάμου λόγω των διαφορετικών συνθηκών (π.χ. υψηλή θερμοκρασία, πολύ χαμηλή σχετική υγρασία, υψηλή κυκλοφορία αέρα), γι' αυτό και η συσχέτιση των αποτελεσμάτων τους είναι συνήθως πολύ αδύναμη.

Μέθοδος φιάλης Flask

Η μέθοδος Flask (ευρωπαϊκή προδιαγραφή EN 717-3) είναι μια εργαστηριακή μέθοδος που εκτελείται με απλό τρόπο σε κλειστό δοχείο όγκου 500 ml, με την οποία προσδιορίζεται η εκπεμπόμενη φορμαλδεΐδη (σε mg/kg) από γυμνά δοκίμια ξυλοπλακών βάρους $\sim 20 \text{ g}$ και διαστάσεων 2,5 cm x 2,5 cm. Τα δοκίμια χωρίς να έχουν κλιματιστεί, τοποθετούνται στο δοχείο και αποβάλλουν την ελεύθερη φορμαλδεΐδη τους υπό σταθερή θερμοκρασία 40°C και σχετική υγρασία $\sim 100\%$ για χρονικό διάστημα 3 ωρών. Η φορμαλδεΐδη δεσμεύεται από νερό που υπάρχει στον πυθμένα γυάλινου δοχείου και αναλύεται φωτομετρικά με τη μέθοδο της ακετυλοακετόνης (Sundin and Roffael 1992). Τα αποτελέσματα εκφράζονται σε mg/kg ξηρής πλάκας. Η μέθοδος Flask δεν χρησιμοποιείται σήμερα ευρέως. Αυτό διότι δεν έχει τύχει πλήρους αποδοχής εξαιτίας των μειονεκτημάτων που παρουσιάζει, ήτοι: α) οι συνθήκες της μεθόδου (40°C θερμοκρασία και $\sim 100\%$ σχετική υγρασία) διαφέρουν σημαντικά από τις κανονικές συνθήκες δωματίου, β) τα ανοιχτά σόκορα των μικρών δειγμάτων που χρησιμοποιούνται οδηγούν σε πολύ υψηλή, μη αντιπροσωπευτική έκλυση φορμαλδεΐδης εμπεριέχοντας τον κίνδυνο πιθανής

ανομοιογένειας των δειγμάτων εξαιτίας του μικρού μεγέθους τους (Schwab *et al.* 2007), γ) η μεθοδολογία παρουσιάζει χαμηλή επαναληψιμότητα και δ) τα αποτελέσματα παρουσιάζουν σχετικά αδύναμη συσχέτιση με τη μέθοδο θαλάμου.

Μέθοδος Perforator

Η μέθοδος Perforator (ευρωπαϊκή προδιαγραφή EN 120), ή μέθοδος εκχύλισης, χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της περιεχόμενης φορμαλδεΐδης (σε mg/100 g πλάκας) μετά από διαδικασία εκχύλισης που γίνεται με καθαρό τολουόλιο ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$). Η μέθοδος Perforator δεν προτείνεται για μετρήσεις σε επικαλυμμένα ή επενδεδυμένα προϊόντα, ούτε σε κόντρα-πλακέ, ενώ χρησιμοποιείται για γυμνές μοριοπλάκες, ινοπλάκες, πλάκες OSB. Συγκεκριμένα, δοκίμια ξυλοπλακών διατομής 2,5 cm x 2,5 cm και βάρους $\sim 110 \text{ g}$ εκχυλίζονται σε ειδική συσκευή με 600 ml τολουόλιο στους 110°C για 2 ώρες. Η ελεύθερη φορμαλδεΐδη εκχυλίζεται, δεσμεύεται από νερό και στη συνέχεια μέσω της αντίδρασης Hantzsch προσδιορίζεται η ποσότητά της με φωτομετρική μέθοδο. Τονίζεται ότι για κλάση E1, η περιεκτικότητα της φορμαλδεΐδης πρέπει να είναι μικρότερη από 8 mg ανά 100 g απόλυτα ξηρής ξυλοπλάκας (6,5 mg/100g σε χώρες όπως Γερμανία, Αυστρία, Δανία, Σουηδία). Η μέθοδος Perforator χρησιμοποιείται σήμερα ευρέως και τυγχάνει μεγάλης αποδοχής. Επιτρέπει τη σύγκριση δειγμάτων πολύ εύκολα, ακόμη και μεταξύ διαφορετικών εργαστηρίων (Μαντάνης κ.ά. 2009), ενώ στα θετικά της μεθόδου περιλαμβάνονται: η υψηλή ακρίβεια και επαναληψιμότητα των μετρήσεων, ο απλός και φθηνός εξοπλισμός που απαιτείται και η μικρή χρονική διάρκεια (~ 4 ώρες). Το αρνητικό σημείο της μεθόδου Perforator είναι η χρήση οργανικού διαλύτη (τολουόλιο) που θεωρείται επικίνδυνο, ειδικά σε τακτική βάση (Risholm-Sundman *et al.* 2007). Σήμερα η μέθοδος Perforator είναι η πιο διαδεδομένη εργαστηριακή μέθοδος σε παγκόσμια κλίμακα, ειδικά στη βιομηχανία και στον ποιοτικό έλεγχο των συγκολλημένων προϊόντων του ξύλου.

Μέθοδοι Desiccator

Η μέθοδος Desiccator εφαρμόστηκε πρώτη φορά στην Ιαπωνία. Δεν είναι ενιαία για όλα τα συγκολλημένα προϊόντα ξύλου και το κυριότερο είναι ότι διαφέρει στις χώρες Ιαπωνία, Αυστραλία και Νέα Ζηλανδία, όπου υπάρχουν οι σχετικές προδιαγραφές αυτής (Ιαπωνία: JIS-A-1460, JIS-A-5908 & 5905, JAS-233 - Ωκεανία: AS/NZS 1859-1, AS/NZS 1859-2, AS/NZS

Πίνακας II. Προσδιορισμός κλάσης φορμαλδεΐδης E1 σε ξυλοπλάκες με ELOT-EN μεθόδους (πηγή: Μαντάνης κ.ά. 2009)

Table II. Determination of formaldehyde emission class E1 in wood-based panels with ELOT-EN methods (source: Mantanis *et al.* 2009)

ΣΥΓΚΟΛΛΗΜΕΝΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΞΥΛΟΥ ΧΩΡΙΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ	ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΛΕΓΧΟΥ	ΟΡΙΟ E1 ΚΛΑΣΗΣ ΦΟΡΜΑΛΔΕΪΔΗΣ (πρότυπο ELOT EN 13986:2004)
ΜΟΡΙΟΠΛΑΚΕΣ ΙΝΟΠΛΑΚΕΣ (MDF, HDF) ΞΥΛΟΠΛΑΚΕΣ OSB ΚΟΝΤΡΑ-ΠΛΑΚΕ	ELOT EN 120 * Μέθοδος εκχύλισης (Perforator method)	Περιεχόμενη: ≤ 8 mg/100g απόλυτα ξηρής ξυλοπλάκας ή για μοριοπλάκες & ξυλοπλάκες OSB περιεχόμενη: $\leq 6,5$ mg/100g για ινοπλάκες περιεχόμενη: $\leq 7,0$ mg/100g (για εν χρήσει ξυλοπλάκες)
	ELOT EN 717-1 Μέθοδος θαλάμου (Chamber method)	Εκπεμπόμενη: $\leq 0,124$ mg ανά m ³ αέρα
	ELOT EN 717-2 Μέθοδος Gas Analysis	Εκπεμπόμενη: $\leq 3,5$ mg/m ² h
ΣΥΓΚΟΛΛΗΜΕΝΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΞΥΛΟΥ ΜΕ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ	ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΛΕΓΧΟΥ	ΟΡΙΟ E1 ΚΛΑΣΗΣ ΦΟΡΜΑΛΔΕΪΔΗΣ (πρότυπο ELOT EN 13986:2004)
ΜΟΡΙΟΠΛΑΚΕΣ ΙΝΟΠΛΑΚΕΣ (MDF, HDF) ΞΥΛΟΠΛΑΚΕΣ OSB ΚΟΝΤΡΑ-ΠΛΑΚΕ	ELOT EN 717-2 Μέθοδος Gas Analysis	Εκπεμπόμενη: $\leq 3,5$ mg/m ² h

* : Σημείωση: Η μέθοδος Perforator (EN 120) δεν προτείνεται για μετρήσεις σε επενδεδυμένα προϊόντα ξυλοπλακών και σε αντικολλητά

4266.16). Η μέθοδος Desiccator αποτελεί μια αξιόπιστη μέθοδο που έχει διεισδύσει σε πολλές αγορές του πλανήτη (κυρίως Ασία, Ωκεανία, Β. Αμερική). Η μέθοδος είναι κατάλληλη για τον προσδιορισμό της εκλυόμενης φορμαλδεΐδης από μοριοπλάκες, ινοπλάκες, αντικολλητά αλλά και σύνθετα παρκέτα τύπου laminate. Ποσότητα δειγμάτων με συγκεκριμένη επιφάνεια (π.χ. 0,18 m²) τοποθετείται σε ξηραντήρα (desiccator) σε ελεγχόμενη θερμοκρασία. Η εκλυόμενη φορμαλδεΐδη δεσμεύεται από απεσταγμένο νερό που είναι τοποθετημένο σε κατάλληλο σκεύος στον πυθμένα του ξηραντήρα, προσδιορίζεται φωτομετρικά και τελικά εκφράζεται σε mg/L. Γενικά, είναι μια απλή μέθοδος για την οποία όμως απαιτούνται τουλάχιστον

24 ώρες για την έκλυση και επιπλέον 2 ώρες για τον προσδιορισμό της εκλυόμενης φορμαλδεΐδης. Αρνητικό είναι το γεγονός ότι τα δείγματα πριν τη μέτρηση χρειάζονται κλιματισμό σε κανονικές συνθήκες για αρκετές ώρες.

3. Αποτελέσματα συγκρίσεων μεταξύ των μεθόδων προσδιορισμού

Μετά από μελέτη της παρούσας επιστημονικής στάθμης (Yu and Crump 1999, Bulian *et al.* 2004, Risholm-Sundman *et al.* 2007, Schwab *et al.* 2007), στους Πίν. II και III παρουσιάζονται τα όρια και οι συσχετίσεις που υπάρχουν μεταξύ των μεθόδων προσδιορισμού της φορμαλδεΐδης. Τα στοιχεία αυτών των

Πίνακας III. Εκτίμηση της κλάσης φορμαλδεΐδης E1 σε ξυλοπλάκες με ισοδύναμες μεθόδους (πηγή: Μαντάνης κ.ά. 2009)

Table III. Estimation of formaldehyde emission class E1 in wood-based panels with similar methods (source: Mantanis *et al.* 2009)

ΧΩΡΑ	ΠΡΟΤΥΠΟ/ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ	ΕΙΔΟΣ ΠΡΟΪΟΝΤΟΣ	ΟΡΙΟ E1 ΚΛΑΣΗΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΖΟΜΕΝΗΣ ΦΟΡΜΑΛΔΕΪΔΗΣ
ΗΠΑ	ANSI A208.1& 2/ Large Chamber ASTM E1333 ASTM D6007-2:2008 Small Chamber να δίνεται η αντιστοιχία με το Large Chamber	Μοριοπλάκες & ινοπλάκες (PB & MDF-HDF)	$\leq 0,18$ ppm για μοριοπλάκες $\leq 0,21$ ppm για MDF $\leq 0,08$ ppm για κόντρα-πλακέ (πηγή: CARB 2008)
ΙΑΠΩΝΙΑ*	JIS A 5908 & 5905/ Desiccator JIS A 1460	Μοριοπλάκες & ινοπλάκες (PB & MDF-HDF) Τύποι: F** F*** F****	$\leq 1,5$ mg/L $\leq 0,5$ mg/L $\leq 0,3$ mg/L
ΑΥΣΤΡΑΛΙΑ	AS/NZS 1859-1 & 2/ Desiccator AS/NZS 4266.16	Μοριοπλάκες (PB) Ινοπλάκες (MDF-HDF) PB, MDF-HDF	$\leq 1,5$ mg/L $\leq 1,0$ mg/L Όταν $\leq 0,5$ mg/L, οι ξυλοπλάκες ανήκουν σε κλάση χαμηλότερη από την E1 κλάση

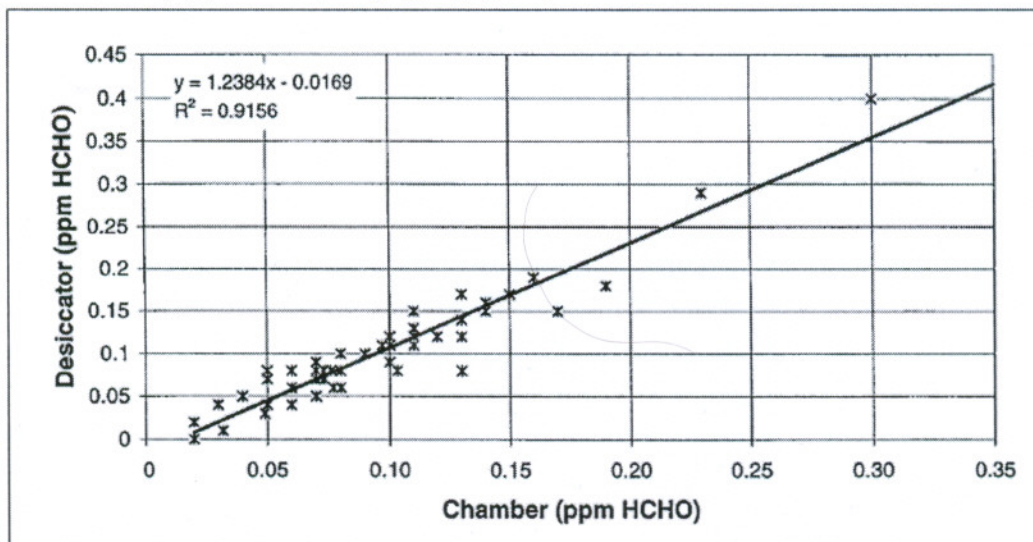
* : Σημείωση: Για κόντρα-πλακέ (αντικολλητά), ισχύει η ιαπωνική μέθοδος Desiccator JAS 233.

Πίνακας IV. Κατ' εκτίμηση τιμές φορμαλδεΐδης για διάφορες γυμνές ξυλοπλάκες σ' ό τι αφορά τις ευρωπαϊκές μεθόδους σε συσχέτιση με το όριο απαίτησης για το σήμα F**** της ιαπωνικής μεθόδου Desiccator JIS-A-1460 (Bulian *et al.* 2004).

Table IV. Estimated formaldehyde values for uncoated wood-based panels based on the European standard methods in relation to the Japanese F**** limit according to the Desiccator method JIS-A-1460 (Bulian *et al.* 2004).

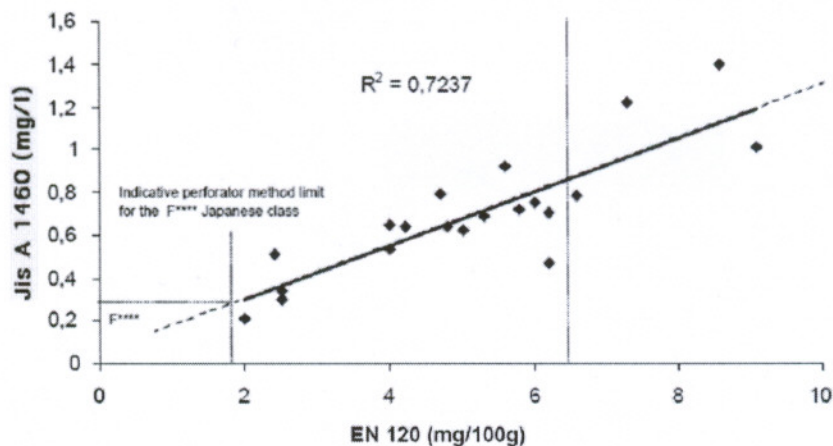
Τύπος ξυλοπλάκας	Ευρωπαϊκή μέθοδος ελέγχου	Οριακή τιμή για συμμόρφωση με την κλάση F**** (τιμή = 0,3 mg/L)	R ²
Μοριοπλάκα και MDF	Θάλαμος 1 m ³	0,05 ppm	0,74
Μοριοπλάκα και MDF	Perforator EN 120	1,5-2,0 mg/100 g atro ^a (πηγή: Dunky 2005)	0,90
Μοριοπλάκα και MDF	Αεριοανάλυση EN 717-2	-	0,47
Μοριοπλάκα	Θάλαμος 1 m ³ EN 717-1	0,04 ppm	0,87
Μοριοπλάκα	Perforator EN 120	2,4 mg/100 g atro ^a	0,94
Μοριοπλάκα	Αεριοανάλυση EN 717-2	1,1 mg / (hm ²)	0,71
MDF	Θάλαμος 1 m ³	0,06 ppm	0,94
MDF	Perforator EN 120	3,8 mg/100 g atro ^a	0,90
MDF	Αεριοανάλυση EN 717-2	2,0 mg / (hm ²)	0,88
OSB	Θάλαμος 1 m ³ EN 717-1	0,03 ppm	0,93
OSB	Perforator EN 120	2,3 mg/100 g atro ^a	0,98
OSB	Αεριοανάλυση EN 717-2	0,8 mg / (hm ²)	0,86

^a: Μετά από αναγωγή σε επίπεδο 6,5% περιεχόμενης υγρασίας



Σχήμα 1. Καμπύλη συσχέτισης μεταξύ της μεθόδου Desiccator και της πρότυπης μεθόδου θαλάμου (πηγή: Risholm-Sundman *et al.* 2007).

Figure 1. Correlation data between the Japanese Desiccator method and the Chamber method (data from Risholm-Sundman *et al.* 2007).



Σχήμα 2. Καμπύλη συσχέτισης μεταξύ της ιαπωνικής μεθόδου Desiccator JIS-A-1460 και της ευρωπαϊκής μεθόδου Perforator για MDF και μοριοπλάκες (πηγή: Bulian *et al.* 2004).

Figure 2. Correlation data between the Japanese method JIS-A-1460 and the European Perforator method for MDF and particleboard (data from Bulian *et al.* 2004).

συγκρίσεων μπορεί να είναι χρήσιμα για τους φορείς που διενεργούν σχετικούς ελέγχους (τελωνεία, υπηρεσίες ελέγχου), τις επιχειρήσεις, τους επιστήμονες και άλλους ενδιαφερόμενους.

Γενικά, είναι προφανές ότι οι διαφορές μεταξύ των χρησιμοποιούμενων μεθόδων προσδιορισμού της φορμαλδεΐδης εξηγούνται από διαφορές στις συνθήκες διεξαγωγής των δοκιμών (π.χ. θερμοκρασία, σχετική υγρασία του αέρα, ανανέωση αέρα κ.ά.) αλλά και στα χαρακτηριστικά των δοκιμών (π.χ. πυκνότητα, κάλυψη ή όχι των σόκορων των δειγμάτων κ.ά.).

Σύμφωνα με την ερευνητική εργασία των Risholm-Sundman κ.ά. (2007) η ιαπωνική μέθοδος Desiccator δίνει αποτελέσματα που σε χαμηλές συγκεντρώσεις φορμαλδεΐδης παρουσιάζουν ισχυρή συσχέτιση ($R^2=0,91$) με την πρότυπη μέθοδο θαλάμου (Σχ. 1). Από την άλλη, σύμφωνα με τους Bulian κ.ά. (2004) παρατηρήθηκε λιγότερο ισχυρή συσχέτιση ($R^2=0,72$) μεταξύ των αποτελεσμάτων της μεθόδου Perforator με τα αποτελέσματα της ιαπωνικής μεθόδου Desiccator JIS-A-1460 (Σχ. 2).

Επιπρόσθετα, η έρευνα των Schwab κ.ά. (2007) έδειξε ότι η μέθοδος Perforator (EN 120) παρουσιάζει μια αρκετά καλή συσχέτιση ($R^2=0,82$) με την πρότυπη μέθοδο θαλάμου σ' ότι αφορά τις ινοπλάκες μέσης πυκνότητας (Σχ. 3). Πρόσθετα αναφέρεται ότι η συσχέτιση της μεθόδου JIS-A-1460 με την ευρωπαϊκή μέθοδο Perforator μπορεί να ενισχυθεί αν κατά τον προσδιορισμό της φορμαλδεΐδης ληφθεί υπόψη η πυκνότητα των πλακών, δηλ. γίνει διαχωρισμός των πλα-

κών σε κλάσεις πυκνότητας.

Σχετικά με τη μέθοδο φιάλης Flask (EN 717-3) η αντιστοιχία με την E1 κλάση φορμαλδεΐδης για τις μοριοπλάκες έχει εκτιμηθεί ότι είναι ~4,0 mg/kg και για τις ινοπλάκες περίπου ~3,5 mg/kg, σύμφωνα με έρευνα των Risholm-Sundman κ.ά. (2007).

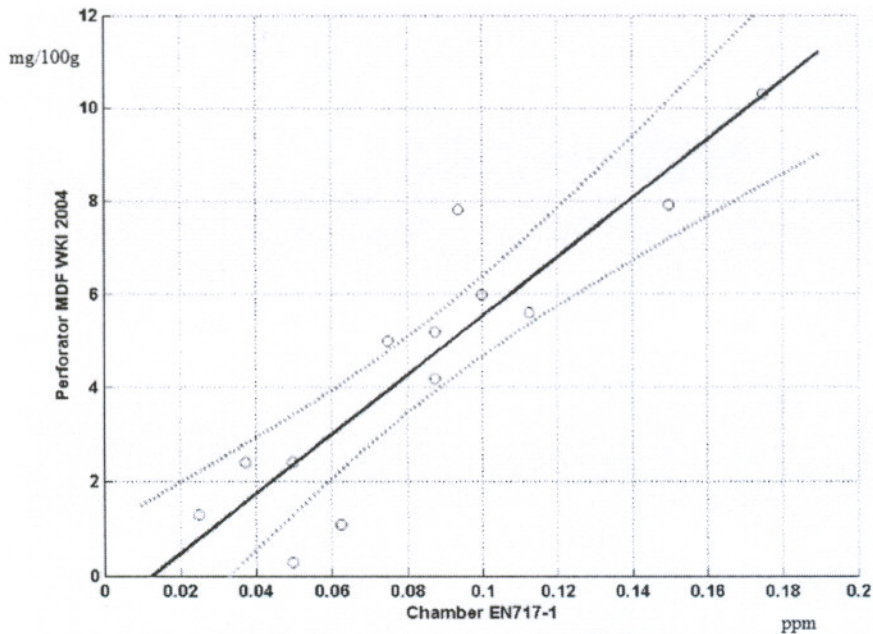
Επισημαίνεται εδώ ότι ξυλοπλάκες που έχουν παραχθεί χρησιμοποιώντας ρητίνες ισοκυανικές (pMDI) ή φαινολικές (PF), αυτόματα θεωρούνται ότι υπάγονται στην κλάση E1, χωρίς απαίτηση ελέγχου (Schwab *et al.* 2007).

Πρόσθετα η μελέτη των Schwab κ.ά. (2007) έδειξε ότι για μοριοπλάκες και MDF τόσο η μέθοδος Desiccator (JIS-A-1460) όσο και η μέθοδος της αεριοανάλυσης παρουσιάζουν καλές συσχετίσεις με την ευρωπαϊκή πρότυπη μέθοδο θαλάμου (Σχ. 4 και 5)..

Τέλος, στον Πίν. IV παρουσιάζονται αναλυτικά οι συσχετίσεις της μεθόδου Desiccator με τις εγκεκριμένες ευρωπαϊκές μεθόδους προσδιορισμού της φορμαλδεΐδης, ειδικά όσον αφορά τις οριακές τιμές για συμμόρφωση με την κλάση F****, που ισοδυναμεί με εκπομπή 0,3 mg/L, δηλ. κλάση σχεδόν E0 (Bulian *et al.* 2004).

4. Συμπεράσματα

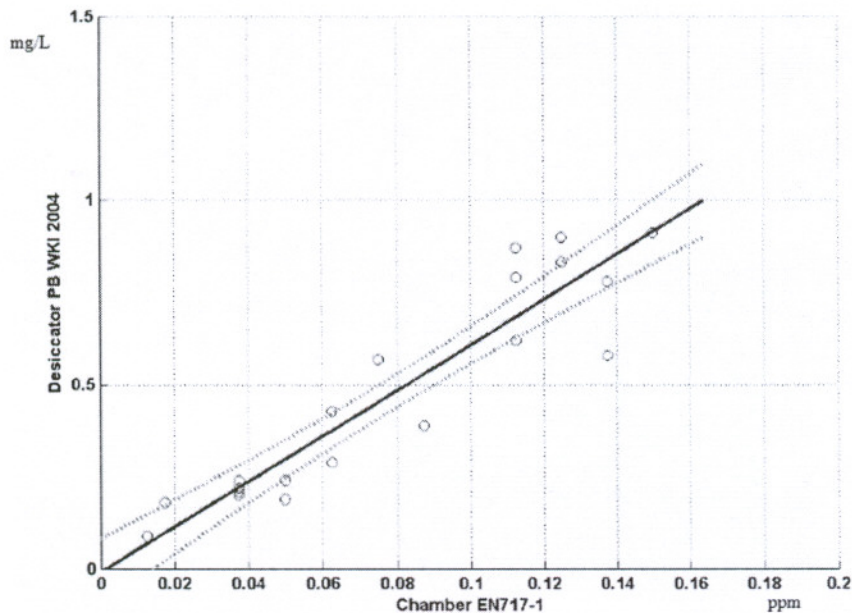
Ο προσδιορισμός της εκπεμπόμενης ή της περιεχόμενης φορμαλδεΐδης από συγκολλημένα προϊόντα ξύλου είναι σήμερα απαραίτητος τόσο από τεχνολογικής άποψης, όσο κυρίως από άποψη προστασίας της υγείας των καταναλωτών.



Correlation for 13 values (all): $y = +63.276x - 0.799$ - $R^2 = 0.820$ - $s = 1.333$

Σχήμα 3. Καμπύλη συσχέτισης μεταξύ της μεθόδου Perforator και της μεθόδου θαλάμου για MDF (πηγή: Schwab *et al.* 2007, Ινστιτούτο WKI Γερμανίας).

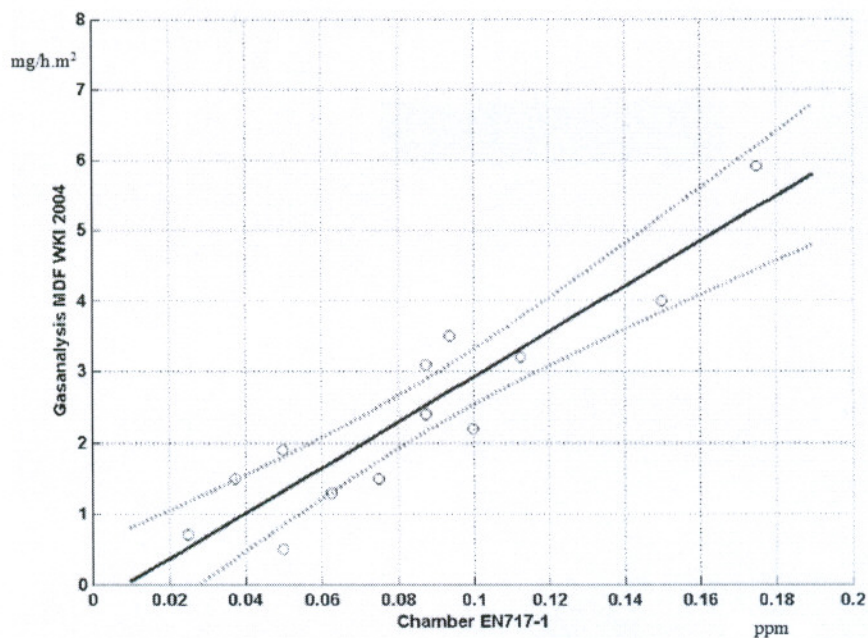
Figure 3. Correlation data between the Perforator method and the Chamber method for MDF (data from Schwab *et al.* 2007, Wilhelm Klauitz Institute, Germany).



Correlation for 23 values (all): $y = +6.158x - 0.009$ - $R^2 = 0.881$ - $s = 0.103$

Σχήμα 4. Καμπύλη συσχέτισης μεταξύ της μεθόδου Desiccator και της μεθόδου θαλάμου για μοριοπλάκες (πηγή: Schwab *et al.* 2007, Ινστιτούτο WKI Γερμανίας).

Figure 4. Correlation data between the Perforator method and the Chamber method for particleboard (data from Schwab *et al.* 2007, Wilhelm Klauitz Institute, Germany).



Correlation for 13 values (all): $y = +31.961x - 0.277 - R^2 = 0.849 - s = 0.606$

Σχήμα 5. Καμπύλη συσχέτισης μεταξύ της μεθόδου αεριοανάλυσης και της μεθόδου θαλάμου για MDF (πηγή: Schwab *et al.* 2007, Ινστιτούτο WKI Γερμανίας).

Figure 5. Correlation data between the gas analysis method and the Chamber method for MDF (data from Schwab *et al.* 2007, Wilhelm Klauitz Institute, Germany).

Γενικά, είναι προφανές ότι υπάρχουν διαφορές μεταξύ των χρησιμοποιούμενων μεθόδων προσδιορισμού της φορμαλδεΐδης και οι οποίες εξηγούνται τόσο από διαφορές στις συνθήκες διεξαγωγής των δοκιμών όσο και στα χαρακτηριστικά των δοκιμίων.

Η ιαπωνική μέθοδος Desiccator δίνει αποτελέσματα που σε χαμηλές συγκεντρώσεις φορμαλδεΐδης παρουσιάζουν αφενός ισχυρή συσχέτιση με την πρότυπη μέθοδο θαλάμου και αφετέρου λιγότερο ισχυρή συσχέτιση με τη μέθοδο Perforator. Επιπρόσθετα, η μέθοδος Perforator παρουσιάζει αρκετά καλή συσχέτιση με την πρότυπη μέθοδο θαλάμου σ' ότι αφορά τις ξυλοπλάκες. Για μοριοπλάκες και MDF τόσο η μέθοδος Desiccator (JIS-A-1460), όσο και η μέθοδος αεριοανάλυσης παρουσιάζουν καλές συσχετίσεις με την ευρωπαϊκή πρότυπη μέθοδο θαλάμου.

Σε κάθε περίπτωση, το πιο σημαντικό συμπέρασμα που προκύπτει από την ανάλυση των ως άνω δεδομένων είναι ότι εξαιτίας των σημαντικών διαφορών που παρουσιάζουν, οι διάφορες μέθοδοι προσδιορισμού της φορμαλδεΐδης από συγκολλημένα προϊόντα του ξύλου καθιστούν δύσκολη τη σύγκριση και επομένως δυσκολεύουν το έργο των βιομηχανιών που επιθυμούν να εναρμονιστούν με τους κανονισμούς που ισχύουν σε άλλες χώρες, ενώ πολλές φορές προξενούν σύγχυση σε καταναλωτές και επιχειρήσεις. Για το λόγο αυτό είναι επιτακτική ανάγκη σήμερα η καθιέρωση κοινών προτύπων για τη διεξαγωγή των δοκιμών ελέγχου και την κατηγοριοποίηση των προϊόντων με βάση τα αποτελέσματα αυτών. Προσπάθειες γίνονται προς την κατεύθυνση αυτή μεταξύ των αρμόδιων φορέων σε Ευρώπη και Β. Αμερική.

Determination of formaldehyde release from composite wood products. Comparison and differences between the standard test methods

Mantanis G.¹, Lykidis C.¹ and Athanassiadou E.²

Abstract

Nowadays the determination of formaldehyde release from composite wood products is deemed necessary both for technical and most importantly for health protection reasons. The methods used to determine the formaldehyde emission or content have been evolved during the years and were adapted to the prevailing conditions each time. In this review work, the results from studies for the determination of formaldehyde according to standard methods used internationally are presented. A comparison of such methods was also performed. Specifically, a) the Perforator method (European standard EN 120), b) the Chamber method (European standard EN 717-1 and N. American standard ASTM E1333), c) the Gas Analysis method (European standard EN 717-2), d) the Flask method (European standard EN 717-3), e) the small chamber method (Japanese standard JIS-A-1901) and f) the Desiccator method (mostly based on the Japanese standards JIS-A-1460 και JAS-233) were discussed and compared with each other. The advantages and drawbacks of each one of these methods are presented together with correlation results generated from these standard test methods.

Keywords: formaldehyde, wood-based panels, determination methods, Perforator method, Chamber method, Desiccator method, Flask method.

Βιβλιογραφία

- Γενική Γραμματεία Καταναλωτή, 2009. Κοινή Υπουργική Απόφαση αριθμ. Ζ3-5430/22-4-2009. Φύλλο Εφημερίδος της Κυβερνήσεως (ΦΕΚ) αρ. 746, τ. Β', 22-4-2009.
- Γρηγορίου Α., 1986. Έκλυση φορμαλδεΐδης από μοριοπλάκες εγχώριας παραγωγής και εισαγόμενες ινοπλάκες μέσης πυκνότητας. Τεχνικά Χρονικά 6(1): 5-32. Γρηγορίου, Α., 1992. Τεχνολογία συγκολλημένων προϊόντων ξύλου. Πανεπιστημιακές παραδόσεις. Σχολή Δασολογίας & Φυσικού Περιβάλλοντος, ΑΠΘ.
- Μαντάνης, Γ. και Ε. Μαρκεσίνη, 1998. Έκλυση φορμαλδεΐδης από συγκολλημένα προϊόντα ξύλου - παρούσα κατάσταση. Ξύλο και Έπιπλο 169: 63-69.
- Μαντάνης, Γ., Αναστάσης Γ. και Ι. Κακαράς, 2006. Φορμαλδεΐδη: ένας από τους κυριότερους ρυπαντές εσωτερικών χώρων σε νεόδμητες κατοικίες. Γεωτεχνικά Επιστημονικά Θέματα 17:52-58.
- Μαντάνης, Γ., 2007. Φορμαλδεΐδη-ο κυριότερος ρύπος εσωτερικών χώρων σε νεόδμητες κατοικίες. Επιστημονική ημερίδα «Η φορμαλδεΐδη και τα εμποτιστικά στα προϊόντα ξύλου». Έκθεση FURNIMA 2007, Θεσσαλονίκη, Απρίλιος 2007.
- Μαντάνης, Γ., Χρόνη, Σ., Φιλίππου, Ι. και Α. Τσώνη, 2009. Όρια φορμαλδεΐδης για τα έπιπλα και τα συγκολλημένα προϊόντα ξύλου. *Επιπέδον*, τ. 42: 76-81.
- Φιλίππου, Ι., 1984. Το πρόβλημα της έκλυσης φορμαλδεΐδης από μοριοσανίδες: Τρόποι αντιμετώπισής του. Πρακτικά 4ου Συνεδρίου Επίπλου - Διακοσμήσεως - Εξοπλισμού - Μηχανημάτων, Διεθνής Έκθεση FURNIDEC, Θεσσαλονίκη.
- Φιλίππου Ι., 1989. Συγκολλητικές ουσίες ουρίας-φορμαλδεΐδης στην ελληνική παραγωγή μοριοσανίδων. Επίπεδα έκλυσης φορμαλδεΐδης. Τεχνικά Χρονικά 9(2) 83-100.
- Φιλίππου, Ι., 2007. Η φορμαλδεΐδη στα προϊόντα ξύλου. Επιδράσεις στην υγεία, διεθνείς προδιαγραφές και εφαρμογή τους στην Ελλάδα. Επιστημονική ημερίδα «Η Φορμαλδεΐδη και τα Εμποτιστικά στα Προϊόντα Ξύλου». Έκθεση FURNIMA 2007, Θεσσαλονίκη, Απρίλιος 2007.
- AS/NZS 1859.2, 2004. Reconstituted wood-based panels-Specifications, Part 2: Dry-processed fibreboard
- AS/NZS 1859.1, 2004. Reconstituted wood-based panels-Specifications, Part 1: Particleboard
- AS/NZS 4266.16, 2004. Reconstituted wood-based panels - Methods of test, Method 16: Formaldehyde emission - Desiccator method
- ASTM D6007-02, 2002. Standard test method for determining formaldehyde concentration in air from wood products using small-scale chamber. Ameri-

¹ Department of Wood & Furniture Design and Technology - TEI of Larissa

² Chimar Hellas A.E., Sofouli 88, Thessaloniki, Greece

- can Standard, April 2002.
- ASTM E1333 – 10, 2002. Standard Test Method for Determining Formaldehyde Concentrations in Air and Emission Rates from Wood Products Using a Large Chamber
- Athanassiadou, E., 2000. Formaldehyde free aminoplastic bonded composites, Proceedings of the 5th International Conference on Environmental Pollution, Thessaloniki, Greece, Augoustinos Anagnostopoulos Ed., Aristotelian University, pp. 770-783.
- Athanassiadou, E., Tsiantzi, S., Markessini, C., 2007. Towards composites with formaldehyde emission at natural wood levels, Proceedings of the 2nd Conference of COST Action E49, Measurement and Control of VOC Emissions from Wood-Based Panels, 28-29 November 2007, Braunschweig, Germany, pp. 31-41.
- Athanassiadou, E., Tsiantzi, S., Markessini, C., 2009. Producing panels with formaldehyde emission at wood levels, Proceedings of the International Wood Adhesives Conference, 28-30 September 2009, Lake Tahoe, NV, USA, pp. 82-92.
- Breyse, P.A. 1985. The Office Environment: How Dangerous? In *Indoor Air. Vol.3. Sensory and Hyperreactivity Reactions to Sick Buildings*. Stockholm, Swedish Council for Building Research, pp. 315-320.
- Bulian, F., Ciroi, S., Meyer, B., Marutzky, R., 2004. Formaldehyde testing of wood-based panels: correlations between European and Japanese test methods. In: *Proc. of Wood-based Panel Symposium in Hannover, Germany*, pp. 23-30.
- California Air Resources Board, CARB 2008. What the new CARB rule means for you? Report Nov. 2008. Available at: <http://www.carbrule.org/>
- Clary, J. 1983. A review of the health effects of formaldehyde. *Proc. of the 17th Particleboard Symposium*, W.S.U., Pullman, WA, pp. 219-226.
- Dally, K., Hanrahan, L., Woodbury, M. and M. Kanarek 1981. Formaldehyde exposure in nonoccupational environments. *Arch. Environ. Health* 36: 277-284.
- Dunky, M. 2005. Resins for Ultra-Low Formaldehyde Emission According to the Japanese F**** Quality. In: *Proceedings of the Wood Adhesives 2005 Conference*, ed. Charles R. Frihart, pp. 343-349. Forest Products Society, San Diego, California.
- EN 120, 1993. Wood-based panels – determination of formaldehyde content – extraction method called perforator method. European Standard, September 1993.
- EN 717-1, 2004. Wood-based panels – determination of formaldehyde release – Part 1: formaldehyde emission by the chamber method. European Standard, October 2004.
- EN 717-2, 1994. Wood-based panels – determination of formaldehyde release – Part 2: formaldehyde release by the gas analysis method. European Standard, November 1994.
- EN 717-3, 1996. Wood-based panels – determination of formaldehyde release – Part 3: formaldehyde release by the flask method. European Standard, March 1996.
- EPA, 1994. EPA Health Effects Notebook for Hazardous Air Pollutants-Draft, Air Risk Information Support Center, Office of Air Quality Planning and Standards, United States Environmental Protection Agency, EPA-452/D-95-00.
- Garrett, M.H., Rayment, P.R., Hooper, M.A., Abramson, M.J., Hooper, B.M., 1998. Indoor airborne fungal spores, house dampness and associations with environmental factors and respiratory health in children. *Clin. Exp. Allergy* 28, 459-467.
- Garrett, M.H., Hooper, M.A., Hooper, B.M., Rayment, P.R. and Abramson, M.J., 1999. Increase risk of allergy in children due to formaldehyde exposure in homes, *Allergy*, 54, 330-337.
- IARC, International Agency for Research on Cancer, 2009. A review of human carcinogens - Part F. Chemical agents and related occupation. *The Lancet Oncology* 10 (12): 1143-1144.
- ISO/DIS 12460, 2005. Wood-based panels – determination of formaldehyde release – formaldehyde emission by the 1 m³ chamber method. Draft International Standard, January 2005.
- JAS 233, 2003. Japanese Agricultural Standard for plywood. Japanese Agriculture Standard, February 2003.
- JIS A 1901, 2003. Determination of the emission of volatile organic compounds and aldehydes for building products – small chamber method. Japanese Standard, January 2003.
- JIS A 1460, 2001. Building boards. Determination of formaldehyde emission – desiccator method. Japanese Industrial Standard, March 2001.
- Markessini, E. 1993. Indoor pollution by Formaldehyde - A review, "Monument & Environment", Greek Society for the Protection of the Environ-

- ment and the Culture Heritage, Thessaloniki, pp. 73-77.
- Markessini, E. 1994. Formaldehyde emission from wood based panels and ways to reduce them, "Monument & Environment", Greek Society for the Protection of the Environment and the Culture Heritage, Thessaloniki, pp. 57-64.
- Markessini, C.A., 1993. Formaldehyde Emission a novel approach - standards and limitations in Europe. In: Proceedings of 27th International Particle-board/Composite materials symposium, ed. T.M. Maloney, Washington State University, Pullman, Washington, pp. 207-219.
- Risholm-Sundman, M., Larsen, A., Vestin, E. and Weibull, A., 2007. Formaldehyde emission – Comparison of different standard methods. *Atmospheric Environment* 41:3193-3202.
- Risholm-Sundman, M. and Wallin, N., 1999. Comparison of different laboratory methods for determining the formaldehyde emission from three-layer parquet floors. *Holz als Roh- und Werkstoff* 57: 319-324.
- Roffael E., 2006. Volatile organic compounds and formaldehyde in nature, wood and wood based panels. *Holz als Roh- und Werkstoff* 64: 144–149.
- Sardinas, A.V. 1979. Health effects associated with urea-formaldehyde foam insulation in Connecticut. *J. Environ. Health* 41: 453-463.
- Schwab, H., Marutzky, R. and Meyer, B., 2007. European regulations for formaldehyde. In: Proc. of Corvallis Symposium, 10-11 July, 2007, Oregon, USA.
- Sundin, B. and Roffael E., 1992. Determination of emissions from wood-based panels using the flask method. *Holz als Roh- und Werkstoff* 50 (10): 383-386.
- Wantke, F., Demmer, C.M., Tappler, P., Gotz, M. and Jarisch, R. (1996): Exposure to gaseous formaldehyde induces IgE-mediated sensitization to formaldehyde in school-children, *Clin. Exp. Allergy*, 26, 276-80.
- Young, S., 2004. Formaldehyde emissions - understanding the standards. Steffen Young & Assoc. Report. Available at: <http://www.timbertest.co.nz/docs/formaldehyde.pdf>
- Yu, C.W.F. and Crump, D.R., 1999. Testing for formaldehyde emission from wood-based products - a review. *Indoor Built Environment* 8: 280-286.