

STUDIUM MOŽNÝCH NEGATIVNÍCH ÚČINKŮ CHROMU NA ORGANISMUS PŘI NOŠENÍ OBUVI

KRISTÝNA MOČIČKOVÁ

Bakalářská práce
2006



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2005/2006

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Kristýna MOČIČKOVÁ**
Studijní program: **B 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**

Téma práce: **Studium možných negativních účinků chromu na organismus v důsledku nošení obuvi**

Zásady pro vypracování:

1. Význam přírodních usní při výrobě obuvi ve srovnání se syntetickými, respektive textilními materiály
2. Sledování kvality výrobků kožedělného průmyslu
3. Studium toxických a karcinogenních účinků Cr (III) a Cr (IV) na organismus
4. Nakládání s usňovým odpadem obsahujícím chróm
5. Metodiky stanovení chromu v usních/usňových výrobcích



Rozsah práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

Dle doporučení vedoucího BP

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Pavel Mokrejš, Ph.D.
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce:

30. listopadu 2005

Termín odevzdání bakalářské práce:

26. května 2006

Ve Zlíně dne 7. února 2006



prof. Ing. Josef Šimoník, CSc.
děkan



prof. Ing. Josef Šimoník, CSc.
ředitel ústavu

ABSTRAKT

Tato práce pojednává o možných negativních vlivech chrómu na organismus v důsledku nošení obuvi. Zaměřuje se zejména na definici usně, operace při výrobě usně, jako je před-úprava usní, povrchová úprava usní. Dále zdůrazňuje význam sledování kvality spotřebních výrobků v maloobchodní síti a rovněž výhody a nevýhody přírodní a syntetické usně.

Hlavní část se zabývá negativními vlivy chrómu na organismus, jako je karcinogenita, toxicita a mutagenita. Mimo jiné shrnuje metody stanovení chrómu a uvádí přípustné limity chrómu v odpadu.

Klíčová slova: chróm, toxicita, karcinogenita, mutagenita, rizikovost, useň, expozice, statistika

ABSTRACT

The work deals with possible harmful effects of chromium on an organism as a result of footwear. It concentrates on defining leather and operation of making leather, such as pre-treatment of leather and the surface modification of leather. Next, it emphasises the importance of the quality monitoring of consumer goods in a retail network as well as the positives and negatives of natural and synthetic leather.

The main part of the work deals with the harmful effects of chromium on an organism, such as carcinogenesis, toxicity and mutagenity. Furthermore it summarizes the methods of the determination of chromium and informs about the permissible limits of chromium in the sewer.

Keywords: chromium, toxicity, carcinogenesis, mutagenity, risk, leather, exposure, statistic

Poděkování:

Především bych chtěla poděkovat za pomoc vedoucímu této bakalářské práce Ing. Pavlu Mokrejšovi, Ph.D a také mojí rodině a Michalu Fraštíkovi za podporu a trpělivost.

Motto:

„Země je modrá jako pomeranč.“

Paul Eduard

(1895 – 1952)

OBSAH

ÚVOD	8
1 DEFINICE USNĚ, POJEM KŮŽE	9
1.1 POJEM KŮŽE	9
1.2 ZÁKLADNÍ DRUHY PŘÍRODNÍCH USNÍ.....	10
1.3 ROZDĚLENÍ USNÍ PODLE ÚPRAV	11
1.4 DEFINICE USNĚ	12
2 OPERACE PŘI VÝROBĚ USNĚ	12
2.1 PŘÍPRAVA SUROVÉ KŮŽE K ČINĚNÍ.....	12
2.2 ČINĚNÍ.....	14
2.2.1 Chromočinění	15
2.2.1.1 Historie.....	15
2.2.1.2 Jednoláznové chromočinění.....	15
2.2.1.3 Dvouláznové chromočinění	16
2.2.1.4 Problematika zněčištění odpadních hmot chromočiněním	17
2.3 PŘEDÚPRAVA USNÍ	18
2.4 POVRCHOVÁ ÚPRAVA USNÍ.....	20
3 VÝVOJ OBUVNICKÉHO PRŮMYSLU V ČESKÉ REPUBLICE PO ROCE 1989	22
3.1 POSTUPNÝ ÚTLUM OBUVNICKÉHO PRŮMYSLU V ČR PO ROCE 1989.....	24
3.2 STATISTICKÉ ÚDAJE O SPOTŘEBĚ OBUVI V ČR A VE VYSPĚLÝCH ZÁPADOEVRÓPSKÝCH ZEMÍCH	25
3.3 VÝHODY A NEVÝHODY PŘÍRODNÍCH A SYNTETICKÝCH USNÍ.....	30
3.3.1 Přírodní usně	30
3.3.2 Syntetické usně.....	30
3.3.3 Semisyntetické usně	31
3.4 PROGNOZA VYUŽITÍ PŘÍRODNÍCH USNÍ A SYNTETICKÝCH MATERIÁLŮ	32
4 VÝZNAM SLEDOVÁNÍ KVALITY SPOTŘEBNÍCH VÝROBKŮ V MALOOBCHODNÍ SÍTI	32
4.1 SLEDOVÁNÍ KVALITY VÝROBKŮ KOŽEDĚLNÉHO PRŮMYSLU	32
4.2 SLEDOVÁNÍ OBSAHU RIZIKOVÝCH LÁTEK	34
4.3 MAXIMÁLNÍ PŘÍPUSTNÉ KONCENTRACE CHRÓMU V OBUVI	34
5 STUDIUM NEGATIVNÍCH ÚČINKŮ CHRÓMU NA ŽIVÉ ORGANISMÝ	35

5.1	DEFINICE CHRÓMU	35
5.2	R A S VĚTY CHRÓMU	38
5.3	PRONIKÁNÍ CHRÓMU DO ORGANISMU	38
5.4	PRONIKÁNÍ CHRÓMU DO ORGANISMU	40
5.4.1	Pronikání chrómu do organismu kůží	41
5.4.2	Pronikání chrómu do organismu vdechnutím	43
5.4.3	Pronikání chrómu do organismu požitím	44
5.5	TOXICKÉ ÚČINKY CHRÓMU	44
5.6	KARCINOGENNÍ ÚČINKY CHRÓMU	46
5.7	SLEDOVÁNÍ KARCINOGENNÍCH ÚČINKŮ PŘI POKUSECH NA ZVÍŘATECH	48
5.8	OCHRANA A PREVENCE	48
6	CHRÓM V USŇOVÉM ODPADU	49
6.1	DEFINICE ODPADU	49
6.2	NEBEZPEČÍ OBSAHU CHRÓMU	51
6.2.1	Významné zdroje - použití	51
6.2.2	Chrómu v odpadu koželužského průmyslu	53
6.2.3	Chrómu v odpadu kožedělného průmyslu	53
6.2.4	Maximální přípustné koncentrace chrómu	54
6.2.5	Společné minimální požadavky na vypouštění odpadních vod z průmyslového odvětví – kožedělný průmysl, výroba vláknitých usní a úprava kožešin	57
6.3	NEGATIVNÍ ÚČINKY CHRÓMU NA EKOSYSTÉM	58
7	METODIKY STANOVENÍ CHRÓMU	59
7.1	STANOVENÍ CHRÓMU VE VODĚ	59
7.2	ANALÝZA CHROMITÝCH BŘEČEK - STANOVENÍ OXIDU CHROMITÉHO	60
7.3	STANOVENÍ VYLUHOVATELNÉHO CHRÓMU Z USNÍ	61
7.4	STANOVENÍ OXIDU CHROMITÉHO V CHROMOČINĚNÝCH USNÍCH	61
	ZÁVĚR	63
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	64
	SEZNAM OBRÁZKŮ	70
	SEZNAM TABULEK	71
	SEZNAM PŘÍLOH	72

ÚVOD

Tato práce se zabývá studiem možných negativních účinků chrómu na organismus v důsledku nošení obuvi. Se vzrůstající životní úrovní obyvatel naší republiky, narůstají i nároky na kvalitu zakoupených výrobků a naskýtají se nové otázky, zdali používané technologie, postupy či následné používání spotřebních výrobků, nepřinášejí sebou možná rizika případného poškození zdraví.

Sloučeniny chrómu se od 19. století používají u operace při výrobě usně, která se nazývá chromočinění. Chromočinění se provádí dvěma postupy, a to jako jednoláznové a dvouláznové chromočinění. Při tomto procesu zůstává ve vyčíněné kůži určité množství chrómu, jehož maximální hodnota je v České republice a jiných vyspělých zemích nařízena zákonem. Naskytla se otázka, zda vyšší množství chrómu, který je obsažen v obuvi, může způsobit lidskému organismu nějaké riziko. A právě studií potenciálního možného rizika se tato bakalářská práce zabývá. Ovšem s touto problematikou nejsou spojeny pouze zdánlivě jasné příčiny, jako jsou negativní účinky chrómu na organismus, při styku s kůží, vdechováním nebo požitím, ale musí se zohlednit i rizika spojená s importem nekvalitní obuvi z Číny a jiných asijských zemí, které se někdy, zejména v důsledku ekonomických úspor, dopouštějí porušování přípustných hygienických limitů.

V další části této práce zaměřuji na přípustné limity koncentrace chrómu v odpadu z koželužského a kožedělného průmyslu, a to proto, že i zde vzniká pro lidský organismus a vůbec celý ekosystém riziko možného narušení rovnováhy životního prostředí díky zvýšenému množství chrómu, jehož šestimocná forma je v určitých sloučeninách definována jako toxická, karcinogenní a mutagenní látka různého nebezpečnosti, a to podle druhu sloučeniny.

1 DEFINICE USNĚ, POJEM KŮŽE

1.1 Pojem kůže

Kůže je povrchová (krycí) vrstva živočichů, která splňuje celou řadu funkcí. Mezi nejdůležitější funkce patří: je to mechanicky odolný obal, udržuje tělesnou teplotu, vylučuje z těla nežádoucí látky, působí jako regulátor obsahu vody, brání před mikrobiálním napadením, zprostředkovává hmatové podněty.

Kůže se skládá ze dvou vrstev. Povrchová část je pokožka (epidermis), vnitřní část škára (cutis, dermis). Kůže je kryta srstí.

Pokožka je na povrchu tvořena zrohovatělými buňkami (stratum corneum) s výstupky, tzv. brdečky. Tyto buňky se postupně odlupují, jelikož ztrácejí na povrchu soudržnost. Spodní část, tzv. Malpighiova vrstva (stratum germinativum Malpighi) se skládá z živých buněk, které jsou ve své nejspodnější vrstvě spojeny se škárkou. Mezibuněčné prostory vyplňuje lymfatická kapalina. V celé Malpighiově vrstvě se vyskytují zrníčka pigmentů, které chrání před škodlivým účinkem ultrafialového záření.

Škára je vazivová část kůže skládající se z koria a podkožního vaziva. Korium je složeno ze dvou do sebe přecházejících vrstev – papilární a retikulární. Papilární vrstva (pars papillaris) je biologicky mladší jemná vazivová tkáň, která na povrchu obsahuje papily. Papily slouží k upevnění pokožky a ke zvýšení vyživovací plochy. Je tvořena bílkovinou – kolagenem a živými buňkami. V této vrstvě probíhá hlavní syntéza kolagenu. Retikulární vrstva (pars reticularis) je tvořena hrubším vazivem – vzájemně propletenými snopci kolagenových vláken a nižším obsahem buněk. Tato vrstva má hlavní podíl na mechanické odolnosti, je značně elastická. Podkožní vazivo je nejspodnější útvar škáry, skládá se ze tří částí. Tuková vrstva (panniculus adiposus) tvoří tukové lalůčky, slouží jako energetická zásobárna a plní tepelně izolační funkci. Vazivová blána (fascia superficialis) je membrána spojující tukovou vrstvu a přecházející do podkožního vaziva (tela subcutanea) Podkožní vazivo spojuje kůži se svalovou tkání, čímž umožňuje klouzání kůže po těle.

Srst je tvořena chlupy. Chlup vyrůstá z chlupového kanálku (folikulu). chlupový kořen je zakončen chlupovou cibulkou uloženou v papile. Chlup je tvořen od středu dřeni (medula, substantia medullaris), tvořena odumřelými buňkami, je nápadně vyvinuta v tlustých chlupech. U jemných chlupů a ve špičce a kořenu chlupu chybí vždy. Kura (kortex, substantia

corticalis) je hlavní hmotou srsti, je tvořena zrohovatělými buňkami spojenými keratinovým tmelem. Obsahuje pigmenty, mezi buňkami se vyskytují vzduchové vakuoly. Obsahují-li více vakuol, jsou chlupy bílé nebo šedivé. Kutikula je povrchová vrstva tvořená zrohovatělými plochými buňkami. Každý chlup má svůj sval, mazovou a potní a aromatickou žlázu.

Kůže zvířat byla odedávna důležitým materiálem, který člověk používal na výrobu předmětů denní potřeby. Byla také důležitým předmětem výměnného obchodu, v některých oblastech i platidlem. Surová kůže však zahnívá a ve vysušeném stavu je tvrdá a křehká, tudíž není vhodná pro zhotovování výrobku. Proto se používá soubor metod, které připravují surovou kůži k činění. Jejich výsledkem je surová kůže zbavená chlupů, která se nazývá holina. Následně se holina působením vyčiňujících látek mění na useň. [1], [2]

Předpokládá se, že už v dávných dobách lidé ovládali některé způsoby činění, pravděpodobně nejstarší metodou byla impregnace tukem, kterou primitivní národy (např. eskymáci) užívají dodnes. [2]

1.2 Základní druhy přírodních usní

- a) Hověziny - Škára tvoří asi 95% tloušťky kůže a retikulární vrstva asi 80% tloušťky kůže. Hověziny mají velmi dobré mechanicko-fyzikální vlastnosti. Je možné je použít pro oděvní výrobky.
- b) Teletiny - Podíl papilární a retikulární vrstvy, hustota spleti vláken, jemnost a výraznost jsou závislé na věku zvířete. Používají se pro rukavice, oděvy. Teletiny patří mezi nejdražší usně.
- c) Koziny - Papilární vrstva tvoří až polovinu celé tloušťky kůže. Charakteristickým znakem koziny je rozbrázděná papilární vrstva kůže po chlupech, vytváří ozdobný, těžko napodobitelný líc. Useň po zpracování je tažná a přizpůsobivá. Má využití především v rukavičkářství.
- d) Vepřovice - Papilární vrstva zabírá celou tloušťku kůže. Řídké a rovné štětiny jsou zasazené hluboko v kůži a po jejich odstranění vzniká výrazná lícní kresba. Retikulární vrstva se odstraňuje. Hotové usně jsou přizpůsobivé, těžké, prodyšné a odolné v oděru.

- e) Ovčiny - Papilární vrstva zabírá víc jak 50% tloušťky kůže. Retikulární vrstvu tvoří řídká spleť vláken, takže ovčiny jsou řídké až houbovité, s nízkou pevností. Kůže je velmi tenká, má použití především v rukavičkářství.
- f) Koniny - Vzhledem k rozdílné struktuře koniny je zpracování a použití různé, samostatné užití mají předky, zadky a nohy. Z vazy se získávají oděvní oblekové usně, popř. rukavice.
- g) Ostatní - Divočiny: jeleniny, srnčí, sobí, antilopí, mufloní kůže, aj.

1.3 Rozdělení usní podle úprav

- a) Box - Chromitá useň s hladkým lícem nebo umělou kresbou na líci, vyrobená z teletiny nebo hověžiny.
- b) Dogs - Chromitá nebo kombinovaně činěná useň vybarvená na rubu světlejším, často i odlišným odstínem než na líci, zpravidla apretovaná, vyrobená z kozinky, jehnětiny nebo ovčiny.
- c) Glazé - Chromitá useň, vybarvená jen na líci, neapretovaná, vyrobená z koziny nebo jehnětiny.
- d) Hydrofobizovaná useň - Useň se sníženou nasákavostí a vodoodpudivou úpravou.
- e) Lakovaná useň - Useň s krycí pigmentovou úpravou a následným přestříkáním polyuretanovým lakem.
- f) Lícová zámišová useň - Zámišová useň s nezrazeným lícem a rubní stranou opracovanou broušením, přírodní nebo barvená, vyrobená z koziny nebo ovčiny.
- g) Mocheto - Chromitá useň, vybarvená v koupeli po líci i rubu stejně, po líci jemně broušená, vyrobená z teletiny.
- h) Napa - Chromitá nebo kombinovaně činěná useň, barvená po obou stranách stejně v koupeli, vyrobená z koziny, ovčiny, hověžiny nebo teletiny.
- i) Nubuk - Chromitá nebo chromotříselná useň barvená, nebo bělená v koupeli, jemně broušená na lící straně, vyrobená z hověžiny, teletiny nebo koziny.
- j) Šagrén - Chromotříselná useň s žehlenou úpravou, kadeřená do dvou stran, čímž vzniká charakteristická lící kresba.
- k) Chair - Chromitá nebo kombinovaně činěná useň, z rubu broušená, vybarvená po obou stranách stejně (kozina, jehnětina).
- l) Ševro - Chromitá useň s lesklou úpravou, vyrobená z koziny nebo koniny.

- m) Velur - Chromitá nebo chromotříselná useň, barvená v koupeli, upravená broušením rubní strany (hovězina, teletina, ovčina, vepřovice, kozina). [3]

1.4 Definice usně

Kůže zvířat byla odedávna důležitým materiálem, který člověk používal na výrobu předmětů denní potřeby. Byla také důležitým předmětem výměnného obchodu, v některých oblastech i platidlem. Surová kůže však zahnívá a ve vysušeném stavu je tvrdá a křehká, tudíž není vhodná pro zhotovování výrobku. Proto se používá soubor metod, které připravují surovou kůži k činění. Jejich výsledkem je surová kůže zbavená chlupů, která se nazývá holina. Následně se holina působením vyčiňujících látek mění na useň. [3], [2]

Předpokládá se, že už v dávných dobách lidé ovládali některé způsoby činění, pravděpodobně nejstarší metodou byla impregnace tukem, kterou primitivní národy (např. eskymáci) užívají dodnes. [4]

2 OPERACE PŘI VÝROBĚ USNĚ

2.1 Příprava surové kůže k činění

- 1) Námok - Účelem je dostat zpět do konzervované kůže množství vody, jako měla před stáhnutím ze zvířete (70-75%)
- 2) Loužení - Loužení je proces, při kterém dochází k odstranění chlupů z kůže a některých mezivlákných bílkovin. Louhováním kůže nabobtná, čím dochází k postupnému dělení vláken a růstu vzdáleností mezi nimi. Nabobtnání kůže má vliv na jemnost, ohybnost a měkkost u hotových usní .
- 3) Odvápňování holiny - Je to proces chemického působení na holinu, jehož úkolem je neutralizovat silné zásady. Odvápňováním se uvolňují kolagenová vlákna, struktura se stává měkká a je propustná pro kapaliny a vzduch. Při odvápňování se odstraňují volné alkálie praním vodou a vázané alkálie neutralizačními prostředky. Odvápňovací proces probíhá postupně a jen po hodnotu pH blízkou izoelektrickým podmínkám. Toho se dosáhne kombinací kyselin a solí tvořící puřový systém. Při odvápňování má důležitou úlohu množství použité vody a teplota vody, ta musí být cca 37 - 38°C. Při odvápňování se vyvíjí sirovodík o koncentraci 200-400 ppm ohrožu-

jící životy dělníků. Vznik sirovodíku lze zamezit odsáváním, umístěním dělníků do klimatizovaných kabin či pomocí prostředků sanujících sirovodík, ty oxidují sirovodík na síru.

- 4) Moření holiny - Mořením se kůže zbavuje nežádoucích látek, tento proces umožňuje rozpuštění degradačních produktů bílkovin – kolagenu, zbytků pokožky, chlupů a nečistot na povrchu kůže. Dále rozrušuje elastinové vazivo, které spojuje hladké svalstvo s papilární vrstvou kůže. Mořidla jsou enzymatické prostředky, jejich působením se nežádoucí bílkoviny kůže mění na rozpustné peptidy. Do konce 19.století se moření provádělo bakteriálním systémem pomocí psího nebo drůbežího trusu, v dnešní době mořicí přípravky obsahují proteasy získané ze slinivky břišní – pankreatu. Proteasy jsou enzymy katalyzující hydrolýzy peptidických vazeb bílkovin.
- 5) Mízdření - Je to proces odstraňování mázdry (podkožního vaziva) z rubové části kůže. Mízdření se provádí na mízdřících strojích, jejichž základní částí je ostrý rotující válec. Moudří se vždy polovina kůže, pak se otočí a moudří se druhá polovina. Seřezaná mázdra se nazývá strojní klihovka a slouží k výrobě technických klihů nebo krmiva.
- 6) Omykání holiny - Je proces, při kterém se mechanicky očišťuje líc holiny od zbytků pokožky, chlupových kořínek a jiných nečistot uvolněných loužením. Omykací stroje jsou stejné jako stroje odchlupovací a často jsou kombinované v jednom provozu účely.
- 7) Štípání holiny - Tato operace se provádí u tlustších kůží, jejím účelem je snížit a vyrovnat tloušťku kůže. Provádí se na štípacích strojích, které jsou pásové s nekonečným pohyblivým nožem nebo stacionární s pohyblivým nožem. Štípání se může provádět nejen v holině, ale také ve vyčiněném stavu.
- 8) Ořezávání holiny - Jiným názvem orážení holiny. Jeho účelem je dát kůži správný tvar a zbavit ji defektů. Ořezává se ostrým nožem. Ořezané kůže se označují číslem výrobního plánu, značka se razí kladívkem s výměnnými raznicemi.

2.2 Činění

Je to proces, při kterém se kůže přeměňuje na useň. Účinnost dosažených změn závisí na způsobu činění a druhu použitého činícího přípravku.

Změny následkem činění: zvýšení odolnosti kůže proti působení mikroorganismů, zvýšená odolnost proti chemickým hydrolytickým účinkům, zvýšená odolnost proti působení tepla, zvýšená hydrotermální stálost, dosažení lepších mechanických vlastností. Činění probíhá v heterogenním systému buď tuhá fáze-kapalina a vyjímečně tuhá fáze-plyn. Při činění probíhají dva základní pochody: difúze činící látky do holiny, reakce s funkčními skupinami kolagenu

- a) Tříslučinění - jedná se o činění přírodními tříslovinami, většinou se pracuje se směsí několika typů rostlinných tříslovin.

Tříslučinění probíhá:

- Klasický jámový způsob – je nejstarší způsob o dvou variantách: Uzavřený způsob a protiproudý způsob.
- Sudové rychločinění

- b) Kombinované činění – spojení klasického jámového způsobu a sudového rychločinění.

Aldehydicke činění - toto činění probíhá v slabě alkalickém prostředí. Nejčastěji se používá formaldehyd, glutaraldehyd a glyoxal. Používá se v kombinaci s jinými činícími postupy. (Dočinění chromočiněním nebo tukočiněním). Výhodou tohoto činění je schopnost zvyšovat odolnost usní proti plísním, proto se používá především u podšívkových usní.

- c) Činění tuky - Toto činění patří k nejstarším známým způsobům činění. Tuky mají v usni i konzervační účinek. Usně vyčiněné tuky se nazývají zámišové. Používají se tuky, které obsahují nenasycené mastné kyseliny např. rybí tuky, velrybí trány a rostlinné oleje. Jsou známy i syntetické tukové činící látky, např. sulfochloridované parafíny.

Vlastní činění se provádí v nadbytku tuku. Tuk se do kůže vpravuje mechanickým tlakem, valchováním v sudu nebo valše. Po valchování se kůže ukládá do beden, kde se nechají vyhřát. Pak následuje rozmáčení, praní s přídavkem amoniaku, kte-

rým se zmýdelní nenavázaný tuk. Poté následuje nové praní, neutralizace kyselinou mravenčí a ždímání. [1]

2.2.1 Chromočinění

2.2.1.1 Historie

Předpokládá se, že činicí vlastnosti chromu objevil švédský chemik Berzelius, který studoval minerální metody činění. Z jeho výsledků vycházel patent č. 1530, který byl udělen v roce 1850. Jedná se o vůbec první zmínku o chromitém činění. První jednolázněvé chromočinění popsal Knapp, který roku 1859 ve svém spise „Beiträge zur Gerbung mit Metallsalzen“ uveřejnil úplný a postačující předpis tohoto činění. Koželuzi však vynález ani nevyzkoušeli. Teprve v roce 1884 dal Augustus Schulz patentovat v New Yorku dvoulázněvé chromočinění. První, kdo tohoto způsobu začali používat, byli koželuzi v okolí Philadelphie. Jednolázněvé chromočinění bylo znovu, nezávisle na Knappovi, objeveno prof. Procterem. Přesto, že roku 1897 uveřejnil přesný výrobní postup, ani způsob Procterův žádný koželuh nevyzkoušel. Teprve podnikavý Američan Martin Dennis dal Procterův způsob v roce 1903 patentovat a zavedl tak Procterovy chromové výtažky do obchodu. [4]

2.2.1.2 Jednolázněvé chromočinění

U jednolázněvého chromočinění se používají chromité soli, čili sloučeniny trojsytného chromu. V tomto oxidačním stupni má chrom činicí schopnost. Chromité soli se získávají těmito způsoby:

- Redukcí dichromanu v kyselém prostředí pomocí organických kyselin a oxidu siřičitého.
- Úpravou bazicity roztoků podvojných síranů draselno-chromitých.
- Kombinací předešlých způsobů.

Roztoky bazických sloučenin trojsytného chromu se nazývají chromité břechky.

Redukované břechky se připravují redukcí dichromanu sodného nebo draselného v přítomnosti kyseliny sírové. Redukovadlem je řepný cukr, melasa nebo plynný oxid siřičitý. Upřednostňuje se řepný cukr, díky němuž jsou břechky částečně maskované, činí stejnoměrněji a líc usně je plnější. Při redukcii se postupuje tak, že se cukr přidává v malých dávkách

k horké směsí dichromanu, vody a kyseliny sírové. Bazicitu redukováných břechek určuje poměr dichromanu a kyseliny sírové.

Schéma jednoláznové metody chromočinění:

- Piklování – upravují se jím vhodné podmínky pro začátek chromočinění, a to působením roztoku soli a kyseliny. Okyselením se sníží reaktivita s chromem a dochází k rychlejší difúzi chromitých solí.
- Vlastní chromočinění – se provádí v sudech při teplotě 18-24°C, používá se 100-150% lázně na hmotnost holiny. K částečně slité piklovací lázni se přidává břecha, a to po částech nebo jednorázově. Ke konci činění se přidává otupující činidlo.
- Otopování – aby došlo k vlastní činící reakci, je třeba naopak v průběhu činění reaktivitu kolagenu zvyšovat. To se provádí postupným přidáváním alkálií, které neutralizují kyseliny a zvyšují bazicitu chromitých komplexů. Otopující prostředky jsou např. mletý dolomit, výhodnější je otopování kaustickým magnezitem.

2.2.1.3 Dvouláznové chromočinění

Podstatou je impregnace kožní hmoty nereaktivní chrománovou solí a tvorba činících sloučenin redukční reakcí v celém průřezu holiny. V první lázni se holina nasytí dichromovou kyselinou a ve druhé lázni se dichromová kyselina redukuje thiosíranem nebo hydrogensířičitanem sodným.

Reakce probíhající ve druhé lázni jsou komplikované a lze je rozdělit na:

- Rozklad thiosíranu v kyselém prostředí
- Oxidace thiosíranu chrománovými sloučeninami
- Vedlejší reakce meziproductů

Praktický postup dvouláznového činění:

Tab. I – Složení lázní při dvouláznovém chromočinění

Složení první lázně	[%]	Složení druhé lázně	[%]
voda o teplotě 20°C	50	voda o teplotě 20°C	100
dichroman sodný	5-6	Thiosíran sodný	18-20

Složení první lázně [%]		Složení druhé lázně [%]	
kyselina chlorovodíková	2,5-3	Kyselina chlorovodíková	6-8
nebo kyselina sírová	1,4-1,7		

Dvoulázněvé činění je poměrně neekonomické, jelikož chromanové soli se při něm využívají pouze z částečně a pro toxicitu odpadních lázní (šestimocný chrom je silně toxický) se tento postup využívá jen zřídka. [1]

2.2.1.4 Problematika znečištění odpadních hmot chromočiněním

Chromočinění představuje v dnešní době převládající způsob činění – zhruba 85% světové produkce. Většinou 30-50% chromu z násady chromitých solí k činění odchází do odpadních vod. Znečištění chromem na úrovni 5 kg.t^{-1} bývá běžné.

Základním opatřením ke snížení znečištění odpadních vod je řádné hospodaření s chromitými solemi, a to: Používání minimálně potřebné násady chromité soli, optimalizace podmínek pH, optimalizace teplotního a časového režimu průběhu činění, provedení v krátké lázni aj.

Těmito opatřeními lze snížit produkci znečištění odpadních vod chromem až na 2 kg.t^{-1}

Významnějšího snížení znečištění chromem se docílí těmito způsoby: Činění s vysokým vyčerpáním chromu, činění se zpětným využitím chromu, činění s recyklací lázní [5]

V následující tabulce jsou uvedeny přednosti a nevýhody činění s vysokým vyčerpáním chromu pod číslem 1, Přednosti a nevýhody činění s vysráženým chromem pod číslem 2 a činění s recyklací označuje číslo 3.

Tab. II – Přednosti a nevýhody činění s vysokým vyčerpáním chromu [5]

Přednosti	Nevýhody
Úspora chromu (1,2,3)	Co nejdokonalejší odvápnění (1)
Snížená spotřeba vody (1,3)	Delší doba činění (1)
Vysoká úroveň fixace chromu (1)	Vyšší teplota při činění (1)

Přednosti	Nevýhody
Využití všech vod obsahujících chróm (2)	Přídavek přípravku ke snížení tření usní V nádobě (1)
Ždímání bezprostředně po činění bez zaležení (1)	Náročnější hnací systém nádoby (1)
Nejsou nutné další chemikálie	Zvýšená úroveň kontroly procesu (1,2,3)
Nevzniká přebytečný objem lází (2)	Přídavek dalších chemikálií nutný (2)
Minimální změny v technologickém postupu (2)	Nutné změny v technologickém postupu (3)
Může být provozováno v neomezeném počtu cyklů (2,3)	Větší potřeba pracovní síly (2)
Flexibilní, vhodné pro různé druhy usní (1,2,3)	Nutné složitější zařízení (2)
Beze změn v kvalitě usní (1,2,3)	Možné rozdíly v barvě usní (2,3)
Snížené znečištění odpadních vod chrómem (1,2,3)	Mechanické předčištění znovu používaných lázní (2,3)
Snížené znečištění odpadních vod sírany (1,3)	Vzniká přebytečný objem lázní (3)
	Vyšší znečištění odpadních vod sírany (2)
	Vyšší provozní náklady (1,2,3)
	Vyšší pořizovací náklady (2,3)

2.3 Předúprava usní

Předúprava usní je soubor speciálních metod úpravy usní, pomocí kterých na vlhkou vyčištěnou useň působí roztoky koželužských přípravků a tím se dosahuje měkkosti a stejno-

měrné lícové vrstvy po celé ploše. Vzájemné pořadí jednotlivých procesů se může měnit, popřípadě mohou některé procesy probíhat souběžně.

1) Postruhování - postruhováním vznikají postružiny. Postružiny jsou seřezané tenké proužky usní. Po ukončení činění a zaležení obsahují usně kolem 70% vlhkosti. Ždímáním se vlhkost snižuje na 35 až 45%, aby postruhování probíhalo stejnoměrně. Postruhuje se na válcových strojích s rotujícím nožovým válcem, který má různou pracovní šířku. Nejvýkonnější postruhují celou šířku poloviny hovězin. Postruhováním vznikají postružiny. Postružiny jsou seřezané tenké proužky usní. Postruhované usně se váží a zjištěná postruhovaná hmotnost je základním údajem pro výpočet navážky chemikálií v procesech předúpravy.

2) Neutralizace - po činění jsou usně kyselé, jejich pH se pohybuje v rozmezí 2,8 – 3,8. Nejprve probíhá praní, vodou se vyplaví z usní soli. Praní se provádí v uzavřeném sudu při podmínkách 250 až 350% vody o teplotě 35 až 40°C – za 10 až 15 minut. Za tuto dobu se dosáhne dostatečného vyprání soli a předejde hřátí usně na teplotu vhodnou pro barvení a mazání. K neutralizaci slouží zásadité prostředky. Neutralizační prostředky se rozdělují na silně alkalické (např. hydrogenuhličitan sodný), ty postupují řezem pomalu a mírnější neutralizační prostředky (např. amoniak, tetraboritan sodný), ty postupují řezem rychleji. Nedostatečná neutralizace nebo přeneutralizování způsobují neopravitelnou tuhost a lámavost líce usní. Neutralizace by měla být stejnoměrná v celé tloušťce, aby umožnila difúzi mazacích prostředků do vnitřních částí.

3) Barvení - u barvení závisí na druhu vyráběných usní. Pouze podbarvení se používá u usní vykrytých povrchovou nátěrovou vrstvou, aby při opotřebení usní zůstal povrch líce zbarven i po odření vrchní krycí vrstvy. Oproti tomu usně s přírodním charakterem lícové vrstvy, tzv. anilinové a semianilinové získávají největší díl svého barevného estetického vzhledu v předúpravě.

Barviva se mohou rozdělit na: rostlinná barviva, anilinová barviva.

Dále se dělí na: kyselá, přímá, bazická, mořidlová, disperzní, reaktivní.

4) Mazání - vpravování mazadel se děje těmito způsoby: ruční natírání nebo kartáčovací stroje natírací stroje, napalování - ponoření v rozpálených tucích (řemenové

usně), napalování v sudech s horkým vzduchem (waterproof), likrování – mazání emulzemi tuků nebo olejů ve vodě.

- 5) Dočiňování, přečiňování a plnění - jedná se o důležité operace předpravy, kterými se vyrovnává plnost lícové vrstvy a upravují se vlastnosti omaku.

Přečiňování – používají se minerální látky nebo přírodní třísloviny. Vlastností minerálního přečiňování je odolnost vůči sežehlení líce anebo proti slepování vlasu velurů. Rostlinná tříslika se kombinují se syntany, neboť samotná rostlinná tříslika se váží příliš povrchově a nedostatečně vyplňují vnitřní prostory usně. Syntany jsou plnicí materiály, které snižují velikost rostlinných třísliček a zlepšují jejich difúzi do usní. Nejrozšířenějšími plnicími přípravky jsou speciální plnicí pryskyřice založené na močovinoformaldehydových a dikyanamidových kondenzátech.

- 6) Sušení - sušení usní je významný proces, který ovlivňuje kvalitu hotového výrobku. Odstraňuje se jím vlhkost a probíhá fixace. V průběhu sušení odchází voda z vnitřních vrstev k povrchu, kde se odpařuje. Rychlost sušení závisí na tloušťce a na rychlosti proudění vzduchu v sušárně.

Způsoby sušení usní: volné sušení usní na vzduchu, napínání na rámy, sušení usní v nalepeném stavu, vakuové sušení

Vlhčení, kondicionování - po sušení mají usně pouze kolem 10% vlhkosti. Jsou tvrdé a ohýbání nebo mechanické měkčení může způsobit popraskání. Proto se usně vlhčí. Vlhčením se zvyšuje vlhkost, usně se dostávají do kontaktu s vodou.

Usně se vlhčí: zakládání do vlhkých pilin na hromady, ponoření usní do vlažné vody a jejich zaležení.

- 7) Kondicionování – využívá se vzduchu se 100% vlhkostí, usně jsou uloženy v klimatizačních komorách. Tato metoda je velmi zdlouhavá používá se pouze u lehkých usní. [1], [6]

2.4 Povrchová úprava usní

Je to soubor operací k vytvoření povrchového efektu. Na vyčiněnou useň se nanáší apretura, která zlepšuje její vzhled, elasticitu a trvanlivost. Přirozené vlastnosti usně jsou úpravou

zachovány nebo zdůrazněny. Správná úprava napomáhá identifikaci pravé usně a jejímu odlišení od syntetických materiálů.

- 1) Složení koželužských apretur - apretury, jimiž se usně upravují, obsahují několik složek, z nichž každá má určitý úkol. Většina apretur se připravuje z pigmentů, pojiv, rozpouštědel, změkčovadel, konzervačních plnicích přípravků, fixačních a jiných speciálních složek.
- 2) Způsoby aplikace povrchové úpravy
 - Ruční natírání – jedná se o nejjednodušší aplikaci, která se používá v menších dílnách.
 - Polévání – patří k novějším metodám, jeho nevýhodou je velký stupeň zakrytí lícové kresby.
 - Laminování – jedná se o netradiční způsob, a je to nanášení předem vytvořeného filmu apretury, který se na líc usně zažehluje teplem a tlakem.
 - Potiskování – u této metody se na gravírovacím válci nanáší apretura postupem podobným gravírovací technice.
- 3) Mechanické operace při úpravě usní
 - Vyrážení usní - patří k nejdůležitějším operacím v předúpravě – vyhlazují se vrásky a záhyby, vyrovnávají se usně do roviny. Dochází k trvalé změně struktury a zvětšení plochy usní. Důležitá je stejnoměrná vlhkost usní mezi 60 až 70%.
 - Měkčení usní - se řeší průběžnými vibračními stroji a stroji s nožovým válcem
 - Broušení a odprašování - patří k nejsložitějším mechanickým operacím. Jeho podstatou je sejmutí části lícového nebo rubového povrchu brusnými pásy nebo kameny za účelem zlepšení stejnoměrnosti povrchu a odstranění povrchových vad, jakými jsou např. boláky a jizvy
 - Žehlení - tvaruje a vzhledově upravuje především polymerní povrchový film. [7]

3 VÝVOJ OBUVNICKÉHO PRŮMYSLU V ČESKÉ REPUBLICE PO ROCE 1989

Obuvnický průmysl v České republice zaznamenal po roce 1989 citelnou ránu, a to především v důsledku ztráty bývalých trhů a v důsledku importu obuvi z asijských zemí. Zatímco ještě v roce 2000 se v ČR vyrobilo 13 miliónů párů obuvi, nyní v roce 2006 se roční produkce pohybuje kolem 5,5 miliónů párů.

Čína a ostatní asijské země prodávají pomocí nelegálních praktik za zvýhodněné nízké ceny, tím je deformováno tržní prostředí domácího trhu a jsou porušovány principy řádné hospodářské soutěže. K těmto nelegálním praktikám se řadí padělání, nerespektování mezinárodních sociálních norem, či nedodržování předpisů ochrany životního prostředí. Čeští výrobci, zejména malé a střední firmy, nemají možnost umístit svou produkci na tuzemském trhu, přestože spotřebitel by toto zboží uvítal a poptávka po obuvi české výroby roste. [8], [9]

Od roku 2000 vzrostl dovoz obuvi z Číny do ČR o 40 miliónů párů a činil v roce 2005 58,6 miliónů párů obuvi. Na český trh bylo tedy dovezeno téměř 6 párů čínské obuvi na 1 obyvatele. Dle údajů China Leather industry Association jež byly prezentovány na II. World Footwear Congres v roce 2005 v Bruselu, činila průměrná výrobní cena obuvi v Číně již v roce 2003 cca 2,5 USD a náklady na výrobu v Číně neustále stoupají. I přesto se do ČR propouštěla přes celní úřady obuv z Číny za ceny, které byly poddeklarované a nedosahovaly ani průměrných výrobních cen obuvi v Číně. Nejnižší nákupní ceny od výrobců jsou zde 4,- USD až 6,- USD za pár obuvi, vyjma obuvi textilní domácí. V uvedených cenách není v ČR v současné době možné pořídit ani vstupní materiály pro výrobu obuvi. Usňová obuv je do ČR dovážena v různých cenových úrovních a to dokonce již od neuvěřitelných 9,- Kč za pár obuvi. Většinou není možné zkontrolovat ani účetnictví těchto daňových subjektů, pro kontrolní orgány nejsou k dispozici doklady o nabytí zboží, ani žádné certifikáty, které jsou např. pro prodej dětské obuvi nezbytné. Pokud je uloženo správní řízení, úřední obsílky jsou většinou nedoručitelné. Většina prodávajících na tržištích, pokud se nejedná o české pracovníky většinou ani nerozumí česky. [9]

Pokles výroby obuvi způsobil i útlum výroby v koželužnách a dalších dodavatelských odvětvích, tj. např. snížila se výroba podešví a dalších komponent pro obuvnický průmysl.

České obuvnické firmy tak byly nuceny restrukturalizovat výrobu a zaměřují se na výrobu specializovanějších druhů obuvi pro potřeby ochranná, bezpečnostní a pracovní, ale je to i obuv ortopedická, zdravotní, profylaktická a kvalitní dětská obuv. Vyrábí se taktéž i kvalitní usňová dámská a pánská vycházková obuv.

Dnem vstupu ČR do Evropské unie došlo ke dvěma výraznějším změnám, a to:

- k převzetí jednotného celního sazebníku EU vůči třetím zemím, tzn. že ČR uplatňuje při dovozu obuvi z nečlenských zemí stejná cla, jako každá jiná členská země EU.
- Přijetí systému kvót EU na dovoz obuvi pocházející z Čínské lidové republiky pro období květen-prosinec 2004. [8]

K 7.4. 2005 uvalila Evropská komise podle očekávání 4 % clo na kožené boty z Číny a Vietnamu. Je to nové opatření, které má chránit evropské obuvníky před laciným dovozem z Asie. Do konce roku se pravděpodobně zvýší pro čínskou obuv na 19,4 % a pro vietnamskou obuv na 16,8 %. S ohledem na vyšší dovozní cenu se očekává jejich zdražení. Odborníci se však neshodují, zda bude veliké. Maloobchodníci, kteří jsou proti zavedení cel tvrdí, že cena páru kožených bot by se mohla zvýšit v průměru o deset eur, tedy 300 Kč. Zástupci EU ale takový nárůst cen odmítají a odhadují ho zhruba na 1,5 eura, tj. 45 Kč. Zavedení cel se však nevztahuje na dětskou a sportovní obuv, údajně proto, že clo na dětskou obuv by poškodilo rodiny a sportovní boty se již v Evropě nevyrábějí. To se ale míjí s faktem, že boty dovezené z asijských zemí jsou zpravidla nekvalitní a mrzačí dětem nohy.

Podle prezidenta ČOKA Petra Kubáta však clo situaci na trhu nevyřeší a bylo by rozumné znovu zavést minimální dovozní cenu obuvi či kvóty. [10]

Mezi výhody českého obuvnictví patří:

- a) Kvalifikovaná pracovní síla, zejména v regionech s tradiční výrobou obuvi
- b) Stabilní ekonomické prostředí, nízká míra inflace, relativně nízké vstupní náklady na výrobu
- c) Dodržování pravidel bezpečnosti a ochrany zdraví při práci

- d) Geograficky výhodná poloha, kde není nutné skladování v centrálních skladech a vázaní finančních prostředků, protože distribuce od výrobce k zákazníkovi může být velmi rychlá. [8]

3.1 Postupný útlum obuvnického průmyslu v ČR po roce 1989

Český obuvnický průmysl produkoval před rokem 1989 zhruba 70 miliónů párů obuvi ročně. Patřil nejen k největším výrobcům, ale i exportérům. S uvolněním importu a maximální liberalizací vyrostla českým výrobcům nekalá konkurence zejména v podobě obuvi dovážené z asijských zemí, a to v takových množstvích a za takových cenových podmínek, že ve vývoji tohoto oboru došlo k podstatnému útlumu.

Do roku 1994 byl propad ve výrobě obuvi způsoben jednoznačně poklesem dodávek pro ruský trh. V letech 1994 - 1995 se výroba obuvi relativně stabilizovala a činila cca 30 miliónů párů obuvi za rok. Vlivem neúměrného nárůstu dovozů v letech 1997 - 2002, zejména z Číny a dalších asijských zemí, však došlo k vytlačení tuzemských výrobců z našeho domácího trhu. Propad ve výrobě obuvi v ČR od roku 1994 do roku 1996 činil cca 17 mil. párů a téměř se shoduje s nárůstem objemu dovozů obuvi za stejné období z asijských zemí, zejména z Číny.

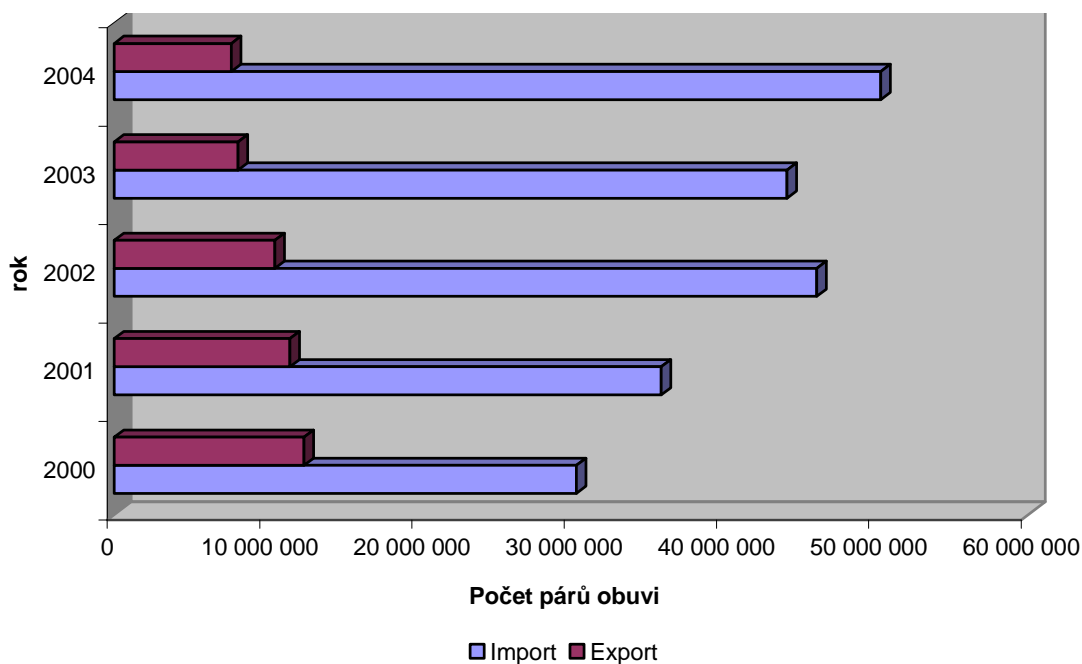
Další propad výroby nastal v letech 1997 - 2002 v důsledku nepřijetí ochranných opatření, která požadovala zavést po MPO ČR. ČOKA na základě svého podnětu dle zákona č. 62/2000 Sb. Došlo k dalšímu poklesu výroby o cca 10 mil. párů, což opět odpovídá velkému přetlaku čínské obuvi na našem trhu, protože dovoz z Číny se v tomto období zvýšil v párovém vyjádření o více než 17 mil. párů obuvi.

Tento propad výroby působil jako iniciátor ztráty konkurenceschopnosti u velkých firem tím, že byly nuceny svoje prakticky neměnné fixní náklady rozpouštět ve zmenšujícím se objemu výroby, a byl jednou z hlavních příčin kritického hospodářského stavu většiny velkých obuvnických firem a jejich následných konkurzů. [8]

3.2 Statistické údaje o spotřebě obuvi v ČR a ve vyspělých západoevropských zemích

Tab. III – Import a export obuvi v ČR v letech 2000-2004 [11]

Rok	Dovoz Páry (ks)	Hodnota (tis. Kč)	Prům.cena (Kč)	Vývoz Páry [ks]	Hodnota (tis. Kč)	Prům.cena (Kč)
2000	30333 505	5 532 511 274	182	12431 967	3 906 287 113	314
2001	35903 873	6 205 061 000	172,82	11524 317	3 896 959 000	338,15
2002	46111 354	8 243 384 467	178,77	10531 891	2 640 720 922	250,74
2003	44159 968	5 793 211 120	131,19	8 121 010	2 421 374 806	298
2004	50299 389	6 900 842	137,2	7 677 105	3 620 162	472

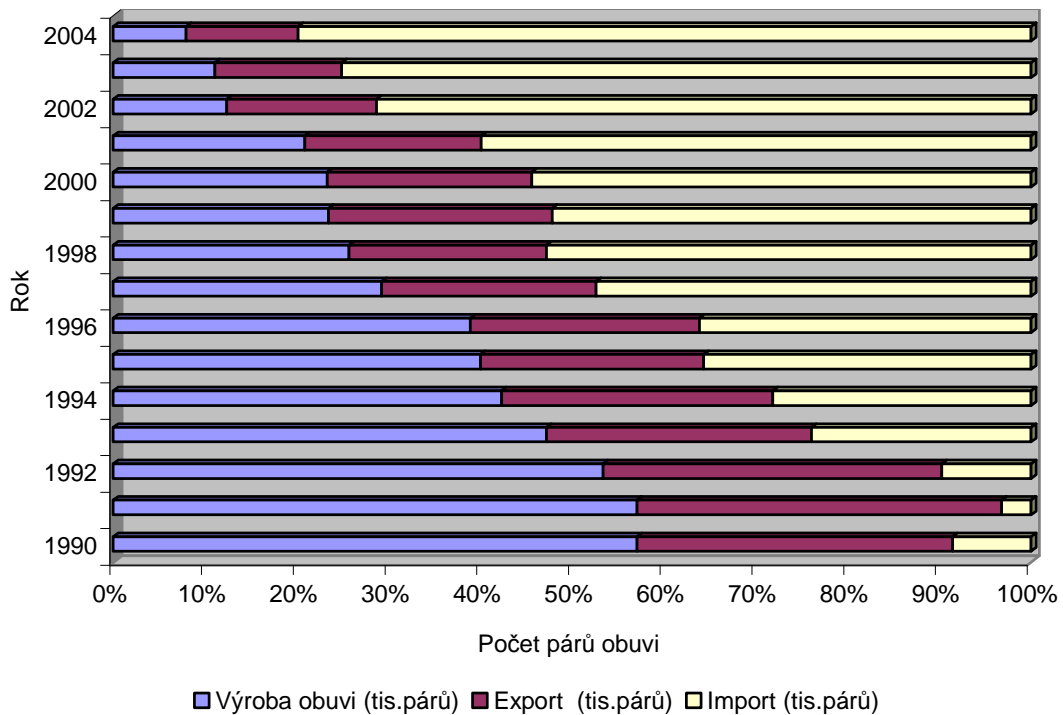


Obr. 1 – Import a export obuvi v ČR v letech 2000 - 2004

Komentář ke grafu:

V průběhu let 2000-2004 se export obuvi snížil ze zhruba 12,5 miliónů na 7,5 miliónů, kdežto import zaznamenal nárůst z 30 na 50 miliónů.

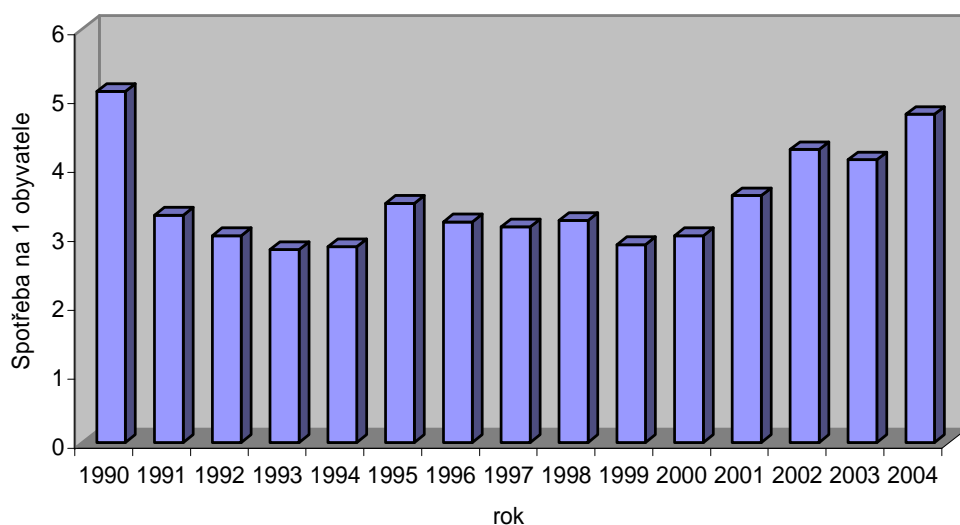
V příloze č. 1 – Údaje o exporu, importu, spotřebě obuvi a počtu zaměstnanců v letech 1990-2004 [12]



Obr. 2 – Bilance výroby obuvi, exportu a importu v letech 1990- 2004

Komentář ke grafu:

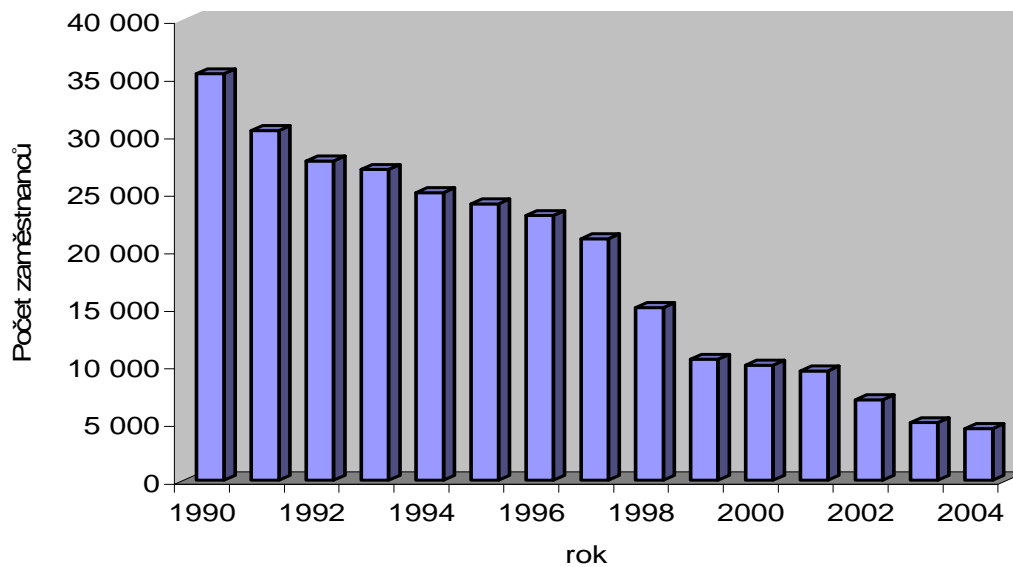
V roce 1990 dosahovala výroba obuvi v ČSfR 70 000 000 párů. V průběhu patnácti let systematicky klesala, v roce 2004 dosahovala pouhých pěti miliónů, tj pokles o zhruba 50%. Export se snížil z necelých 43 000 000 v roce 1990 na 7,5 miliónů v roce 2004. Mezi lety 1990 a 2004 byl zaznamenán prudký nárůst importu o 70%.



Obr. 3 – Spotřeba obuvi na jednoho obyvatele v letech 1990 – 2004

Komentář ke grafu:

Spotřeba obuvi byla v roce 1990 pět párů/osobu. V roce 1991 byl zaznamenán pokles na 3 páry/osoba, z důvodu rozpadu ČSFR. Nicméně v průběhu let se spotřeba postupně zvyšovala a v roce 2004 dosahovala 4,76 párů/osoba.

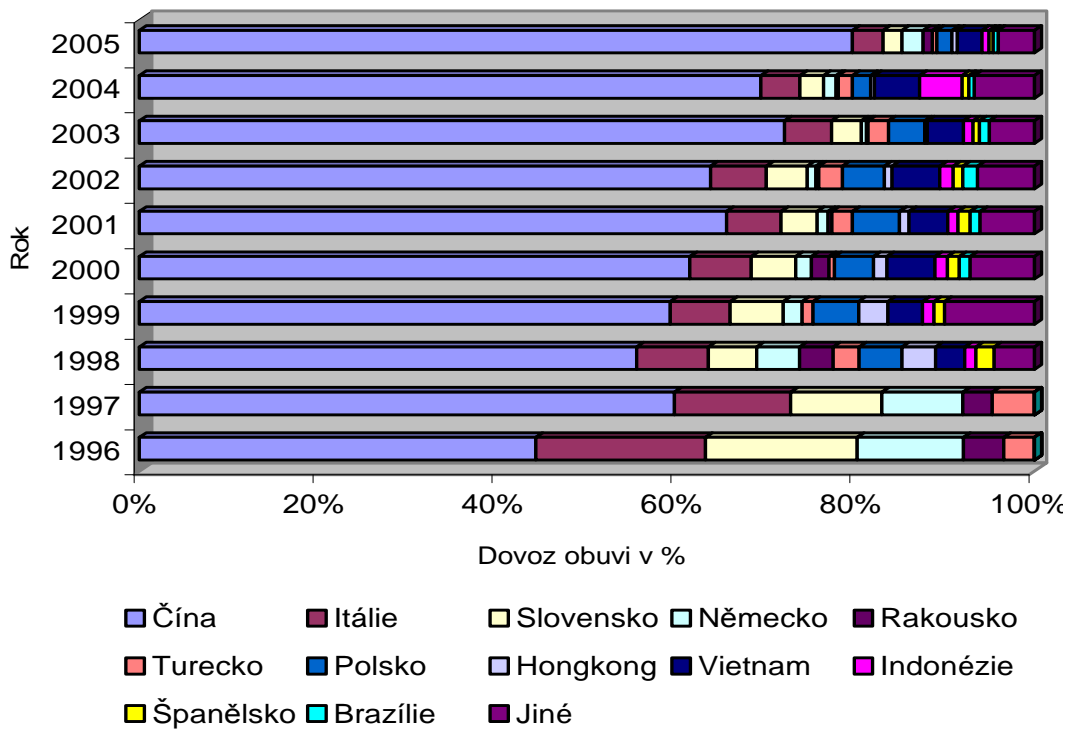


Obr. 4 – Počet zaměstnanců v letech 1990 – 2004 [12]

Komentář ke grafu:

Počet zaměstnanců v průběhu let postupně klesl z 35 000 na 4 500.

V příloze č. 2 – Import obuvi do ČR v letech 1996-2005 [12], [9]



Obr. 5 – Hlavní země importu obuvi v letech 1996 – 2005

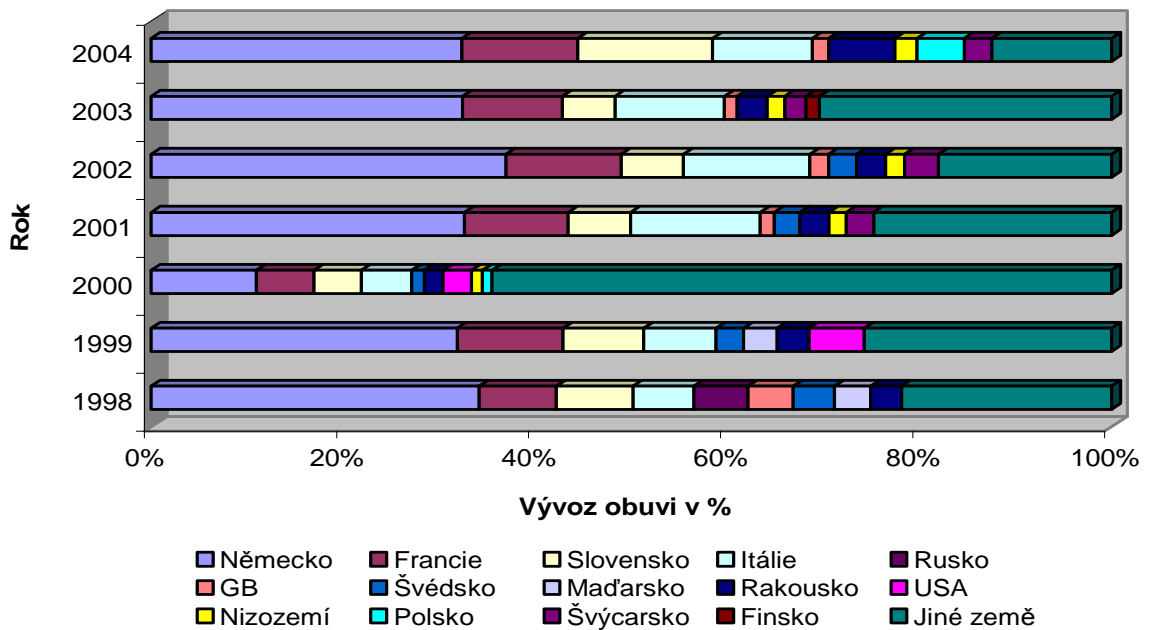
Komentář ke grafu:

Hlavním dovozcem zůstává Čína, zaznamenává nárůst o 50 000 000 párů obuvi. Pokles zaznamenala Itálie, Rakousko, Slovensko, stabilní pozici si udržuje Polsko a Brazílie, nárůst zaznamenal Vietnam.

Tab. IV – Export obuvi z ČR v letech 1998-2004 [12]

země/rok	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004
Německo	4285910	4469503	3322421	4057383	4254636	341355	248386
Francie	1011327	1546335	1818 202	1342529	1386041	109531	925 385
Slovensko	997 518	1178762	1497 237	808 094	749 792	578 976	107916
Itálie	799 064	1056136	1587 833	1678569	1516266	119876	795 854
Rusko	705 618						
GB	591 765			179 276	221 619	140 193	131 417
Švédsko	540 625	401 305	402 113	333 595	334 214		

země/rok	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004
Maďarsko	471 076	490 792					
Rakousko	403 285	462 103	595 084	375 008	352 635	331 598	531 154
USA		810 159	893 980				
Nizozemí			351 307	226 424	226 424	189 033	177 615
Polsko			298 430				376 922
Švýcarsko				352 310	407 907	234 579	221 273
Finsko						147 094	
Jiné	2743412	3607782	1956688	3078769	2074783	320276	954 533
Celk. export	12549600	14022877	30333 05	12431957	11524317	1053189	7677105



Obr. 6 – Hlavní země exportu obuvi z ČR v letech 1998 - 2004

Komentář ke grafu:

Největším procentuálním odběratelem je Německo, ale i přesto byl zaznamenán propad o 2 milióny. Stabilními odběrateli jsou Slovensko, Rakousko s mírným nárůstem, Francie, Itálie s mírným poklesem.

3.3 Výhody a nevýhody přírodních a syntetických usní

Kožedělné zboží představuje finální produkt kožedělného průmyslu. Základní a zároveň tradiční surovinou pro jeho výrobu jsou surové kůže zpracované buď do formy kožešin nebo usní. Časem byly doplněny syntetickými materiály především z důvodu zvyšující se poptávky a náročnosti na speciální vlastnosti výrobku a také z důvodu ochrany zvířat. Kromě tradičního materiálu, z něhož se vyrábí vrchové dílce obuvi a usní, se používají rovněž náhražky usní, syntetické, respektive semisyntetické usně.

3.3.1 Přírodní usně

Mají nezastupitelné místo při výrobě některých kožedělných výrobků, nedají se bez problému nahradit u výrobků, které přicházejí do bezprostředního kontaktu s lidskou pokožkou. Základní surovinou jsou surové kůže především z chovu hovězího dobytka, ovcí, koz a vepřů.

Jakost usní se hodnotí podle vzhledu a podle mechanických a chemických vlastností.

Smyslově se hodnotí čistota, lesk, barva, kresba a celkový vzhled líce, měkkost a vláčnost usně. K objektivním zkouškám patří hmotnost (na 1 dm²), plocha (v dm²), pevnost v tahu (v Mpa), vlhkost (v %), pevnost líce, trvalé protažení (%), nasákavost (%), propustnost (v ml vody, které propustí 1 cm² usně za 1 h), tepelná odolnost a obsah popela.

Nevýhody:

Kromě povrchových vad způsobených surovinou mají usně neodchlupená místa, tuhost (plechovitost), křehký líc, mastné skvrny, odlupování laku, nedokonalé probarvení, nestejnou hustotu vláken atd. [13]

3.3.2 Syntetické usně

V mnoha oblastech nahrazují přírodní usně, základem jsou makromolekulární látky na bázi plastů, které lze teplem nebo tlakem formovat.

Základní druhové rozdělení syntetických usní:

- plastik – je plastový plošný kompaktní nebo odlehčený materiál bez podkladu. V oděvnictví má plastik jen omezené použití, protože je nepropustný pro vzduch a vodní páry.

- koženka – je plastový plošný materiál s kompaktní nebo odlehčenou vrstvou, která je nanesená na podkladovém materiálu
- poromer – je pórovitý polymerový materiál, vzhledem a charakterem podobný přírodní usni, vyznačuje se dobrými hygienickými vlastnostmi, vyrábí se s podkladem nebo bez podkladu
- syntetické usně typu ALCANTARA - znamenají převrat v syntetických usních, jsou velmi podobné přírodním usním, mají stejné nebo lepší fyziologické vlastnosti než přírodní usně

Syntetické usně mají tři vrstvy:

- 1) Podklad - poskytuje nezbytné mechanické vlastnosti
- 2) Nános – překrývá podklad a dává vzhled usňového materiálu
- 3) Finišovou vrchní vrstvu – velmi tenká, poskytuje estetickou působivost a vyšší odolnost

Výhody: dobrá odolnost vůči klimatickým podmínkám, vynikající odolnost vůči vodě, snadná ošetrovatelnost, tvarová stálost, vysoká odolnost vůči oděru, schopnost udržet si dobrý vzhled i po delší době používání, lehká vzdušná struktura, prodyšnost a propustnost vodních par, odolnost vůči potu zdravotní nezávadnost při styku s pokožkou, odolnost vůči mikroorganismům, jednoduchá údržba, estetická úroveň.

Nevýhody: vyšší citlivost na teplotu a organická rozpouštědla, někdy nevyhovující prodyšnost, tepelná izolačnost apod.

3.3.3 Semisyntetické usně

Jsou materiály, které jsou kombinací přírodní kožené hmoty s chemicky získanými polymerními syntetickými materiály

Podle způsobu kombinace přírodního a syntetického základu rozdělujeme dvě formy:

- laminované usně - jsou dvouvrstvé materiály, u nichž jednu vrstvu tvoří přírodní useň a druhou nanesený polymerní materiál na bázi PVC nebo PUR
- kolagenní poromery – využívá se odpadu z výroby usní, které se kombinují se syntetickými textilními vlákny [3], [13]

3.4 Prognóza využití přírodních usní a syntetických materiálů

Využití přírodních usní budou pravděpodobně v budoucnu stále více vytlačovat syntetické materiály a to především z důvodu nedostatku přírodních kůží a množícím se protestům ekologických organizací. Ovšem náhrada přírodních usní syntetickými už v dnešní době není problém, naopak např. syntetická useň typu ALCANTRA vyráběná od roku 1970 v Japonsku má vzhled nerozeznatelný od přírodní usně, docílený použitím ultrajemných vláken a určitým procesem úpravy. Výhody syntetické usně typu ALCANTRA proti přírodním usním: nízká hmotnost a velmi jemný, měkký omak, dosahují cca 1/2 hmotnosti přírodní usně, stálost rozměrů, nemačkavost a jednoduchá údržba, barevná rozmanitost, jednoduché zpracování usní, fyziologický komfort nošení výrobků z těchto usní- propouští vodní páry, vzduch, má tepelně izolační vlastnosti a nevyvolává pocit lepení a vlhkosti na pokožce. [3].

4 VÝZNAM SLEDOVÁNÍ KVALITY SPOTŘEBNÍCH VÝROBKŮ V MALOOBCHODNÍ SÍTI

V ČR působí přibližně 18 000 maloobchodních jednotek se sortimentem textil-obuv (údaj podle Svazu obchodu ČR z roku 2000). Za maloobchodní plochu se považuje i prodejní plocha se sortimentem textil-obuv v supermarketech. V roce 2000 provedla ČOI sčítání přenosných stánků. Zaevidováno bylo v celé ČR přes 20 000 přenosných stánků, z toho 12 000 stánků nabízejících textil a obuv, což je přibližně třetina z celkových prodejů obuvi.

U nabízeného zboží z přenosných stánků se však jedná o ve většině případů o kopie renomovaných značek obuvi. Cena obuvi na tržištích představuje pouze zlomek ceny, za jakou by byl zakoupen skutečný originál. Nízká cena jde však ruku v ruce se špatnou kvalitou nabízeného výrobku. Především na falzifikáty značek jsou tak v poslední době zaměřeny kontroly ČOI ve spolupráci s celníky a policií ČR. [8]

4.1 Sledování kvality výrobků kožedělného průmyslu

V dřívějších letech byla useň běžným materiálem pro výrobu podešví. S prudkým rozvojem polymerních materiálů ji ve většině případů nahradily materiály syntetické, které mají pro běžné nošení mnohem výhodnější vlastnosti. Usňová podešev je tak v posledních letech doménou dražší luxusní obuvi.

Pravidla při nákupu spodkových usní:

- a. Prošlapání či prodření usňových podešví není vada, ale opotřebení na které se právo na reklamaci nevztahuje
- b. Za provedení předčasné opravy usňových podešví (podražení) je zodpovědný výhradně spotřebitel
- c. Usňová podešev by měla být ošetřována speciálními přípravky pro ošetření usňových podešví, které výrazně zvýší jejich životnost.

Standardní vlastnosti spodkových usní:

Tloušťka spodkové usně na podešve se pohybuje v rozmezí 3 až 5,5 mm. Tloušťka usně stélkové je v rozmezí od 2 do 4,5 mm.

Useň na podešev a useň na stélku mají odlišné vlastnosti, i když vypadají na pohled podobně. Podešvová useň má nasákavost max 40% po dvou hodinách namočení usně ve vodě, stélková useň 37%, u stélkové usně se vyžaduje vyšší savost z hygienických důvodů.

Často dochází k tomu, že výrobci používají u usně na podešev nižší tloušťku než potřebné 3 mm, jelikož předpokládají použití pouze v interiéru. U této podešve dochází k rychlému opotřebení. Taková podešev bývá modrozelená, což značí, že byla vyrobena ze stélkové chromočiněné usně, nikoliv z klasické spodkové podešvové usně. V tomto případě se jedná o vadu obuvi, jelikož byla vyrobena z nevhodné usně a nevztahuje se na ni bod a) této kapitoly.

Současné platné normy neuvádějí žádné zvláštní požadavky na usňové podešve. [14]

Pro posuzování obvyklé kvality obuvi jsou využívány tyto dvě České státní normy, které vydává Český normalizační institut:

- ČSN 79 5600 Obuv - Požadavky a zkušební metody, která stanoví zejména fyzikálně-mechanické požadavky na vlastnosti hotové obuvi, jako jsou např. obrušivost podešví, pevnost lepených a šitých spojů atd.

- ČSN 79 5790 Obuv - Přijatelné odchylky, která stanoví zejména zásady pro vzhledové provedení hotové obuvi. [8]

4.2 Sledování obsahu rizikových látek

Kvalita výrobků kožedělného průmyslu se určuje ve Zkušebnách kožedělných a textilních výrobků. Tabulka uvádí maximální požadované hodnoty některých látek, příloha č. 3 pak Názvy a normy pro zkušební metody.

4.3 Maximální přípustné koncentrace chrómu v obuvi

Základní kritéria pro hygienickou nezávadnost usní:

Tab. V – Maximální požadované hodnoty chrómu v obuvi [15]

Vlastnost usně	Maximální požadovaná hodnota [mg.kg ⁻¹]		Zkušební metoda
	dospělí	děti	
Obsah vyluhovatelného Cr celkového (z činicích látek)	200	50	ČSN 79 3873
Obsah šestimocného Cr	pod detekčním lim.	pod detekčním lim.	ČSN EN 420

Hodnoty celkového vyluhovatelného chrómu se rozdělují do dvou kategorií:

Výrobky pro děti do 3 let - jsou určeny Vyhláškou Ministerstva zdravotnictví o hygienických požadavcích na hračky a výrobky pro děti ve věku do 3 let , v příloze 11 jsou uvedeny Hygienické limity vyluhovacích zkoušek z přírodních usní a kožešin použitých pro výrobky pro děti .

- Celkový obsah vyluhovatelného chrómu (Cr) z přírodní usně nebo kožešiny (sestříhané) ve výluhu, připraveného vyluhováním vzorku o celkové ploše 140 cm² do 100 ml destilované vody po dobu 72 hodin nesmí překročit limit 50 mg v 1 kg materiálu.
- 5. Obsah vyluhovatelného šestimocného chrómu (Cr⁶⁺) ve výluhu připraveného podle bodu 2 musí být pod detekčním limitem metody - 0,1 mg Cr⁶⁺.kg⁻¹[16], [32]

Výrobky pro ostatní nad 3 roky věku – naše starší normy (jsou platné, ale nezávazné) uvádí limitní hodnotu 100 mg.kg^{-1} , ale např. v Německu je to 200 mg.kg^{-1} . V praxi při zkušebnictví se uplatňuje německá hodnota.

Chrom může alergizovat. Pokud je člověk alergický na chrom, tak se to projeví, i když materiál bezproblémově splňuje požadované limitní hodnoty. A platí i opak, kdo není alergický na chrom, ten nemusí mít problémy ani s hodnotami např. 600 mg.kg^{-1} . [17]

5 STUDIUM NEGATIVNÍCH ÚČINKŮ CHRÓMU NA ŽIVÉ ORGANISMY

5.1 Definice chromu

Tab. VI – Základní údaje o chromu [58], [69]

Název	chrom
Skupina látek	kovy
Strukturní vzorec	-
Sumární vzorec	Cr
Molekulová hmotnost	51,996
Bod tání (°C)	1857
Bod varu (°C)	2642
Rozdělovací koeficient	0.23
Rozpustnost ve vodě	-
Elektronová konfigurace	3d5
Elektronegativita	1,6
Atomový poloměr (pm) ¹	128
Hustota (g.cm^{-3})	7,14
Oxidační číslo	II,III,V

1 – hodnota platí pro pevné skupenství

Chrom byl objeven v roce 1798 Vaquelinem v sibiřském krokoitu a pojmenován podle výrazné barevnosti svých sloučenin.

Chrom je prvek, který se vyskytuje v přírodě, nachází se v horninách, v živočišných, rostlinách, sopečném prachu a v plynech. Chrom se vyskytuje ve třech hlavních formách mocností: Kovový chrom Cr^{II} , trojmocný Cr^{III} a šestimocný Cr^{VI} . Volný chrom byl nalezen pouze v meteoritech. Základní rudou je chromit (FeCr_2O_4) a krokoit (PbCrO_4). Chromit je minerál, vyskytuje se v Zimbabwe, Rusku, Jižní Africe, Turecku, Iránu a ve Finsku, který se vyskytuje přirozeně ve formě Cr^{III} vyrábí se z něj chromitové cihly, jimiž jsou obkládány vysokoteplotní průmyslové pece. Dále se vyskytuje v minerálech obsahujících hliník. Všechny sloučeniny chromu jsou barevné.

Cr^{III} se vyskytuje přirozeně v přírodě a je základní živinou. Cr^{II} a Cr^{VI} se získávají průmyslovými procesy.

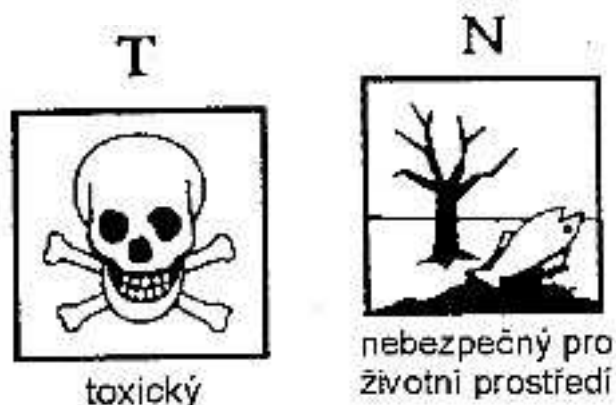
Do životního prostředí se chrom dostává následkem lidské činnosti a přírodních procesů.

Chrom zatěžující životní prostředí, se vyskytuje ve formě:

- a) Prachových částic, které se uvolňují z fosilních paliv, cementáren, spaloven odpadů, spalování uhlí a ropy, z výfukových plynů.
- b) Uvolňuje se do vodních toků, a to z textilní a kožedělné výroby, výroby barviv a pigmentů, závodů zabývajících se chromováním, strojírenství, papírenství. [79], [20], [21]

V životním prostředí byly zvýšené koncentrace chromu naměřeny v blízkosti skládek odpadů, likvidací nebezpečných odpadů, stavenišť, průmyslových odvětví pracujících s chromem a dálnic. [28]

Sloučeniny Cr^{VI} jsou toxičtější a jsou snadno absorbovány biologickými systémy, zatímco sloučeniny Cr^{III} jsou méně toxické a neabsorbují snadno. Vodní živočichové shromažďují chrom v organismu, ryby mezi ně ale zřejmě nepatří. Nadměrné působení sloučenin šestimocného chromu (VI) může vést k poškození zdraví a může způsobit rakovinu. [20]



Obr. 7 Výstražné symboly nebezpečnosti používané pro chróm [21]

Sloučeniny Cr^{III} a Cr^{VI} se používají k chromování, výrobě barev a pigmentů při zpracování kůží a při ochraně dřeva, také jako chemický katalyzátor. V menším množství pak v inhibitech koroze, rzi, textilu a do toneru pro kopírovací přístroje. Chrom je nezbytným zušlechťovacím prvkem v nerezové oceli, používá se pro výrobu vysoce kvalitních slitin pro díly tryskových motorů, které jsou vystaveny vysokým teplotám. [20]

Pro člověka je důležitý fyziologický význam chrómu. Farmaceutickými firmami doporučovaný bioaktivní chróm není nic jiného než chrom trojmocný navázaný na organické ligandy (pikolinát, nikotinát). Průměrná denní spotřeba chrómu není přesně stanovena, v různých státech se liší, průměrně se pohybuje v rozmezí 50-200 μg / den. Množství navázaného chromu potencuje schopnost inzulínu stimulovat přeměnu glukózy na lipidy a oxid uhličitý. Kromě pozitivních vlastností má však bioaktivní chrom i negativní účinky na lidský organismus, a to ve vyšších dávkách a delším časovém horizontu. Je popsán případ, kdy dávky 1200-2400 μg /den pikolinátu chromu po dobu 4-5 měsíců vedly k hemolytickému uremickému syndromu trombocytopenické purpuře a poškození ledvin. [22]

Trojmocný chróm se přirozeně vyskytuje v mnoha druzích zeleniny a ovoce, v mase, droždí a obilí. Kyselá jídla v plechovkách z nerezové oceli mohou obsahovat vysoké koncentrace chrómu, podobně jako některé kuchyňské náčiní, z něhož chróm uniká. Rafinace za účelem výroby bílého chleba nebo cukru může rovněž hladinu chromu zvyšovat. Lidé jsou ale chromu vystaveni také používáním různého spotřebního zboží určeného pro domácnost,

prostředků na ochranu dřeva , chrom se nachází také v cementu, čistících prostředcích, textilu a kožených výrobcích. [21]

5.2 R a S věty chromu

Chrom šestimocný a sloučeniny (s výjimkou chromanu barnatého a sloučenin uvedených jinde v Seznamu dosud klasifikovaných nebezpečných látek [20])

Tab. VII – R a S věty [20]

R - věty	S - věty
R 43 Nebezpečí senzibilizace při styku s kůží	S 53 Vyhněte se expozici - před použitím si obstarejte speciální instrukce
R 49 Může vyvolat rakovinu při vdechování	S 45 V případě úrazu, nebo necítíte-li se dobře, okamžitě vyhledejte lékařskou pomoc (ukážte tuto etiketu)
R 50 Velmi jedovatý pro vodní organismy	S 60 Tento materiál a/nebo jeho obal musí být zneškodňován jako nebezpečný odpad
R 51 Jedovatý pro vodní organismy	S 61 Zabraňte uvolňování do životního prostředí. Vyžádejte si zvláštní pokyny/vycházejte z údajů, uvedených v Bezpečnostním listu
R 52 Škodlivý pro vodní organismy	
R 53 Může vyvolat dlouhodobé škodlivé účinky ve vodním prostředí	

5.3 Pronikání chromu do organismu

- a) Chlorid chromitý (CrCl_3) - způsobuje dráždění sliznic. Projevy mohou být kašel, bolesti hlavy, horečka a otok plic. Při požití dochází k gastrointestinálnímu podráždění. Velké orální dávky mohou způsobit závratě, žízeň, bolest břicha a zvracení. Smrt může nastat vlivem ledvinového selhání. Při kontaktu s kůží má dráždivé a leptavé účinky. Příznaky jsou zčervenání, svědění a bolest. Delší expozice může způsobit hnisání kůže. Po vniknutí do očí má dráždivé a leptavé účinky, způsobuje zčervenání a bolest. Delší expozice může způsobit trvalé poškození očí. Chronickou toxicitu může vyvolat dlouhodobá nebo opakovaná expozice kůže se vznikem

kožní dermatitidy. Dlouhodobá nebo opakovaná inhalace prachu může způsobit proděravění nosní přepážky.

- b) Oxid chromový (CrO_3) - má všechny účinky rozpustných sloučenin Cr^{VI} . Při požití usmrcuje dávka od 1 do 10 g. Požití jediné kapky nasyceného roztoku vedlo k zánětu sliznice zažívacího traktu. Při inhalaci dráždí již koncentrace $0,015 \text{ mg/m}^3$, od koncentrace 0,1 až 1 mg/m^3 vznikají perforace přepážky nosní a koncentrace přes 10 mg/m^3 vede k prudkým zánětům respiračního traktu.
- c) Dichromany (CrO_7^{2-}) - má všechny účinky rozpustných sloučenin Cr^{VI} . Dráždivý účinek na sliznice i karcinogenní účinek dichromanů alkalických kovů je snad poněkud větší než účinek obdobných chromanů. Při požití usmrcuje dávka 1 až 8 g. Požití 30 g vedlo k smrti po 30 minutách. Dávky mnohem menší než 1 g mají za následek poškození ledvin. Podle údajů o dávkách by možno považovat dichroman draselný za jedovatější než dichroman sodný a amonný, rozdíly jsou však nepatrné. [23]



Obr. 8 - Dichroman sodný [23]



Obr. 9 - Dichroman amonný [23]



Obr. 10 - Dichroman draselný [23]



Obr. 11 - Oxid chromový [23]

5.4 Pronikání chrómu do organismu

Chróm může do organismu pronikat kůží, vdechováním, požitím. V jedovatosti sloučenin chrómu jsou velmi značné rozdíly, které jsou zřetelně vázány na to, v jaké valenci v nich chrom vystupuje. Účinky sloučenin Cr^{II} a Cr^{III} jsou malé, účinky sloučenin Cr^{VI} jsou velmi závažné. [23]

V roce 1983 Hindbergandl a Hedenstierna pozorovali 100 dělníků a oznámili vznik nosní mukózní atrofie u dělníků vystavených mlhám šestimocného chrómu. EPA zdokonalila reference koncentrací na základě této studie a od té doby se hodnoty tohoto rizika studují.

Finley tvrdí, že tato studie může být použita pro mlhu obsahující šestimocný chróm. Dodal, že dosažená data ale nejsou vhodná pro kvantitativní rizikový odhad a navrhl studii na králících, prasatech a myších.

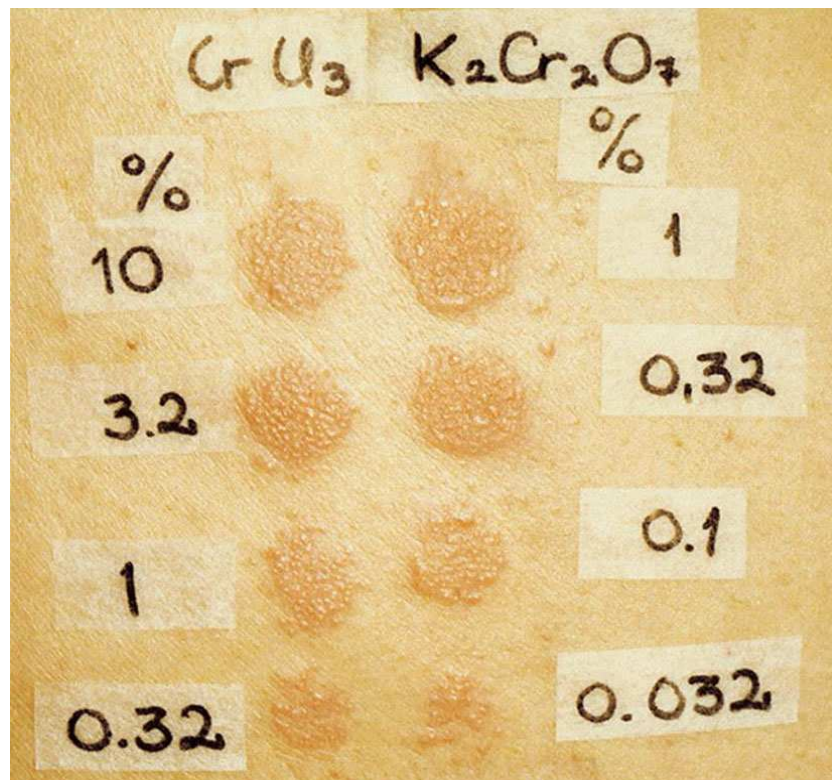
V roce 1996 byl pouze šestimocný chróm nalezen karcinogenní a mutagenní u zvířat, proto EPA označila, že pouze šestimocný chróm způsobuje možný lidský karcinogen. [30]

5.4.1 Pronikání chrómu do organismu kůži

Na kůži působí rozpustné sloučeniny Cr^{VI} několikerým způsobem. Nejobvyklejší jsou vředy, které vznikají na místech, kde byl již před jejich působením povrch kůže třeba jen nepatrně poškozen. Vředy nebolí, hlavně v noci však svědí, při dalším styku s těmito sloučeninami se zvětšují a prohlubují, takže může být napadena i kost, klouby nebo pochvy šlachové. Tyto vředy jsou ostře ohraničené, jsou to defekty, jejichž vzhled je odlišný od vyklenutých hnisajících vředů. Nejčastěji jsou lokalizovány na prstech rukou, vzácněji na předloktí, na lýtku nebo na obličejí, na místech těla krytých šatem takřka nikdy. Velmi těžce se hojí. K onemocnění dochází spíše v chladném ročním období, patrně to souvisí s horším prokrvením kůže. Někdy se uvádí, že jsou k nim náchylnější blondýni a obézní. Kromě vředů mohou působením sloučenin chrómu vznikat záněty kůže, mohou se vytvořit i velké puchýře na rukou, na předloktích i na obličejí. Kůži mohou primárně dráždit i slabé roztoky chromanů. Mohou však vznikat i alergická kožní onemocnění; ke vzniku přecitlivělosti může dojít dosti rychle, nebo až po letech kontaktu. [23]



Obr.12 - Nejčastější místa výskytu vředů [23]



Obr. 13 - Účinek Cr^{III} a Cr^{VI} na kůži [23]

5.4.2 Pronikání chrómu do organismu vdechnutím

Při vdechování prachu nebo mlhy roztoků je drážděna sliznice dutiny nosní, poškozovaná sliznice však nebolí, projevuje se jen rýma. Aniž by byla pocíťována bolest, dochází k tvorbě vředů na přepážce a brzy k proděravění (perforaci) její chrupavčité části. Je-li expozice přerušena v počátečních procesech, může ještě dojít k vyhojení, později se stává defekt trvalým, na kostěnou část přepážky se však nerozšiřuje. Perforace nosního septa je při práci s chromany velmi obvyklá a dochází k ní takřka u každého exponovaného. Může vzniknout již po několika týdnech nebo dokonce dnech práce, obvykle však až po několika měsících. Nepůsobí většinou žádné obtíže. Podobně jako na sliznici nosní se mohou vřídky vytvořit i na mandlích, může být postižena Eustachova trubice, střední ucho a může dojít k perforaci bubínku. Zasažen může být i hrtan, vazy hlasové a průdušnice – v těchto místech nese s sebou poškození i daleko větší obtíže a nebezpečí. Poškození plic je vzácné, jsou však popisovány změny plicní funkce po expozicích chrómu při pokovování. Přecitlivělost na chrom se může projevit i jako záducha (astma). [23]

Je odhadnuto, že několik set tisíc dělníků je potenciálně vystaveno vysokým koncentracím chrómu. Expozice vdechování chrómu závisí na druhu práce a průmyslu, ale může dosáhnout několik set $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Tento odhad expozice byl v posledních desetiletích snížen a pracovníci podrobováni kontrolám. To se netýká chrómu z automobilového průmyslu a chrómu obsaženého v cigaretovém kouři. Bylo odhadnuto, že v průměru obsahuje v USA 1kg tabáku 0,14-6,3 mg chrómu. [28]

Případ:

U 56letého muže, který pracoval v továrně používající sloučeniny chrómu se vyvinul v dlaždicových buňkách levé nosní přepážky rakovinový nádor 11 let po odchodu z prostředí, ve kterém přicházel do styku s chromem. Prodělal vnitřně tepennou chemoterapii a následně nato chirurgické odstranění karcinomu. O dva roky později byl adenokarcinom identifikován ve stejné nosní přepážce, těsně vedle předchozího chirurgického zákroku. Podstoupil maxilektomii v kombinaci s pooperační chemoterapií. Po druhé operaci byl pět let zdravý. Mikrosatelitní přístroje zkoumali u druhého nádoru možný faktor pro vývoj rakoviny, ale replikační chyby nebyly zaznamenány v žádném ze čtyř testovacích přístrojů.

Uvedený případ vyplynul z dlouhodobé expozice chrómu a z našich vědomostí je to první případ obsažený s mnohonásobnou primární rakovinou v nosní přepážce, zaznamenaný v souvislosti s expozicí chrómu.

Co se týče chromanu ve výrobním průmyslu studie ukázaly, že pracovníci měli zřetelnou plicní zátěž chrómem. Koncentrace v plicním laloku přesahovala 10 000 $\mu\text{g Cr}$ na 100 g mokré váhy. [29]

5.4.3 Pronikání chrómu do organismu požitím

Při požití rozpustných sloučenin Cr^{VI} se projeví v první fázi jejich leptavý účinek a těžké poleptání zažívacího systému může vést k šoku a k smrti. Ve druhé fázi prozradí výskyt bílkoviny a krve, někdy i cukru v moči poškození ledvin; může se projevit celkový účinek vstřebávaného chrómu. [23]

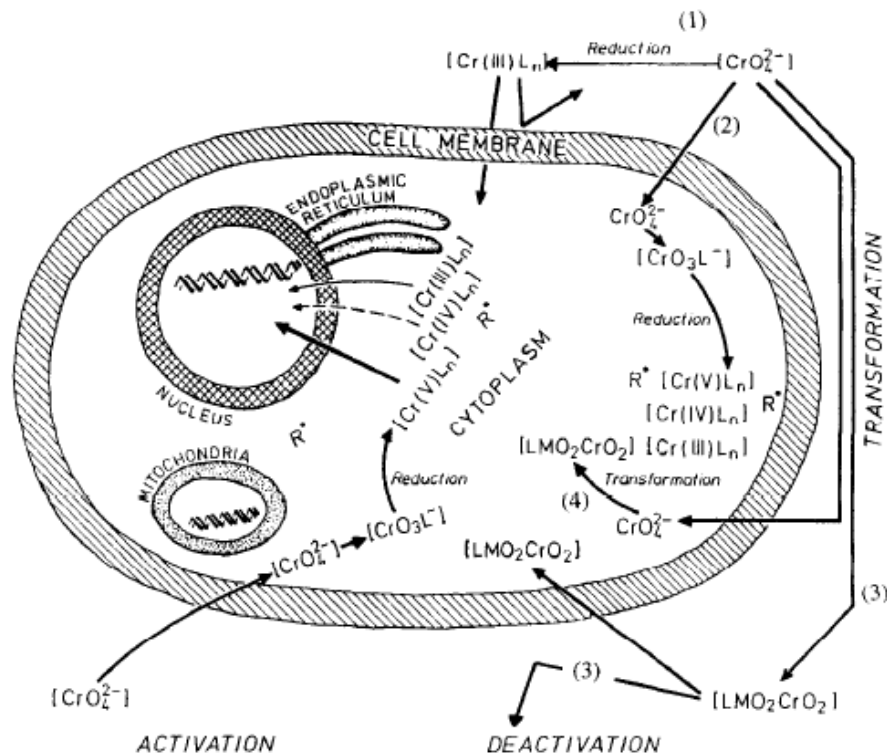
Orální dávka chrómu je 1 mg/kg/den, který je ekvivalentní 70kg/den pro 70 kg dospělého člověka. Tento poznatek se opírá o dlouhodobé studie potkanů (Ivanovic a Pressman, 1975), ve kterých 5% podíl Cr_2O_3 v jídle nezaznamenal žádný záporný účinek. [30]

5.5 Toxické účinky chrómu

Mutagenní aktivita šestimocného chrómu je sice dobře doložena v literatuře, není však dobře vysvětlena. Nejznámější a nejdůležitější důvod jsou oxidační vlastnosti chrómu.

Chemické studie v kombinaci s biologickými studiemi přinášejí pochopení a možnosti předcházení nebo úbytku genotoxicity sloučenin chrómu. Naneštěstí redoxní reakce vznikají v buňce. Raději než být netoxikovány, plní úlohu podpory toxické a genotoxické aktivity chrómu a rozmanitých volných radikálů.

Odstranění tohoto efektu může být ukončeno zablokováním oxidačně redukčních procesů Chrómu. [31]



Obr. 14 – Pronikání chrómu do buňky

Mutagení látky (mutageny):

S přihlédnutím k současnému stavu znalostí se tyto látky dělí do tří kategorií:

- Mutageny kategorie 1: Látky o nichž je známo, že jsou mutagení pro člověka.
- Mutageny kategorie 2: Látky na něž je třeba pohlížet, jako by byly mutagení pro člověka
- Mutageny kategorie 3: Látky které mohou vyvolat u člověka obavy vzhledem k možným mutagením účinkům .

Mutageny kategorie 1 musí mít pozitivní důkazy z epidemiologických studií mutace u lidí. Příklady těchto látek podle naší legislativy nejsou v současné době známé.

Mutageny kategorie 2 a 3 musí vykazovat pozitivní výsledky řady testů na mutagenitu.

Podle Seznamu dosud klasifikovaných nebezpečných chemických látek (nařiz. vlády č. 25/1999 Sb.) jsou zařazeny mezi mutageny kategorie 2 např.:

dichroman amonný (sodný, draselný) chroman draselný

Látky toxické pro reprodukci:

Pojem toxický pro reprodukci zahrnuje jak nepříznivé ovlivnění mužské a ženské plodnosti (fertility), tak vznik nedědičného poškození plodu (fetální toxicita).

- a) Látka toxická pro reprodukci kategorie 1 - látky o nichž je známo, že poškozují fertilitu

resp. jsou příčinou fetální toxicity u člověka.

- b) Látky toxické pro reprodukci kategorie 2 - látky, se kterými je třeba zacházet, jako by poškozovaly fertilitu resp. byly příčinou fetální toxicity u člověka.

c) Látky toxické pro reprodukci kategorie 3 - látky, které vyvolávají obavy u člověka z hlediska poškození fertility či z hlediska možné fetální toxicity.

Zařazení do kategorie 1 musí být podloženo epidemiologickými studiemi, kategorie 2 a 3 jsou určovány převážně na základě údajů získaných na zvířatech.

V dalším jsou uvedeny příklady těchto látek podle Seznamu dosud klasifikovaných nebezpečných látek zveřejněném v nařízení vlády č. 25/1999 Sb.

Do kategorie 1 je zařazen např. chroman olovnatý. [24]

5.6 Karcinogenní účinky chrómu

Karcinogenní účinky materiálů obsahujících chróm byly popsány v několika hodnoceních a také v dokumentech produkovaných vládou a národními agenturami.

Byla posuzována data na 700 vzorcích a zjišťovala se genotoxicita chrómu. Toto přezkoumání se hlavně soustředilo na hodnocení genotoxicity a další molekulové a buněčné efektivity. (buněčná smrt a metageneze), které jsou jedinečné ve spojení s expozicí chrómu. Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny (IARC) klasifikovala složky obsahující chróm do skupiny I způsobující karcinomy u lidí vystavených chrómu v pracovním prostředí.

Chróm byl deklarován jako potenciální karcinogen mezi pracovníky při chromovaném pokovování antikorozi oceli a v barvářském průmyslu. Redukce šestimocného chrómu na trojmocný chróm má za následek formaci reaktivního mezičlánku, který společně s oxidačním namáháním poškozují výstelku a řetězovité buněčné reakce znásobí modulaci regulačního genu p53 přispívajícího k cytotoxicitě, karcinogenitě a genotoxicitě. [32]

Karcinogenní látky (karcinogeny)

S přihlédnutím k současnému stavu znalostí se tyto látky dělí do tří kategorií:

- a) Karcinogeny kategorie 1: Látky, o nichž je známo, že jsou karcinogenní pro člověka. Existuje průkazná souvislost mezi expozicí člověka a vzniku rakoviny.
- b) Karcinogeny kategorie 2: látky, na něž je třeba pohlížet, jako by byly karcinogenní pro člověka. Existují dostatečné důkazy dovolující závažný předpoklad, že expozice člověka látce může mít za následek vznik karcinomu, obvykle na základě: příslušných dlouhodobých studií na zvířatech, jiných závažných informací.
- c) Karcinogeny kategorie 3: Látky, které mohou u lidí vyvolat obavy vzhledem k možným karcinogenním účinkům, u kterých však jsou dostupné informace o karcinogenitě nedostačující pro uspokojivé posouzení. Existují některé důkazy na základě příslušných studií na zvířatech, nejsou však dostačující pro zařazení látky do kategorie 2. Zařazení látky do kategorie 1 se provádí na základě epidemiologických údajů; zařazení do kategorií 2 a 3 je založeno především na pokusech na zvířatech.

Karcinogeny kategorie 1 podle nařízení vlády č. 25/1999 Sb.:

chroman draselno - zinečnatý, chroman zinečnatý

Seznam karcinogenů kategorie 2 obsahuje okolo 300 položek, dále jsou uvedeny některé ze známějších sloučenin: dichroman (amonný, sodný, draselný), sloučeniny Cr^{VI} (mimo Ba-CrO⁴)

Karcinogenita se připisuje takřka výhradně sloučeninám Cr^{VI}, pouze vzácně i sloučeninám Cr^{III}. Chromové rudy podle některých autorů karcinogenní účinek nemají, podle jiných májí. Za zvláště účinný se v posledních letech považuje chroman vápenatý. [24]

Nádory plic jsou po expozici prachu nebo mlze roztoků při výrobě chromanů a dichromanů i při jiných profesích, kde k takové expozici dochází, desetkrát až osmdesátkrát častější než u neexponovaných. Vyšší je i výskyt nádorů vedlejších dutin nosních. I nádory zažívacího traktu jsou prý u exponovaných asi čtyřikrát častější. Onemocnění se uvádí do souvislosti s velmi dlouhou dobou práce – deset až dvacet let. Případy, kdy vznikl nádor již po několika letech, jsou ojedinělé. Nádory se nijak neliší od těch, které nejsou chromanům přičítány. Zhoubné zvrhnutí vředů, způsobených místním účinkem chromanů, známo není. [23]

5.7 Sledování karcinogenních účinků při pokusech na zvířatech

U zvířat byla po dlouho aplikovaných malých dávkách sloučenin dříve popisována vyhublost (kachexie) bez zřetelnějších patologických nálezů na orgánech. Některé pozdější práce žádné těžší celkové účinky experimentálně neprokazují.

Protože se většinou nedařilo karcinogenitu chromanů experimentálně prokázat u zvířat a ani počet případů u lidí není příliš velký, zůstává celá otázka do jisté míry spornou. Některé pokusy na zvířatech vykazují jen slabě pozitivní výsledky. Teprve po roce 1970 jsou zprávy o důkladných pokusech, jejichž výsledky karcinogenitu u zvířat potvrzují. [23]

Zajímavý poznatek byl zjištěn Levym, který zkoumal karcinogenitu chromových sloučenin v krysím plicním laloku. Zjistil, že nejrozpustnější chroman $K_2Cr_2O_4$ a nerozpustný chroman $PbCrO_4$ byly minimálně karcinogenní, zatímco $ZnCrO_4$, což je chroman se střední rozpustností byl nejvíce karcinogenní.

Mechanismus toxicity chrómu je stále nejasný. Hojo studoval nefrotoxicitu myší indukovaných sloučeninami chrómu. Avšak vystavení $Cr(NO_3)_3$ a sloučenin chrómu neukázalo žádný efekt na myších ledvinách.

5.8 Ochrana a prevence

Při práci s chrómem a jeho sloučeninami je velmi důležitým preventivním opatřením přísné dodržování zásad osobní hygieny včetně používání předepsaných ochranných pomůcek. I drobná poranění rukou a předloktí nutno řádně vyčistit a vhodným obvazem chránit před vniknutím prachu či roztoků obsahujících chrom. U pracujících s inhalační expozicí se doporučuje denně propláchnout dutinu nosní a u nadměrně exponovaných pokrýt nosní sliznici na přepážce nosní ve špičce nosu zinkovou nebo borovou vazelínou.

Základem prevence alergických onemocnění je vyloučení uchazečů s alergickou dispozicí v anamnéze již při vstupních prohlídkách. U pracovníků s alergickými projevy je potřebné přerušit expozici jak u kožních projevů, tak přirozeně také u astmatiků. Jako prevenci chromových vředů, projevu toxického zánětu kůže, se doporučuje mast obsahující 10 % Na/Ca EDTA nebo 10 % roztok kyseliny askorbové. Doporučuje se také, aby osoby mladší 35 let nepracovaly v expozici karcinogenním chromanům. Kromě častějšího skiagrafického vyšetření

plic se doporučuje jako preventivní opatření k časně diagnostice rakoviny průdušek cytologické vyšetření sputa. [23]

6 CHRÓM V USŇOVÉM ODPADU

6.1 Definice odpadu

Zákon o odpadech č. 185/2001 Sb.

Ve znění pozdějších předpisů

Základní ustanovení:

- a) Pravidla pro předcházení vzniku odpadů a pro nakládání s nimi při dodržování ochrany životního prostředí, ochrany zdraví člověka a trvale udržitelného rozvoje
- b) Práva a povinnosti osob v odpadovém hospodářství
- c) Působnost orgánů veřejné správy

Odpad - je každá movitá věc, které se osoba zbavuje nebo má úmysl nebo povinnost se jí zbavit.

Nebezpečný odpad – je takový odpad, který vykazuje jednu nebo více více nebezpečných vlastností uvedených v následující tabulce.

Tab. VIII – Označení nebezpečného odpadu [25]

Kód	Nebezpečná vlastnost	Pověřeník, hodnocení vlastnosti vydává
H1	Výbušnost	MŽP
H2	Oxidační schopnost	MŽP
H3-A	Vysoká hořlavost	MŽP
H3-B	Hořlavost	MŽP
H4	Dráždivost	MZd
H5	Škodlivost zdraví	MZd
H6	Toxicita	MZd
H7	Karcinogenita	MZd

Kód	Nebezpečná vlastnost	Pověření, hodnocení vlastnosti vydává
H8	Žíravost	MZd
H9	Infekčnost	MZd
H10	Teratogenita	MZd
H11	Mutagenita	MZd
H12	Schopnost uvolňovat vysoce toxické a toxické plyny ve styku s vodou, vzduchem nebo kyselinami	MŽP
H13	Schopnost uvolňovat nebezpečné látky do životního prostředí při odstraňování	MŽP
H14	Ekotoxicita	MŽP

Způsoby využívání odpadů se označují kódy R1 – R13

Způsoby odstraňování odpadů se označují kódy D1 – D15

Povinnosti při nakládání odpady:

- a) Každý má při své činnosti nebo v rozsahu své působnosti povinnost předcházet vzniku odpadů, omezovat jejich množství a nebezpečné vlastnosti
- b) Materiálové využití má přednost před jiným využitím odpadů (např. energetickým)
- c) Balení a označování nebezpečných odpadů se řídí přiměřeně zvláštními předpisy (zák.č. 157/1998 Sb., o chemických látkách a chemických přípravcích, ve znění pozdějších předpisů. Evropská dohoda o mezinárodní silniční dopravě nebezpečných věcí ADR- Ženeva 1957, vyhlášená pod č. 64/1987 Sb., Řád pro mezinárodní železniční dopravu nebezpečného zboží.
- d) Odborné nakládání s odpady zajišťuje odpadový hospodář
- e) Poplatky za uložení odpadů na skládky
- f) Povinnost při nakládání s vybranými výrobky, odpady a s vybranými zařízeními
- g) Vývoz, dovoz a tranzit odpadů

- h) Dovoz odpadů za účelem odstranění je zakázán
- i) Veřejnou správu v oblasti odpadového hospodářství vykonávají:
 - o Ministerstvo životního prostředí
 - o Ministerstvo zdravotnictví
 - o Ministerstvo zemědělství
 - o Česká inspekce životního prostředí
 - o celní úřady
 - o orgány veřejného zdraví
 - o krajské úřady, obecní úřady obcí s rozšířenou působností
 - o obecní úřady a újezdní úřady [25]

6.2 Nebezpečí obsahu chrómu

Chrom je nebezpečná závadná látka, náleží do skupiny těžkých kovů a je toxická pro vodní prostředí.

6.2.1 Významné zdroje - použití

Použití chrómu a jeho sloučenin je velmi široké a zasahuje do mnoha průmyslových odvětví – strojírenská výroba, elektrotechnika, chemický, hutní, textilní, kožedělný a sklářský průmysl.

Podle státní evidence, vycházející z § 22 zákona 157/1998 Sb., o chemických látkách a přípravcích jsou v ČR evidovány dva podniky vyrábějící a tři dovážející sloučeniny chrómu. Podle evidence vedené v Registru průmyslových zdrojů znečištění se sloučeninami chromu nakládá necelých 200 podniků (bez obchodních společností a použití chromu jako konstrukčního materiálu. [19]

Jsou uvedeny kategorie odpadů z Katalogu odpadů uvedeného v Příloze č. 1 vyhlášky č. 381/2001 Sb., k zákonu č. 185/2001 Sb., o odpadech, které mohou chrom nebo jeho sloučeniny obsahovat:

- a) 03 02 04 Anorganická činidla k impregnaci dřeva

- b) 06 03 13 Pevné soli a roztoky obsahující těžké kovy
- c) 06 03 15 Oxidy kovů obsahující těžké kovy
- d) 06 13 01 Anorganické pesticidy, činidla k impregnaci dřeva a další biocidy
- e) 07 03 Odpady z výroby, zpracování, distribuce a používání organických barviv a pigmentů (kromě odpadů uvedených v podskupině 06 11)
- f) 07 04 Odpady z výroby, zpracování, distribuce a používání organických pesticidů (kromě odpadů uvedených pod čísly 02 01 08 a 02 01 09), činidel k impregnaci dřeva (kromě odpadů uvedených v podskupině 03 02) a dalších biocidů
- g) 09 01 Odpady z fotografického průmyslu
- h) 10 08 Odpady z pyrometalurgie jiných neželezných kovů
- i) 10 11 Odpady z výroby skla a skleněných výrobků
- j) 10 12 Odpady z výroby keramického zboží, cihel, tašek a staviv
- k) 11 01 Odpady z chemických povrchových úprav, z povrchových úprav kovů a jiných materiálů (např. galvanizace, zinkování, moření, leptání, fosfátování, alkalické odmašťování, anodická oxidace)
- l) 13 02 Odpadní motorové, převodové a mazací oleje
- m) 16 05 07 Vyřazené anorganické chemikálie, které jsou nebo obsahují nebezpečné látky
- n) 16 09 Oxidační činidla
- o) 19 02 Odpady z fyzikálně-chemických úprav odpadů (např. odstraňování chromu či kyanidů, neutralizace)
- p) 19 04 Vitřifikovaný odpad a odpad z vitřifikace
- q) 19 08 Odpady z čistíren odpadních vod jinde neuvedené
- r) 16 02 13 Vyřazená zařízení obsahující nebezpečné složky neuvedená pod čísly 16 02 09 až 16 02 12
- s) 16 02 15 Nebezpečné složky odstraněné z vyřazených zařízení

- t) 15 01 10 Obaly obsahující zbytky nebezpečných látek nebo obaly těmito látkami znečištěné
- u) 16 07 09 Odpady obsahující jiné nebezpečné látky (Odpady z čištění přepravních a kladovacích
- v) nádrží a sudů, kromě odpadů uvedených ve skupinách 05 a 12) [26]

6.2.2 Chróm v odpadu koželužského průmyslu

BREF: Hlavní odpady z koželužen odcházejí do odpadních vod z mokrého opracování v mokré dílně, činící dílně a v předúpravě. Emise do vody vznikají při činění usní chromitými solemi.

BAT: Opatření BAT v procesu výroby – činění:

- a) zvýšit účinnost činícího procesu pečlivou kontrolou pH, objemu lázně, doby a otáček sudu a kombinovat se zpětným získáváním chromu srážením dílčích odpadních vod obsahujících více než 1 g Cr.l⁻¹, používat postupy činění s vysokým čerpáním chromu (zpětné získávání chromu srážením není možné).
- b) čištění odpadních vod.

Program nejlepších dostupných technik (BAT):

Cílem programu je podpora a stimulace zavádění nejlepších dostupných technik v českém průmyslu. Tento program navazuje na Program čistší produkce a představuje podporu strategie prevence a integrovaných řešení podle zákona č. 76/2002 Sb., který implementuje Směrnici Rady 96/61/ES, o integrované prevenci a omezování znečištění. [19]

6.2.3 Chróm v odpadu kožedělného průmyslu

Přestože tvoří zlomek podniků zpracovatelského průmyslu, z hlediska použití sloučenin chromu představují významný podíl především pro jeho vysokou roční spotřebu. V ČR se nacházejí čtyři podniky provozující chromočinění s roční spotřebou sloučenin chromu v desítkách tun za každý jednotlivý podnik.

Useň zpracovaná činěním solemi chromu vykazuje vyšší odolnost proti vlhkosti, vyšším teplotám a jiným vlivům, než useň vyčiněná jiným způsobem. Výchozí surovinou pro činění je kamenec chromito-draselný, dvojchroman sodný (Na₂Cr₂O₇) nebo dvojchroman dra-

selný ($K_2Cr_2O_7$). Z technologického procesu odpadá vysoký objem znehodnocených činících lázní, které jsou součástí vypouštěných odpadních vod. [19]

6.2.4 Maximální přípustné koncentrace chrómu

a) Obecný emisní limit:

- Do skupiny kovů zahrnující arsen, kobalt, nikl, selen, telur, Cr^{VI} . Při hmotnostním toku emisí všech těchto znečišťujících látek vyšším než $10 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ nesmí být překročena úhrnná hmotnostní koncentrace $2 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ těchto znečišťujících látek v odpadním plynu.
- Do skupiny kovů zahrnující cín, chrom jiný než šestimocný, mangan, měď, olovo, vanad, zinek. Při hmotnostním toku emisí všech těchto znečišťujících látek vyšším než $50 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ nesmí být překročena úhrnná hmotnostní koncentrace $5 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ těchto znečišťujících látek v odpadním

b) Emisní limity pro znečištění ovzduší – spalovny:

Pro skupinu kovů - antimon, arsen, olovo, chrom, kobalt, měď, mangan, nikl a vanad činí $0,5 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$.

c) Limitní hodnoty koncentrací znečišťujících látek pro vody vypouštěné ze zařízení na čištění plynů – limit pro chrom činí $0,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$

d) Emisní limity a další podmínky provozování ostatních stacionárních zdrojů znečištění ovzduší.

Specifický emisní limit pro skupinu kovů zahrnující kobalt, nikl, chrom, arsen, kadmium a selen činí $5 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ při celkovém hmotnostním toku všech těchto látek rovném a vyšším než $0,01 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$.

e) Limitní hodnoty chrómu v hnojivech, pomocných půdních látkách, pomocných rostlinných přípravcích a substrátech:

Tab. IX – Limitní hodnoty chromu v hnojivech

Typ hnojiva	Cr [mg.kg ⁻¹] hnojiva
Minerální s fosforečnou vložkou nad 5 hm. %	150
Minerální s fosforečnou vložkou pod 5 hm. %	50
Minerální vápenatá a hořečnato-vápenatá	50
Organická, statková a substráty	100

f) Nakládání s obaly:

limitní hodnota součtu množství olova, kadmia, rtuti a šestimocného chromu v obalu nebo obalovém prostředku nesmí překročit 100 mg.g⁻¹.

g) Mezní hodnoty koncentrací prvků v půdě pro aplikaci čistírenských kalů

Mezní hodnoty koncentrací Cr v extraktu lučavkou královskou v mg.kg⁻¹ sušiny v půdě

- Běžné půdy - 90 mg.kg⁻¹
- Písky, hlinité písky, štěrkopísky – 55 mg.kg⁻¹

h) Mezní hodnoty koncentrací Cr v kalech pro jeho aplikaci do půdy

Cr – 200 mg.kg⁻¹

i) Emisní standardy pro Cr - vypouštění do vodního prostředí

Tab. X – Emisní standardy pro chrom vypouštěný do životního prostředí

Průmyslové odvětví	Přípustná hodnota [mg.l ⁻¹]	Přípustná hodnota [mg.l ⁻¹]
	Chrom celkový	Chrom šestimocný
Textilní průmysl	0,5	0,3
Koželužny s chromočiněním	1	-
Barevná metalurgie	0,5	-

Průmyslové odvětví	Přípustná hodnota [mg.l ⁻¹]	Přípustná hodnota [mg.l ⁻¹]
	Chrom celkový	Chrom šestimocný
Spalování odpadů	0,5	-
Povrchová úprava kovů a plastů	0,5	0,1
Tepelná úprava kovů	0,5	0,1
Smaltování	0,5	0,1
Lakování	0,5	0,1
Elektrotechnická výroba	0,5	0,1

S přihlédnutím k místním vodohospodářským podmínkám může vodoprávní úřad stanovit limity pro vypouštění přísněji. Orientační ukazatele pro stanovení přípustné míry znečištění pro vypouštění průmyslové odpadní vody do kanalizace pro chrom činí 0,3 mg.l⁻¹.

j) Imisní standardy Cr - pro vodní prostředí

Hodnota přípustného znečištění povrchových vod je pro chrom 50 mg.l⁻¹. Vody, které jsou využívány nebo u kterých se předpokládá jejich využití jako zdroje pitné vody, musí splňovat přípustnou hodnotu 0,05 mg.l⁻¹. Imisní standardy vyjadřují přípustné znečištění povrchových vod při průtoku Q365, popřípadě při minimálním zaručeném průtoku vody v toku, nebo hodnotu, která je dodržena, nebude-li roční počet vzorků nevyhovujících tomuto standardu větší než 5 %. Pro hodnocení cílových imisních standardů je roční pravděpodobnost nepřekročení 90 %.

k) Monitoring imisí

Chrom je sledován komplexním výzkumným monitoringem ČHMÚ, monitorovací sítí ZVHS, v rámci národních výzkumných monitorovacích programů, monitorovacími programy podniků Povodí, s.p. a je také součástí mezinárodního monitoringu včetně monitoringu hraničních toků.

6.2.5 Společné minimální požadavky na vypouštění odpadních vod z průmyslového odvětví – kožedělný průmysl, výroba vláknitých usní a úprava kožešin

(usnesení z 12. zasedání MKOL ve dnech 19.10. - 20.10. 1999 v Drážďanech)

a) Oblast využití

Odpadní vody, jejichž znečištění pochází přednostně z výrobního a průmyslového zpracování kůží, vláknitých usní a úpravy kožešin.

b) Technická opatření

K technickým opatřením patří především:

- . segregace koncentrovaných dílčích proudů vod za účelem jejich odděleného zpracování
- . oddělování chromu, zejména z činících lázní
- . oddělená oxidace sulfidů v segregovaném proudu
- . snižování celkové spotřeby vody

Ke snížení obsahu škodlivin v odpadních vodách je nutno dále dodržovat zejména následující doporučení:

- . nevypouštět do odpadních vod nezpracované zbytky nepoužitých a nespotřebovaných
- . chemikálií, např. zbytky barev apod.
- . používat pouze biologicky snadno rozložitelné detergenty
- . zamezit vypouštění organických konzervačních činidel

c) Emisní limity

Níže uvedené doporučené limity koncentrací platí pro odpadní vodu po realizaci opatření snižujících spotřebu vody, a to bez ředění jinou odpadní vodou.

Ukazatele:

Výroba chromočiněním – koncentrace celkového chromu 1,0 mg/l [19]

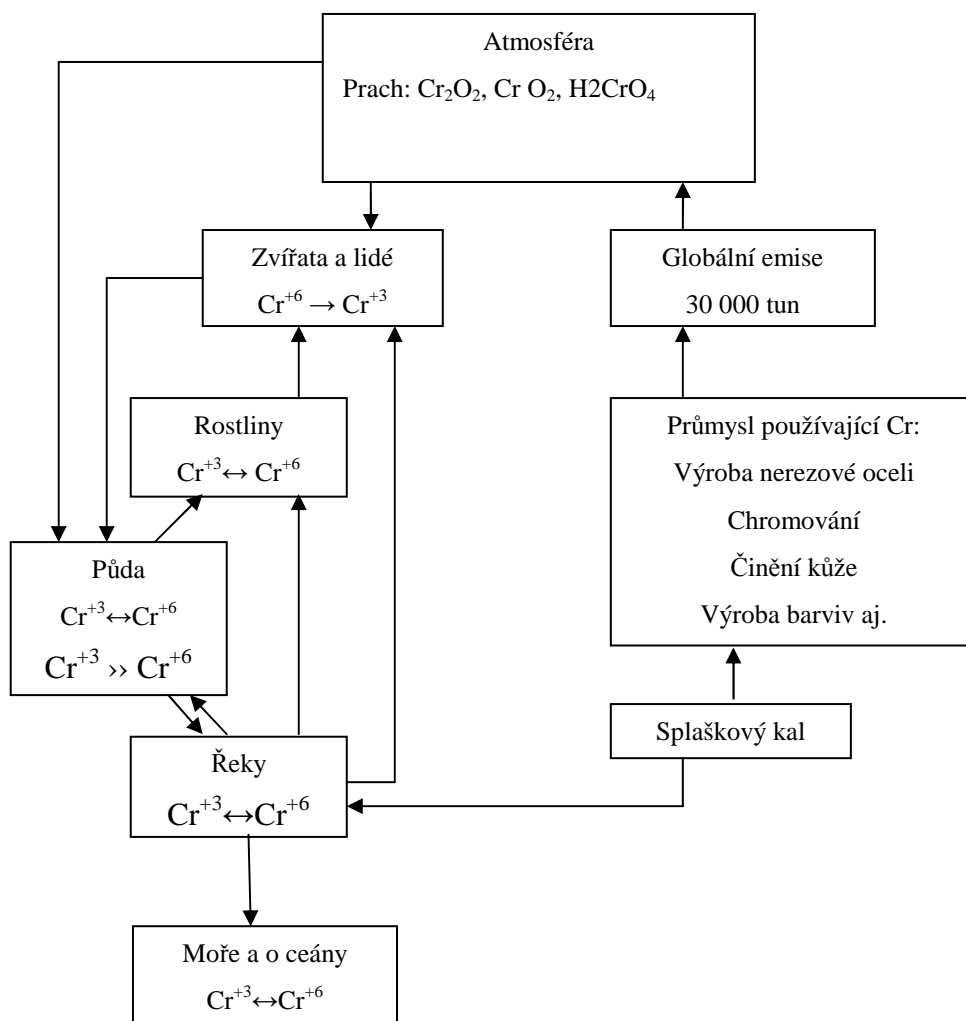
6.3 Negativní účinky chromu na ekosystém

Koncentrace chromu v ovzduší jsou obecně nízké. Celkové koncentrace chromu ve vzduchu se pohybují mezi $0,01 - 0,03 \mu\text{m}\cdot\text{m}^{-3}$. Srovnatelně nízké bývají koncentrace chromu v pitné vodě. Voda z kontaminovaných studní může však obsahovat šestimocný chrom.

V ovzduší se chromové sloučeniny vyskytují především v jemných prachových částicích, které se usazují na zemi nebo ve vodě. Odstraňování chromu ze vzduchu napomáhá déšť a sněh. Chromové sloučeniny obvykle přetrvávají ve vzduchu nejvýše deset dní. Ačkoli většina chromu nacházejícího se ve vodě se váže na špínu a další materiály a usazuje se na dně, může se jeho malé množství ve vodě rozpustit. Rozpustné chromové sloučeniny mohou ve vodě přetrvat po celá léta, než se usadí na dně. Tato látka se příliš nehromadí v tkáních ryb. Většina chromu v půdě se snadno nerozpouští ve vodě a k půdě může silně přilnout. Přesto se však velmi malé množství chromu z půdy ve vodě rozpustí a dostane se hlouběji do podzemních vod. Pohyb chromu v půdě závisí na typu půdy a dalších podmínkách a faktorech souvisejících s životním prostředím.

Vzhledem k tomu, že koncentrace chromu v ovzduší a vodě jsou obecně nízké, je běžná populace působení chromu vystavena především konzumací potravin, které ho obsahují. To ovšem neplatí pro oblasti kontaminované chromem a vodu ze studní v takových lokalitách.

[19]



Obr. 15 – Koloběh sloučenin chrómu v ekosystému

7 METODIKY STANOVENÍ CHRÓMU

7.1 Stanovení chrómu ve vodě

Chrómu v odpadních vodách se může vyskytovat jako trojmocný i šestimocný, v formě chromanu nebo dichromanu, když voda neobsahuje redukující látky.

Stanovení obsahu chrómu ve vodách:

- Jodometricky
- Spektrofotometricky

c) Polarograficky

Stanovení Cr (IV)

Často se používá absorpční spektrofotometre – chromany a dichromany reagují v kyselém prostředí s difenylkarbazidem za vzniku červenofialového zbarvení. Poté se měří absorban-
ce roztoku při 540nm.

Stanovení Cr (III) a Cr (IV)

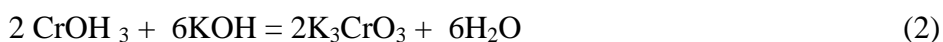
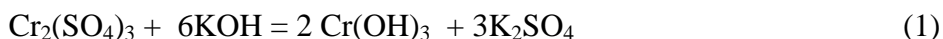
Trojmocný chróm zoxiduje na šestimocný chróm v kyselém prostředí peroxidisíranem amonným. Poté se stanovení provede spektrofotometricky.

Z rozdílu stanoveného celkového chrómu a chrómu šestimocného se určí množství Cr(III)

7.2 Analýza chromitých břechek - stanovení oxidu chromitého

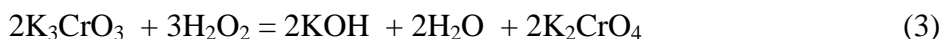
a) Jodometricky – trojmocný chróm v břechce se oxiduje peroxidem vodíku a šesti-
mocný chrom se stanoví jodometrickou titrací. Stanovení se rozděluje na tři etapy:

1. Alkalizace



(žlutý chromitan)

2. Oxidace

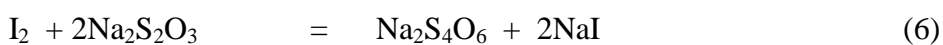
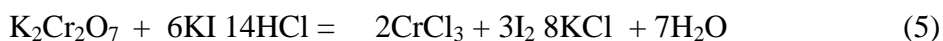


(žlutý chroman)

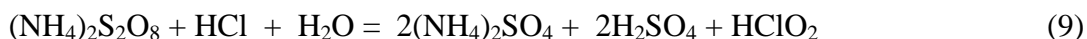
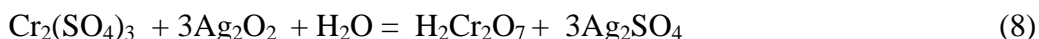


(oranžový dichroman)

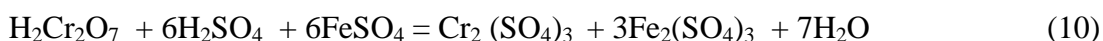
3. Jodometrická titrace



- b) Metoda s Mohrovou solí – peroxodisíran amonný reaguje s dusičnanem stříbrným a ten vzniká peroxidem stříbra a ten oxiduje Cr^{3+} na Cr^{6+} . Šestimocný chrom se stanoví titrací odměrným roztokem Mohrovy soli (síran amonoželeznatý hexahydrát):



Kyselina chloritá (HClO_2) je nestálá a hned se rozkládá. Průběh reakcí při titraci lze znázornit rovnicemi:



nebo



Vytvořená $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ buď titruje přímo Mohrovou solí nebo se do Mohrovy soli dá přebytek a ten se titruje odměrným roztokem manganistanu draselného. V tom případě se dělá slepé stanovení.

7.3 Stanovení vyluhovatelného chrómu z usní

Umožňuje posoudit zdravotní nezávadnost usně, jelikož chrom může způsobovat různá kožní onemocnění.

Chrom se vyluhuje z usně za stanovených podmínek. Potom se trojmocný chrom zoxiduje dichromanem draselným v kyselém prostředí na šestimocný chrom. Přidá se roztok difenylkarbazidu vyvolávající červené zbarvení, které se proměřuje spektrofotometricky při 540 nm. Koncentrace chrómu se určí v $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$.

7.4 Stanovení oxidu chromitého v chromočiněných usních

Obsah oxidu chromitého charakterizuje množství chromitých solí v usni, poukazuje na kvalitu vyčínění usně, tj. její jakost.

Ke stanovení oxidu chromitého se používá popel, který je získán při stanovení obsahu popela v usni.

a) Metoda alkalickým tavením

Oxid chromitý oxiduje tavnou směsí (ekvimolární směs chlorečnanu draselného a uhlíčitanu sodného). Poté se jodometricky stanoví šestimocný chróm.

Postup: Navažuje se 0,5 g popela a přidává se 5g tavné směsi. Zahříváním nad kahanem se směs roztaví. Vznikne žlutý chroman sodný, který se vylouží vodou o teplotě 85°C . Okyselením HCl přejde na oranžový dichroman sodný. Ten se stanoví jodometrickou titrací na škrobový maz.

Výpočet:

$$\text{Cr}_2\text{O}_3 = V \cdot 5 \cdot 0,00253 \cdot Q/n$$

V.....spotřeba odměrného roztoku 0,1M thiosíranu sodného

5.....aliquotní faktor

0,00253...titr odměrného roztoku v g.ml⁻¹

Q.....celkový obsah popela v usni

n.....navážka popela na stanovení v gramech

b) Metoda s kyselinou chloristou

Oxid chromitý oxiduje v popelu směsí kyseliny chloristé a kyseliny sírové (1:2), poté se jodometricky stanoví šestimocný chróm.

Postup:

Navažuje se 0,2 g popela a přidává se 15ml oxidační směsi. Roztok se vaří do oranžového zabarvení. Po zředění a ochlazení se přidá 15ml kyseliny fosforečné a roztok jodu draselného. Vyloučený jód se titruje 0,1 M odměrným roztokem thiosíranu sodného na škrobový maz.

Výpočet obsahu Cr₂O₃ je analogický jako u Metody alkalickým tavením. [27]

ZÁVĚR

V této bakalářské práci jsem se zabývala studiem negativních vlivů na organismus v důsledků nošení obuvi. V úvodní části jsem popsala jednotlivé procesy přeměny kůže na useň, s širším důrazem na chromočinění, při kterém se pracuje se sloučeninami chrómu, a při kterém vlastně vznikají rizika spojená s uvolňováním chrómu. Tyto rizika vznikají již v samotných výrobních závodech, kde je možné riziko expozice pracovníků, dále pak při zpracování odpadů obsahujících chróm, jehož uvolňování v do životního prostředí může narušit ekosystém a také při styku člověka s výrobkem obsahujícím chróm.

Pokud jsou dodržovány maximální přípustné koncentrace chrómu, což v ČR činí u celkového obsahu chrómu v obuvi 200 mg.kg^{-1} a pro děti do tří let 50 mg.kg^{-1} , a šestimocný chróm musí splňovat hodnoty pod detekčním limitem, pak riziko nehrozí, ovšem v případě, že člověk netrpí alergií na chróm. Problém se však naskýtá u obuvi, která se dováží z ciziny, konkrétněji z Číny, Vietnamu a jiných asijských zemích, kde tyto výrobky nepodléhají kontrolám, a tak je zde nebezpečí zvýšeného množství chrómu dosti vysoké, čili hrozí možné uvolňování chrómu a styk s pokožkou, kde potom může dojít k projevům na kůži ve formě ekzému a vyrážky. Zákazník si už potom musí zvážit sám, zda nakoupit kvalitní zboží za dražší cenu, či jestli zvolí cestu potenciálního rizika poškození zdraví a koupí si levnou nekvalitní obuv.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Blažej, A., Technologie kůže a kožešin, STNL Nakladatelství technické literatury, Bratislava, 1984, 15-19s., 121-323s.
- [2] Mládek, M, Nauka o materiálech (pro kožedělnou výrobu), VUT Brno, Fakulta technologická ve Zlíně, 1. vydání, 2000, 6s.
- [3] Zpracovatelské a užité vlastnosti oděvních materiálů – Vrchové materiály [online].p. 5 [cit. 2006-05-08] Dostupné na WWW:
<<http://skripta.ft.vslib.cz/data/2003-02-17/12-13-47.pdf>>
- [4] Historie koželužství Texas Rangers Corral Westerners International, Copyright 2004. [online] [cit. 2006-04-26] Dostupné na WWW:
<<http://www.texasrangers.cz/trc-cz/patents/kozeluzstvi.htm>>
- [5] Kupec, J., Ludvík, J. Ekologické aspekty kožedělného průmyslu. Učební texty vysokých škol. 1. vyd. Zlín: ED FT VUT Brno, 2000. 19 s.
- [6] Adamcová, H.,Vše o kůži, Předúprava usní [online]. [cit. 2006-04-26] Dostupné na WWW:< <http://www.cuero.cz/cz/detail/detail.>>
- [7] Adamcová, H.,Vše o kůži, Povrchová úprava usní [online] [cit. 2006-04-26] Dostupné na WWW: <<http://www.cuero.cz/cz/detail/detail.>>
- [8] Majerová, V., Situace ve výrobě, dovozech, vývozech obuvi a ve spotřebě a prodeji obuvi v ČR [online]. [cit. 2006-03-01] Dostupné na WWW:
<<http://www.obuv-kuze.cz/view.php?cisloclanku=2004051701>>
- [9] Kubát, P., Dopis prezidenta ČOKA na předsedu vlády. Časopis Kožařství č. 4/2006. 31-34 s.
- [10] Zdroj: ČTK. EK uvalila clo na boty z Číny a Vietnamu. Časopis Kožařství č. 1/2006 34-35s.
- [11] Dovoz a vývoz obuvi v ČR v letech 2000-2004. zdroj: Český statistický úřad, Generální ředitelství cel ČR [online]. [cit. 2006-02-22] Dostupné na WWW:
<http://www.leatherindustry.cz/documents/statistiky/bilance_2000-2004.doc>

- [12] Generální ředitelství cel, , Bilance výroby obuvi ČOKA u členských firem v letech 1996-2003 [online] [cit. 2006-03-01] Dostupné na WWW:
<<http://www.leatherindustry.cz/statistiky.htm>>
- [13] Boty/shoes- výhody, nevýhody [online]. [cit. 2006-03-12] Dostupné na WWW:
<http://www.hudy.cz/Data/files/katalogpdf/hudy_boty.pdf>
- [14] Kolařík, V., Usňová podešev - symbol luxusu. [online] [cit. 2006-02-23] Dostupné na WWW:
<<http://www.obuv-kuze.cz/view.php?cislocianku=2005121401>>
- [15] Štachová M., Požadavky na kvalitu brašnářských a galanterních výrobků. Časopis Kožařství č. 4/2006 30 s.
- [16] Zkušebna kožedělných a chemických materiálů a výrobků, Chemické zkoušky [online].[cit.2006-03-08]. Dostupné na WWW:
<<http://seznam.normy.biz/trida.php?page=3&trida=79&id=79>>
- [17] Štachová, M., vedoucí zkušebny, soudní znalkyně v oboru kůže a kožešiny, Zkušebna kožedělných a textilních materiálů a výrobků, Otrokovice, dotaz zodpovězený na internetovém portálu
- [18] Vacík, J., Přehled středoškolské chemie. SPN, 1.vydání, 2004.272 s. ISBN 80-7235-108-7
- [19] Programy na snížení znečišťování povrchových vod, Část G Programy pro jednotlivé relevantní nebezpečné látky [online] [cit. 2006-03-20] Dostupné na WWW:<http://66.102.9.104/search?q=cache:Ttdn76eL69cJ:www.env.cz/AIS/webpub.nsf/%24pid/MZPLSF4H1VU6/%24FILE/oov_16_Chrom_20040414.pdf+set%3%BDk%3%A1+obsahu+vyluhovateln%3%A9ho+chromu+&hl=cs&ct=cinl&cd=1>
- [20] Zajíček, J., Důsledky zákona č. 157/1998 Sb., ve znění pozdějších předpisů. [online][cit.2006/04/27],DostupnénaWWW:
<<http://64.233.183.104/search?q=cache:DGsOaeLk1FIJ:chemie.nawebu.cz/200110/att->

0049/01CHL_ve_st_edn_ch_kol_ch.doc+R+43+chr%C3%B3m&hl=cs&ct=clnk
&cd=11>

- [21] Perlík, J., Příbylová, J., Chrom. [online]. [cit. 2006-02-14] Dostupné na WWW:
<<http://bezjedu.arnika.org/chemicka-latka.shtml?x=5965611>>
- [22] Rudolf, E., Bioaktivní chrom. [online] [cit. 2006-02-14] Dostupné na WWW:
<<http://www.gyne.cz/clanky/1998/698c18.htm>>
- [23] Pronikání chromu do organismu [online]. [cit. 2006-05-03] Dostupné na WWW:
<<http://toxicology.emtrading.cz/modules.php?name=AvantGo&file=print&sid=29>>
- [24] Rusek, V., Základy toxikologie a úvod do problematiky hygieny a bezpečnosti práce v chemické laboratoři. [online]. [cit. 2006-05-05] Dostupné na WWW:
<http://64.233.183.104/search?q=cache:OrAXgf6sSDAJ:www.upce.cz/priloha/uo_zp-skripta-tox-rsek+testov%C3%A1n%C3%AD+chromu+na+zv%C3%AD%C5%99atech&hl=cs&ct=clnk&cd=10>
- [25] Hlavatá, M. Odpadové hospodářství, VŠB – Technická univerzita Ostrava, 2004, 1. vydání, 9-12 s.
- [26] Zákon č. 185/2001 Sb. O odpadech, vyhláška č. 381/2001, příloha č. 1 Katalog odpadů
- [27] Mládek, M., Zkušební metody (pro kožedělné obory), UTB – Academia Zlín, 2001, 1. vydání, 28s., 59-61s.,
- [28] Travis, J., O'Brien et. al. Complexities of chromium carcinogenesis: role of cellular response, repair and recovery mechanism [online] vol. 533, p. 3-36 [cit. 2006-05-05] Dostupné na WWW:
<Mutation Research-Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis Complexities of chromium carcinogenesis role of cellular response, repair and recovery mechanisms.htm>
- [29] Hioraki, Sato, et. al. Association of chromium Exposure with multiple primary cancers in the nasal cavity [online] vol.30, no 1, p. 93-96. [cit. 2006-05-14] Dostupné na WWW:

<Auris Nasus Larynx Association of chromium exposure with multiple primary cancers in the nasal cavity.htm>

- [30] Felter, Susan P., Hexavalent chromium contaminated soils [online] , 1997, no. RT961073,p43-57. [cit. 2006-05-14],Dostupné na WWW:

< http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_aset=V-WA-A-W-Z-MsSAYWA-UUA-U-AACAZDCBEV-AAVEWCZAEV-EUVYYWBCV-Z-U&_rdoc=5&_fmt=summary&_udi=B6WPT-45KN381-P&_coverDate=02%2F28%2F1997&_cdi=6999&_orig=search&_st=13&_sort=d&view=c&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=9ae95febf53c2297bf6de2ced7dddffd>

- [31] Golonka. M. C., Toxic and mutagenic effect of chromium (VI) [online] vol. 15 no. 31,p.3667-3689 [cit. 2006-05-14] Dostupné na WWW:

<http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_aset=V-WA-A-W-CE-MsSWYWW-UUW-U-AACAZDCCUW-AAVEWCZBUW-EUVYYZAYA-CE-U&_rdoc=44&_fmt=summary&_udi=B6TH8-3V9CSM6-15&_coverDate=08%2F05%2F1996&_cdi=5276&_orig=search&_st=13&_sort=d&view=c&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=6be1f3c4c3d60abc5ac96e66a5478bcf>

- [32] Vyhláška Ministerstva zdravotnictví, Příloha 11 Hygienické požadavky na hračky a výrobky pro děti ve věku do 3 let [online] [cit. 2006/04/30] Dostupné na WWW:

<<http://www.sotex.cz/zakony/84-2001.htm>>

Seznam použitých symbolů a zkratek

ppm	parts per milion
pH	záporný dekadický logaritmus aktivity oxoniových
ČR	Česká republika
USD	americký dolar
Kč	Koruna česká
EU	Evropská unie
ČOKA	Česká obuvnická asociace
cca	cirka
Sb.	Sbírka
MPO	Ministerstvo průmyslu a obchodu
ČSFR	Česká a slovenská federativní republika
MPA	megapaskal
PVC	polyvinylchlorid
PUR	polyuretan
ČOI	Česká obchodní inspekce
ČSN	Česká státní norma
EN	evropská norma
Cr (VI)	šestimocný chróm
Cr (III)	trojmocný chróm
IARC	Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny
MZd	Ministerstvo zdravotnictví
MŽP	Ministerstvo životního prostředí
BAT	Program nejlepších dostupných technik
ES	Evropské společenství

ČHMÚ	Český hydrometeorologický ústav
ZHVS	Zemědělská vodohospodářská správa
MKOL	Mezinárodní komise pro ochranu Labe

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 – Import a export obuvi v ČR v letech 2000 - 2004	25
Obr. 2 – Bilance výroby obuvi, exportu a importu v letech 1990- 2004	26
Obr. 3 – Spotřeba obuvi na jednoho obyvatele v letech 1990 – 2004	26
Obr. 4 – Počet zaměstnanců v letech 1990 – 2004	27
Obr. 5 – Hlavní země importu obuvi v letech 1996 – 2005.....	28
Obr. 6 – Hlavní země exportu obuvi z ČR v letech 1998 - 2004.....	29
Obr. 7 Výstražné symboly nebezpečnosti používané pro chróm	37
Obr. 8 - Dichroman sodný	39
Obr. 9 - Dichroman amonný	39
Obr. 10 - Dichroman draselný	40
Obr. 11 - Oxid chromový	40
Obr.12 - Nejčastější místa výskytu vředů	42
Obr. 13 - Účinek Cr ^{III} a Cr ^{VI} na kůži	42
Obr. 14 – Pronikání chrómu do buňky.....	45
Obr. 15 – Koloběh sloučenin chrómu v ekosystému	59

SEZNAM TABULEK

Tab. I – Složení lázní při dvouláznovém chromočinění	16
Tab. II – Přednosti a nevýhody činění s vysokým vyčerpáním chrómu	17
Tab. III – Import a export obuvi v ČR v letech 2000-2004	25
Tab. IV – Export obuvi z ČR v letech 1998-2004	28
Tab. V – Maximální požadované hodnoty chrómu v obuvi	34
Tab. VI – Základní údaje o chrómu	35
Tab. VII – R a S věty	38
Tab. VIII – Označení nebezpečného odpadu	49
Tab. IX – Limitní hodnoty chrómu v hnojivech	55
Tab. X – Emisní standardy pro chróm vypouštěný do životního prostředí.....	55

SEZNAM PŘÍLOH

- P I Tabulka údajů o exportu, importu, spotřebě obuvi a počtu zaměstnanců v letech 1990-2004
- P II Tabulka importu obuvi do ČR v letech 1996-2005
- P III Tabulka zkušebních metod
- P IV Československá státní norma – Stanovení vyluhovatelného chromu z usní

**PŘÍLOHA PI: ÚDAJE O EXPORTU, IMPORTU, SPOTŘEBĚ OBUVI
A POČTU ZAMĚSTNANCŮ V LETECH 1990-2004**

	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004
Výroba obuvi (tis.párů)	71 047	45 390	36 948	32 293	30 328	28 000	25 700	17 707	15 000	13 500	13 000	12 500	8 000	6 500	5 000
Export (tis.párů)	42 797	31 600	25 552	19 717	21 187	17 041	16 515	14 154	12 550	14 023	12 432	11 524	10 532	8 121	7 677
Import (tis.párů)	10 638	2 543	6 742	16 362	20 161	24 953	23 870	28 675	30 812	30 005	30 334	35 904	46 111	44 160	50 299
Spot.na 1 obyv.(párů)	5,09	3,3	3	2,8	2,84	3,47	3,2	3,13	3,22	2,87	3	3,58	4,25	4,1	4,76
Počet zaměst- nanců	35 326	30 379	27 746	27 000	25 000	24 000	23 000	21 000	15 000	10 500	10 000	9 500	7 000	5 000	4 500

PŘÍLOHA P II: IMPORT OBUVI DO ČR V LETECH 1996-2005*tab. č.V*

země/rok	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Čína	8 022 412	12 216 183	17 118 012	17 792 387	18 658 734	23 546 324	29 433 703	31 836 019	34 925 022	58 514 534
Itálie	3 436 666	2 649 448	2 477 031	2 014 755	2 079 461	2 191 728	2 870 934	2 317 264	2 199 791	2 534 543
Slovensko	3 072 201	2 083 539	1 658 169	1 773 861	1 516 098	1 448 847	2 105 955	1 459 678	1 336 154	1 551 324
Německo	2 152 907	1 852 582	1 475 367	644 742	522 101	452 042	452 042	249 210	686 689	1 716 040
Rakousko	818 523	667 844	1 163 177	0	595 084	152 002	152 002	90 940	124 238	754 011
Turecko	616 772	959 801	889 697	363 952	185 411	817 365	1 211 343	1 012 452	797 859	388 265
Polsko	0	0	1 475 367	1 522 886	1 324 496	1 886 887	2 164 256	1 793 915	1 019 350	1 216 452
Hongkong	0	0	1 163 167	982 016	450 704	387 163	387 163	109 361	222 713	453 949
Vietnam	0	0	988 799	1 167 994	1 635 002	1 555 854	2 475 431	1 798 161	2 547 798	2 012 841
Indonézie	0	0	389 594	377 907	419 767	392 670	675 546	475 019	2 389 787	579 085
Španělsko	0	0	622 297	351 330	402 248	504 135	504 135	306 146	360 661	357 917
Brazílie	0	0	0	0	370 325	400 481	753 884	500 283	317 027	381 635
Jiné země			1 389 325	3 011 214	2 172 074	2 166 374	2 922 958	2 209 517	3 370 296	2 975 048
Celkový vývoz			30 812 000	30 005 043	30 333 505	35 903 873	46 111 354	44 159 968	50 299 389	73 435 644

PŘÍLOHA P III: ZKUŠEBNÍ METODY

tab. č. VIII

Poř.č.	Název zkušební metody (postupu)	Identifikace zkušební metody	Předmět zkoušky
1	Stanovení těkavých láte, vody aj.	ČSN 79 3811 DIN 53304 ČSN ISO 287 (50 0306)	usně usně vláknitá useň
3	Stanovení oxidu chromitého - jodometricky	ČSN 79 3872 DIN 53309 (čl. 1-6 a 9) NS 3509	usně, vláknité usně usně vláknité usně
4	Stanovení oxidu chromitého ve wet-blue a crustu	PN 79 3879	usně
5	Stanovení obsahu popela z usní a kožešin	ČSN 79 3871 DIN 53305	usně, vláknité usně usně, vláknité usně
6	Stanovení látek extrahovatelných dichloromet dichlormetanem	ČSN EN ISO 4048 (79 3875) DIN 53306 ČSN ISO 624 (50 0270)	usně, textil usně
7	Stanovení vyluhovatelného chromu celkového i Cr IV	ČSN 79 3873 DIN 53 314 ČSN EN 420, Příloha B	usně, vláknité usně usně, vláknité usně usně
8	Stanovení látek vodou vyloužitelných	ČSN 79 3876 DIN 53307	usně, vláknité usně usně, vláknité usně
9	Stanovení pH a diferenčního čísla výluhu usní a kožešin	ČSN ISO 4045 (79 3878) DIN 53312	usně, vláknité usně usně, vláknité usně
10	Stanovení pentachlorofenolu a jiných chlorovaných fenolů	CR-U-01 DIN 53313	usně, textil usně, textil vláknité usně
11	Stanovení volného formaldehydu acetylacetonová metoda	ČSN 80 0290 ČSN EN ISO 14184-1	usně, textil vláknité usně syntetické usně
12	Stanovení vyluhovatelných těžkých kovů - As, Pb, Cd, Hg, Ni, Co, Cu, Sb, Ba, Sn, Zn, Cr Al, Ti, Zr	ČSN EN ISO 105E04 DIN 54 020 STN 79 0055	usně, textil vláknité usně useň, obuv
13	Stanovení obsahu primárních aromatických aminů	ČSN 62 1156	usně, syntetické usně


**PŘÍLOHA P IV: ČESKOSLOVENSKÁ STÁTNÍ NORMA –
STANOVENÍ VYLÚHOVATELNÉHO CHRÓMU Z USNÍ**

MDT 675.06

ČESKOŠLOVENSKÁ ŠTÁTNA NÓRMA

Schválená: 12. 11. 1980

ČSN 79 3873

	Skúšanie usní STANOVENIE VYLÚHOVATEĽNÉHO CHRÓMU Z USNÍ	ČSN 79 3873
		JK -
<p>Испытание кож. Определение содержания вымываемого хрома из кож</p> <p style="text-align: right;">Testing of leathers. Determination of the content of the extractible chrome in leathers</p> <p style="text-align: center;">Táto norma platí pre stanovenie obsahu vylúhovateľného chrómu z usní obsahujúcich chróm.</p> <p>Definícia</p> <p>1. Obsah vylúhovateľného chrómu z usní (ďalej len <i>obsah chrómu</i>) — množstvo chrómu vylúhovateľného vodou z usní vzťahujúce sa na jednotku hmotnosti skúšanej vzorky usne.</p> <p>Merná jednotka</p> <p>2. Obsah chrómu (<i>Cr</i>) sa vyjadruje v $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$.</p> <p>Účel a význam skúšky</p> <p>3. Stanovenie obsahu chrómu umožňuje posudzovať usne (obsahujúce chróm) z hľadiska zdravotnej neškodnosti.</p> <p>Podstata skúšky</p> <p>4. Podstatou skúšky je spektrofotometrické stanovenie obsahu chrómu vylúhovateľného vodou za statických podmienok zo skúšanej vzorky usne. Indikácia je založená na citlivej reakcii chrómanov s difenylkarbazidom po predchádzajúcej mineralizácii rušivých súčastí výluhu a oxidácii trojmocného chrómu na šesťmocný.</p> <p>Skúšobné zariadenie a pomôcky</p> <p>5. Kuželová banka s kuželovým zábrusom na 250 ml podľa ČSN 70 4039.</p>		
Predtým návrh ČSN 79 3873, zverejnenie schválené 15. 3. 1976		Účinnosť od: 1. 10. 1981

Vydavateľstvi Úřadu pro normalizaci a měření, Praha

05659

Objektívny fotometer s monochromátorom a s optickou dĺžkou kyviet najmenej 10 mm.

Váhy jemné (analytické) podľa ČSN 17 7001.

Osemmiestny stojan na mineralizáciu.

Kjeldahlove mineralizačné banky na 250 ml podľa ON 70 4049.

Odmerné banky na 100 ml podľa ČSN 70 4106.

Sada pipiet na 1 až 100 ml podľa ČSN 70 4119.

Sada odmerných valcov na 10 až 50 ml podľa ČSN 70 4117.

Filtračný lievik A-55, P 160, Sial podľa ON 70 4875.

Sklenená strička podľa ON 70 4058.

Varné kamienky z neglazúrovaného porcelánu.

Sklenené guľôčky približne priemeru 3 mm.

Poznámka: Fotometer vyhovujúci uvedeným požiadavkám je napr. Spekol (Carl Zeiss, Jena, NDR), VSU-2 (Carl Zeiss, Jena, NDR).

Chemikálie

6. Ak sa neuvádza inak, používajú sa chemikálie akosti „pre analýzu“ (p. a.) a destilovaná voda podľa ČSN 68 4063.

Zásobný roztok chrómu: 0,2829 g dvojchrómanu draselného sa rozpustí v destilovanej vode a doplní na 1 liter.

Základný roztok chrómu: 10 ml zásobného roztoku sa zriedi na 200 ml (1 ml obsahuje 5 μg Cr).

Kyselina sírová zriedená 1 + 1.

Kyselina dusičná 65%.

Čpavok vodný koncentrovaný 25%.

Kyselina fosforečná, odmerný roztok, $c(1 \text{ H}_3\text{PO}_4) = 10 \text{ mol/l}$.

Manganistan draselný, 0,5% roztok vo vode.

Difenylykarbazid, 1% roztok v acetóne (bezfarebný, pripraviť vždy čerstvý).

Azid sodný, 1% roztok vo vode.

Metyloranž, 0,025% roztok vo vode.

Skúšobné vzorky a ich príprava

7. Skúšobná vzorka usne sa odoberie podľa ČSN 79 3801 a z nej sa vyseknú vedľa seba dve skúšobné telesá kruhového tvaru priemeru 70 mm a zistí sa hmotnosť každého skúšobného telesa na 0,01 g.

Postup skúšky

8. Po zistení hmotnosti sa vloží skúšobné teleso do kužeľovej banky, do ktorej sa vsypalo asi 10 sklenených guľôčok.

Pipetou sa pridá 100 ml destilovanej vody a banka sa uzavrie. Je potrebné, aby skúšobné teleso bolo v celej ploche ponorené vo vode (neplávalo na povrchu). Možno toho dosiahnuť napr. pridržením sklenenou tyčinkou. Po 72 hodinách státia pri teplote $(22,5 \pm 2,5)$ °C sa výluh nad skúšobným telesom zleje cez filtračný lievik s fritou a ihneď sa podrobí analýze.

Do Kjeldahlovej mineralizačnej banky sa odpipetuje časť výluhu obsahujúceho 10 až 100 μg chrómu a objem sa upraví (pridaním destilovanej vody, prípadne odparením) asi na 10 ml. Potom sa pridá 10 ml kyseliny sírovej, 20 ml kyseliny dusičnej, varné kamienky a zahrieva sa až do unikania bielych dymov kysličníka sírového (objem reakčnej zmesi asi 5 ml) a ďalších 5 minút navyše.

Roztok sa ochladí na laboratórnu teplotu, opatrne zriedi destilovanou vodou asi na 15 ml a zneutralizuje čpavkom na metyloranž (2 kvapky až pred koncom neutralizácie). Potom sa prevedie späť na kyslú reakciu odmerným roztokom kyseliny fosforečnej (niekoľko kvapiek) a pridá sa 1 ml kyseliny fosforečnej navyše.

Objem roztoku sa v tejto banke upraví destilovanou vodou približne na 50 ml a roztok sa zahreje po var. Pridá sa 1 ml roztoku manganistanu draselného (ak tmavé fialové sfarbenie roztoku slabne, prídavok sa opakuje), po 5 minútach varu pridá sa 1 ml roztoku azidu sodného a varí sa ďalšiu minútu. Kým sfarbenie manganistanu nezmizne, prídavok roztoku azidu sodného a var sa opakujú.

Reakčná zmes sa ochladí na laboratórnu teplotu, kvantitatívne prevedie do odmernej banky na 100 ml obsahujúcej 1 ml roztoku difenylkarbazidu a doplní sa po značku destilovanou vodou. Po 10 minútach státia sa meria extinkcia pri 540 nm proti destilovanej vode, od ktorej sa potom odčíta hodnota extinkcie slepého pokusu. Hodnota extinkcie slepého pokusu sa získá rovnakým pracovným postupom s použitím destilovanej vody miesto vzorky výluhu.

Poznámky:

1. Pri nedodržaní určeného postupu mineralizácie, najmä jej mierneho priebehu a času odparovania dymov kysličníka sírového, nastáva vylučovanie bielej, ťažko rozpustnej zrazeniny obsahujúcej chróm. Mineralizačná banka sa neuzaviera.
2. Ak reakčná zmes zostane po mineralizácii mierne sfarbená, pridá sa po zriedení vodou na 15 ml kyselina dusičná a mineralizácia sa opakuje.
3. Neutralizačný indikátor metyloranž sa pridáva až pred koncom neutralizácie (po pridaní 15 ml koncentrovaného čpavku), lebo indikátor v tomto reakčnom prostredí stráca rýchlo na účinnosti.

Kalibračná krivka

9. Základný roztok v rozmedzí od 10 do 100 μg chrómu (2, 5, 10, 15 a 20 ml) sa podrobí rovnakým operáciám ako analyzovaná vzorka na dosiahnutie rovnakého reakčného prostredia. Meria sa extinkcia proti destilovanej vode a odčíta sa hodnota extinkcie slepého pokusu. Kalibračná krivka (závislosť extinkcie meraného roztoku na obsahu chrómu v μg) sa určí matematicky, a to metódou najmenších štvorcov podľa ČSN 01 0252.

Výpočet výsledkov z nameraných hodnot

10. Obsah chrómu (Cr) v $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ sa vypočíta podľa vzorca:

$$Cr = \frac{a}{b \cdot v} \cdot 100,$$

kde a je množstvo chrómu v μg , určené z kalibračnej krivky,

b hmotnosť skúšobného telesa v g,

v časť výluhu v ml odobraná na analýzu,

100 objem destilovanej vody v ml, odobranej k vyluhovaniu skúšobného telesa.

11. Výpočet obsahu vyluhovateľného chrómu sa zaokrúhľuje na dve desatinné miesta podľa ČSN 01 1010.

Z dvoch nezávislých stanovení je rozhodujúca vyššie zistená hodnota.

Zápis o skúške

12. V zápise o skúške sa uvedie:

a) odvolanie na túto normu,

b) dátum skúšky,

c) označenie usne, výrobcu a dodávateľ,

d) hodnoty obsahu vyluhovateľného chrómu zistené podľa čl. 10 a 11,

e) podrobný popis všetkých prípadných odchýlok počas skúšky.

ERROR: ioerror
OFFENDING COMMAND: image

STACK: