

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕЧНОСТІ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ВЗУТТЯ (ПОВІДОМЛЕННЯ II)

В роботі встановлювали доцільність застосування біотестування для оцінки екологічної безпечності матеріалів для виготовлення взуття поряд з традиційними фізико-хімічними методами аналітичної хімії та порівнювали визначені показники токсичності при використанні цих двох методів. В результаті аналізу визначено практично повне співпадіння значень отриманих за двома методами, запропоновано ряд токсичності впливу взуттєвих матеріалів на здоров'я людини та встановлено, що найбільш досконалим методом щодо визначення токсичності, тобто впливу на організм людини, залишається біотестування.

Ключові слова: екологічна безпечність, біотестування, фізико-хімічні методи, індекс токсичності.

T.V. IVANISHENA
Khmelnitsky National University, Khmelnytsky, Ukraine

ENVIRONMENTAL SAFETY STUDY MATERIAL FOR MAKING

Abstract - In work established the feasibility of bioassay to assess the environmental safety materials for making shoes along with traditional physical and chemical methods of analytical chemistry.

The reduced concentration of harmful substances by physical and chemical methods to a single dimensionless toxicity index of the material. Comparison of toxicity index of LC₅₀, defined in different biotest-objects.

The analysis proposed a number of toxic effects of shoe materials on human health and found that the most perfect method to determine toxicity, the impact on the human remains bioassay.

Keywords: environmental safety, bioassay, physical and chemical methods, the index of toxicity.

Вступ

На сьогодні санітарно-хімічні дослідження вкрай важливі при оцінці безпеки матеріалів легкої промисловості.

В сучасних умовах гігієнічна оцінка безпеки таких матеріалів скрутна. Це, в першу чергу, пов'язано з тим, що ідентифікація мігрантів в умовах звичайної хімічної лабораторії становить серйозну проблему, пов'язану з тривалістю досліджень, складним та дорогим устаткуванням, а по-друге, фізико-хімічні дослідження не дають повну картину, що до токсичності так матеріалів [1].

Одним з методів оцінки токсичності матеріалів є оцінка безпеки за допомогою біологічних моделей (біотестування).

Для цього використовують різного роду бактерії, водорості та мікроорганізми. Так, наприклад, для визначення впливу досліджуваних концентрацій формальдегіду на мікроводорості *Chlorella vulgaris* використовувався метод оцінки приросту біомаси за допомогою виміру оптичної щільності тест-культури водорості, вирощеної на середовищі з формальдегідом і без нього [2].

Завдяки простоті, оперативності та доступності оцінки токсичності середовища з використанням біотест-об'єктів вона все ширше використовується в аналітичних цілях, витісняючи фізико-хімічні методи дослідження.

Основною метою дослідження було встановлення доцільності застосування біотестування для оцінки екологічної безпечності матеріалів для виготовлення взуття поряд з традиційними фізико-хімічними методами аналітичної хімії та порівняння показників токсичності при використанні цих двох методів.

Експериментальна частина

Як було зазначено, об'єктами дослідження є основні і допоміжні матеріали, які використовуються у взуттєвій промисловості на основі як первинної, так і вторинної сировини [3]. Встановлено основні шкідливі речовини та їх концентрації у матеріалах з використанням фізико-хімічних методів дослідження [3]. В подальших дослідженнях вагомим було порівняння результатів експериментальних досліджень на тест-об'єктах та фізико-хімічними методами. Для цього важливим було приведення встановлених концентрацій шкідливих компонентів матеріалів до єдиного безрозмірного показника.

Для визначення критерію оцінки допустимої кількості екоотоксикантів в матеріалах легкої промисловості необхідно встановити, які саме екоотоксиканти, крім зазначених в стандарті необхідно взяти до уваги і врахувати (крім основної умови – не перевищення вмісту елементів (b_i) встановленим нормам гранично допустимих концентрацій ($ГДК_i$), тобто $b_i \leq ГДК_i$) сумісний вплив хімічних речовин, наприклад, за так званим «індексом токсичності» [4]:

$$IT_i = \sum_1^n \frac{b_i}{ГДК_i} \leq 1$$

де b_i – концентрація хімічної речовини-токсиканта, мг/м³ або мг/дм³;

GDK_i – гранично допустима концентрація;

i – досліджуваний матеріал.

За цією формулою були визначені індекси токсичності для кожного досліджуваного матеріалу. Зведені дані щодо показника токсичності занесені в таблицю 1.

Таблиця 1

Індекси токсичності взуттєвих матеріалів

Матеріал	IT
Матеріали для жорстких внутрішніх та проміжних деталей взуття	
задник ТКЗ	1,94
устілка ТКУ	1,45
шкіркартон ГОСТ 9542–89	0,68
целюлозний картон Kariboard	1,7
шкірпідкладка ГОСТ 940-81;	0,93
Матеріали для верху взуття	
вінілшкіра-НТ взуттєва ГОСТ 28143-89	2,05
шкіра для верху взуття ДСТУ 2726-94	1,85
Допоміжні матеріали	
рециклат для виготовлення клею	1,085
поліуретановий матеріал на основі відходів ПЕТФ	2,26
Матеріали для низу взуття	
матеріал для низу взуття EVA	6,8
гума пориста	0,94

З даних таблиці видно, що при сумісному впливі забруднювачів кількість матеріалів, яка не відповідає зазначеній вищій умові дещо збільшується і можна при вести наступний ряд підвищення токсичності впливу при врахуванні сумісної наявності декількох шкідливих речовин:

- шкіркартон ГОСТ 9542–89;
- шкірпідкладка ГОСТ 940-81;
- гума для низу взуття марки ВШ;
- рециклат для виготовлення клею-розплаву;
- устілка ТКУ;
- целюлозний картон Kariboard;
- шкіра для верху взуття ДСТУ 2726-94;
- задник ТКЗ;
- вінілшкіра-НТ взуттєва ГОСТ 28143-89;
- поліуретан;
- матеріал для низу взуття EVA.

Характерно і те, що не тільки штучні полімерні матеріали не відповідають по перевірці «індексу токсичності», а й натуральні матеріали мають відхилення.

Результати дослідження взуттєвих матеріалів біологічними методами [5], а саме, біотестуванням на різних тест-об'єктах наведені в таблицях 2–4.

Таблиця 2

Результати отриманих значень для тест-об'єкту *D. Magna*

Матеріал	LC_{50} , мг/л
Шкіра для верху взуття ДСТУ 2726-94	9,55
Шкір підкладка ГОСТ 940-81	93,3
Шкір картон ГОСТ 9542–89	6918,3

Таблиця 3

Результати отриманих значень для тест-об'єкту *Lemna minor L*

Матеріал	LC_{50} , мг/л
Шкіра для верху взуття ДСТУ 2726-94	64,6
Шкір підкладка ГОСТ 940-81	794
Шкір картон ГОСТ 9542–89	870
Матеріал для низу взуття EVA	14,4
Целюлозний картон Kariboard	295
Гума для низу взуття марки ВШ	58,9
Поліуретановий матеріал	30902,9
Вінілшкіра-НТ взуттєва ГОСТ 28143-89	144,5

Результати отриманих значень для тест-об'єкту *Sinapis alba*

Матеріал	LC ₅₀ , мг/л
Шкіра для верху взуття ДСТУ 2726-94	656
Шкір підкладка ГОСТ 940-81	1413
Шкір картон ГОСТ 9542-89	1258
Матеріал для низу взуття EVA	160
Целюлозний картон Kariboard	1259
Гума для низу взуття марки ВШ	447
Поліуретановий матеріал	251
Вінілшкіра-НТ взуттєва ГОСТ 28143-89	1230
Рециклат для виготовлення клею	1585

На підставі проведених досліджень був отриманий такий ряд переваг за зростанням екологічної шкідливості:

- задник ТКЗ;
- поліуретан;
- устілка ТКУ;
- рециклат для виготовлення клею;
- шкіркартон 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.

З метою обґрунтування результатів біологічного аналізу при визначенні токсичності взуттєвих матеріалів отримали зведену таблицю 5.

Таблиця 5

Зведена таблиця результатів токсикологічних властивостей матеріалів

Матеріал	LC ₅₀ , мг/л, D.Magna	LC ₅₀ , мг/л, Sinapis alba	LC ₅₀ , мг/л, Lemna minor	LC ₅₀ , мг/л, Pomacea canaliculata	ІТ
Матеріали для жорстких внутрішніх та проміжних деталей взуття					
задник ТКЗ	-	-	-	-	1,94
устілка ТКУ	-	-	-	-	1,45
шкіркартон ГОСТ 9542-89	6918,3	1258	870	343	0,68
целюлозний картон Kariboard	-	1259	295	127	1,7
шкірпідкладка ГОСТ 940-81;	93,3	1413	794	267	0,93
Матеріали для верху взуття					
вінілшкіра-НТ взуттєва ГОСТ 28143-89	-	1230	144,5	74	2,05
натуральна шкіра для верху взуття ДСТУ 2726-94	9,55	656	64,6	44	0,65
Допоміжні матеріали					
рециклат для виготовлення клею	-	1585		420	1,1
поліуретановий матеріал на основі відходів ПЕТФ	-	251	30902,9	-	2,28
Матеріали для низу взуття					
матеріал для низу взуття EVA	-	160	14,4	9	6,8
гума для низу взуття	-	447	58,9	30	0,94

Якщо аналізувати матеріали за групами, відмічається повне співпадіння результатів аналізу на токсичність матеріалів, так у групі матеріалів для жорстких внутрішніх та проміжних деталей взуття найменшою токсичністю за біотестуванням володіє на всіх біотест-об'єктах шкірпідкладка та шкіркартон, а найбільшою целюлозний картон, що можливо завдяки проведенню фізико-хімічного аналізу обумовлено наявністю в ньому значної кількості формальдегіду, який був виявлений як у рідкому, так і повітряному модельному середовищі, на відміну практично повної відсутності його у шкіркартоні та шкірпідкладці. Менша токсичність шкіркартону порівняно з шкірпідкладкою мабуть може бути обумовлена дещо меншою кількістю в ній кадмію.

За матеріалами для верху взуття токсичний вплив натуральної шкіри може бути обумовлений наявністю в ній 1,2 часток ГДК хрому, що є більш токсичною речовиною ніж формальдегід у вінілшкірі (як показали методи біотестування).

Серед допоміжних матеріалів порівняльне біотестування, яке було проведено на тест-об'єкті *Sinapis Alba*, виявило більшу токсичність поліуретану порівняно з клеєм-розплавом, що і підтвердилося результатами фізико-хімічного аналізу. Пов'язане це може бути, в першу чергу, у виявленні в поліуретані того ж формальдегіду та етилацетату у кількості практично у 2 рази більшій, ніж у клею.

При аналізі матеріалів для низу взуття хімічний аналіз повністю підтвердив значну токсичність серед всіх матеріалів, встановлену біотестуванням матеріалу ЕВА, що може бути пов'язано зі значним перевищенням норм ГДК фталатами і на межі значень за фенолом, формальдегідом та етилацетатом.

Висновки

Фізико-хімічний аналіз матеріалів та порівняння результатів визначення токсичності різними методами підтвердив гіпотезу проте, що найбільш досконалим методом, щодо визначення токсичності, тобто впливу на організм людини залишається біотестування, оскільки за його результатами лише в матеріали ЕВА виявили перевищення рівня ГДК, інші матеріали по окремих компонентах задовольняли нормам.

Це може свідчити:

- про дещо завищенні значення ГДК для деяких речовин;
- про застарілий підхід до оцінки токсичності за значеннями ГДК, який не передбачає сумісну дію всіх речовин, наявних в матеріалах;
- про неповну базу компонентів для хімічного аналізу;
- про перевагу біотестування на іншими методами аналізу для визначення токсичності матеріалів при впливі на людину.

Результати проведених досліджень можуть бути з успіхом використанні для розробки нових методик оцінки токсичності для людини матеріалів на базі двох методів, удосконаленні та перегляді існуючих стандартів на нормування тих чи інших компонентів у матеріалах легкої промисловості, удосконаленні методик хімічного аналізу.

Література

1. Андреев Д.А. Дослідження токсичності сучасних текстильних виробів дитячого асортименту на базі приладу АТ-04 [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <http://medka.ru/archive/a021003.html>
2. Хаханина Т. И. Отечественные методы контроля экологической безопасности продукции текстильной и легкой промышленности / Т. И. Хаханина, Б.П. Осипов, Н. Н. Осипова, А. Ю. Ковалева, С. Ю.Хаханин, В. Н. Никитенкова, Л. Н. Косоусова, Н. М. Мордвинова // Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. – 2002. – Т. XLVI. – № 1. – С. 77–81.
3. Іванішена Т.В. Дослідження екологічної безпечності матеріалів для виготовлення взуття / Т.В. Іванішена // Вісник Хмельницького національного університету. – 2012. – № 5. – С. 91–96.
4. Ольшанская О. М. Критерии оценки экологической чистоты льняной текстильной продукции / О. М. Ольшанская, В. В. Котин, А. В. Артёмов // Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. – 2002. – Т. XLVI. – № 2. – С. 66–76.
5. Присяжна К.О. Дослідження ступеню безпечності матеріалів для виготовлення взуття / К.О. Присяжна, І.А. Мандзюк, О.Г. Мучак, Т.В. Іванішена // Вісник Хмельницького національного університету. – 2011. – № 2. – С. 103–107.

References

1. Andriev D.A. Doslidzhennia toksychnosti suchasnykh tekstylnykh vyrobiv dytiachoho asortymentu na bazi prykladu AT-04 [Elektronnyi resurs], Rezhym dostupu : <http://medka.ru/archive/a021003.html> .
2. Khakhanyna T. Y., Osypov B.P., Osypova N. N., Kovaleva A.Yu., Khakhanyn S.Yu., Nykytenkova V. N., Kosousova L. N., Mordvynova N. M. Otechestvennyye metody kontrolya ekologicheskoy bezopasnosti produktsyy tekstylnoy y lehkoj promyshlennosti. *Zhurnal Rossyiskoho khymycheskoho obshchestva im. D.Y. Mendeleeva*, 2002, Vol. XLVI, No. 1. pp. 77-81.
3. Ivanishena T.V. Doslidzhennia ekologichnoi bezpechnosti materialiv dlia vyhotovlennia vzuttia. *Visnyk Khmelnytskoho natsionalnoho universytetu*, 2012, No. 5, pp. 91-96.
4. Olshanskaia O. M. Kryteryi otsenky ekologicheskoi chystoty lnianoi tekstylnoi produktsyy / O. M. Olshanskaia, V. V. Kotyn, A. V. Artëmov // *Zhurnal Rossyiskoho khymycheskoho obshchestva im. D.Y. Mendeleeva.*, 2002, Vol. XLVI, No. 2, C. 66-76.
5. Prisyazhna K.O., Mandziuk I.A., Muchak O.H., Ivanishena T.V. Doslidzhennia stupeniu bezpechnosti materialiv dlia vyhotovlennia vzuttia.. *Visnyk Khmelnytskoho natsionalnoho universytetu*. 2011, No. 2,- pp.103-107.

Рецензія/Peer review : 3.9.2013 р. Надрукована/Printed :26.9.2013 р.

Рецензент: д.т.н., проф.проректор з наукової роботи
Хмельницького національного університету Параска Г.Б.