

УДК675.08:574.6

А.Ю. СЕРІКОВА, А.В. НИКОНОВА, О.А. АНДРЕЄВА

Київський національний університет технологій та дизайну

Досліджено показники фізико-хімічного складу та ступінь токсичності модельних розчинів, призначених для підготовки шкіряного напівфабрикату до дублення. У якості дослідних розчинів використано розчини полімерних матеріалів – похідних ненасичених карбонових кислот, контрольних – розчин сульфату амонію для солювання. Виявлено відмінності результатів якісного та кількісного аналізу розчинів полімерів порівняно з розчином сульфату амонію: відсутність сульфатів, зменшення показників вмісту азоту, ХСК та БСК₅. В ході оцінки токсичності аналізованих розчинів методом біотестування встановлено, що найменш токсичний вплив на водне середовище здійснюють розчини, одержані з використанням полімерів – похідних акрилової кислоти.

Ключові слова: шкіряне виробництво, модельні розчини, полімерні матеріали, склад, біотестування.

A.Y. SIERIKOVA, A.V. NIKONOVA, O.A. ANDREYEVA

Kyiv National University of Technologies and Design

INVESTIGATION OF THE COMPOSITION AND TOXICITY OF SOLUTIONS FOR PROCESSING OF SEMI-FINISHED LEATHER BEFORE TANNING

The indices of physical and chemical composition and toxicity of model solutions intended for preparation of semi-finished leather before tanning are investigated. As experimental solutions the solutions of polymeric materials which are derivative unsaturated carboxylic acids have been used, and as control the solution of ammonium sulphate has been used for salinity treatment. The differences of the qualitative and quantitative analyses of polymeric solutions in comparison with the solution of ammonium sulphate were established: no presence of sulphates, the decrease indices of nitrogen content, COD and BOD₅. In assessing the toxicity of solutions by bio-testing, it was found that the least toxic influence on the water environment in the case of using solutions of polymeric materials derivatives of acrylic acid.

Keywords: leather production, model solutions, polymeric materials, composition, bio-testing.

Характерною особливістю вітчизняного шкіряного виробництва є нераціональне споживання водних ресурсів і чималі обсяги утворюваних технологічних стоків внаслідок використання застарілих, малоефективних хімічних реагентів та прийомів обробки. Оскільки значна частина матеріалів відпрацьовується недостатньо, має місце утворення концентрованих рідких відходів. При цьому найбільш отруйними та небезпечними забруднювачами стоків є різноманітні протеїн- та жиромісні речовини, сполуки хрому, феноли, ПАР, барвники, сульфіді, сульфати, хлориди, луги, кислоти і т.і. Неконтрольоване надходження цих речовин до загальних стоків є джерелом забруднення всієї системи водного середовища, значної втрати природних ресурсів, погіршення здоров'я населення [1, 2].

Сьогодні Україна з кожним кроком інтегрується в систему Європейського союзу, де законодавчі норми захисту навколишнього середовища є одними з найжорсткіших у світі. Виконання вимог ресурсозбереження промисловими підприємствами є обов'язковим для країн-членів Євросоюзу не лише в ракурсі мінімізації кількості стічних вод та викидів в атмосферу, а й переробки та абсолютної утилізації відходів виробництва. Забезпечення конкурентоспроможності вітчизняної шкіри на західноєвропейських ринках неможливе без відповідності високим стандартам якості виробництва при одночасному збереженні навколишнього середовища [3]. У зв'язку з цим актуальним залишається оновлення та впровадження сучасних маловідходних технологій виробництва шкіри, зокрема безсолевих та біотехнологічних способів обробки, переробки органічних відходів і побічних продуктів на нові види матеріалів, добрива або альтернативні джерела енергії [4–6].

Перспективним напрямом екологізації шкіряного виробництва є розробка та впровадження технологій з використанням сучасних нетоксичних хімічних матеріалів, наприклад, полімерних [7]. За участю авторів розроблено ресурсоощадні технології виробництва одягової шкіри з овчини шляхом заміни традиційного пікелювання перед дубленням сполуками хрому і титану на обробку полімерними матеріалами – похідними малеїнової та акрилової кислот, які забезпечують прискорення технологічного циклу, підвищують якість готової шкіри з більш раціональним використанням матеріальних витрат. При цьому у стічних водах зменшується вміст дубильних сполук, сульфатів і хлоридів, покращуються показники хімічного та біологічного споживання кисню, що, у свою чергу, послаблює біотоксичний вплив відпрацьованих дубильних розчинів на водне середовище [8, 9].

Разом з тим, розроблені технології передбачають надходження відпрацьованих розчинів полімерів до загальних стоків. Тому метою даної роботи було визначення якісних та кількісних показників розчинів, одержаних з використанням полімерів – похідних малеїнової та акрилової кислот, для обробки шкіряного напівфабрикату перед дубленням. З урахуванням відносної простоти, високої чутливості і можливості отримати інформацію, яку не можуть надати традиційні методи фізико-хімічного аналізу, для контролю токсичності аналізованих розчинів засновано метод біотестування, який ґрунтується на оцінці мінімальної дії фактору впливу середовища на життєдіяльність окремих видів живих організмів (біотів) або структурно-

функціональну організацію систему цілому [10, 11].

За об'єкт дослідження обрано вплив розчинів полімерних матеріалів на водне середовище; предмет – модельні розчини для обробки шкіряного напівфабрикату перед дубленням.

У дослідженні застосовано розчини полімерних матеріалів – похідних maleїнової (продукт Кго) та акрилової (продукти ТР та СР) кислоти концентрацією 10 г/дм³ (у перерахунку на сухий залишок полімеру). У якості контрольного застосували розчин сульфату амонію концентрацією 30 г/дм³. Концентрацію розчинів обрано з урахуванням витратиматеріалів для технологічних обробок [8, 12].

Під час визначення основних якісних та кількісних показників аналізованих розчинів використали традиційні та сучасні фізико-хімічні методи аналізу [13].

Для оцінки токсичності застосували тест-об'єкт у вигляді гіллясто-вусих ракоподібних *DaphniamagnaStraus*. Вибір виду біота обумовлений його поширеністю у прісноводних водоймах та високою чутливістю навіть при незначній концентрації токсичних речовин. Біотестування проводили влітку поточного року у лабораторних умовах. Для культивування тест-об'єкту, контролю та розведення проб використали відстояну протягом 10 діб водопровідну воду (жорсткість 11,0±0,5 мг екв/см³, рН 7,5±0,1, температура 20±2 °С, вміст кисню не менше 6,0 мг О₂/см³).

У кожному з дослідних та контрольних тест-камер з вмістом 100 мл досліджуваної проби вводили 10 тест-об'єктів віком до 24 год. Тестували проби вихідних тарозведених розчинів при кратності () 10, 500, 1000, 10000. Облік кількості живих дафній здійснювали візуально через 1, 6, 24, 48, 96 год від початку досліду. На підставі отриманих даних визначили середньоарифметичний відсоток виживання тест-об'єктів у трьох дослідах. Критерієм гострої токсичності була загибель більше 50 % дафній у досліді порівняно з водою при експозиції протягом 96 год [14].

Гостру летальну концентрацію C_{50} визначали графічним методом [14]. Для цього на вісі абсцис відклали десяткові логарифми концентрації (С, log10), а на вісі ординат – відсотки виживаності тест-об'єктів у пробітах (%). Через отримані точки проводили пряму. Потім з точки на вісі ординат, яка відповідає п'яти пробітам (50%), проводили лінію, паралельну вісі абсцис, до перетину з лінією графіка. З точки перетину опускали перпендикуляр на вісь абсцис. Точка перетину перпендикуляра вісі абсцис, відповідала десятковому логарифму C_{50} , за величиною якого знаходили мінімальну кратність розведення та гостру летальну токсичність у мг/дм³.

Порівняння якісних та кількісних показників досліджуваних розчинів дозволяє зробити висновок про те (табл. 1), що порівняно з розчином сульфату амонію розчини полімерів значно зменшують забруднення стічних вод. Для розчинів полімерів притаманним є відсутність сульфатів, зменшення показників вмісту азоту на 83,6–92,4, сухого залишку – на 27,6–52,8 (за винятком продукту СР), хімічного споживання кисню (ХСК) – на 35,3–53,1, біологічного споживання кисню (БСК₅) – на 23,5–48,8 %.

Таблиця 1

Показник	Розчини з використанням			
	Кго	ТР	СР	(NH ₄) ₂ SO ₄
Колір	біло-жовтий	біло-жовтий	безбарвний	безбарвний
Прозорість, %	99	98	94	100
Значення рН	7,5	5,8	6,0	5,6
Вміст, мг/дм ³ :				
- сухий залишок	21650	14100	31420	29900
- сульфати	-	-	-	30120
- загальний азот	1035	630	560	6320
ХСК, мг О ₂ /дм ³	207	150	188	320
БСК ₅ (20 °С), мг О ₂ /дм ³	188	126	170	246
ХСК/БСК	1,1	1,2	1,1	1,3

Таблиця 2

Кратність розведення	DaphniamagnaStraus														
	Середньоарифметичний % виживання під час експозиції (год) з використанням														
	Кго					ТР					СР				
	1	6	24	48	96	1	6	24	48	96	1	6	24	48	96
0	0	0	0	0	0	73	33	0	0	0	80	70	40	0	0
10	67	37	3	0	0	100	73	61	49	33	100	73	61	53	30
500	100	93	78	56	43	100	90	75	72	57	100	96	75	70	66
1000	100	97	83	78	61	100	90	89	84	72	100	90	89	84	73
10000	100	100	94	89	87	100	96	94	88	81	100	96	93	90	85
Вода	100	100	100	93	87	100	100	100	93	87	100	100	100	93	87

З даних табл. 2 випливає, що вихідний розчин продукту Кго викликає повну загибель тест-об'єктів, а розчини продуктів ТР та СР зумовлюють загибель біотів менше ніж за 24 та 48 год відповідно. Стан тест-об'єктів погіршується у розчинах полімерів навіть при кратності розведення $=10000$, при цьому відхилення показника виживання від контролю знаходиться в межах 2,0–11,1 %.

У пробі вихідного розчину сульфату амонію (табл. 3) також відбувається повна загибель тест-об'єктів, а при розведенні до $=10000$ відхилення від контролю наприкінці тестування за показником виживання становить 33,3 %

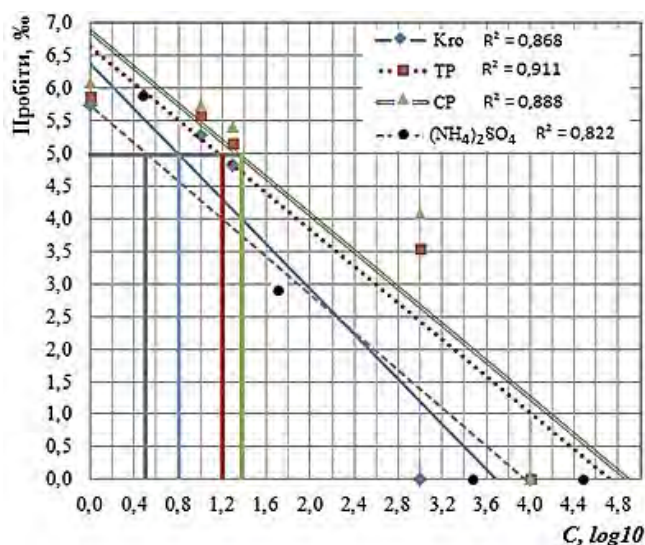
Таблиця 3

DaphniamagnaStraus

Час, год.	Середньоарифметичний % виживання					Вода
	$=0$	$=10$	$=500$	$=1000$	$=10000$	
1	0	17	83	100	97	100
6	0	0	57	80	90	100
24	0	0	0	47	80	100
48	0	0	0	14	78	93
96	0	0	0	5	58	87

В результаті визначення гострої летальної токсичності LD_{50} (рис.) встановлено мінімальну кратність розведення, що відповідає допустимій кількості надходження речовин до загальних стоків: у разі використання продукту Кго – понад 1500 разів що відповідає концентрація 6,3 мг/дм³; розчинів продукту ТР – понад 660 та продукту СР – 400, що відповідає концентрації 15,8 та 25,1 мг/дм³ відповідно. Для розчинів сульфату амонію мінімальна кратність розведення повинна бути не менше 10000 (концентрація 3,0 мг/дм³).

Під час порівняння токсичності розчинів полімерів встановлено, що найменш токсичний вплив на водне середовище мають розчини, одержані з використанням похідних акрилової кислоти. Одержані дані корелюють з результатами дослідження відпрацьованих розчинів після обробки шкіряного напівфабрикату продуктом СР порівняно з пікелюванням, в результаті чого встановлено суттєве зменшення негативного впливу шкіряного виробництва на природне середовище [15].



. 1.

Для оцінки складу і токсичності розчинів полімерних матеріалів – похідних maleїнової та акрилової кислот, що застосовуються для обробки шкіряного напівфабрикату перед дубленням, проведено їх фізико-хімічний аналіз та біотестування. Встановлено покращення якісних та кількісних показників модельних розчинів полімерів порівняно з розчином сульфату амонію, який традиційно використовується для солювання: відсутність сульфатів, зменшення вмісту азоту на 83,6–92,4, сухого залишку – на 27,6–52,8, ХСК – на 35,3–53,1, БСК₅ – на 23,5–48,8 %.

На підставі біотестування аналізованих розчинів виявлено, щонайменш токсичний вплив на водне середовище чинять розчини, одержані з використанням полімерів – похідних акрилової кислоти.

З урахуванням викладеного одержані результати є додатковим підтвердженням екологічної перспективи використання ресурсощадних технологій виробництва одягових овечих шкір мінерал-полімерного дублення.

1. Саблій Л.А. Нова ефективна та маловідходна технологія біологічного очищення стічних вод шкіряних заводів / Л.А. Саблій, О.М. Бунчак, П.І. Гвоздик // Вісник КНУТД. – 2010. – № 6 (56). – С. 77–80.

2. Адакіна Н.І. Сучасні тенденції розвитку шкіряного виробництва / Н.І. Адакіна, А.Ю. Серікова, А.В. Пономаренко // Тези доповідей XVI Всеукра. наук. конф. молодих учених та студентів «Наукові розробки молоді на сучасному етапі», 27-28 квітня 2017 р. Т. II. – К. : КНУТД, 2017. – С. 430–431.

3. Легка промисловість України: реалії та перспективи розвитку : експертно-аналітична доповідь / під ред. І.М. Грищенка. – К. : КНУТД, 2015. – 82 с.

4. Екологічно безпечні матеріали для шкіряного виробництва / О.Р. Мокроусова, О.В. Ковтуненко,

Е.С. Касьян // Екологічна безпека. – 2012. – № 2 (14). – С. 93–98.

5. Salinity reduction in tannery effluent / C.A. Money, N.K.C. Babu // *Leather international*. – 2006. – № 208 (4762). – P. 30–32.

6. Голуб Н.Б. Біотехнології переробки органічних відходів шкіряного виробництва / Н.Б. Голуб, М.М. Шинкарчук, В.І. Ліщук // Збірник тез II Міжнародного науково-практ. семінару «Інноваційні матеріали та технології шкіряно-хутрового виробництва», 19 листопада 2016 р., Київ. – К. : КНУТД, 2016. – С. 73–76.

7. Сєрікова А.Ю. Хромошадні способи дублення шкір / А.Ю. Сєрікова, О.А. Андрєєва // Збірник тез II Міжнародного науково-практ. семінару «Інноваційні матеріали та технології шкіряно-хутрового виробництва», 19 листопада 2016 р., Київ. – К. : КНУТД, 2016. – С. 32–33.

8. Nikonova A., Andreyeva O., Maistrenko L. Investigation of the properties of polymer-titanium tanned leather / *Proceedings of the 6th International Conference ICAMS2016, Advanced Materials and Systems Bucharest, Romania, October 20th – 22nd, 2016*. – Bucharest, 2016. – P. 135–140.

9. Ніконова А.В. Порівняльна екологічна оцінка технологій хромового і титанового дублення / А.В. Ніконова, О.А. Андрєєва, Л.А. Саблій // *Вісник ХНУ*. – 2017. – № 2 (247). – С. 67–71.

10. Критерії оцінки чутливості організмів та ефективності методик біотестування для визначення токсичних властивостей води / О.М. Крайнюков // *Вісник ХНУ ім. В.Н. Каразіна*. – 2013. – № 8 (1054). – С. 80–85.

11. Вплив хімічних речовин токсичної дії на представників біотичної складової водних екосистем [Електронний ресурс] / О.М. Крайнюков, В.Д. Тімченко // *Проблеми охорони навколишнього природного середовища та екологічної безпеки*. – 2016. – № 38. – С. 111–120. – Режим доступу : http://nbuv.gov.ua/UJRN/Ponp_2016_38_13

12. Технологія шкіри та хутра : [підручник] / В.А. Журавський, Е.С. Касьян, А.Г. Данилкович. – К. : ДАЛПУ, 1996. – 744 с.

13. *Справочник кожевника (Отделка. Контроль производства)* / под ред. Н.А. Балберовой. – М. : Легпромбытгиздат, 1987. – 256 с.

14. DSTU 4173.2003. Визначення гострої летальної токсичності на *Daphnia Magna Straus* та *Ceriodaphnia Affinis Lilljeborg* (Cladocera, Crustacea). – К., 2004. – 10 с.

15. Ніконова А.В. Застосування методу біотестування для визначення токсичності відпрацьованих розчинів шкіряного виробництва / А.В. Ніконова, О.А. Андрєєва, Л.А. Майстрєнко // *Матеріали IV Міжнародної науково-практ. конф. «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти»*, 26–28 жовтня 2016 р., Київ. – К. : Нац. техн. ун-т України «КПІ ім. І. Сікорського», 2016. – С. 141–143.

References

1. Sablii L.A. Nova efektyvna ta malovidkhodna tekhnolohiia biolohichnoho ochyshchennia stichnykh vod shkirianykh zavodiv / L.A. Sablii, O.M. Bunchak, P.I. Hvozdyk // *Visnyk KNUVD*. – 2010. – # 6 (56). – S. 77–80.

2. Adakina N.I. Suchasni tendentsii rozvytku shkirianoho vyrobnytstva / N.I. Adakina, A.Yu. Sierikova, A.V. Ponomarenko // *Tezy dopovidei KhVI Vseukra. nauk. konf. molodykh uchenykh ta studentiv «Naukovi rozrobky molodi na suchasnomu etapi»*, 27-28 kvitnia 2017 r. T. II. – К. : KNUVD, 2017. – S. 430–431.

3. Lehka promyslovist Ukrainy: realii ta perspektyvy rozvytku : ekspertno-analitychna dopovid / pid red. I.M. Hryshchenka. – К. : KNUVD, 2015. – 82 s.

4. Ekolohichno bezpechni materialy dlia shkirianoho vyrobnytstva / O.R. Mokrousova, O.V. Kovtunenka, E.Ye. Kasian // *Ekolohichna bezpeka*. – 2012. – # 2 (14). – S. 93–98.

5. Salinity reduction in tannery effluent / C.A. Money, N.K.C. Babu // *Leather international*. – 2006. – # 208 (4762). – P. 30–32.

6. Holub N.B. Biotekhnolohii pererobky orhanichnykh vidkhdov shkirianoho vyrobnytstva / N.B. Holub, M.M. Shynkarchuk, V.I. Lishchuk // *Zbirnyk tez II Mizhnarodnoho nauko-vo-prakt. seminaru «Innovatsiini materialy ta tekhnolohii shkiriano-khutrovoho vyrobnytstva»*, 19 lystopada 2016 r., Kyiv. – К. : KNUVD, 2016. – S. 73–76.

7. Sierikova A.Yu. Khromoshhadni sposoby dublennia shkir / A.Yu. Sierikova, O.A. Andreyeva // *Zbirnyk tez II Mizhnarodnoho nauko-vo-prakt. seminaru «Innovatsiini materialy ta tekhnolohii shkiriano-khutrovoho vyrobnytstva»*, 19 lystopada 2016 r., Kyiv. – К. : KNUVD, 2016. – S. 32–33.

8. Nikonova A., Andreyeva O., Maistrenko L. Investigation of the properties of polymer-titanium tanned leather / *Proceedings of the 6th International Conference ICAMS2016, Advanced Materials and Systems Bucharest, Romania, October 20th – 22nd, 2016*. – Bucharest, 2016. – P. 135–140.

9. Nikonova A.V. Porivnialna ekolohichna otsinka tekhnolohii khromovoho i tytanovoho dublennia / A.V. Nikonova, O.A. Andreyeva, L.A. Sablii // *Visnyk KhNU*. – 2017. – # 2 (247). – S. 67–71.

10. Kryterii otsinky chutlyvosti orhanizmiv ta efektyvnosti metodyk biotestuvannia dlia vyznachennia toksychnykh vlastyvostei vody / O.M. Krainiukov // *Visnyk KhNU im. V.N. Karazina*. – 2013. – # 8 (1054). – S. 80–85.

11. Vplyv khimichnykh rehovyn toksychnoi dii na predstavnykiv biotychnoi skladovoi vodnykh ekosystem [Elektronnyi resurs] / O.M. Krainiukov, V.D. Timchenko // *Problemy okhorony navkolyshnoho pryrodnoho seredovyscha ta ekolohichnoi bezpeky*. – 2016. – # 38. – S. 111–120. – Rezhym dostupu : http://nbuv.gov.ua/UJRN/Ponp_2016_38_13

12. Tekhnolohiia shkiry ta khutra : [pidruchnyk] / V.A. Zhuravskiy, E.Ye. Kasian, A.H. Danylkovych. – К. : DALPU, 1996. – 744 s.

13. *Spravochnik kozhevnyka (Otdelka. Kontrol proyzvodstva)* / pod red. N.A. Balberovoi. – М. : Lehprombytgidat, 1987. – 256 s.

14. DSTU 4173.2003. Vyznachennia hostroi letalnoi toksychnosti na *Daphnia Magna Straus* ta *Ceriodaphnia Affinis Lilljeborg* (Cladocera, Crustacea). – К., 2004. – 10 s.

15. Nikonova A.V. Zastosuvannia metody biotestuvannia dlia vyznachennia toksychnosti vidpratovanykh rozchyniv shkirianoho vyrobnytstva / A.V. Nikonova, O.A. Andreyeva, L.A. Maistrenko // *Materialy IV Mizhnarodnoi nauko-vo-prakt. konf. «Chysta voda. Fundamentalni, prykladni ta promyslovi aspekty»*, 26–28 zhovtnia 2016 r., Kyiv. – К. : Nats. tekhn. un-t Ukrainy «KPI im. I. Sikorskoho», 2016. – S. 141–143.

Рецензія/Peer review : 08.09.2017 р.

Надрукована/Printed : 27.10.2017 р.

Рецензент: проф. Мокроусова О.Р.