

ДОСЛІДЖЕННЯ СТУПЕНЮ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕЧНОСТІ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ВЗУТТЯ

Наведені результати досліджень з біотестування взуттєвих матеріалів за допомогою тест-об'єктів Sinapis alba, Pomacea canaliculata, Lemna minor, а також результати оцінки життєвого циклу (LCA) двох типів взуття – домашнього та робочого взуття.

The results of research on biological testing of shoe materials using test objects Sinapis alba, Pomacea canaliculata, Lemna minor, and the results of life cycle assessment (LCA) of two types of footwear – home and work shoes.

Ключові слова: взуттєві матеріали, біотестування, Sinapis alba, Pomacea canaliculata, Lemna minor, оцінка життєвого циклу.

Постановка проблеми у загальному вигляді та її зв'язок із важливим науковим завданням

За останні десятиріччя європейськими країнами все частіше піднімається питання стосовно підвищення екологічної безпеки продукції, що безпосередньо контактує з людиною і використовується нею. Для оцінки ступеню екологічної безпеки продукції запропоновано використовувати спеціальні методики, які передбачають проведення аналізу “життєвого циклу” виробленої продукції (LCA) – від добування сировини, до моменту перетворення її у відход після використання. На кожному з елементів “життєвого циклу” визначаються екологічні індикатори, які характеризують сумарний вплив на оточуюче середовище і в тому числі на людину. Універсальність методу LCA полягає в тому, що він дозволяє здійснити порівняння за екологічними показниками різних технологічних процесів, виявити найбільш небезпечні фази процесу. А це, в свою чергу, дає можливість розробити рекомендації для покращення та вдосконалення як технологій так і матеріалів.

В якості об'єкту досліджень нами розглянуто процеси виготовлення взуття, з використанням як традиційних взуттєвих матеріалів, так і розроблених на основі вторинної сировини.

Одним з елементів аналізу “життєвого циклу” є дослідження стану токсичності взуттєвих матеріалів, які використовуються при виготовленні взуття, для цього було використано методи біотестування.

Аналіз останніх досліджень і публікацій, в яких започатковано розв'язання даної проблеми

Слід зауважити на те, що LCA аналіз активно використовують у багатьох галузях промисловості. Стосовно взуттєвої промисловості наводяться результати досліджень [1] впливу окремих стадій загального процесу виготовлення натуральних шкір на стан навколишнього середовища.

У роботі [2] LCA використано для розробки екологічних критеріїв для процесу виробництва шкіряного взуття. Вивчено стадії “життєвого циклу” хромового дублення шкіри. Аналіз виробничого ланцюга починали від вивчення сільськогосподарської продукції (виключено виробництво мінеральних добрив та пестицидів), необхідної для тваринництва, наступним етапом було вивчення впливу бійні на навколишнє середовище і закінчувалося етапом дублення шкір. Основні відходи та хімічні речовини, що надходять з цього виробничого ланцюга також були включені в аналіз.

Формулювання цілей статті

Метою роботи є дослідження ступеню токсичності традиційних взуттєвих матеріалів і матеріалів виготовлених з вторинної сировини, що використовують при виготовленні робочого взуття за допомогою методів біотестування, а також виявлення у циклі виробництва взуття стадій, які здійснюють найбільше екологічне навантаження на оточуюче середовище за допомогою методу оцінки життєвого циклу продукції (LCA).

Виклад основного матеріалу

Як зазначалось у [3] ступінь безпечності основних видів продукції, що безпосередньо контактує з людиною є основним, що визначає і формує попит споживачів. Тому дослідження з визначення ступеня екологічної безпечності з використанням методів біотестування є надзвичайно своєчасним та затребуваним.

В якості тест-об'єктів було обрано гірчицю – Sinapis alba, ампулярій – Pomacea canaliculata та ряску - Lemna minor L. Біотестування на вибраних тест-об'єктах проводили у відповідності до методик [4– 6].

Досліджували традиційні взуттєві матеріали:

- матеріал для низу взуття EVA, гума для низу взуття марки ВШ, шкіра для верху взуття ДСТУ 2726-94, вінілішкіра-НТ взуттєва ГОСТ 28143-89, шкірпідкладка ГОСТ 940-81, шкіркартон ГОСТ 9542– 89, целюлозний картон Kariboard;

- матеріали виготовлені на основі відходів термопластичних поліолефінів: устілка ТКУ-О, задник ТКЗ, рециклат для виготовлення клею-розплаву, поліуретановий матеріал на основі відходів ПЕТФ.

Отримані дані біотестування наведені в таблиці 1.

Аналізуючи дані таблиці, можна зробити висновок про те, що традиційні взуттєві матеріали виявляють більшу ступінь токсичності ніж матеріали, що виготовлені на основі відходів полімерів.

Результати біотестування взуттєвих матеріалів

Вид матеріалу	Вихідна концентрація водної витяжки із взуттєвих матеріалів, мг/л	Тест-об'єкт		
		Гірчиця Sinapis alba	Ампулярії Pomacea canaliculata	Ряска Lemna minor L.
		Концентрація, що знижує проростання насіння на 50 %, мг/л	Концентрація за якої $t_{роз} > t_{табл}$, мг/л	Летальна концентрація, ЛК ₅₀ , мг/л
Традиційні матеріали				
Шкіра для верху взуття ДСТУ 2726-94	1100	660	44	56
Вінілісшкіра-НТ взуттєва ГОСТ 28143-89	1470	1230	74	82
Шкірпідкладка ГОСТ 940-81	4000	1410	267	309
Картон Kariboard	1270	1300	127	126
Шкіркартон ГОСТ 9542– 89	1370	1410	343	316
Матеріал EVA	400	160	9	11
Гума пориста ВШ	1050	447	30	38
Розроблені матеріали на основі відходів				
Клей-розплав	2500	1590	420	Не токсичний
Матеріал для устілки ТКУ-О	200	Не токсичний	Не токсичний	Не токсичний
Матеріал для задника ТКЗ	100	Не токсичний	Не токсичний	Не токсичний
Поліуретановий матеріал	160	Не токсичний	Не токсичний	Не токсичний

Найбільш токсичними є матеріали для низу взуття – термопласт EVA і гума пориста. Що стосується матеріалів для виготовлення верху взуття і проміжних деталей, то найбільшу токсичність зафіксовано для натуральних шкір хромового методу дублення.

Матеріали, виготовленні з використанням вторинної сировини, всупереч очікуванням виявились найменш токсичними, що кардинально змінює наше упереджене відношення до вторинних матеріалів.

Подальші дослідження передбачали здійснення LCA процесів виготовлення взуття з використанням досліджених у біотестуванні взуттєвих матеріалів. Для LCA аналізу було обрано два типи взуття – робоче, що є найбільш трудомістким у процесі виготовлення та домашнє взуття, доля якого у загальному обсязі виробництва є значною [7], а також характеризується найменшою трудомісткістю виготовлення.

Задача полягала у порівнянні окремих стадій процесу виготовлення взуття з точки зору впливу кожної з них на загальний екологічний індекс.

Процес виготовлення взуття включає стадії: процес розкрою і обробки деталей верху взуття, процес складання заготовки і процес складання взуття.

Етап інвентаризації для кожної із стадій виробництва робочого та домашнього взуття, дав можливість визначити необхідну кількість матеріалів та енергії, що затрачено на виготовлення однієї пари взуття та емісії, забруднюючих речовин в атмосферу, воду, ґрунти, які утворюються в процесі виробництва.

Основними критеріями оцінки впливу на оточуюче середовище [8] стадій виготовлення взуття є: потенціал глобального потепління (GWP) є показником того, наскільки дана маса парникових газів сприяє глобальному потеплінню; потенціал виснаження енергії (EDP) – показник поступового виснаження невідновлювальних енергетичних ресурсів; фотохімічне формування смогу (POCP) – окислення залишків розчинників та інших летючих органічних речовин під дією сонячного світла; потенціал окислення (EP) – результат таких викидів як NO_x, що негативно впливають на ґрунти, поверхневі води, біологічні організми; потенціал токсичного впливу на людину (HT) – вплив на здоров'я людини токсичних викидів; ацидифікація (AP) – підвищення кислотності води, ґрунтів.

Оцінка вагомості впливу кожного з виділених критеріїв на навколишнє середовище передбачає [7]: класифікацію факторів, характеристику факторів, нормалізацію факторів.

В таблиці 2 наведено класифікацію та характеристику факторів для всього процесу виготовлення однієї пари робочого взуття.

Класифікація і характеристика факторів для всього процесу виробництва робочого взуття

Показник	Енергія	Емісії у повітря, г				Емісії у воду, г		Всього
	МДЖ	NO _x	SO _x	CO ₂	Вуглеводні	Зважені частинки	Хімічна потреба кисню	
Сумарна кількість по інвентаризації факторів	8	0,088	1,86	557	0,0028	0,114	1,064	
Фактори еквівалентності								
EDP	1							
GWP				1				
AP		0,7	1					
POCP					0,416			
HT		0,78	1,2					
EP		0,13				1	0,022	
Фактори характеристики								
EDP	8							8
GWP				557				557
AP		0,0616	1,86					1,92
POCP					0,00116			0,00116
HT		0,0686	2,232					2,3
EP		0,0114				0,114	0,023	0,148

В таблиці 3 наведена нормалізація факторів для процесу виготовлення однієї пари робочого взуття.

Таблиця 3

Нормалізація факторів

Фактори	Значення	Для світу	Нормалізоване значення
EDP	$8 \cdot 10^6$	$235 \cdot 10^9$ Дж	$34042,6 \cdot 10^{-9}$
GWP	557	$37,7 \cdot 10^{12}$ кг	$0,015 \cdot 10^{-9}$
AP	1,92	$286 \cdot 10^9$ кг	$0,007 \cdot 10^{-9}$
POCP	0,00116	$3,74 \cdot 10^9$ кг	$0,0003 \cdot 10^{-9}$
HT	2,3	$576 \cdot 10^9$ кг	$0,004 \cdot 10^{-9}$
EP	0,148	$74,8 \cdot 10^9$ кг	$0,002 \cdot 10^{-9}$

В таблиці 4 наведено класифікацію та характеристики факторів для процесу виготовлення однієї пари домашнього взуття.

Таблиця 4

Класифікація і характеристика факторів для всього процесу виробництва домашнього взуття

Показник	Енергія	Емісії у повітря, г				Емісії у воду, г		Всього
	МДЖ	NO _x	SO _x	CO ₂	Вуглеводні	Зважені частинки	Хімічна потреба кисню	
Сумарна кількість по інвентаризації факторів	4,3	0,07	1,44	492	0,0007	0,094	0,89	
Фактори еквівалентності								
EDP	1							
GWP				1				
AP		0,7	1					
POCP					0,416			
HT		0,78	1,2					
EP		0,13				1	0,022	
Фактори характеристики								
EDP	1,4							1,4
GWP				492				492
AP		0,049	1,44					1,489
POCP					0,0003			0,0003
HT		0,0546	1,728					1,783
EP		0,0091				0,094	0,02	0,123

В таблиці 5 наведена нормалізація факторів для всього процесу виготовлення однієї пари домашнього взуття.

Таблиця 5

Нормалізація факторів

Фактори	Значення	Для світу	Нормалізоване значення
EDP	$4,3 \cdot 10^6$	$235 \cdot 10^9$ Дж	$18297 \cdot 10^{-9}$
GWP	492	$37,7 \cdot 10^{12}$ кг	$0,013 \cdot 10^{-9}$
AP	1,489	$286 \cdot 10^9$ кг	$0,005 \cdot 10^{-9}$
POCP	0,0003	$3,74 \cdot 10^9$ кг	$0,00008 \cdot 10^{-9}$
HT	1,783	$576 \cdot 10^9$ кг	$0,003 \cdot 10^{-9}$
EP	0,123	$74,8 \cdot 10^9$ кг	$0,002 \cdot 10^{-9}$

Результатом проведення розрахунків є побудова екологічних профілів, що характеризують вплив екологічних індикаторів на навколишнє середовище.

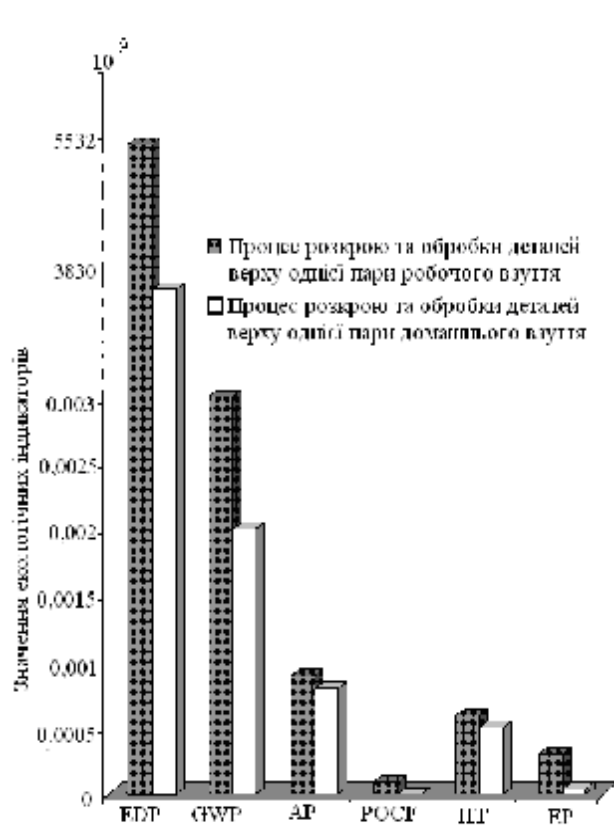


Рис. 1. Екологічний профіль процесу розкрою та обробки деталей верху взуття

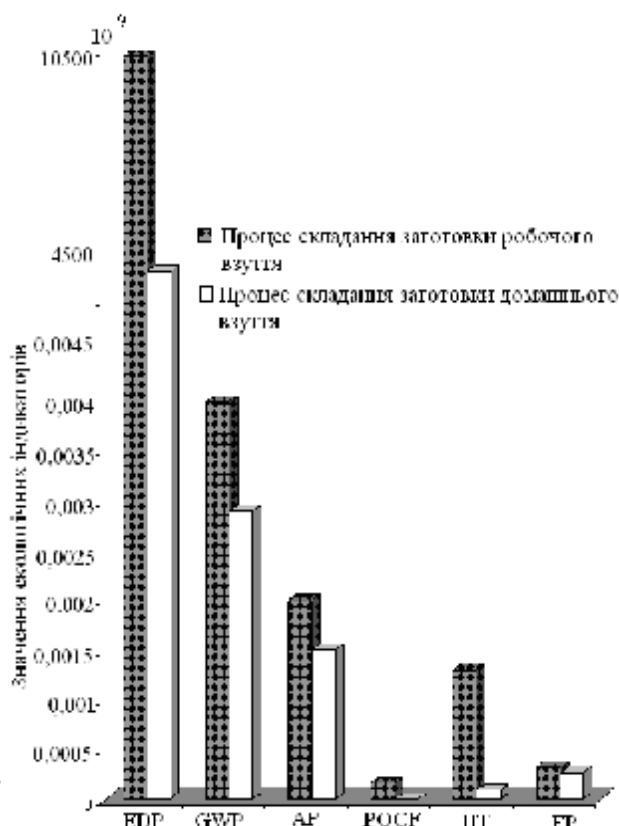


Рис. 2. Екологічний профіль процесу складання заготовки

На рис. 1 зображено екологічний профіль процесу розкрою та обробки деталей верху однієї пари робочого та домашнього взуття. На рис. 2 зображено екологічний профіль процесу складання заготовки однієї пари робочого та домашнього взуття. На рис. 3 зображено екологічний профіль процесу складання однієї пари робочого та домашнього взуття. На рис. 4 зображено екологічний профіль процесу виробництва однієї пари робочого та домашнього взуття.

Останній етап проведення LCA передбачає інтерпретацію отриманих результатів, тобто розрахунок сумарного екологічного індексу.

Розрахунок сумарного екологічного індексу для виробництва однієї пари робочого взуття показав, що він становить $3,4 \cdot 10^{-5}$, а для виробництва однієї пари домашнього взуття він становить $1,83 \cdot 10^{-5}$.

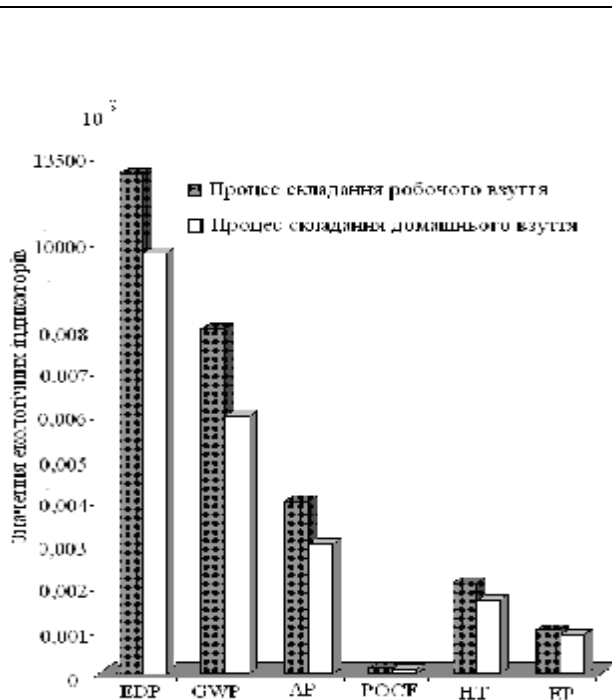


Рис. 3. Екологічний профіль процесу складання взуття

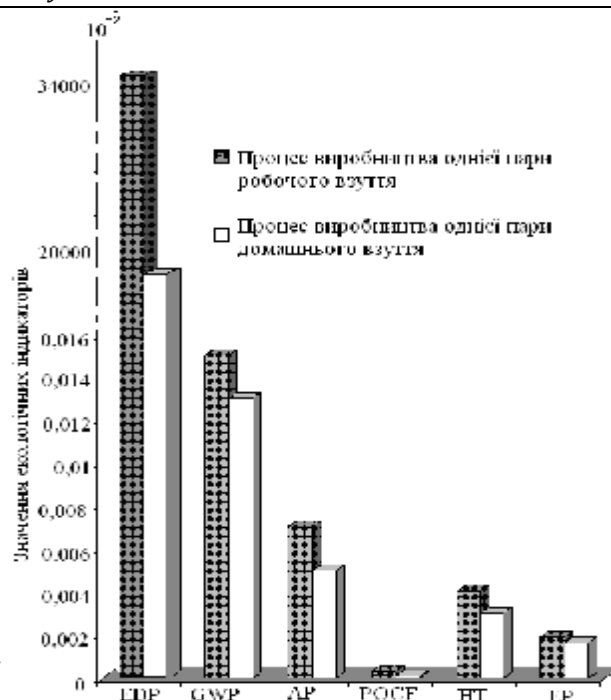


Рис. 4. Екологічний профіль процесу виробництва взуття

Висновки

Проведення біотестування на тест-об'єктах *Sinapis alba*, *Pomacea canaliculata*, *Lemna minor* L., дало змогу виявити найбільш токсичні матеріали та розташувати їх у ряд підвищення екологічної шкідливості:

задник ТКЗ < поліуретановий матеріал на основі відходів ПЕТФ < устілка ТКУ-О < клей-розплав < шкіркаرتون ГОСТ 9542-89 < целюлозний картон Kariboard < шкірпідкладка ГОСТ 940-81 < вінілшкіра-НТ взуттєва ГОСТ 28143-89 < шкіра для верху взуття ДСТУ 2726-94 < гума для низу взуття марки ВШ < матеріал для низу взуття EVA.

Провдений аналіз життєвого циклу виробництва робочого та домашнього взуття, дозволив порівняти екологічну безпечність та виявити найбільш шкідливі етапи виробництва, а саме процес складання взуття. Виробництво робочого взуття є більш небезпечним ніж виробництво домашнього взуття, його сумарний екологічний індекс впливу на навколишнє середовище становить $3,4 \cdot 10^{-5}$, а сумарний екологічний індекс виробництва домашнього взуття дорівнює $1,83 \cdot 10^{-5}$.

Література

1. Rivela B., Moreira M. T., Bornhardt C., Meandez R., and Feijoo G // Life Cycle Assessment as a Tool for the Environmental Improvement of the Tannery Industry in Developing Countries // Int. Journal LCA. – 1996. – № 3. – 201-205 с.
2. Mila L., Domenech X., Rieradevall J., Fullana P., Puig R // Application of Life Cycle Assessment to Footwear // Int. Journal LCA. – 1998. – № 4. – 203-208 с.
3. Мучок О. Г. Експериментальні методи оцінки екологічної безпеки матеріалів для виготовлення взуття. Повідомлення I / О. Г. Мучак, К. О. Присяжна, І. А. Мандзюк // Вісник Хмельницького національного університету. – 2010. – № 2 (146). – С. 248– 254.
4. СанПіН 2.1.7.573-96 "Гигиенические требования к использованию сточных вод и их осадков для орошения и удобрения"
5. Зайцева О. В. Современное биотестирование вод, требования к тест-организмам и тест-функциям с позиций сравнительной физиологии и физиологии адаптационных процессов / О. В. Зайцева, В. В. Ковалев, Н. Е. Шувалова // Ж. эвол. биохим. и физиол. – 1994. – № 4. – С. 575 – 592
6. Ломагин А. Г., Ульянова Л.В. Новый тест на загрязненность воды с использованием ряски – *Lemna minor* L / А. Г. Ломагин, Л. В. Ульянова // Физиология растений. – 1993. – № 2. – С. 327– 328.
7. Study for the footwear criteria revision [Електронний ресурс] / Marco Montani, Emanuela Esposito, Gian Luca Baldo // Background Report – Version 23 October 2008. – Режим доступу: http://ec.europa.eu/environment/ecolabel/ecolabelled_products/categories/pdf/footwear/final_report_footwear.pdf.
8. Оценки воздействия жизненного цикла (LCIA) [Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://www.scienceinthebox.com/en_UK/sustainability/lcia_en.html.

Надійшла 25.3.2011 р.