

Studium možných negativních účinků barviv na organismus při nošení obuvi

Kristýna Maloňová

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 MALOŇOVÁ**

Studijní program: **B 2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**

Téma práce: **Studium možných negativních účinků barviv na organismus při nošení obuvi**

Zásady pro vypracování:

1. Definujte useň, popište její význam pro spotřební kožedělné výrobky, význam barvení usní, včetně nejpoužívanějších barviv
2. Zpracujte přehled kožedělného průmyslu v ČR po roce 1989 (postupný útlum v důsledku přesouvání výroby do asijských zemí)
3. Popište mechanismus vzniku aromatických aminů z azobarviv
4. Toxické a karcinogenní účinky některých aromatických aminů (lékařské studie, pokusy na zvířatech)
5. Doporučte metodiku na stanovení aromatických aminů v usních

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

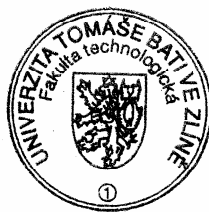
Datum zadání bakalářské práce: **30. listopadu 2005**

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

Souhlasím s tím, že s výsledky mé práce může být naloženo podle uvážení vedoucího bakalářské práce a ředitele ústavu. V případě publikace budu uvedena jako spoluautor.

Prohlašuji, že jsem na celé bakalářské práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala.

Ve Zlíně, 02. 06. 2006

.....

podpis

RESUMÉ

Anotace

V bakalářské práci jsem se zabývala studiem možných negativních účinků azobarviv používaných k barvení usní na organismus při nošení obuvi. V úvodní části jsem se zaměřila na barvení usní. V další části jsem se věnovala vývoji kožedělného průmyslu v českých zemích za posledních 15 let a vzrůstajícím importu obuvi, zejména z asijských zemí. Zaměřila jsem se na význam sledování kvality usňových výrobků, zejména pak na obsah potencionálních škodlivých látek. Hlavní část práce se věnuje studiu negativních účinků, některých azobarviv, respektive karcinogenních aminů na spotřebitele v souvislosti s užíváním kožedělných výrobků a metodám stanovení aromatických aminů.

Klíčová slova: obuv, azobarviva, karcinogenní aminy, useň, barvení

Abstract

The aim of bachelor thesis is to study possible negative effects of azo-dyes on organism at wearing shoes. Azo-dyes are widely used for dyeing of leathers, and some of them through reductive cleavage may release amines, some of them are labeled as carcinogenic. In opening part I focus on colouring of leathers. In the next part I stick to development of leather industry in The Czech Republic in the last 15 years, and growing import of shoes, especially from the countries of Asian continent. The main part of thesis deals with the importance of monitoring leather products quality, especially with those of harmful effect. Further, study of negative effect of some azo-dyes or carcinogenic amines on human being in connection with usage of leather products and methods of determination aromatic amines are discussed.

Key words: dyeing, shoe, azo-dyes, carcinogenic amines, leather

OBSAH

ÚVOD.....	8
1 USEŇ JAKO ZÁKLADNÍ MATERIÁL KOŽEDĚLNÉHO PRŮMYSLU	9
1.1 Surová kůže	9
1.2 Rozdělení usní	10
1.2.1 Podle použité suroviny a podle způsobu činění:	11
1.2.2 Podle povrchové úpravy a podle zpracování.....	12
1.2.3 Podle způsobu dělení usní tzv. kruponáže	12
1.3 Předúprava usní.....	13
1.3.1 Historie barvení usní	15
1.3.2 Mechanismus barvení usní	15
1.3.3 Dělení barviv	16
1.3.4 Druhy barviv.....	17
2. STATISTICKÉ ÚDAJE O VÝVOJI KOŽEDĚLNÉHO PRŮMYSLU.....	19
2.1 Kožedělný průmysl v ČR	19
2.2 Dovoz obuvi z ČLR.....	21
2.3 Stav kožedělného průmyslu ve Zlínském kraji.....	22
3. VÝZNAM SLEDOVÁNÍ KVALITY SPOTŘEBNÍCH VÝROBKŮ V MALOOBCHODNÍ SÍTI.....	26
3.1 Dovoz nekvalitní obuvi.....	26
3.2 Obuv a děti	26
3.3 Memorandum „Za zdravé obouvání dětí v ČR“	29
3.4 Legislativa EU pro obuv a výrobu obuvi.....	31
4 STUDIUM NEGATIVNÍCH ÚČINKŮ AROMATICKÝCH AMINŮ NA ŽIVÉ ORGANISMY	35
4.1 Průmyslová toxikologie	35
4.2 Aminy.....	36
4.2.1 Struktura a klasifikace.....	36
4.2.2 Názvosloví.....	37
4.2.3 Fyzikální a fyziologické vlastnosti.....	37
4.3 Příprava aminů	38
4.3.1 Příprava nukleofilní substitucí	38
4.3.2 Redukční metody.....	39
4.4 Reakce aminů	41
4.4.1 Bazicita aminů.....	41
4.4.2 Alkylace aminů.....	42
4.4.3 Acylace aminů.....	42
4.4.4 Reakce s karbonylovými sloučeninami	42
4.4.5. Reakce s kyselinou dusitou	43
4.4.6 Reakce arendiazoniových solí.....	44
4.4.7 Azokopulace.....	45
4.5 Nitro- a aminosloučeniny	46
4.6 Sledování karcinogenních účinků při pokusech na zvířatech	48
4.6.1 Obecné pojmy:	48
4.7.1 Mechanismus karcinogenity azobarviv	51
4.7.2 Toxicita azobarviv.....	51
4.7.4 Studie 24 azosměsí zkoumaných na 8 myších orgánech.....	54
5. BARVIVA V ODPADU	55
5.1 Odpady	55
5.2 Legislativa o odpadech	56

5.3. Průmyslový odpad	58
5.4 Kožedělný průmysl.....	59
5.4.1 Možnosti likvidace průmyslových polutantů	59
5.5 Barviva z továren.....	60
6 STANOVENÍ AROMATICKÝCH AMINŮ	62
6.1 Seznam rizikových aromatických aminů, které vznikají rozkladem azobarviv.....	62
6.2. Seznam zakázaných barviv.....	63
6.3. Metodiky stanovení aromatických aminů	64
6.3.1 Amesův test	64
6.3.2. Rozbory karcinogenních aromatických aminů uvolněných ze škodlivého azobarviva pomocí Streptomyces SP. SS07	65
6.3.3 Stanovení zakázaných azobarviv v kůži.....	65
ZÁVĚR.....	67
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	68
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	71
SEZNAM OBRÁZKŮ	72
SEZNAM TABULEK	73

ÚVOD

V posledních letech roste význam sledování kvality výrobků a není tomu jinak i v obuvnictví. Současný český trh je zaplavován levnou obuví z asijských zemí, která mnohdy neprochází kontrolou. Nízká cena, která mnohdy odráží kvalitu výrobku, láká mnohé spoluobčany. Málokdo ale tuší, že za určitých okolností si může poškodit více či méně své zdraví. Barviva, které se používají při barvení usní nebo textilu, mohou obsahovat různé škodlivé látky, které působí negativně na lidské zdraví. Mezi další sledované škodlivé látky patří zejména volný formaldehyd, těžké kovy (As, Pb, Cd, Hg aj.), pesticidy a chróm.

Zakázaná azobarviva jsou taková, která redukčním štěpením jejich azoskupiny mohou uvolnit benzidin a některé jiné aminy, které jsou podle Vyhlášky ministerstva zdravotnictví o hygienických požadavcích na hračky a výrobky pro děti ve věku do 3 let, 84/2001 Sb. označeny jako látky s karcinogenními účinky. Může se zdát, že jsou škodlivými aromatickými aminy ohroženi jen pracovníci v chemických provozech, ale pravdou je každý z nás přichází běžně do styku s výrobky, které jsou barveny azobarvivy.

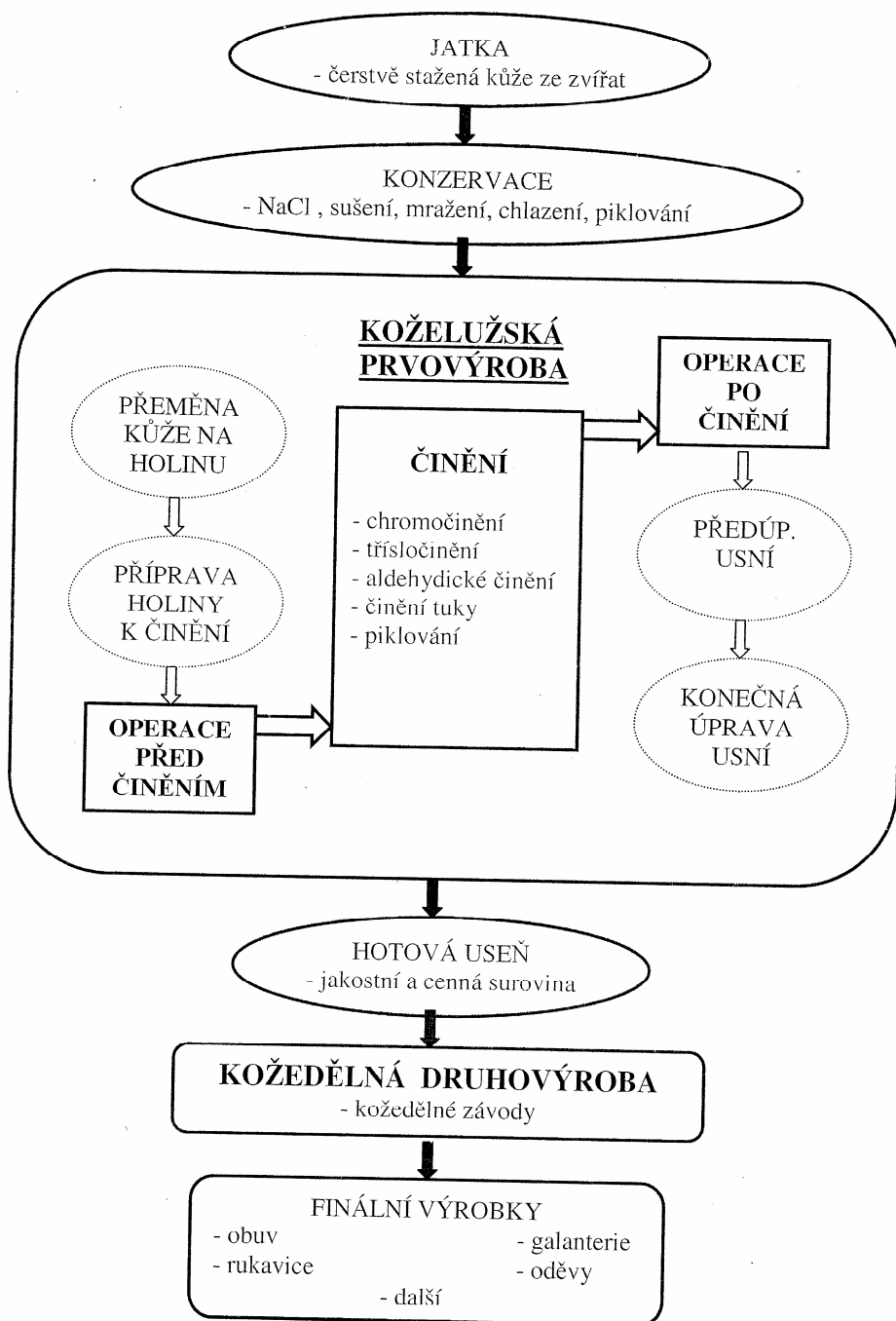
Aromatické aminy, především s aminoskupinou na jádře mají velký účinek methemoglobinemický, také nejsou vzácné alergie a karcinogenní účinky. Například benzidin je prokázáný urokarcinogen, jak u člověka, tak i u zvířat. Barvivo Sudan I, které je používáno k barvení různých materiálů vyvolává nádory jater a močového měchýře u laboratorních zvířat. U člověka karcinogenita sice prokázána není, ale nejsou výjimkou alergické reakce na toto barvivo.

Účinků škodlivých aromatických aminů na lidské zdraví je mnoho, proto je důležité jejich sledování. Detekce těchto aminů z usní se pak provádí pomocí německé normy DIN, respektive mezinárodního standardu IUC 20, který je na metodě DIN založen.

1 USEŇ JAKO ZÁKLADNÍ MATERIÁL KOŽEDĚLNÉHO PŘŮMYSLU

1.1 Surová kůže

Surové kůže se zpracovávají v koželužnách. Přeměna kůže na useň nese název vyiňování. Na obr. 1 jsou schematicky znázorněny přeměny kůže na useň.



Obr. 1 Cyklus zpracování surové kůže

Celý proces můžeme zjednodušeně rozdělit na tyto úseky:

1. Výroba holiny

- holina je škára připravená k činění, v tomto pracovním úseku je nutno přivést surovou kůži do takového stavu, aby ji bylo možné vyčiňovat. Mezi klíčové operace se řadí:

námok-účelem je dostat do kůže takové % vody, jaké obsahovala po stažení za zvířete

odchlupování-účelem je odstranit chlup a pokožku

moření-účelem je kůži změkčit

2. Vlastní činění

- jeho podstatou je působení určitých látek, které se vážou na kožní vlákno a mění jeho vlastnosti. Z kůže se stává useň. Nejčastější způsoby činění:

a) chromočinění-pomocí soli chromu-použití na usně vrchové

b) tříslučinění - pomocí třísels, získávají se z dřeva, kůry, listů apod.-používají se na usně spodkové

c) jirchářství – pomocí solí hliníku, použití na kožešiny

d) zámišnictví – rybím tukem, na rukavice

3) Úprava po činění

- vyčinění usně se musí upravovat, protože jsou tvrdé, nevzhledné a mají nerovný líc.

K operacím po činění řadíme:

barvení, mazání, měkčení apod. Podrobněji se tomuto bodu budeme věnovat v kapitole:

Předúprava usní.

1.2 Rozdělení usní

„Pod pojmem useň rozumíme kůži, která je v průběhu koželužského technologického procesu upravena tak, že nepodléhá povětrnostním vlivům a má požadované chemické, fyzikálně mechanické, vzhledové a užitkové vlastnosti. Tento materiál je ve svých estetických, zpracovatelských i užitkových vlastnostech prověřen praxí mnoha staletí. Podle druhu použité suroviny, jejího původu, způsobu činění, povrchové úpravy aj. získává useň charakteristické vlastnosti, které mají vliv na její kvalitu, užitkovou hodnotu a způsob zpracování.“(1)

„Usně jsou materiály strukturálně i geometricky značně nestejně. Vlastnosti mechanické i subjektivní každého kusu usně, a to platí i u usní stejného druhu, jsou značně rozličné. Usně nejsou stejné co do tvaru i velikosti plochy, nemají taky shodnou tloušťku. Značně nestejnorodé jsou usně rovněž pokud jde o hustotu spleti kožních vláken, a tím je následně ovlivněna pevnost v tahu jak co do jednotlivých druhů usní, tak i v jednotlivých místech a ve směrech na usni. Useň je materiál s výrazným rozdílem optických, mechanických a další vlastností-anizotropie. Nestejnost, anizotropie, rozsah vad a různé poškození určuje způsob jejich dalšího zpracování. Proto každá individuální useň vyžaduje individuální zpracování.“(2)

Rozdělení usní podle jednotného hlediska je obtížné. V praxi se setkáváme s rozdělením usně zpravidla podle různých klasifikačních znaků (3).

1.2.1 Podle použité suroviny a podle způsobu činění:

a) Podle použité suroviny: z hověziny, teletiny, koziny, vepřovice, koniny, skopovice, divočiny, plazů

b) Podle způsobu činění: charakteristické vlastnosti usní, které jsou pak vhodné pro speciální způsoby zpracování a použití, závisejí na způsobech činění nebo na kombinacích činění.

Tříselná useň je kůže vyčiněná rostlinnými, popřípadě syntetickými třísly, nebo kombinací ve vodném nebo rozpouštědlovém prostředí.

Zakládaná useň je tříselná useň dočiněná v ponorech a zásypech, v přírodním provedení, která se vyrábí z těžších hovězin.

K *chromitým usním* patří kůže vyčiněné bazickými chromitými solemi.

Kombinovaná useň je vyčiněná kůže nejméně dvěma různými činivy. Rozeznávají se usně např. chromitotříselné, chromitohlinité apod.

Sulfochloridové usně jsou ty, které jsou vyčiněné sulfochloridy uhlovodíků.

Jircha je kůže vyčiněná jíchou-suspenze pšeničné mouky a žloutků v roztoku síranu draselno-hlinitého a chloridu sodného.

Zámišova useň se označuje kůže vyčiněná oxidačními produkty polovysychavých tuků, zejména rybích (tranů).

1.2.2 Podle povrchové úpravy a podle zpracování

1. Podle povrchové úpravy:

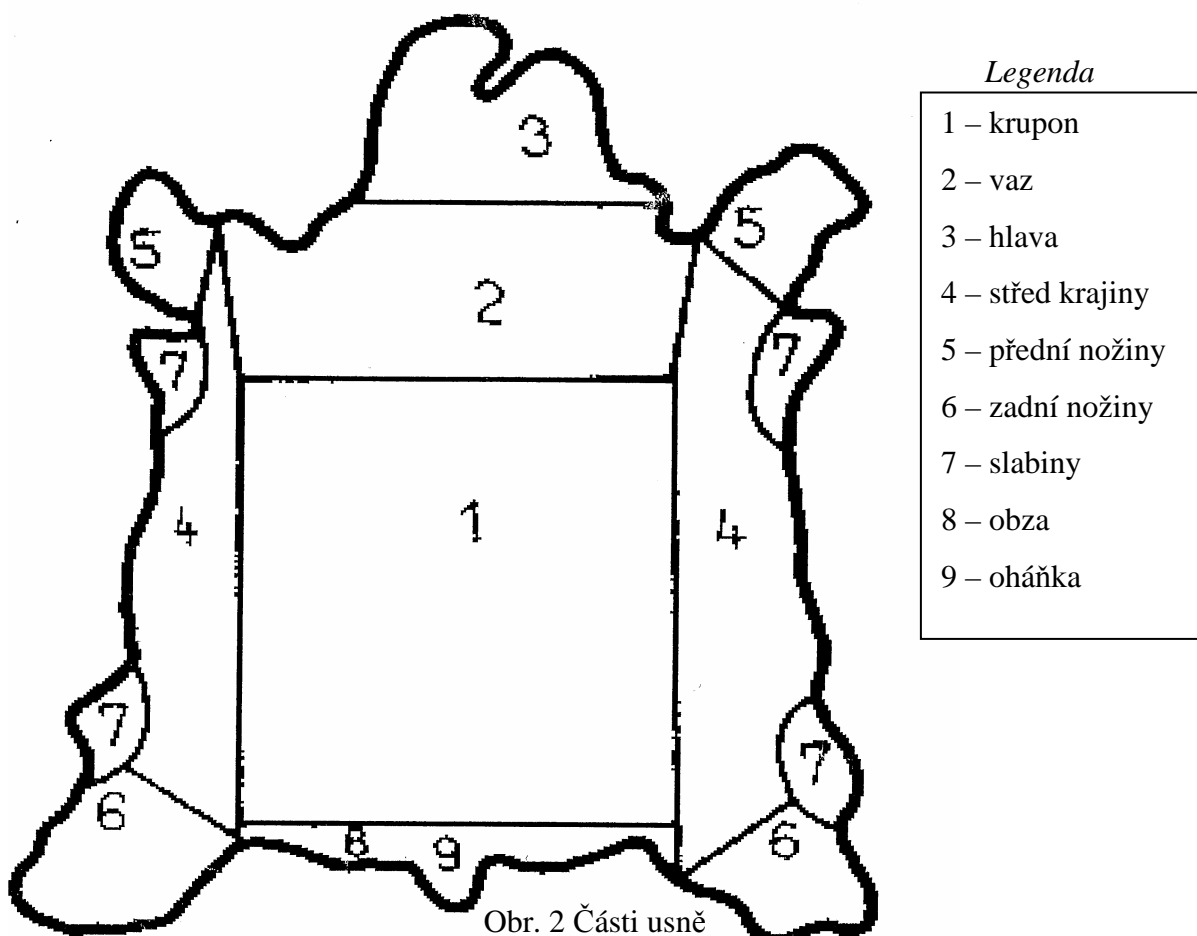
- Podle stavu líce rozeznáváme usně s přírodním, hladkým, broušeným a tlačným lícem-tzv. desénová úprava.
- Podle použitých pojidel v konečné úpravě se rozlišuje úprava kaseinová, kaseinopryskyřičná, nitrocelulosová a polyurethanová.
- Podle konečné úpravy líce se úprava dělí na anilinovou, poloanilinovou, vlasovou, lakovou a zvláštní (například metalizovaný efekt, dvoubarevný efekt aj.).

2. Podle způsobu zpracování a určení

usně: obuvnické, oděvnické, rukavičkářské, sedlářské, čalounické, brašnářské, řemenové, apod.

1.2.3 Podle způsobu dělení usní tzv. kruponáže

Rozeznáváme: celé usně, půlky, krupony, vazy, předky, zadky aj. viz. obrázek 2 Části usně



1.3 Předúprava usní

„Pod pojmem předúprava se rozumí soubor mechanických operací a chemických procesů, které bezprostředně navazují na činění a dávají usním trvalé vlastnosti. Jde o komplex účinků zasahujících strukturu kolagenových vláken. Konečnou fází předúpravy je sušení, při němž nastává stabilizace chemických a fyzikálních vlastností usní následkem trvalého odstranění vody vázané v molekulách.

Tento výrobní úsek se považuje za jeden z nejdůležitějších hlavně proto, že umožňuje vcelku dobře regulovat výslednou kvalitu usní. Díky tomu lze useň přizpůsobovat nárokům módy i požadavkům druhovýroby na omak, měkkost, barevnost, atraktivnost líce apod.

Během předúpravy lze do určité míry též eliminovat důsledky nekvalitní suroviny, což je ve stádiu nevyčiněné kůže obtížné, protože ta se chová velmi různorodě. Mohou se zde odstranit i mnohé vady z předchozí výroby, které poznáme až po vyčinění. Velkou výhodou předúpravy je také možnost do určité míry odstranit volný líc a snížit rozsah slabin, což usnadňuje další koželužské zpracování a hlavně zvyšuje využitelnost usně v druhovýrobě.

Také povrchová a konečná úprava klade speciální požadavky na chování materiálů při zpracování, jako například na pevnost a savost líce nebo tažnost. Jinak mohou vznikat závažné potíže při zpracování a výrobek má horší kvalitu.

Často se setkáváme se značnými požadavky na jakost usní pro speciální použití. Jde například o zvýšenou odolnost vůči vodě, teplu, oleji nebo oděru. I tyto tzv. užité vlastnosti můžeme usním dodat ve stádiu předúpravy.

Metody opracování usní v rámci předúpravy

Rozdělujeme je podle účinků na useň takto:

a) mechanické

- provádějí se na strojích, usně po vyčinění obsahují vždy značné množství vody. Jsou měkké, pružné a jejich další opracování je velmi obtížné. Proto musíme usně mechanicky opracovávat

b) chemické

- probíhají v sudech, cílem je dodat do usně vhodné chemikálie a dosáhnout jejich chemického navázání na vyčiněné kolagenové vlákna

c) fyzikálně chemické

– dochází k nim při sušení, fyzikální vlivy spočívají v tom, že se nevratně odstraní nadměrná voda, přitom se změní objemy pórů a tepelnými stabilizačními pochody se zkrátí délka vláken. Z hlediska chemických změn je nejdůležitější odpařování vody vázané v molekulách usně, což způsobuje hluboké strukturální přeměny.

V tabulce 1 je uveden přehled nejdůležitějších vlastností, které může useň během předúpravy získat. Předúprava jako celek se skládá z mnoha operací a procesů. „(4)

Tab.I Přehled operací úpravy po činění

Proces-operace	Význam – dosažené vlastnosti usně
<i>Vyrovnaní tloušťky</i>	Použitelnost v druhovýrobě je snadnější
<i>Neutralizace</i>	Kresba líce, omak, pevnost líce, obrusivost, křehkost, propustnost pro vodní páry a vzduch
<i>Barvení</i>	Barva povrchu, popř. řezu usně, stejnoměrnost barevného odstínu povrchu
<i>Mazání</i>	Měkkost, ohebnost, omak, hygienické vlastnosti, pevnost, tažnost, výtěžnost, tepelně izolační vlastnosti, plošná roztažnost, savost líce
<i>Plnění</i>	Význam pro sušení a broušení, odstranění slabin, zlepšení vlastnosti líce, obtěžkání spodkových usní, úprava řezu podešví, snazší pružnost, vláčnost, odstranění volného líce.
<i>Impregnace</i>	Specifické vlastnosti, odolnost vůči vodě, oleji, zvýšeným teplotám, stárnutí, oděru, snížení nasákavosti spodkových usní
<i>Vyrážení</i>	Kresba líce, uvolnění struktury, plastičnost, tažnost, pevnost, vyhlazení líce
<i>Sušení</i>	Hygienické vlastnosti, plošná výtěžnost, pružnost, schopnost udržovat vymodelovaný tvar, stejnoměrnost fyzikálně chemických vlastností v podélném a příčném směru.

Jednou z metod předúpravy usní je barvení.

1.3.1 Historie barvení usní

„Usně se barvily již ve starověku. V Římském císařství byla vyspělým střediskem barvení usní dnešní Sýrie. Usně se barvily nachem a výtažky různých rostlinných barviv. V XIX. století se zpočátku barvily zvláště jirchy, ale zčásti i tříslené usně, výtažky barevných dřev.

Převrat způsobil vynález syntetických barviv v druhé polovině XIX. století. Jejich technologie se po vynálezu prvního syntetického barviva mauveinu, Angličanem Perkinem, velmi rozvinula, zejména v Německu. V koželužství způsobil současně další převrat vynález chromočinění. „ (5)

„Syntetická barviva již na začátku svého období předčila přírodní barviva pestrostí a jasností svých odstínů, měla však nevýhodu v malé stálosti barevného odstínu na světle. Tato závada byla odstraněna v průběhu dalšího vývoje, především se o to postaral objev azobarviv (Gries roku 1862), syntetická barviva téměř ve všech oblastech průmyslové výroby postupně vytlačila barviva přírodní.“ (6)

„V dnešní koželužské praxi zcela převládá barvení chromitých usní, popř. usní chromotříselných, určených na svršky obuvi a rukavice. V nepatrném rozsahu se barví usně tříselné na vazby knih, usně galanterní aj.“ (7)

1.3.2 Mechanismus barvení usní

„Proces barvení usní se skládá z několika fyzikálních a chemických pochodů probíhajících mezi roztokem barviva a vyčiněnou usňovou hmotu. Při studiu vybarvování usní musíme vycházet z principu aktivity iontů. Povrchový náboj získaný během činění usní je nejdůležitějším kritériem předurčující typ použitelného barviva.

Základními podmínkami vybarvování usní je difúze barviva v roztoku, jeho uložení na vláknech a vlastní reakce vlákna s barvivem. Obě počáteční fáze tohoto procesu přímo ovlivňují rychlost vybarvování a stejnoměrnost dosaženého odstínu, zatímco poslední část je důležitá hlavně pro kvalitu vybarvení, pro dosažený odstín a pro stálost při dalším zpracování usně a během jejího používání.

Pronikání barviva z roztoku do usně závisí mimo jiné na teplotě, na velikosti molekul a náboje barviva, jakož i na mechanickém pohybu při barvení, zatímco ukládání barviv na vláknech je ovlivňováno výlučně jejich vlastnostmi. Způsob rozložení a ukládání barviv má vliv na vybarvení. Schopnost vláken přijímat barviva je v podstatě dána jejich chemickým složením a také fyzikálními vlastnostmi. Vláknina vyčiněná solemi chromu mají na svém povrchu nadbytek kladných nábojů, proto je můžeme dobře barvit takovými barvivy, která ve vodném roztoku nesou záporný náboj. Schopnost usně vázat tato barviva můžeme zvýšit jejím okyselením, snižuje se pak sušením, přetríslením nebo zalkalizováním. Trísločiněné usně mají náboj záporný, mohou se proto barvit pouze barvivy bazickými.

1.3.3 Dělení barviv

1. Z hlediska technické aplikace je velmi důležitá rozpustnost barviv ve vodě. Podle této vlastnosti se dělí barviva na dvě skupiny:

a) ve vodě rozpustná

se mohou díky této vlastnosti vlivem disociace chovat jak barvené ionty, které s vybarvovaným materiálem – substrátem – vytvářejí poměrně pevné vazby

b) ve vodě nerozpustná

nerozpustná barviva se od pigmentů liší tím, že jsou schopna probarvovat useň, zatímco pigmenty v důsledku toho, že mají poměrně velké částice, zůstávají jen na povrchu. Vybarvování těmito látkami vyžaduje speciální postup a podmínky. Patří sem sirná barviva vyvíjená na vlákně. Jejich vybarvení jsou velmi stálá, avšak nelze dosáhnout živých zářivých odstínů.

2. Na základě aktivity iontů, vysvětlující mechanismus procesů předúpravy, rozdělujeme barviva na tyto tři skupiny:

a) barviva kationaktivní – bazická

usně vybarvují z okyselené lázně. Obtížně vnikají do škály, a proto dávají jen povrchové, na světle málo stála vybarvení. Nepříznivě na ně působí kromě horké vody i přítomnost elektrolytů. Vzhledem k náboji jsou tato barviva přímo použitelná jen na trísločiněné usně.

b) barviva anionaktivní

mohou reagovat jen s takovými kožními bílkovinami, u nichž je činěním oslaben záporný náboj nebo jsou v nich přítomny chromité komplexy. Patří sem převážná část koželužských barviv.

Barviva anionaktivní se dále člení na:

- *kyselá* – probarvují useň dobře do hloubky, stále a stejnoměrné vybarvení
- *přímá* – mají větší molekulovou hmotnost-neprobarvují do hloubky

c) barviva heteropolární – amfoterní

obsahují oba druhy nábojů, barviva mají větší molekulovou hmotnost, špatně probarvují, zůstávají na povrchu usně. Výhodou je, že se daleko lépe vážou a tím je ovlivněna stálost barviva ve vodě.,(8)

1.3.4 Druhy barviv

„Barviva můžeme třídit podle různých hledisek, nejčastěji se však používá klasifikace podle chemické struktury nebo podle technologických vlastností“ (9). Dle chemických vlastností rozlišujeme barviva na:

- 1) Nitrobarviva – jednoduchá struktura nitrovaných fenolů nebo aminů, tato skupina není příliš důležitá.
- 2) Nitrosobarviva – vyznačuje se nitrososkupinou NO na aromatickém jádře. Tato skupina není též příliš významná.
- 3) Azobarviva – mají jednu nebo více azoskupin $-N \equiv N -$. Jsou největší skupinou syntetických barviv. Azobarviva se ještě dělí podle toho kolik mají azoskupin v jedné molekule, tedy: monoazobarviva, disazobarviva, apod.
- 4) Difenylnmethanová barviva – obsahují difenylnmethan. Tato barviva jsou již zastaralá.
- 5) Trifenylnmethanová barviva – jsou strukturálně podobná barvivům difenylnmethanovým.
- 6) Barviva, které mají v řetězci heterocyklus – barviva xantenová, azinová, oxazinová
- 7) Antrachinonová barviva – základem je antrachinon, tyto barviva se využívají hlavně při barvení textilu.
- 8) Indigoidní barviva – deriváty indolu nebo thionaftalenu
- 9) Sírnatá barviva – výroba je prováděna tavením jednoduchých aromatických aminů se sírou a sulfidem sodným.
- 10) Cyaninová barviva – jsou tvořena deriváty chinolinu, uplatnění je hlavně ve fotografii.

11) Solubilizovaná kypová barviva – sulfoestery redukovaných forem kypových barviv ze skupiny antrachinonové

12) Ostatní barviva – všechny ostatní, které nejsou zařazeny do předchozích skupin.

2. STATISTICKÉ ÚDAJE O VÝVOJI KOŽEDĚLNÉHO PRŮMYSLU

2.1 Kožedělný průmysl v ČR

Tab. II Základní ukazatele průmyslu v odvětví kožedělném rok 2000 a 2003

	počet subjektů	počet zaměstnanců (tis.fyz. osob)	mzdy zaměstnanců (mil. Kč)	průměrná hrubá měsíční mzda 1 zaměstnance (Kč)	účetní přidaná hodnota* (mil. Kč běžné ceny)
2000	170	19	1 955	8 712	3 087
2003	153	11	1 332	10 044	1 942

* vyjádřena jako rozdíl mezi výkony vč. obchodní marže a výkonovou spotřebou

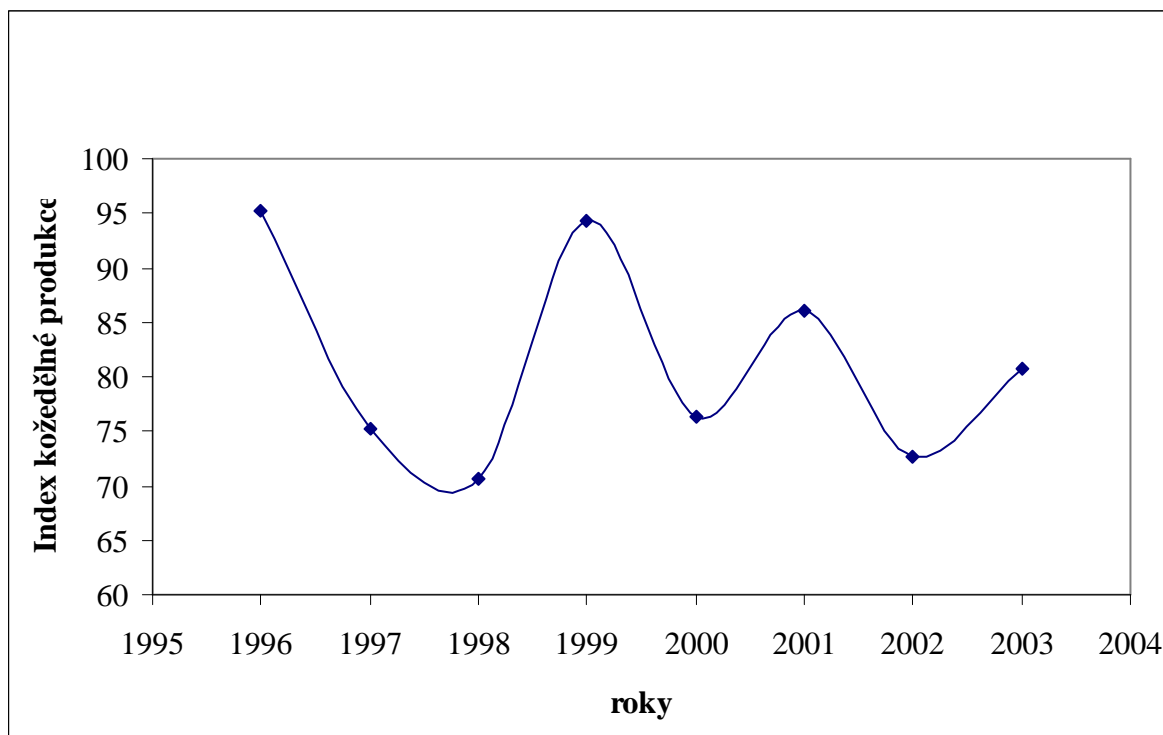
Index kožedělné produkce

„Výpočet indexu průmyslové, tedy v našem případě kožedělné produkce, se opírá o měsíční výsledky statistiky produkce kožedělných výrobků. Zobecňuje trendy produkce postupnou agregací indexů produkce vybraných výrobků – reprezentantů.“(10)

Tab. III Index kožedělné produkce v letech 1996 - 2003

Index kožedělné produkce							
1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003
95,2	75,2	70,6	94,4	76,3	86,0	72,7	80,7

Za základ, tedy 100% , se považuje rok 1989.



Obr.3 Kožedělná výroba

Z grafu je patrné, že kožedělná výroba má neustálou tendenci klesat. Tento trend útlumu obuvnického průmyslu a také mnohdy likvidace kožedělného průmyslu má za následek více faktorů. Asi největší podíl je v důsledku ztráty bývalých trhů a také v důsledku levné obuvi z asijských zemí.

V časech minulých měl kožedělný průmysl, hlavně obuvnictví v naší zemi velkou tradici. Největší mírou se o to zasloužil Tomáš Baťa a jeho pokračovatelé. „Když se Tomáš Baťa narodil, patřilo řemeslo z něhož vytvořil své království k nejnižším ve společenské hierarchii. Když v roce 1932 zemřel, byl na nejlepší cestě k dosažení svého ideálu – obouvat lidstvo. V polovině 20. let oznámil, že míří na výrobu 100 000 párů obuvi denně a výstavbu Zlína jako obce pro 50 000 obyvatel. Tehdy řekl: „Buďme králi ve svých snech, ale buďme obchodníky při jejich provádění.“⁽¹¹⁾ Zlín se rozrůstal a obuvnictví s ním.

Tradice výroby obuvi se v naší zemi udržela i v komunismu, hlavně co se týče rozsahu vyrobených kusů. Ty měly zajištěný odbyt v zemích, které měly stejný režim, ale vyváželo se i do zemí, které nebyly pod nadvládou komunismu. Po pádu komunismu se trh uvolnil pro konkurenci, to mělo za následek pokles odběru a proto i produkce se musela snížit.

Dalším problémem útlumu obuvnického průmyslu je vývoz z asijských zemí. Konkurence spočívá hlavně v ceně výrobků. Tato cena odráží levnou pracovní sílu, nekvalitnost použitého materiálu, nehygieničnost výrobků a pod.

2.2 Dovoz obuvi z ČLR

„Po ukončení systému kvót na dovoz obuvi do zemí Evropské unie (zavedených v roce 1994) dne 1. ledna 2005, zavedla Evropská komise na žádost členských států, v souladu s nařízením Komise č. 117/2005, systém přehledných údajů.

Oficiální přehledné údaje Evropské komise ukazují, že v prvních 4 měsících roku 2005, ve srovnání se stejným obdobím loňského roku, došlo k 700 procentnímu zvýšení dovozu. Od ledna do dubna 2004 bylo z Číny dovezeno 23,8 milionů párů obuvi v hodnotě více než 90 milionů EUR, což představuje průměrnou cenu 4,13 EUR za pár. Ve stejném období roku 2005 bylo z Číny dovezeno již 161,9 milionů párů obuvi v celkové hodnotě 481,3 miliony EUR, při průměrné ceně 2,97 EUR za pár. Tato čísla představují pouze dovoz z Číny.

Pan Rossan Soldini, předseda ANCI (Associazione Nazionale Calzaturifici Italiani – Italské národní obuvnické asociace) řekl: „Domníváme se, že přišel čas, aby Evropská unie začala naslouchat argumentům obuvnického průmyslu, který je v celé Evropě v krizi především v důsledku záplavy čínských výrobků. Po třicet let jsme bojovali proti konkurenci z Brazílie, Jižní Koreje a Tchaj-wanu, jež nastala v důsledku globalizace. Vždy jsme zaujímali přední postavení ve výzkumu a inovaci, kvalitě a designu našich výrobků, a to bez jakékoliv finanční pomoci. Nebojíme se soutěže s výrobci, kteří zaměstnávají levnou pracovní sílu. Jsme však bezmocní v případě invaze výrobků takového rozsahu a za ceny odpovídající ceně pouhých surovin. Tato situace vede k dumpingu na všech frontách souvisejících se sociálním postavením, životním prostředím a měnou.“ (12)

Tab.IV Dovoz obuvi celkem v roce 2004 v ČR

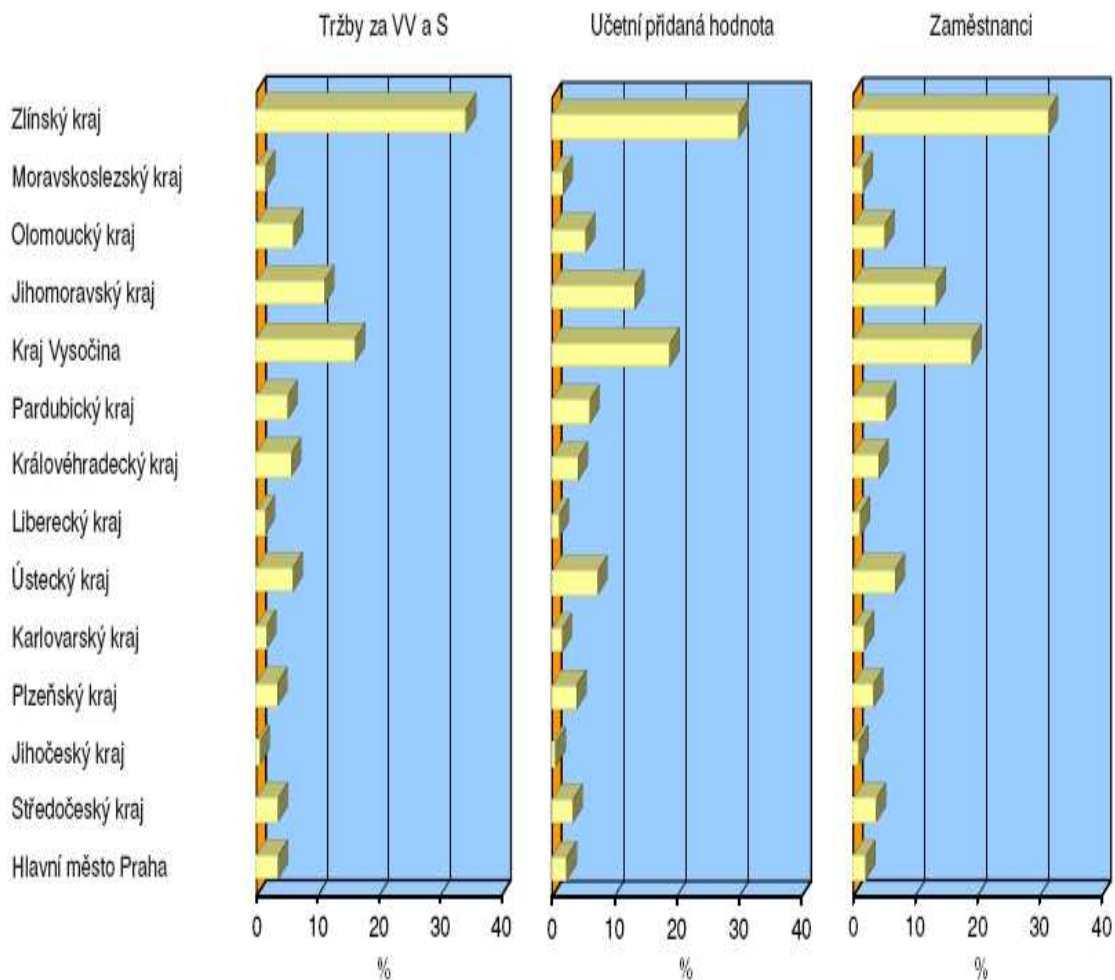
Země původu	Počet párů	Fakturovaná cena (v Kč)	Průměrná fakturovaná cena za jednotku (v Kč)
Čína	32 888 392	1 381 932 492	43
Hongkong	209 429	24 336 848	117
Indonésie	296 686	105 752 602	357
Indie	337 708	106 641 159	316
Jižní Korea	19 062	13 620 369	715
Pakistán	48 419	7 676 859	159
Singapur	2 885	820 173	284
Thajsko	157 557	52 606 111	334
Tchaj-wan	36 068	11 203 274	311
Vietnam	1 177 167	369 330 739	314
Celkem	35 173 373	2 073 920 626	60

Dle Tab. IV „(12)“ je patrné, že největší problémovou zemí při zahlcování českého trhu je Čína. Její dovoz tvoří 95,3 % z celkového dovozu do naší země.

2.3 Stav kožedělného průmyslu ve Zlínském kraji

Živým důkazem poklesu obuvnictví je Zlín. Výrobní závody ,ve kterých se obuv vyráběla, jsou rozprodány na malé části obchodníkům, v lepším případě, v horším tyto budovy chátrají.

Když se podíváme na závody v této době, je až neuvěřitelné, že taková obrovská továrna sloužila celá na výrobu obuvi. Stále však Zlínský kraj nese největší podíl ve výrobě obuvi v ČR, jak nám vypovídá Obr. 4 „(13)“



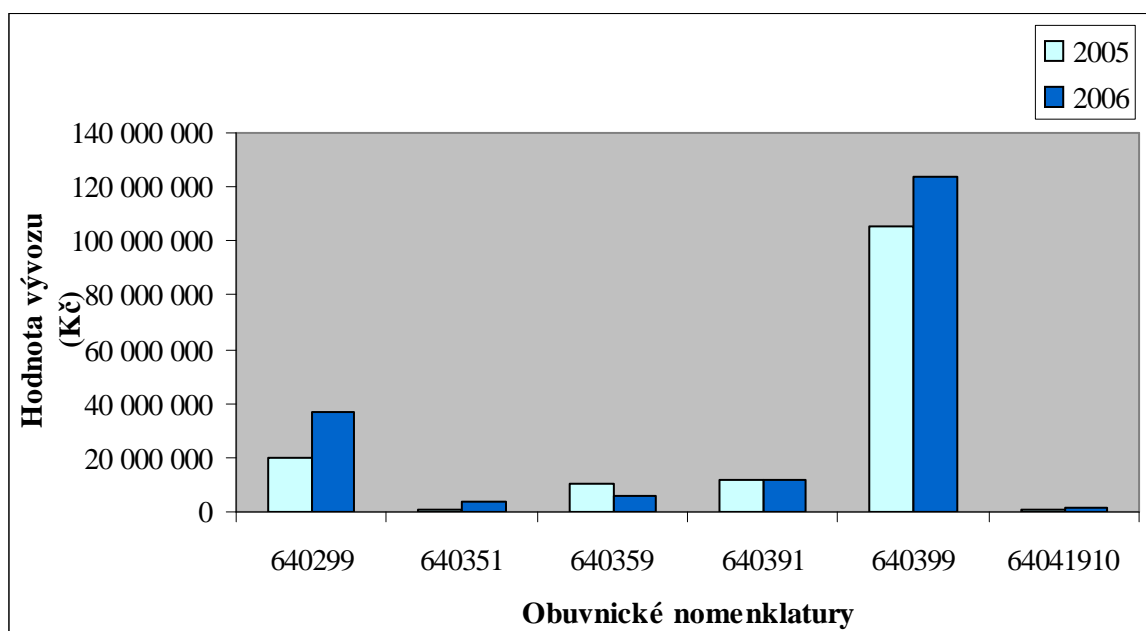
Obr.4 Podíl krajů na produkci obuvi v roce 2002

2.4 Vývoz obuvi do zemí EU

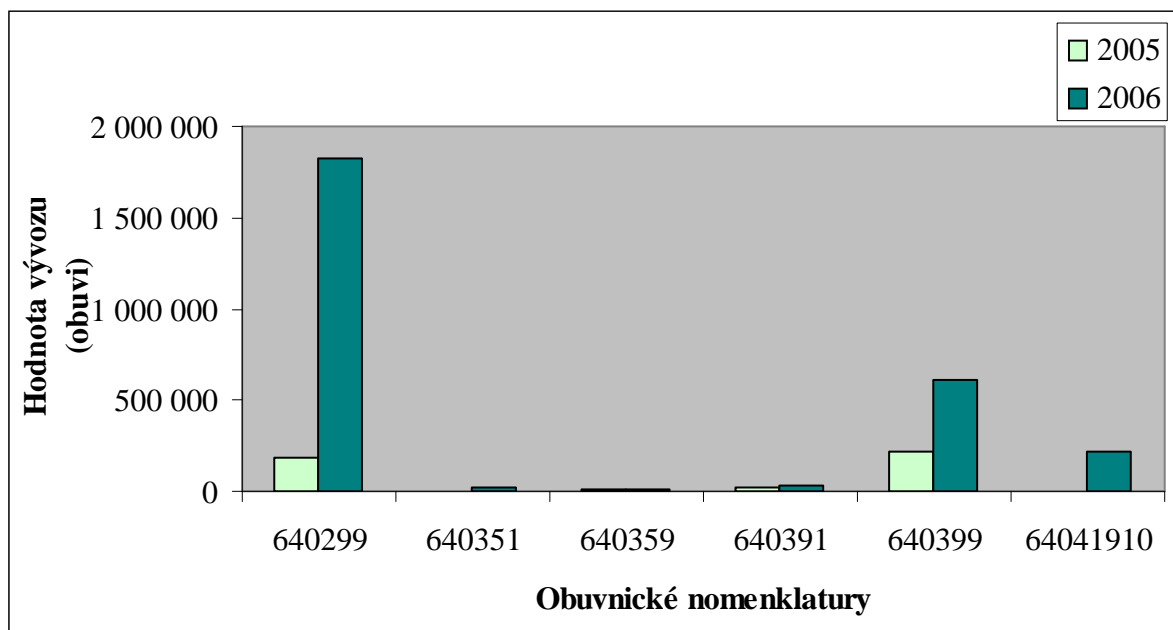
Obuvnictví v ČR prochází krizí, rozhodně však tradice obuvnictví pokračuje. O tom svědčí vývoz obuvi například do zemí EU. Dále je uvedena tab. V, která vypovídá o přímém vývozu z ČR do zemí EU 25 dle kategorií za leden - únor 2005 a leden - únor 2006 obuvnické nomenklatury, která je doplněna graficky. (14)

Tab. V Přímý vývoz ČR do EU za leden – únor 2005,2006

Nomenklatura	Jednotka	2005			2006		
		Množství (v jedn)	Hodnota (Kč)	Kč/jedn	Množství (v jedn)	Hodnota (Kč)	Kč/jedn
640299	pár	189 081	19 916 187	105,33	1 830 028	37 054 225	20,25
640351	pár	5 348	683 305	127,77	19 952	3 343 861	167,60
640359	pár	15 705	10 495 474	668,29	11 913	6 010 461	504,53
640391	pár	21 648	11 738 009	542,22	30 451	11 734 701	385,36
640399	pár	222 208	105 280 047	473,79	616 453	123 588 935	200,48
64041910	pár	4 705	551 430	117,20	215 869	1 448 362	6,71



Obr. 5 Přímý vývoz z ČR do zemí EU dle vybraných obuvnických nomenklatur



Obr.6 Přímý vývoz z ČR do zemí EU dle vybraných obuvnických nomenklatur

3. VÝZNAM SLEDOVÁNÍ KVALITY SPOTŘEBNÍCH VÝROBKŮ V MALOOBCHODNÍ SÍTI

3.1 Dovoz nekvalitní obuvi

Když se u nás po roce 1989 otevřeli hranice, otevřel se spolu s ní i obchod. Začalo k nám proudit nepřeberné množství výrobků. Bohužel se k nám dostaly i výrobky nekvalitní hlavně ze zemí Asie, které měli a musím konstatovat, že ještě mají velké kouzlo, co se týká až nekonkurenční ceny. Lidé se bohužel již neptají, jak je možné, že tato cena je tak nízká. Odpověď je, že tyto výrobky vznikají tzv. „na kolenech“, mnohdy nemají dostatečnou kvalitu a nesplňují hygienické vlastnosti.

Pokud jde o oblečení je zde hrozba škodlivých chemikálií, když se jedná o obuv přidává se i problém špatné technologie při výrobě obuvi. To může mít za následek např. spadnutí klenby, deformace nohy apod. Velmi ohrožené jsou děti, které při nošení nekvalitní obuvi, si mohou způsobit celoživotní následky.

3.2 Obuv a děti

„Výrobky pro děti musí být vyrobeny tak, aby za obvyklých nebo předvídatelných podmínek používání byly zdravotně nezávadné, popřípadě nemohly způsobit žádné tělesné poškození při spolknutí a nedocházelo k přenosu jejich složek na kůži nebo sliznici v množství, které by mohlo poškodit zdraví dětí.“ – tolik citace 1.odst, §2 VYHLÁŠKY Ministerstva zdravotnictví č. 84/2001 Sb.

„Dle legislativy se zkouší hygienické vlastnosti u dětí do 3 let. Ten kdo uvádí dětskou obuv do oběhu, musí obuv označit nebo musí být patrné, že se jedná o obuv určenou pro děti do 3 let. Vyhláška stanovuje, že skupině do 3 let odpovídá délka chodidla 105 až 165 mm, t.j. obuv pro kojence a batolata.

U výrobků pro děti vyrobených z více materiálů se hodnotí materiály, které za obvyklých nebo předvídatelných podmínek přichází do styku s kůží nebo sliznicí. Obuv nesmí být zhotovena plně ze syntetických materiálů (poromery, koženky, plasty). Zde je však udělena výjimka pro obuv koupací nebo účelovou tvořenou jedním dílcem, vyrobenou

zejména tvářením z pryže nebo plastů. Podšívka a podšívková stélka obuvi jsou ve většině případů vyrobeny z usně nebo textilu.

Přírodní materiály jako je např. useň, obsahují díky procesu činění a barvení, ale také transportu a konzervace škodlivé chemikálie. Zásadním je zjišťování vyluhovatelných sloučenin chromu včetně chromu šestimocného. Má velmi silné alergenní účinky a jeho možnosti penetrace kůží, arylaminy vznikající rozkladem azobarviv, chlorované deriváty fenolu (PCP - pentachlorfenol) a jiné.

U textilních materiálů (i netkaných) se zjišťuje zda neobsahují nadlimitní obsah volného formaldehydu, který způsobuje chronické dráždění kůže a sliznic, navozuje přecitlivělost a alergie.

Obsah vyluhovatelných toxických kovů je stanovován dle možného použití zdravotně závadných barviv, uvolňujících tyto prvky. Provádí se zkouška na obsah primárních aromatických aminů – prokazuje jestli byla k barvení užita azobarviva. V případě, že dojde překročení limitu se musí provést náročnější analýza zda byla použita azobarviva, která mohou při redukčním štěpení uvolňovat karcinogenní arylaminy. Nadlimitní obsah PCP (pentachlorfenol) nebo vybraných pesticidů dokazuje špatné ošetření materiálu ať již v průběhu rostlinné produkce nebo při jeho konzervaci a transportu.

Dalším důležitým faktorem jsou zkoušky stálobarevnosti a odolnosti v roztocích simulujících pot. Také uvolňování niklu z kovových součástí obuvi je nepřijatelné, protože barviva i nikl mají silné alergenní vlastnosti. Důležitá zkouška je posouzení pachu. Zápach nás může upozornit na přítomnost chemických látek, ale také může odhalit plísně a bakterie. Plísně a bakterie se objevují zejména při transportu. Kožní test stanovení lokální tolerance, nám umožňuje rozhodnout, pokud již byly prokázány hraniční výsledky. Pokud test potvrdí netoleranci, musí být zjištěna příčina reakce. Takovéto testy se provádí na akreditovaných pracovištích např. Zdravotní ústav ve Zlíně.

Vyhláška č. 84/2001 Sb. stanovuje další specifické požadavky na dětskou obuv, tak, aby byly zajištěny i další hygienické požadavky zdravotně nezávadného obouvání „(15)“ .

Tab.VI-a Rozsah zkoušení dětské obuvi a materiálu

Poř. číslo	Název zkušební postupu / metody	Identifikace zkušební postupu / metody	Požadavek/ limitní hodnota
1.	Propustnost pro vodní páru	ČSN EN ISO 20344, čl. 6.6	$\text{min}^2 \cdot \text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$
2.	Adsorpce a desorpce vody	ČSN EN 12746, metoda A	min 35% min 40%
3.	Stanovení volného formaldehydu - acetylacetonová metoda	ČSN EN ISO 14184-1	max. 30 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
4.	Stanovení extrahovatelných těžkých kovů v $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$		
	arsen (As)	Vyhláška č.84 / 2001 Sb., Stanovení AAS, ČSN 79 3873	max. 0,2
	olovo (Pb)		max. 0,2
	kadmium (Cd)		max. 0,1
	rtuť (Hg)		max. 0,02
	chrom (Cr)–celkový, (useň/ textil)		max. 50,0/1,0
	kobalt Co		max. 1,0
	měď Cu		max. 25,0
	nikl Ni		max. 1,0
5.	Vyluhovatelný chrom - šestimocný Cr 6+	ČSN EN ISO 20344, čl.6.11	pod detekčním limitem metody
6.	Stanovení pH výluhu	ČSN EN 1413 (textil) ČSN ISO 4045 (useň)	4,0 - 7,5 3,5 - 8,5
7.	Stálobarevnost při stírání	ČSN EN 13516, metoda A	za sucha 4 st.š. st. za mokra 3 st.š. st.
8.	Stálobarevnost v potu (alkalickém, kyselém)	ČSN EN ISO 105-E04 ČSN EN ISO 11641	3 - 4 st. šedé st.
9.	Primární aromatické aminy	ČSN 62 1156	max. 0,05 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$
10.	Stanovení pentachlorfenolu	DIN 53313	max. 1 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

Tab.VI-b Rozsah zkoušení dětské obuvi a materiálu

Poř. číslo	Název zkušební postupu / metody	Identifikace zkušební postupu / metody	Požadavek/ limitní hodnota
11.	Stanovení azobarviv, která mohou uvolňovat karcinogenní arylaminy	DIN 53316	pod detekčním limitem metody
12.	Pesticidy	DIN 38407	max. 1 mg.kg ⁻¹
13.	Dermální tolerance	ČSN EN 30993-5 ČSN EN ISO 10993-10	nesmí dráždit kůži a sliznici
14.	Mikrobiologická čistota	ČSN 56 0100	nepřítomnost pathogenní a podmíněně pathogenní mikroflory
15.	Pach	senzorické hodnocení	typický pro materiál

3.3 Memorandum „Za zdravé obouvání dětí v ČR“

„Podle lékařských studií se více než 99 % dětí rodí se zdravýma nohama. S přibývajícím věkem se počet vad nohou zvětšuje. Alarmující je rovněž zjištění, že asi jedna třetina prvňáčků přichází do školy s nohama různě poškozenýma v důsledku nošení nesprávné obuvi.“

V letech 1997 – 1999 uskutečnili odborníci z Fakulty technologické UTB celostátní antropometrický průzkum nohou dětí a mládeže ve věku od 3 do 19 let. Měření bylo uskutečněno ve 14 městech České republiky, jejichž výběr byl volen tak, aby výsledky průzkumu objektivně vypovídaly o situaci na celém našem území. Průzkum zdravotního stavu nohou byl zaměřen na sledování vrozených i získaných onemocnění a zdravotních komplikací nohou, které jsou jednoznačně způsobeny nošením nevhodné obuvi.

Výsledky šetření zdravotního stavu nohou jsou varující, neboť vysoká frekvence výskytu různých onemocnění a poškození nohou svědčí o tom, že nejen děti ve školním věku a dospívající mládež, ale bohužel i malé děti v předškolním věku, jsou obouvány do obuvi, která poškozuje zdraví jejich nohou. Jedná se často o levnou dovozovou obuv

z asijských zemí, prodávanou na tržištích, která mnohdy nespĺňuje ani ty nejzákladnější požadavky zdravotní nezávadnosti.

Mezi nejčastěji vyskytující se získané statické poruchy dětských nohou patří plochá plochonoží s vybočenou patou a přidruženými poruchami přednoží, deformity palce nohy a nevhodné pohybové stereotypy, které vyplývají z nesprávné zátěže a odvalu nohou při chůzi. S těmito typickými statickými poruchami nohou jdou ruku v ruce i onemocnění z nevhodné hygieny nohou jako např. bradavice, plísňová onemocnění apod. Výsledky toho, u nás jedinečného, průzkumu nohou svědčí nejen o snížené úrovni obouvání, ale i o nedostatečné péči o hygienu a zdraví nohou naší současné populace dětí a mládeže. Příčiny lze hledat především v nedostatečné nabídce kvalitní zdravotně nezávadné dětské obuvi na našem trhu, ve vysokých cenách kvalitní obuvi, v ekonomické situaci mnohých rodin s malými i dospívajícími dětmi a v neposlední řadě v nedostatečných znalostech rodičů, někdy i lékařů a pedagogických pracovníků o škodlivosti nošení nevhodné obuvi zvláště u nejmenších dětí.

V roce 1998 bylo rehabilitační centrum Sarema Liberec, s. r. o. pověřeno Magistrátem města Liberec ve spolupráci s občanským sdružením Klub zdraví obyvatel Liberecka koordinovat program – *Zdravé dítě, zdravá budoucnost*. Celý program byl založen na prevenci vad pohybového aparátu u dětí. Nejlepší období, kdy s prevencí začít, je předškolní věk. Fyzioterapeut ve spolupráci s ortopedem navštěvovali přímo vybrané mateřské školy, kde byly prováděny otisky nohou a ortopedické vyšetření páteře, kolen a nohou.

Přímo v ortopedické ambulanci probíhala další odborná vyšetření, kde sám ortoped vyžadoval od rodičů ukázkou obuvi, ve které dítě právě přišlo, a alarmující bylo zjištění, že převážná část dětí

(80 %) byla obuta v nekvalitní a zdravotně závadné obuvi. Z celkového počtu vyšetřených dětí, kdy od roku 1998 do roku 2004 bylo celkem vyšetřeno cca 8400 dětí (ročně okolo 1200 dětí), vychází průměrná statistika následovně: 4 % dětí bez nálezu, 90,8 % dětí mělo vadné držení těla a bylo jim doporučeno preventivní cvičení, u 5,2 % dětí byl zjištěn kombinovaný nálezu a doporučeno další ortopedické vyšetření a 68 % dětí mělo ploché nohy. Těmto dětem byly doporučeny ortopedické vložky do obuvi v kombinaci s vhodným cvičením a nošením zdravotně nezávadné obuvi.

V souladu s obecně známým procesem vývoje lidské nohy je forma nohy nejnáze ovlivnitelná právě v dětském věku, a to zejména v předškolním období. Konstrukce obuvi, a zejména dětské, včetně použití vhodných materiálů, má zásadní význam pro tvarové i funkční formování dětské nohy. Péče o zdravý vývoj nohou dětí musí být důležitá nejen pro lékaře a rodiče dětí, ale i pro výrobce a prodejce dětské obuvi.“(16)

Navrhované opatření, které mohou řešit nepříznivou situaci v oblasti obouvání dětí v ČR:

- zavedení povinného hodnocení dětské obuvi v ČR a v územích EU
- zajištění dostatečné nabídky kvalitní dětské obuvi (dobrovolně certifikované, případně povinně certifikované) v prodejní síti a kvalifikovaného prodejce dětské obuvi
- zákaz prodeje dětské obuvi na tržištích
- rozšíření osvětových aktivit k problematice zdravotně nezávadného obouvání, zejména nejmenších dětí

3.4 Legislativa EU pro obuv a výrobu obuvi

„Evropské směrnice, ekologické etikety, národní opatření, nařízení - existuje jich hodně a týkají se také obuvnického průmyslu. Zkušební a výzkumný ústav Pirmasens zavedl systém v komplikovaných paragrafech a provedl rovněž shrnutí nejdůležitějších zákonných ustanovení na národní úrovni i na úrovni Evropské unie.

U zákonných požadavků, podle kterých se musí orientovat obuvnický průmysl, je třeba nejdříve rozlišovat mezi směrnicemi Evropské unie a mezi národními opatřeními. Na úrovni Evropské unie platí směrnice 76/769 EHS pro přizpůsobení právních a správních předpisů členských států, jež se týkají omezení uvedení zaručeně nebezpečných látek a přípravků do oběhu, jakož i jejich používání.

V Německu je na národní úrovni závazný zákon o potravinách i zákon o předmětech denní spotřeby s nařízením o předmětech denní spotřeby, jakož i zákon o chemikáliích s nařízením o zákazu chemikálií. Vedle toho jsou nezávazné dodatečné požadavky jako je ekologická etiketa ES nebo také etiketa SG, jakož i manažerské systémy životního prostředí (ekologický audit ES, ISO 14001).

Kritéria týkající se životního prostředí, jakož i spotřebitelů

1. Zbytky ve konečném výrobku
2. Používání škodlivých látek (až do koupě)
3. Používání těkavých organických sloučenin při dokončování obuvi
4. Elektrické komponenty
5. Způsob balení hotového výrobku.

V následujících odstavcích je blíže uvedeno, jak se má nakládat se zbytky finálních výrobků a jsou rovněž uvedeny informace ohledně používání škodlivých látek (až do koupě).

Obsah škodlivých látek ve finálních výrobcích

a) Cr (VI); je relevantní pro předměty denní spotřeby, které přicházejí do styku s lidským tělem. Podle platných norem EU a podle ekologické etikety ES se zde nachází mezní hodnota při 10 mg.kg^{-1} . Národní opatření stanoví dokazovací hranici při 3 mg.kg^{-1} . U etikety SG nesmí být chrom VI prokazatelný.

b) formaldehyd; je relevantní pro všechny výrobky a materiály. Pro výrobky i materiály, kde se předpokládá přímý kontakt těchto výrobků i materiálů z kůží, platí technická směrnice 300 mg.kg^{-1} . Podle ekologické etikety ES se nachází mezní hodnota na 75 mg.kg^{-1} pro textilie a na 115 mg.kg^{-1} pro useň. Etiketa SG předepisuje mezní hodnotu 150 mg.kg^{-1} u artiklů pro dospělé a 50 mg.kg^{-1} u artiklů pro malé děti, které jsou mladší než 36 měsíců.

c) kadmium; jako stabilizátor v materiálech z PVC. Podle evropského a národního nařízení se mezní hodnota nachází na 0,01 %, což odpovídá 100 mg.kg^{-1} . Pro ekologickou etiketu ES je závazná mezní hodnota 10 mg.kg^{-1} . To platí také pro olovo a arzén.

d) pentachlorfenol (PCP); relevantní pro všechny výrobky a materiály (konzervační prostředek). Podle směrnice EU se mezní hodnota nachází na 1000 mg.kg^{-1} . Národní opatření (Vyhláška o zákazu chemikálií) předepisuje mezní hodnotu 5 mg.kg^{-1} pro výrobky a 100 mg.kg^{-1} pro přípravky. Podle předpisu o ekologických etiketách ES zde musí být dodržena mezní hodnota 5 g.kg^{-1} pro useň a $0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$ pro textilie. Etiketa SG předepisuje mezní hodnotu $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ pro useň i textilie, která nesmí být překročena.

e) azobarviva; nesmí být používána, jestliže je v důsledku redukce tvořen alespoň jeden z 20 karcinogenních aminů. Vyhláška o předmětech denní spotřeby na národní úrovni má identifikační limitní hodnotu stanovenou na 30 mg.kg^{-1} . Podle ekologické etikety ES nesmí být vytvořeno 22 aminů; identifikační limitní hodnota se zde nachází na 30 mg.kg^{-1} . U etikety SG nesmí být prokazatelné žádné substance.

f) kovové části obsahující nikl; relevantní pro předměty denní spotřeby, které dočasně přicházejí do styku nejen s kůží. Národní opatření ve formě vyhlášky o předmětech denní spotřeby předepisuje mezní hodnotu $0,5 \text{ ug/cm}^2/\text{týden}$.

g) freony; relevantní pro umělé hmoty, kaučuk a latex. Na mezinárodní úrovni byl dohodou v Montrealu uzavřen zákaz o používání. Národní opatření je stanoveno v nařízení o zákazu freonů. Také pro etiketu SG platí: nesmí být prokazatelná žádná substance.

h) polychlorované bifenyly (PCB); relevantní pro všechny výrobky a materiály. Podle národního opatření ve formě nařízení o zákazu chemikálií se dokazovací hranice nachází na $0,02 \text{ mg.kg}^{-1}$.

i) N-nitrosaminy; relevantní pro kaučuk a latex. V tomto roce se staly tyto substance částí ekologických etiket ES. Tyto nesmí být proto prokazatelné. Etiketa SG předepisuje mezní hodnotu 1 ug/dm^2 .

j) chloralkany C10 - C13; relevantní pro useň, textilie, kaučuk i latex. Tyto substance se mají stát v tomto roce částí ekologické etikety ES.

k) tributylcín (TBT); relevantní pro výrobky s podílem hmoty na trojorganických sloučeninách cínu více než $1 \text{ mg cínu.kg}^{-1}$. Podle návrhu pro národní opatření leží mezní hodnota na 1 mg.kg^{-1} . Etiketa SG předepisuje mezní hodnotu jako 5 ug.kg^{-1}

l) alergizující disperzní barvivo; relevantní pro syntetické materiály s kontaktem s kůží. Zde se jedná o celonárodní zákaz používání. Podle etikety SG nesmí být tyto substance prokazatelné.

m) rozpustné minerální čisticí látky (chróm, hliník, titan, zirkonium); relevantní pro useň. Etiketa SG předepisuje mezní hodnotu 200 mg.kg^{-1} u artiklů pro dospělé a 50 mg.kg^{-1} u artiklů pro malé děti, které jsou mladší než 36 měsíců.

n) ostatní rozpustné těžké kovy; relevantní pro všechny výrobky a materiály.“ (17)

U etikety SG platí následující mezní hodnoty pro rozpustné těžké kovy:

Tab. VII Mezní hodnoty pro rozpustné těžké kovy (17)

Prvek	Hodnota (mg*kg⁻¹)
kadmium	0,1
olovo	0,8
arzén	0,2
antimon	2,0
kobalt	4,0
měď	60,0
rtuť	0,02
nikl	4,0
cín	1,0

4 STUDIUM NEGATIVNÍCH ÚČINKŮ AROMATICKÝCH AMINŮ NA ŽIVÉ ORGANISMY

4.1 Průmyslová toxikologie

„Průmyslová toxikologie se zabývá především toxikologií všech látek vyskytujících se v daném pracovním prostředí, a to nejen v chemickém průmyslu, ale také např. v hutnictví, zemědělství, potravinářství, výrobě stavebních hmot, polygrafii, sklářství, veterinární a humanitární medicíně, průmyslu textilním, dopravě, kožedělném průmyslu a pod.

Průmyslová toxikologie je úzce propojena s pracovním lékařstvím a hygienou práce. Zabývá se identifikací, analýzou, mechanismem působení, metabolismem a vzájemnými interakcemi chemických škodlivin příslušného pracovního prostředí, dále pak diagnostikou intoxikace, ale především prevencí průmyslových otrav. Pro účely prevence využívá dvou základních vzájemně se doplňujících metod kontroly.

První metoda spočívá na stanovení limitu přípustné expozice člověka dané škodlivině, a to tak, že definuje pro každou škodlivinu její nejvyšší přípustnou koncentraci v ovzduší, která ještě nevyvolává u zdravých jedinců toxický účinek při osmihodinové expozici. Tato metoda předpokládá, že toxická látka proniká do organismu převážně inhalační cestou přes respirační trakt.

Druhá metoda se zabývá vyšetřováním již exponovaných osob a včasným odhalováním vyšších expozic, i když ještě ne nebezpečných tj. nezpůsobujících ještě nevratné změny v organismu exponovaného. Tato metoda místo analýzy pracovního prostředí analyzuje a vyšetřuje exponovaného člověka, a to tak, že se buď stanovuje příslušná škodlivina resp. její metabolit v biologických substrátech pracovníka (nejčastěji je to moč a krev, ale mohou to být i sliny, pot, vydechovaný vzduch a pod.) nebo se sledují změny (ještě reversibilní-vratné) v biochemických pochodech či fyziologické změny v organismu.

Pojetí průmyslové toxikologie doznalo časem určitých změn. V prvopočátku šlo v podstatě o riziko tzv. průmyslových otrav, především pak v chemických výrobnách. Dnes se zájem průmyslové toxikologie posouvá výrazně do sféry aplikačního průmyslu a aplikace chemických látek. Je to dáno tím, že chemické výroby se modernizují a

zdokonalují tak, že styk s nebezpečnou látkou je zde praktický vyloučen. Spíše se s ní pak dostává do styku spotřebitel při její aplikaci.

Průmyslová toxikologie zkoumá biologickou nezávadnost (či závadnost) všech složek příslušného technologického procesu. Znamená to, že studuje toxikologii nejen finálního výrobku, ale i surovin, meziproductů a hlavně pak odpadů. Je nutno si uvědomit, že odpad z chemické průmyslu, kterého ještě bohužel bývá někdy více než čistého produktu, může mít značný negativní dopad na životní prostředí.“ (18)

4.2 Aminy

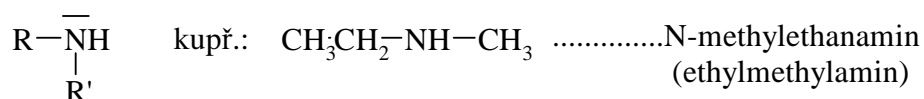
4.2.1 Struktura a klasifikace

„Aminy jsou deriváty amoniaku, v kterém lze nahradit jeden, dva nebo tři atomy vodíku uhlíkatými zbytky, v amoniových solích i čtvrtý vodík. Alkylly (či arylly) mohou být stejné nebo různé, přičemž podle počtu nahrazených vodíků aminy klasifikujeme jako:

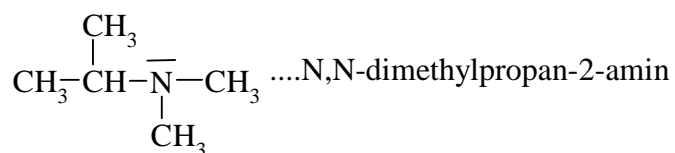
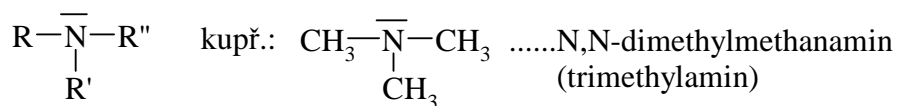
- **primární** (1°), je-li jeden z vodíků amoniaku nahrazen uhlíkatým zbytkem



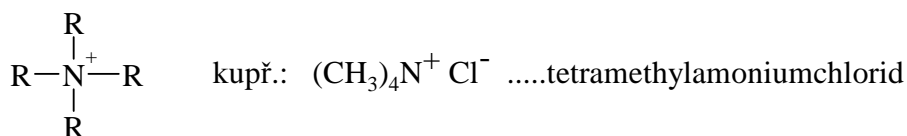
- **sekundární** (2°), jsou-li nahrazeny dva vodíky amoniaku uhlíkatými zbytky



- **terciární** (3°), jsou-li nahrazeny uhlíkatými zbytky tři vodíky amoniaku

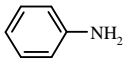




- **kvarterní amoniové soli** – jsou odvozeny od amonného kationu náhradou všech čtyřech atomů vodíku uhlíkatými zbytky.



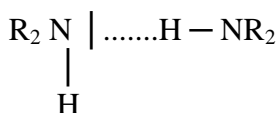
4.2.2 Názvosloví

Tab. VIII **Důležité triviální názvy:**

CH_3NH_2 methylamin	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$ triethylamin	 anilin	 pyridin	 piperidin
--	--	---	--	--

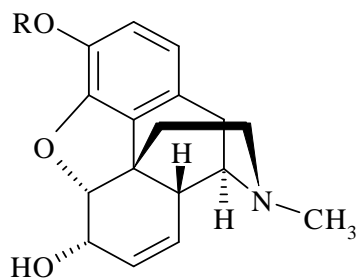
4.2.3 Fyzikální a fyziologické vlastnosti

Primární a sekundární aminy mohou tvořit vodíkové vazby, které jsou ovšem slabší než u alkoholů:

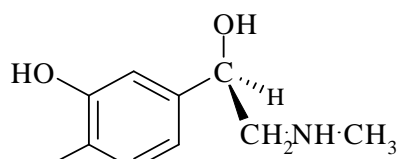


Body varu jsou tedy ve srovnání s alkoholy srovnatelné molekulové hmotnosti nižší. S vodou naopak tvoří vodíkové vazby silnější a jsou tedy ve vodě více rozpustné než alkoholy podobné molekulové hmotnosti. Nejnižší alifatické aminy mají amoniakální zápach, vyšší páchnou po rozkládajících se rybách. (Při rozkladu masa uvolňující se mrtvolné jedy jsou 1,4-butandiamin – putrescin a 1,5-pentandiamin – kadaverin). V přírodě se aminosloučeniny hojně vyskytují, patří sem kupř. řada v rostlinách obsažených alkaloidů či hormony živočichů, nelze opomenout stavební kameny bílkovin – aminokyseliny.

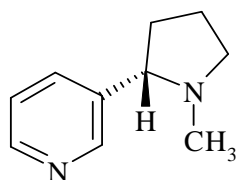
R = HMorfin
 R = -CH₃....Kodein



Adrenalin



nikotin

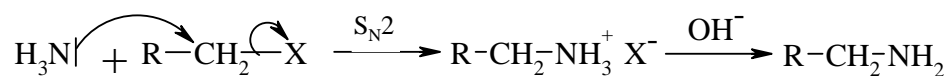


4.3 Příprava aminů

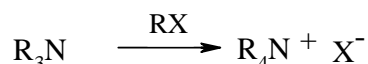
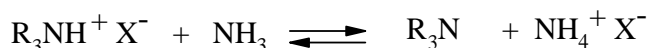
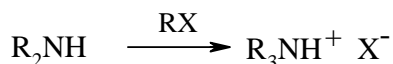
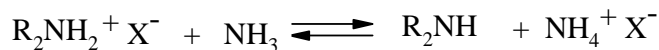
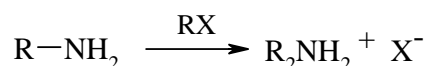
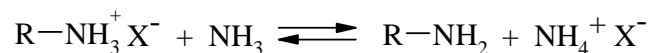
4.3.1 Příprava nukleofilní substitucí

4.3.1.1 Alkylace amoniaku

Z amoniaku a primárního alkylhalogenidu lze získat nukleofilní substitucí amoniovou sůl primárního aminu:



Vznikající alkylamin může ovšem dále reagovat jako nukleofil s další molekulou alkylačního činidla atd. až nakonec vznikne kvarterní amoniová sůl:

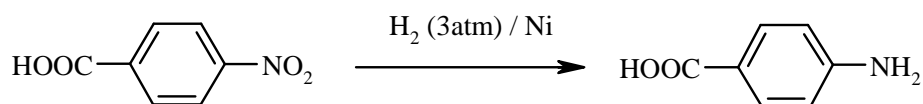


Tato metoda má proto význam jedině tehdy, je-li možno směs aminů snadno dělit (kupř. destilačně, extrakčně, chemicky...)

4.3.2 Redukční metody

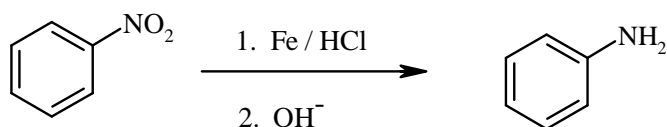
4.3.2.1 Redukce nitroláték

Redukce nitroláték má největší význam především v aromatické řadě. Nejčastěji v průmyslu používanou metodou je katalytická hydrogenace – neboli redukce vodíkem na kovovém katalyzátoru, kterým může být platina, paladium nebo nikl.



Povšimněte si, že za těchto podmínek se neredukuje karboxylová skupina —COOH.

Klasickou metodou k redukcí nitroskupiny je Bechampova redukce železem ve vodném prostředí za přítomnosti kyseliny chlorovodíkové dlouho používaná k výrobě anilinu.

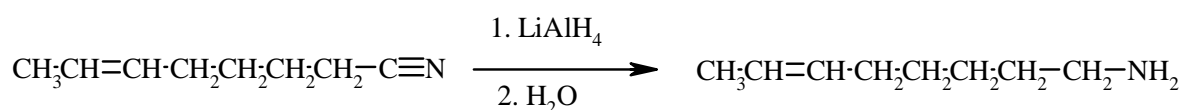
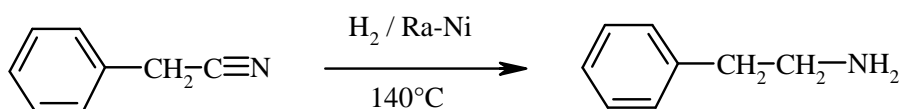


4.3.2.2 Redukce nitrilů, oximů a amidů

Nitrily, oximy a amidy mohou být rovněž redukovány na aminy.

Redukce nitrilů

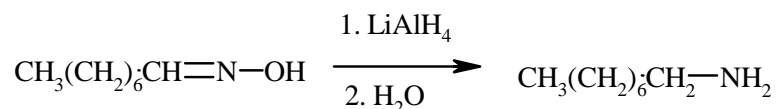
Nitrily mohou být redukovány různými činidly, kupř. tetrahydridohlinitanem lithným – LiAlH_4 , nebo i katalytickou hydrogenací kupř. na niklu či jiném hydrogenačním katalyzátoru.



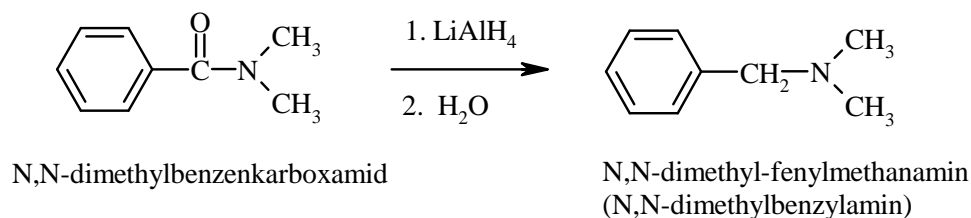
Stejnými činidly mohou být rovněž redukovány oximy i amidy.

Redukce oximů

Oximy, které se obvykle získávají reakcí karbonylových sloučenin s hydroxylaminem v krystalické formě a jsou tak snadno rekrystalovatelné, se na amin v laboratorních podmínkách obvykle redukuje tetrahydridohlinitanem lithným.

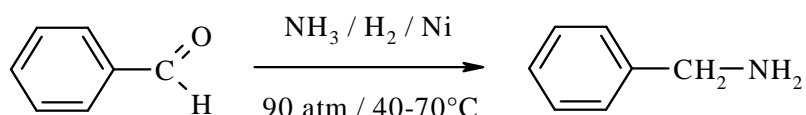
*Redukce amidů*

Na rozdíl od redukce nitrilů a oximů můžeme redukcí amidů získat nejen primární amin, ale podle toho zda a jak je amid substituován, lze získat i amin sekundární či terciární. Redukci je možno opět provést tetrahydridohlinitanem lithným.

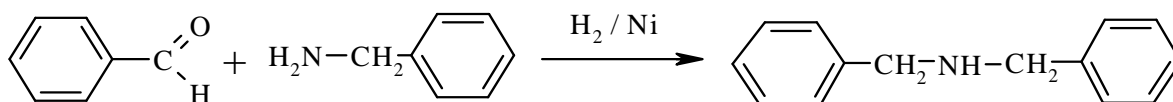


4.3.2.3 Reduktivní aminace aldehydů a ketonů

Karboonylové sloučeniny reagují s amoniakem či aminem za vzniku iminu, který je ihned redukován vodíkem na hydrogenačním katalyzátoru bez izolace iminu. Tedy ačkoli se jedná vlastně o dvě následné reakce, provádí se jednorázově, bez izolace meziprojektu - iminu, který tedy sotva v reakční směsi vzniká, ihned reaguje dále za vzniku aminu.



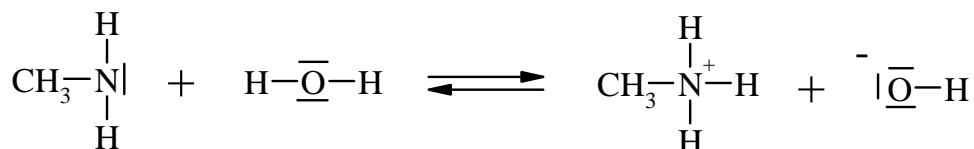
Reduktivní aminace může být rovněž použita pro přípravu sekundárních či terciárních aminů.



4.4 Reakce aminů

4.4.1 Bazicita aminů

Aminy jsou podobně jako amoniak slabými bázemi, jejich vodné roztoky jsou tedy bazické. Acidobazická reakce s vodou



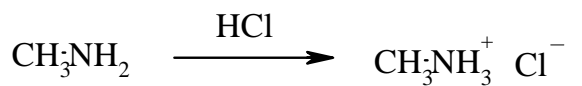
má rovnovážnou konstantu

$$K_{\text{rovn}} = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

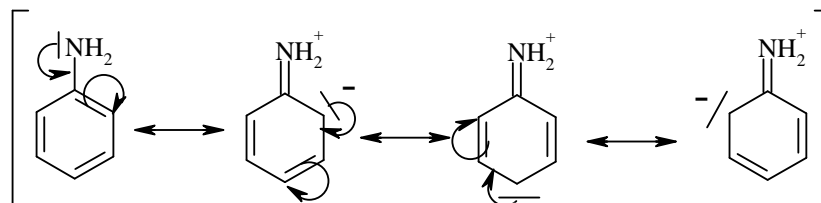
Konstanta bazicity je potom

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]} = 4,4 \cdot 10^{-4}$$

Reakcí s kyselinami pak vznikají amonné soli, které jsou ve vodě rozpustné

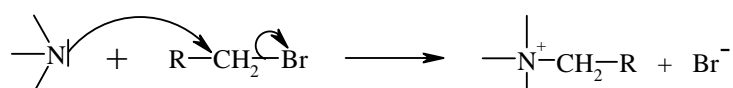


Aromatické aminy jsou méně bazické než alifatické z důvodu zapojení elektronového páru dusíku do konjugovaného systému elektronů aromatického jádra, elektronový pár je tedy nelokalizován, a tedy je obtížněji poskytován do vazby s protonem:



4.4.2 Alkylace aminů

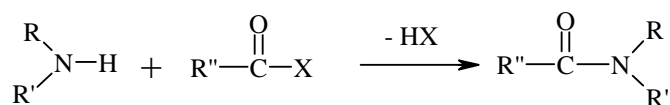
Při reakci s alkylačním činidlem vystupuje amin jako nukleofil



Reakce byla již uvedena v souvislosti s přípravou aminů.

4.4.3 Acylace aminů

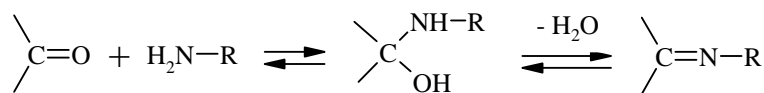
Primární a sekundární aminy reagují s acylačními činidly za vzniku amidů:



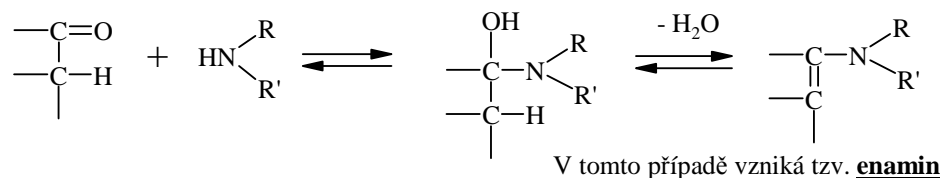
K acylaci mohou sloužit, jak jsme poznali u aromátů a alkoholů, acylchloridy či anhydridy kyselin.

4.4.4 Reakce s karbonylovými sloučeninami

Adici dusíkatých derivátů na karbonylovou skupinu probíhá adičně-eliminačním mechanismem, počáteční adukt odštěpí molekulu vody za vzniku **iminu** – předpokladem je, aby výchozí amin byl primární:



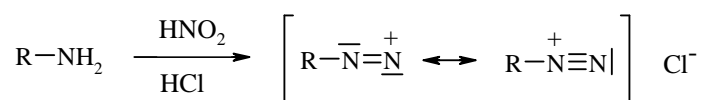
V případě reakce sekundárního aminu se odštěpí rovněž molekula vody, ale jelikož na dusíku již není vodík, musí se tento odštěpit z α -uhlíku:



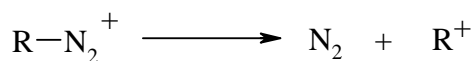
Reakce karbonylových sloučenin s aminy je obvykle katalyzována kyselinami, koncentrace kyselého katalyzátoru se volí tak, aby bylo přítomno dostatečné množství neprotonovaného aminu. (V případě příliš kyselého prostředí by vznikla z aminu amoniová sůl a ta by nereagovala.)

4.4.5. Reakce s kyselinou dusitou

S kyselinou dusitou v prostředí minerální kyseliny (nejčastěji chlorovodíková nebo sírová) poskytují primární aminy diazoniové soli, reakce se nazývá **diazotace**:

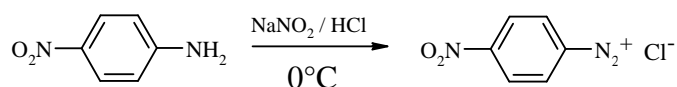


Alifatické diazoniové soli jsou však nestálé a ihned odštěpí molekulu dusíku za vzniku karbokationtu, který ihned reaguje dále „s tím co je po ruce“.



Jiná je ovšem situace u aromatických primárních aminů. Reakcí s kyselinou dusitou vzniká opět diazoniová sůl, ovšem je poněkud více stálá a reakce těchto takto vzniklých diazoniových solí mají velký význam.

např.:



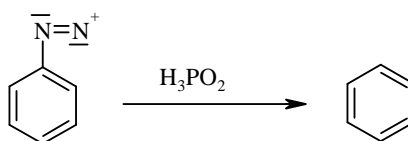
Předchozí reakce se využívá na citlivé stanovení dusitanů: reakce s primárními aromatickými aminy, vzniká diazoniová sůl a ta dále reaguje s dalšími molekulami aromatických aminů nebo fenolů za vzniku intenzivně zbarvených azobarviv, které se následně fotometrují.

4.4.6 Reakce arendiazoniových solí

Některé diazoniové soli mohou v suchém stavu explodovat, většinou nejsou příliš stálé, proto se připravují těsně před další reakcí za chladu, z reakční směsi se neizolují ihned se provádí následná reakce.

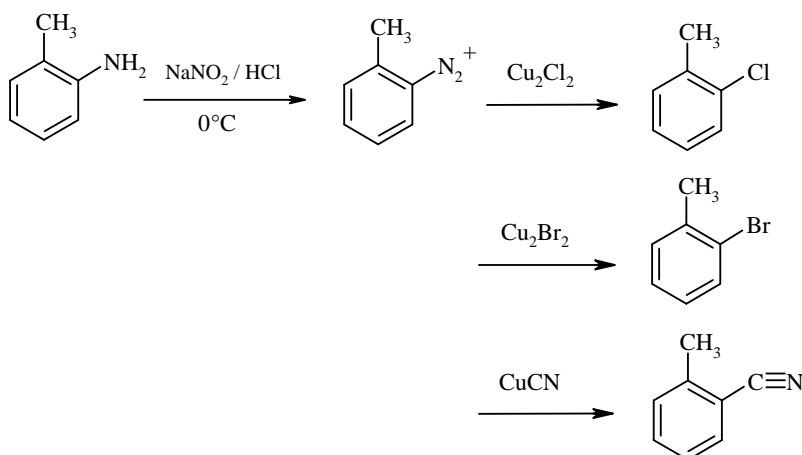
Diazoniové soli poskytují širokou škálu reakcí, je z nich možno připravit mnoho různých derivátů.

4.4.6.1. Deaminace kyselinou trihydrogen fosforou. Používá se k odstranění aminoskupiny.



4.4.6.2 Sandmayerovy reakce, reakce s měďnými solemi, náhrada za $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{CN}$

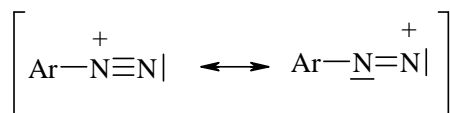
Reakce se provádí s Cu_2Cl_2 , Cu_2Br_2 , nebo CuCN :



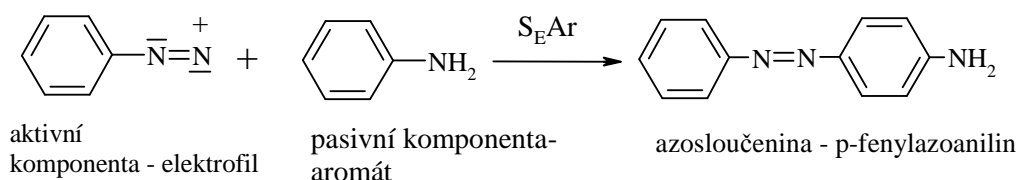
4.4.7 Azokopulace

Azokopulace je velmi důležitou reakcí v chemii barviv.

Arendiazoniový kation

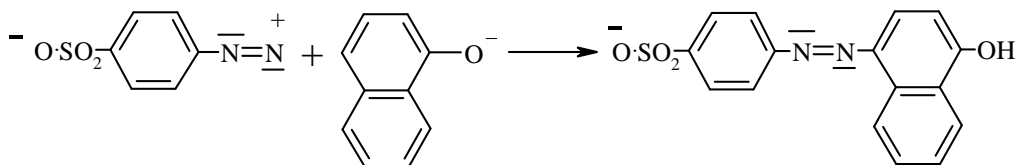


je elektrofil, může tedy reagovat s aromáty dle mechanismu aromatické elektrofilní substituce, ovšem protože je pouze slabým elektrofilem, se samotným benzenem nereaguje, aromatický systém musí být aktivován elektrondonorní skupinou. Nejčastěji se provádí azokopulace s aromatickými aminy a fenoly. Vznikají tak **azosloučeniny**:



Azokopulace probíhá většinou do *para*-polohy k aminoskupině, není-li obsazena. Azokopulace na aromatické aminy se provádí v slabě kyselém prostředí, pH ~ 4 – 5.

Azokopulace s fenoly probíhá rovněž přednostně do *p*-polohy, reakce se ovšem provádí v mírně bazickém prostředí, při pH ~ 8 – 10 kvůli dostatečné koncentraci fenolátových iontů.,(19)



4.5 Nitro- a aminosloučeniny

„Jedná se o skupinu látek s podobnými účinky na lidský organismus. Tato skutečnost je vysvětlena tím, že se v organismu metabolizují na stejné látky, tj. dochází k redukci nitroskupiny a oxidaci aminoskupiny. Do organismu snadno přecházejí i přes neporušenou pokožku. Při práci s těmito sloučeninami používané vždy ochranné gumové rukavice. Charakteristickou známkou otravy je výrazná cyanóza (zmodrání) postižených, zvláště rtů. Některé jsou karcinogenní.

Nitrobenzen ($C_6H_5NO_2$) – nažloutlá, vysokovroucí kapalina s relativně vysokou tenzí par, charakteristického zápachu po mandlích. Používá se jako rozpouštědlo i meziprodukt při syntéze řady důležitých produktů chemického průmyslu. Do organismu se dostává dýchacími cestami, přes pokožku a sliznicemi po jejich kontaminaci. Nebezpečná perorální dávka je asi 10 ml.

Analogické účinky mají nitrotolueny, tyto se významně liší svou toxicitou podle polohy substituce (klesá v pořadí o-, m-, p-).

Zvyšování počtu nitroskupin na aromatickém jádře dochází ke snižování hodnoty LD 50 (polovina letální dávky). Navíc zavedením –OH skupin do aromatického jádra dochází ke zvyšování toxicity. Tyto látky je možno v průmyslu považovat za tzv. krevní jedy vzhledem k poměrně rychlé cyanóze. Příznaky jsou nepříjemné – bolesti hlavy, únavnost, bezvědomí, křeče, případně smrt. Poněkud menší toxicitu prokazují nitroderiváty odvozené od naftalenu, anthracenu, apod.

Redukcí nitroskupiny vznikají aminy s funkční skupinou –NH₂. Alifatické aminy jsou alkalicky reagující kapaliny, kde akutní toxicita roste s počtem alkylových skupin. Jsou základními látkami pro vznik nitrosaminů (skupina >N-N=O), jejichž genotoxicita (karcinogenita) byla prokázána. Mnohem více rizika nesou aromatické aminy, které jsou proto toxikologicky významější.

K aromatickým sloučeninám toxikologicky významným patří nitro a amino sloučeniny. Jsou to nitro-, dinitro-, trinitrobenzen a trinitrotoluen. Smrtelná dávka pro člověka se pohybuje kolem 1 g.

Anilín ($C_6H_5NH_2$ – aminobenzen)

bezbarvá, olejovitá kapalina používaná jako meziprodukt při výrobě azo- a trifenylmethanových barviv. Je nepříjemného zásaditého zápachu, stáním na světle za přítomnosti vzdušného kyslíku hnědne (vlastnost většiny aminů). Do organismu proniká plícemi (páry v ovzduší), zažívacím traktem i přes neporušenou pokožku. Při akutních otravách se objevují bolesti hlavy, únava, těžký dech a výrazná cyanóza rtů, při chronických dochází k poškození červených krvinek (anemie), případně ledvin.

Výraznější toxické účinky vykazují nitroaniliny, které jsou meziprodukty při výrobě barviv. O- a p- deriváty jsou asi 7x méně toxické, než m- nitroanilin. V tomto případě vliv polohy $-NO_2$ vůči $-NH_2$ skupině hraje neobvyklou roli. Po potřísnění pokožky těmito látkami se doporučuje dokonale je omýt mýdlem a vodou a odstranit potřísněný oděv. Při perorálních otravách se vyvolá zvracení, nesmí se pít mléko, tuky nebo alkohol.

Fenylendiamin (o-,m-,p-)

mají opět výraznou toxicitu, zejména opět m- derivát. Toxicita ve srovnání s anilinem je téměř o řád vyšší. Svoji četností výskytu je nebezpečný zvláště p- derivát, který je např. obvyklou součástí barev na kožešiny. Působí velmi dráždivě na kůži a při opakované expozici dostávají pracovníci astmatické záchvaty kašle.

4,4' - diaminobifenyl ($H_2NC_6H_4C_6H_4NH_2$ - benzidin)

bílá krystalická látka, mírně zásaditá se širokým použitím při výrobě barviv. Akutní otravy u lidí nejsou prakticky známé. Po dlouhodobých expozicích také vyvolává rakoviny močového měchýře (urokarcinogen) . Bylo prokázáno, že i barviva na bázi benzidinu a naftylaminů mají výše zmíněné účinky, a proto byla jejich výroba zastavena. Doba latence se uvádí 18-25 let.

Obdobné vlastnosti mají o-tolidin (3,3'dimethylbenzidin) a o-dianisidin (3,3'dimethoxybenzidin)

Některé další sloučeniny tohoto typu, které se používají v průmyslu:

3,3'dichlorbenzidin – karcinogenní

dinitroaniliny, N-mehtyl-N-nitrosanilin – vyvolávají ekzémy na pokožce, aj. ,(20)

Nejpoužívanější aminy jsou:

1. Anilin – „aminobenzen, příprava destilací barviva indiga (špan. anil=indigo). Čerstvý je bezbarvý, stáním tmavne. Je jedovatý (jeho páry). Pro vulkanizaci kaučuku se sírou na pryž-pneumatiky.

2. Toluidiny - aminoderiváty toluenu, páchnou.

3. Benzidin - k výrobě azobarviv, karcinogenní.“

4. Naftylamin - barviva, kaučuk, karcinogenní“(21)

4.6 Sledování karcinogenních účinků při pokusech na zvířatech

4.6.1 Obecné pojmy:

Toxikologie – věda zabývající se účinky jedu-toxikantu. Pojem jed není možno zcela jednoznačně definovat. Pořád však platí věta lékaře Paracelsa, která je již stará 400 let a to: *Dosis sola facit ut venenum non sit. Všechny látky jsou jedy, toliko dávka je příčinou, že látka přestává být jedem.*

Karcinogeny – chemické látky, které zapříčiňují vznik novotvarů.

Karcinogeny na rozdíl od toxických látek se v organismu nekumulují, ale narůstá irreverzibilní poškození exponovaných tkání.

Laboratorní zvířata

„Volba pokusného zvířete je dána jak konvencí, tak předpokládaným charakterem toxických účinků . Zkoušky se provádějí ve větších skupinách a pokusné zvíře musí být přesně definováno. Zastoupení samců a samic v experimentální či kontrolní skupině je obvykle 1:1. Zpracování rozsáhlých pokusů se provádí statistickými metodami.

Pro zajištění spolehlivé práce s pokusnými zvířaty platí zásada, aby tato byla zbavena mikrobiální zátěže, nebo aby toto riziko bylo sníženo na minimum. Odchovaná zvířata lze rozdělit na :

- gnotobiotická – mají definovanou mikrofloru, jsou získávána císařským řezem do sterilních podmínek a chována v izolaci.
- SPF – Specific Pathogen Free – čili prostá specifických patogenních zárodků, uměle se dodatečně infikují přesně definovanou mikroflorou a jsou chována tzv. izolátorovou technikou
- konvenční – chovaná v otevřených podmínkách

Z uvedeného je zřejmé, že v poslední době je snaha zlepšit kvalitu pokusných zvířat. S tím souvisí vývoj izolátorů, které je možno sterilizovat a nepropouštějí mikroorganismy. Veškeré manipulace se musí dít s pomocí sterilního vybavení a sterilizační techniky.

Klasické toxikologické studie se provádějí nejvíce na níže uvedených druzích, méně se používají: křeček, japonské prase, slepice, kočka, primáti aj.

Laboratorní myš a potkan - stávající využívané kmeny jsou odvozeny od divokého typu.

Králík domácí - je zajímavé, že v experimentální toxikologii je zařazován mezi nehlodavce. Pro testy akutních dráždivých účinků na oči a kůži se používá tzv. albinotický druh.

Morče domácí - původem je z Jižní Ameriky, z dosud využívaných druhů je nejfrekventovanější morče anglické s jemnou a krátkou srstí.

Pes domácí - nejčastěji se používá plemeno Beagle.

Pro dosažení hodnověrných výsledků toxikologických pokusů na zvířatech je nutno respektovat řadu podmínek, které ovlivňují kvalitu výsledků. Zásadní význam má péče o zvířata. Doporučuje se, aby testovaná látka byla odzkoušena alespoň na dvou druzích a podle délky pokusu také na množství sledovaných jedinců, velmi důležitá je i hladina dávek a frekvence jejich expozice.

Nejčastějším způsobem aplikace toxikantu na pokusném zvířeti je orální, velmi často přímou sondou do žaludku. Pokud se látka podává v krmivu či vodě, je expozice kontinuální. Při každodenním dávkování se zpravidla podává zkoušená látka 5x týdně. Druhou nejužívanější je aplikace dermální (přes kůži). Při inhalačních testech se pokusy komplikují nutností náročnějšího technické zařízení. Realizuje se to v inhalačních expozičních komorách, ve kterých je zaručen konstantní dynamický tok s určitou frekvencí.

Akutní toxicita

Cílem těchto testů je získat informace o způsobu toxického působení zjištěním střední letální (smrtící) dávky LD₅₀, určující množství toxikantu, které usmrtí 50 % pokusných zvířat.“ (22). Tabulka IX „(23)“ukazuje rozdělení toxicity dle LD₅₀.

Tab. IX Stupně toxicity:

LD ₅₀ (g · kg ⁻¹)	Kategorie
> 15	prakticky netoxické
5 - 10	málo toxické
0.5 - 5	mírně toxické
0,05 - 0,5	silně toxické
5 - 50 · 10 ⁻³	extrémně toxické
< 5 · 10 ⁻³	supertoxické

4.7 Azobarviva

Dějiny účinků azobarviv na lidské zdraví se dají zaznamenat již ve 20. století, kdy byl pozorován nárůst případů rakoviny měchýře u lidí, kteří byli v kontaktu s azobarvivy. Tedy dělníků. Azobarviva se začaly užívat v textilním a kožedělném průmyslu kolem roku 1930. Prvním příznakem, že azobarviva jsou nebezpečná, bylo objevení většího počtu ekzému u pracovníku. Dále se pak vyskytla i rakovina močového měchýře. Na počátku se vedl spor, jestli je možná souvislost azobarviv s rakovinou. Nakonec toto bylo prokázáno.

Během 30. let velký počet pracovníků vystavených účinkům azobarviv zemřel na rakovinu močového měchýře. Tato skupina sledovaných lidí byla samozřejmě srovnávaná s jinou vybranou kontrolní skupinou.

V současnosti jsou již známy studie, které dokazují negativní účinky azobarviv nejen na lidech, ale také na laboratorních zvířatech.

Samotné azobarviva však škodlivé nejsou. Riziko karcinogenity nese aromatický amin, tedy záleží na složce aromatického aminu.

Uvolňování aromatických aminů z azobarviv je předmětem velkého zájmu, protože většina aromatických aminů má jedovaté a karcinogenní účinky. Přesto je jejich použití rozsáhlé. Vyskytují se v inkoustu, textilním zboží, kůži, jídlu a také ve farmaceutickém průmyslu.

Navzdory dlouhé historii je zřetelný nedostatek vědeckého probádání o způsobu absorpce azobarviv pokožkou, jejich roznesení v těle a následného vyměšování. Kdežto

postup podávání orálně je prozkoumán rozsáhle. Absorbce azobarviv přes pokožku je problematická.

4.7.1 Mechanismus karcinogenity azobarviv

Většina látek aromatických aminů způsobují karcinogenitu. Mechanismus karcinogenity se dá rozdělit do dvou kroků:

- 1) krok zahrnuje N-hydroxylaci a N-acetalizaci
- 2) krok zahrnuje O-acylaci, tj. přetváření acyloxiaminu. Tato směs degraduje pomocí dusíkových a karboxylových iontů. Tato elektrofilní reakce se může vázat na DNA a RNA. To má za příčinu vznik nádorů.

Karcinogenita aminů závisí na jejich molekulární struktuře:

- pokud je aromatický amin složen ze 2 nebo více konjugovaných aromatických kruhů asociují vysokou karcinogenitu. Aromatické aminy s jedním aromatickým kruhem, nebo nekonjugovaným kruhem jsou také karcinogení, ale ne tak jako předchozí.
- arylové a alkylové skupine připojené na aromatickém kruhu se může zvýšit potenciál karcinogenity pomocí N-hydroxylace.
- velikost karcinogenity je také závislá na způsobu uspořádání na aromatické jádře. V para pozici je karcinogenější než při substituci do poloh ortho a metha.

4.7.2 Toxicita azobarviv

Akutní toxicita azobarviv je definována legislativou EU, která klasifikuje nebezpečné prvky. Informace o akutní orální toxicitě, včetně podráždění přes pokožku a oči je ve formě spisu. Rozdělení azobarviv do skupin podle LD₅₀:

Jen málo azobarviv ukazuje hodnoty pod 250 mg.kg⁻¹ tělesné váhy. Kdežto maioritu tvoří barviva s obsahem hodnoty LD₅₀ mezi 250 – 2000 mg.kg⁻¹ tělesné váhy. Samozřejmě jsou i takové, které tuto hranici předčí i vícekrát a nazývají se reaktivní. Představitelem této skupiny může být například Reactive BLACK 5 u kterého byla naměřena hodnota LD₅₀,

která překročila 14000 mg.kg^{-1} tělesné váhy. Zajímavostí je, že tohle barvivo dle provedených testů nedráždí kůži ani oči.

4.7.3 Test na mutagenitu a karcinogenitu

„Těmito testy se zjišťuje možnost poškození genetické informace chemickými látkami. K tomu dochází zpravidla následujícími způsoby:

- a) bodovou mutací
- b) delecí určité části DNA
- c) translokací, duplikací nebo inverzí jejích úseků
- d) chromosomovými zlomy.

Některé z těchto poškození DNA mohou vést ke vzniku nádorů. Jedním z nejčastějších testů mutagenity je zjištění dominantní letální mutace (DLM) (dominant lethal assay) za níž se považuje poškození DNA vedoucí ke smrti jedince. Myším samcům se podává subchronická dávka ($1/5 \text{ LD}_{50}$) testované látky. Následně jsou připuštěni k samicím, které nebyly dané látce exponovány. U samců se studuje stav zárodečných buněk v různých stadiích spermatogeneze. Po čtrnácti dnech jsou samice usmrceny a je zjištěn počet žlutých tělísek, která plní vyživovací úlohu zárodku. Po určení počtu ranně usmrcených zárodků lze spočítat mutační index $MI = \text{počet ranně uhynulých zárodků} / \text{celkový počet zárodků} \times 100$.

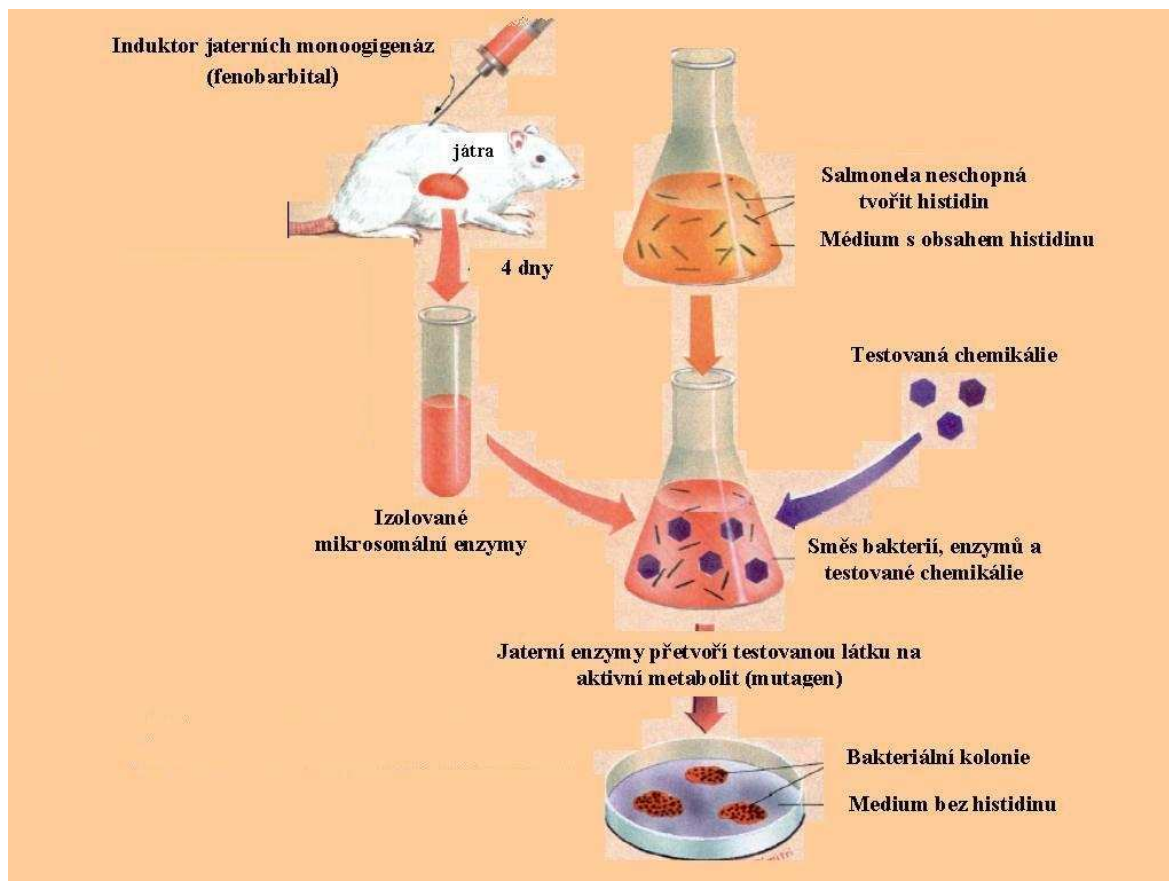
Tento test však nepostihuje bodové mutace, jež však lze stanovovat na rostlinách a bakteriích. Některé látky se mohou přeměnit na mutagenní v organismu, vlivem detoxikačních mechanismů. Účinky těchto metabolitů lze zjistit na hostitelských mikroorganismech v těle testovacího zvířete. Jako modelové mikroorganismy se používají *Salmonella* a *Neurospora*. Zvířatům se po expozici toxické látky injikují bakterie do pobřišnice. Zjištěná frekvence mutací v odebraných bakteriích se porovnává s výsledky získanými *in vitro*.

Testy na karcinogenitu porovnávají frekvenci vzniku nádorů u zvířat vystavených karcinogenní látce vzhledem ke kontrolní skupině. Tato kontrolní skupina je velice důležitá, protože vznik nádorů mohou způsobovat chemické látky přítomné v prostředí a virové infekce. Nejčastěji používaná zvířata v těchto testech jsou myši, krysy a psi. U myší a krys

je nevýhodou jejich vysoká citlivost k infekcím. Nyní jsou preferovány dlouhotrvající testy, odpovídající současnému stavu životního prostředí. Jejich délka je závislá na druhu testovacího zvířete: dva až tři roky u krys, u psů asi sedm let. V potravě se zjišťuje obsah pesticidů a jiných látek, které by mohly při testech interferovat. Většinou se používá syntetická dieta, prostá všech potenciálně škodlivých látek. V experimentu jsou přítomny tři testovací skupiny. Jedné je podávána maximální dávka a jedincům zbylých skupin 1/3 a 1/9 maximální dávky. Minimální délka testu je 90 dnů. Zvířata jsou denně vážena a kontroluje se jejich fyzická kondice. Veškerá zvířata jsou po ukončení testů usmrcena a je u nich zjišťován počet nádorů a patologické změny na orgánech. Testy *in vivo* jsou velmi zdoluhavé proto se v některých případech dává přednost testům *in vitro*. Jedním z nejznámějších je Amesův test. Na ztužené živné půdě obsahující testovanou látku se kultivuje auxotrofní kmen *Salmonella typhimurium* vyžadující pro svůj růst histidin. V jednotlivých koloniích se následně zjišťují reverzní mutace, kultivací na půdě bez histidinu. U látek u nichž je podezření že se transformují na aktivní karcinogeny v organismu se používá Amesův test s homogenátem z jater a ledvin. Tento test je naznačen na Obr. 7 (25).

Byly vyvinuty kmeny *Salmonella typhimurium* i pro detekci jiných mutací než bodových. Další metody *in vitro* jsou založeny na použití tkáňových kultur, kde jsou buňky po expozici škodlivé látky mikroskopicky pozorovány a biochemicky analyzovány.

Některé látky jako alkylační činidla, aromatické aminy ((3-naftylamin), azosloučeniny (barviva), nitrosloučeniny (uretan, dimethylnitrosamin) chemicky modifikují báze v DNA a jsou tak schopné způsobit vznik mutací, které mohou vést ke vzniku nádorů.“(24)



Obr. 7 Amesův test

4.7.4 Studie 24 azosměsí zkoumaných na 8 myších orgánech

Byla vybrána směs 24 azobarviv a 4 skupiny myší. Těm se pak orálně podávala maximální tolerovaná dávka. Odběr vzorků žaludku, střev, jater, ledvin, měchýře, plic, mozku a kostní dřeně byl prováděn po 3, 8 a 24 hodinách po podání dávky. Pro 17 azobarviv byl zjištěn nejméně v jednom orgánu pozitivní nález. 14 azobarviv poškodilo DNA ve střevech a 12 v játrech. Respektive největší genotoxický efekt byl naměřen ve střevech. V trávicích orgánech byly nalezeny velmi pozitivní reakce, ale nejednalo se o karcinogenitu. Možné vysvětlení se jeví, že zkouška detekovala škodu na DNA krátce po podání relativně vysoké dávky, zatímco karcinogenita je detekována po delším podáváním relativně nízké dávky. Metabolické enzymy se mohou nasycit vyšší dávkou a cesta aktivace detoxikace se pak liší od cesty při podávání dávky nízké. Mimo to je výhodou u myší a krys velmi nízké riziko spontánního vzniku střevních nádorů. Testy podávány in vivo jsou výhodné pro provádění testů např. detekce výkalů, které se pak mohou efektivně použít k odhadu účinků na lidi navzdory odlišnému dávkování.(25)

5. BARVIVA V ODPADU

5.1 Odpady

„Asi před 20 000 lety, na různých místech Země, se lidé začali postupně zajímat více o další lidské činnosti než jen čistě o lov a sběr. Jejich postupy a činnosti byly nekompromisně testovány zákony přežití a příroda měla samoobnovující schopnost a nastolení ekologicky přirozené rovnováhy bez pomoci člověka. Dnešní činnosti člověka vůči přírodě a prostředí se dají nazvat energomateriálními při kterém lidstvo svou činností stabilně zvyšuje množství odpadu v přírodě. Toto množství má za následek narušení ekosystému a následné negativní působení na člověka. Tyto vzájemné zákonitosti se zahrnují do části, kterou se nazývá ekologie. Ekologií se nazývá věda zkoumající vztahy organismů tím se rozumí i člověka na vnější prostředí. Ekologie se zabývá problémy životního prostředí, znečišťováním ovzduší, půdy a vody prostřednictvím odpadů.

Za odpad se považuje vše, co při výrobě nebo jiné lidské činnosti nebylo z původního zdroje využito a co ani po další úpravě využito nebylo. Část odpadů v plynné formě uniká do ovzduší, dostává se deštěm do vodních nádrží, toků, oceánů a do půdy. Další část odpadů představují látky tuhé, které vznikají z domácností a průmyslových odvětví. Tyto pak z větší části putují na skládky.

Skládky

V ČR je v provozu 381 skládek z tohoto počtu bylo 257 smíšených. Na skládkách končí více než 90% odpadu. To je spousta obtížného materiálu. Ještě obtížnější je najít pro skládky místo. Vzhledem k hustotě osídlení a nevhodnosti umístění z hlediska ekologie je téměř vždy nutno potýkat se s oprávněným odporem obyvatel a odborníků na ekologii. Z těchto důvodů je vhodné skládkování omezit, mělo by tvořit teprve nezbytnou koncovku komplexního nakládání s odpady. Z druhého pohledu skládky představují v sobě ukládání nevyužitých druhotných surovin, jejichž řízený, hygienický kontrolovaný provoz je nezbytnou podmínkou k tomu, aby domovní a průmyslové odpady nebyly zdrojem znečištění ovzduší, půdy a vod.

Obvyklým problémem skládek je nedostatečně zajištěné uložení průmyslových toxických odpadů a radioaktivních látek. S tímto problémem souvisí i nezákonné

uchovávání toxických a radioaktivních látek např. na dně oceánů. Tato "tajná" uložení těchto látek mohou (ale i nemusí) v budoucnosti způsobit i rozsáhlé katastrofy v podobě toxického či radioaktivního zamoření. (26)

„Nebezpečný odpad je takový zvláštní odpad, který svými vlastnostmi (např. toxicitou, infekčností, dráždivostí, výbušností, hořlavostí, chemickými vlastnostmi) je nebo může být nebezpečný pro zdraví obyvatelstva nebo ŽP.“ (27)

5.2 Legislativa o odpadech

Zákon o odpadech vymezil činnosti, které se týkají odpadů, ale sám o sobě neobsahuje označení o rozdělení odpadů na jednotlivé kategorie:

O - ostatní odpad

Z - zvláštní odpad

A - zvláštní odpad, který má nebo může mít nebezpečné vlastnosti.

Katalog odpadů vyhlášený "Opatřením FVŽP" z 1.1. 1991 se stal závazným pravidlem, podle kterého je nutné v ČR různé odpady posuzovat a dále s nimi zacházet.

Existuje šest jeho hlavních nadskupin:

Odpad rostlinného a živočišného původu.

Odpad z chovu zvířat, z porážky a zpracování.

Odpad minerálního původu, včetně zušlechťovacích procesů.

Odpad z chemických procesů.

Radioaktivní odpad.

Odpad z obcí.

Pro lepší pochopení pojmu nebezpečný odpad je nutno tento pojem blíže vymežit.

Odpady mohou být nebezpečné, mají-li některou z níže uvedených vlastností:

1. Výbušnost.
2. Hořlavost kapalin.
3. Hořlavost pevných látek.
4. Schopnost látek nebo odpadů se samovolně vznítit.
5. Schopnost látek nebo odpadů uvolňovat při styku s vodou hořlavé plyny.
6. Oxidační schopnost.
7. Tepelná nestálost organických peroxidů.

8. Akutní toxicita.
9. Chronická toxicita a opožděný účinek včetně karcinogenity.
10. Schopnost látek uvolňovat při styku se vzduchem nebo vodou jedovaté plyny.
11. Žíravost.
12. Infekčnost.
13. Ekotoxicita.
14. Následná nebezpečnost.

Dle "Direktivy 91/689/EHS" se nebezpečné odpady třídí na odpad:

- H1 Výbušný.
- H2 S oxidačními schopnostmi
- H3-A Vysoce hořlavý
- H3-B Hořlavý.
- H4 Dráždivý
- H5 Škodlivý zdraví: Látky a přípravky, které po vdechnutí, požití nebo proniknutí pokožkou představují riziko poškození zdraví v omezeném rozsahu.
- H6 Toxický: Látky a přípravky, které po vdechnutí, požití nebo proniknutí pokožkou představují riziko vážného, akutního nebo chronického poškození zdraví případně smrti.
- H7 Karcinogenní: Látky a přípravky, které po vdechnutí, požití nebo proniknutí pokožkou mohou vyvolat nádor nebo zvýšit jeho výskyt.
- H8 Leptavý
- H9 Infekční.
- H10 Teratogenní: Látky a přípravky, které po vdechnutí, požití nebo proniknutí pokožkou mohou vyvolat vrozené vývojové vady nebo zvýšit jejich výskyt.
- H11 Mutagenní: Látky a přípravky, které po vdechnutí, požití nebo proniknutí pokožkou mohou vyvolat dědičné genetické poškození nebo zvýšit jeho výskyt.
- H12 Látky a přípravky, které uvolňují velmi jedovaté plyny při styku s vodou, vzduchem nebo kyselinami.
- H13 Látky a přípravky schopné jakýmkoliv způsobem po uložení uvolňovat jiné látky (např. výluhem), které mají jednu z výše uvedených charakteristik.
- H14 Ekotoxický.

Zařazení odpadu podle katalogu a stanovení jeho kategorizace je nutnou podmínkou pro další nakládání s tímto odpadem. Podle vlivu na ŽP jsou odpady členěny na zvláštní (Z) a ostatní (O).

Zvláštní odpad, který je škodlivinou, nebo který má významné nebezpečné vlastnosti pro člověka nebo ŽP, může být též nebezpečným odpadem. Meze obsahu škodlivin, které mohou také způsobovat nebezpečnost odpadu stanoví zvláštní předpisy (tzv. limity obsahu škodlivin). Škodlivinou pro účely katalogu je zpravidla látka, která má jednu nebo více nebezpečných vlastností a je obsažena v odpadu v takovém množství, že může být příčinou poškození zdraví lidí nebo ŽP. Příslušné látky a jejich koncentrace jsou vždy v reálném čase dány okamžitým stavem poznatků vědy a techniky a mohou se proto v čase měnit, a to se týká nebezpečnosti látek i jejich koncentrace v odpadu.

Zákon o odpadech ukládá všem povinným právnickým osobám sledování vykazování odpadů včetně množství. Cena ukládání i zneškodňování odpadů je vysoká a neustále roste. V současné době - tisíce Kč/t - v závislosti na druhu odpadu.

Výsledkem je snaha producentů odpadu zbavovat se tohoto odpadu co možná nelacinějším způsobem - např. zahrnováním zvláštního nebo dokonce nebezpečného odpadu do kategorie O - ostatní odpad. Proto pro objektivní odhadování množství současného i budoucího výskytu odpadů se používá řada empirických metod.

5.3. Průmyslový odpad

Za tuhý průmyslový odpad považujeme veškerý odpad vznikající z průmyslové (výrobní) činnosti. Převládající složky tohoto odpadu mají charakter specifické výroby a hlavního výrobního programu, avšak nelze je již obvykle hospodárně zpracovávat. Struktura tuhého průmyslového odpadu je ovlivněna stavem techniky a jejího vývoje a zejména hospodářskou situací.

Při stagnačním stavu výroby a technologie produkuje průmyslový podnik téměř konstantní množství odpadu. Pro tento případ je možné najít závislost množství odpadu na některých známých faktorech:

- počet pracovníků v závodě
- vyrobené množství produktů
- finanční hodnota výrobků.

Potravinářský průmysl, kožedělný průmysl aj. produkují odpady, které se z hlediska možností rozkladu blíží městským odpadům a kalům. Lze je tedy v menším množství zneškodňovat řízeným skládkováním ve směsi s dalšími odpady. Některé mohou být biologicky velmi závadné (z čištění usní, z jatek). Ochrana vody je proto vždy nutná. Chemické odpady z podniků chemického průmyslu a podobných oborů představují nejsložitější soubor látek s velmi různým toxickým, biologickým a chemickým působením, s nebezpečím požáru i ohrožením bezpečnosti. Pro specifické vlastnosti je vždy nutno individuálně posoudit způsob skládkování.“ (28)

5.4 Kožedělný průmysl

„Kožedělný průmysl lze rozdělit na koželužskou, kožešnickou, obuvnickou a galanterní výrobu, které produkují značné množství odpadů. Podle chemického složení je lze rozdělit na kolagenní a nekolagenní.

Usně a kožešiny nemohou být při výrobě kožešnického zboží zpracovány úplně s ohledem na nepravidelný tvar, různorodost tvarů vysekávaných dílců a vzhledem k různé jakosti. Proto vždy vznikají zbytky nezpracovaných usní a kožešin nejrůznějších velikostí a tvarů. Ty pak představují odpady které jsou vybarvené, upravené tukem, apretované, popř. jinak upravené.

Na hmotnost usní připadá při manipulaci 20 až 30 % chromočiněných odpadů. Větší kousky lze účelně využít při výrobě drobné galanterie, např. na pásky, přezky, řemínky, tašky, peněženky, ochranné prsty, rukavice, brašny, knoflíky, obtahované podpatky a ozdobné předměty. Ostatní odpady se zpracovávají na hydrolyzáty nebo se skladují.“(29)

5.4.1 Možnosti likvidace průmyslových polutantů

„Polutanty mohou být v budoucnu likvidovány pomocí oxidu titaničitého dopovaného uhlíkem. Dosud byl oxid titaničitý většinou zkoumán jako levný fotokatalyzátor využívající slunečního světla jako zdroje energie pro štěpení vody na vodíkové palivo nebo při rozkladu polutantů v životním prostředí. Nevýhodou však byla jeho malá účinnost. Oxid titaničitý dopovaný uhlíkem má však účinnost mnohem vyšší, díky níž je schopen snadno

oxidovat chlorované fenoly, azobarviva a jiné často se vyskytující průmyslové polutanty na neškodné produkty. Jako důkaz účinnosti tohoto nového katalyzátoru vědci uvádějí, že milimolární roztok 4-chlorfenolu, nebo remazolového červeného barviva byl při umělém světle úplně rozložen na HCl, CO₂, H₂O a jiné minoritní produkty během několika hodin. Nový katalyzátor nanesený na filtrační papír oxiduje rovněž páry acetaldehydu a benzenu. Nejlepší výsledky byly dosaženy s katalyzátorem obsahujícím 0,42 % hm. uhlíku.“(30)

5.5 Barviva z továren

„Průmyslové kapalně odpady obsahující barviva z textilní a kožedělné výroby patří k důležitým zdrojům znečištění vod. Čistírny odpadních vod nejsou schopny účinně odstranit barviva z průmyslových kapalných odpadů. Existuje objektivní potřeba nových technologií schopných dekontaminovat barviva, které znečišťují vody a zeminy. Biologické procesy představují ekologicky šetrnou a ekonomicky kompetitivní alternativu fyzikálně-chemických čisticích procesů.

Jedním z takovýchto procesů, jak identifikovat barviva ve vodě, je pomocí ligninolytické houby. Díky její schopnosti rozkládat různé molekuly představují možnost účinné biodegradace široké škály průmyslových barviv. „(31)

Přispívání azobarviv k mutagenitě řeky

Na řece Cristais v Sao Paoulu v Brazílii byla prokázána mutagenicita ve vodě. To prokázalo 9 z 12 odebraných vzorků. Na této řece se vyskytuje textilní továrna, která opakovaně vypouští odpadní vodu zpět do řeky. Provedenou studií se mělo zjistit, zda tato textilní továrna může způsobovat mutagenicitu, která byla v řece opakovaně nalezena. Sledovala se voda z továrny, voda před továrnou a vyprodukovaný kal po čištění. Po 6 km od továrny se odebíraly vzorky a ty byly podrobovány zkoumání na obsah barviv. Pomocí tenkovrstvé chromatografie byla zjištěna přítomnost 3 převládajících barviv ve vzorcích. Byly to Disperse Blue 373, Disperse Violet 93, Disperse Orange 37. Tyto nalezené barviva se pak shodovaly s barvivy používaných při výrobě v továrně. To se dokazovalo pomocí Salmonelly, struktura byla zjištěna pomocí magnetické rezonance a spektrometrie. Barviva pak byly testovány na mutagenicitu a toto zkoumání prokázalo vysoké hodnoty. Hlavně barvivo : Disperse Blue 373 přispívá k mutagenitě kalu z čištění na 55%.

Těmito výsledky se pak prokázalo, že vypouštění opadu vyprodukovaného v textilní továrně, může způsobovat mutagenicitu v řece. Ve srovnání s jinými průmyslovými odvětvími je textilní a kožedělný průmysl velkým producentem odpadních vod s barvivy. Ty pak mohou způsobovat mutagenicitu a ohrožují tím životní prostředí a člověka. (32)

6 STANOVENÍ AROMATICKÝCH AMINŮ

Podle legislativy patří vyjmenované aromatické aminy v Tab. X k rizikovým a Tab. XI ukazuje barviva zakázaná. „(33)

6.1 Seznam rizikových aromatických aminů, které vznikají rozkladem azobarviv

Tab. Xa) Rizikové aromatické aminy

Název	CAS-No. (Chemical Abstract Service)
2-Amino-4-nitro-toluol	00092-67-1
Benzidin	00092-87-5
4-chlor-o-toluidin	00095-69-2
2-Naftylamin	00091-59-8
o-Aminoazo-toluol	00097-56-3
2-Amino-4-nitro-toluol	00099-55-8
p-Chlor-anilin	00106-47-8
2,4-Diamino-anisol	00615-05-4
4,4'-Diamino-difenylmetan	00101-77-9
3,3'-Dichlor-benzidin	00091-94-1
3,3'-Dimetoxy-benzidin	00119-90-4
3,3'-Dimetyl-benzidin	00119-93-7
3,3'Dimetyl-4,4'-diaminodifenylmetan	00838-88-0
p-Keresidin	00120-71-8
4,4'-Metylen-bis(2-chloranilin)	00101-14-4
4,4'Oxy-dianilin	00101-80-4
4,4'-Thio-dianilin	00139-65-1
o-Toluidin	00095-53-4

Tab. Xb) Rizikové aromatické aminy

Název	CAS-No. (Chemical Abstract Service)
2,4-Toluylendiamin	00095-80-7
2,4,5-Trimetyl-anilin	00137-17-7
4-Aminoazobenzen	00060-09-3
o-Anisidin	00090-04-0

6.2. Seznam zakázaných barviv

Tab. XI Zakázaná barviva

Název podle C.I	Číslo C.I.
Solvent Yellow 1	
Solvent Yellow 2	11020
Solvent Yellow 3	11160
Basic Red 9	
Disperse Blue 1	
Acid Red 26	

U většiny uvedených předchozích aromatických aminů byla více či méně prokázána karcinogenita. Např: U 4-amino-bifenyly, benzidinu, 2-naftylaminu byla prokázána karcinogenita na člověku, u 3,3'-Dimethylbenzidinu byl důkaz slabší karcinogenity, než u předchozích.

U 4-aminoazobenzenu byla karcinogenita prokázána na krysách, kdy byla perorálně podávána látka. Ta pak způsobila vznik nádoru.

6.3. Metodiky stanovení aromatických aminů

Metodika stanovení aromatických aminů je popsána podrobně v příloze: Stanovení určitých azobarviv v barvených usních. ČSN, CEN ISO/TS 17234 (34).

Zjednodušený model používaný k detekci karcinogenních aminů v usních:

Metodiku detekce karcinogenních aminů z usní stanovuje německá norma DIN 53316, tedy mezinárodní standard IUC 20, který je na metodě DIN založen. Metodika popisuje postup, kterým se detekují azobarviva ve směsi barviv. Má 3 hlavní části:

- **izolaci aminů z usňového materiálu**

- 1) Příprava vzorku
- 2) Odmaštění vzorku
- 3) Reduktivní štěpení
- 4) Extrakce kapalina-kapalina

- **detekce aminů** - využívá se řada chromatografických metod např.: vysokotlaková kapalinová chromatografie (HPLC)-nabízí kvantitativní vyhodnocení, kvalitativní vyhodnocení se provádí kapilární plynovou chromatografií (GC), kapilární elektroforézou (HPCE) nebo se může provádět tenkovrstvou chromatografií (TLC)

- **kvantitativní vyhodnocení** – je založeno na proměření chromatografického záznamu na denzitometru. Princip vyhodnocení je založen na měření velikosti a intenzity zbarvení skvrn na chromatografu, následně se vypočítá plocha, porovnáním plochy neidentifikovaných skvrn s již známými hodnotami R_F a ploch standardních roztoků aminů s totožnými hodnotami R_F lze vypočítat koncentrace aminů.

Dále pro zajímavost uvádím ještě další z novějších postupů při odhalování aromatických aminů:

6.3.1 Amesův test

„Pro ukázkou jsem vybrala ještě detekci mutagenity syntetických barviv Amesovým testem, která byla provedena v roce 2005. Hodnotily mutagenicitu dvou azobarviv: Congo Red a Methyl Red. Genotoxicita vzorků byla hodnocena Amesovým testem. V Amesově testu byl pro detekci využit kmen *Salmonella typhimurium* His- YG1041 a pro detekci záměnových mutací kmen *Salmonella typhimurium* His- YG1042. Kmeny YG byly využity

pro účinnější detekci mutagenity nitroderivátů. Mutagenita byla detekována u barviva Methyl Red v testu s metabolickou aktivací in vitro na obou indikátorových kmelech. Barvivo Methyl Red je možné označit za mutagen. U barviva Congo Red nebyla mutagenita detekována.“ (35)

6.3.2. Rozbory karcinogenních aromatických aminů uvolněných ze škodlivého azobarviva pomocí Streptomyces SP. S007

Extrabuněčný protein z druhu Streptomyces SP. S007 byl použit k redukci ve vodě rozpustných azobarviv, při nichž došlo k uvolnění karcinogenních aminů při pH 9,2 a teplotě 37 °C po 24 hodinové expozici. Pomocí Streptomyces vzrostlo uvolnění karcinogenních aromatických aminů o 5 a 20 % ve srovnání s nejpoužívanější metodou, chemickou redukcí.(36)

6.3.3 Stanovení zakázaných azobarviv v kůži

Tato metoda je založena na redukci azobarviv dithioničitanem sodným za vzniku aminů. Podle studie (37) se stanovení aromatických aminů provedlo na vzorku hověziny, koziny a ovčiny, které byly za tímto účelem vybarveny barvivы rozpustnými ve vodě a v methanolu, přičemž byli sledovány 4 koncentrační úrovně těchto barviv. Tato metoda se ukázala být přesnější než klasické používané metody. Při provádění testů se neukázal rozdíl mezi použitím methanolu a vody. Z důvodu rychlejšího vypařování se pak jeví jako výhodnější rozpouštění pomocí methanolu.

6.3.4 Stanovení karcinogenních aromatických aminů pomocí mikrovlnné extrakce nebo superkritické fluidní extrakce

Studie se zabývá možností využití mikrovlnné pomocné extrakce (MAE) nebo superkritické fluidní extrakce (SFE) pro detekci škodlivých azobarviv v usních. Po odmaštění usňových vzorku pomocí SFE se sledovalo reduktivní štěpení na aromatické aminy. Kvantitativní a kvalitativní vyhodnocení aromatických aminů lze provést například chromatograficky. Výsledky se srovnávaly s klasickou německou metodou DIN 53316, která se používá ve většině států EU. Pomocí MAE bylo detekováno 62% aminů, pomocí

SFE bylo zjištěno 60% aminů. Dle metody DIN bylo detekováno 24% aminů. Moderní extrakční techniky prokázaly, ve srovnání s dosud hojně užívanou normou DIN 53316, vyšší účinnost. (38)

ZÁVĚR

V bakalářské práci jsem se zabývala studiem možných negativních účinků azobarviv používaných k barvení usní na organismus při nošení obuvi. V úvodních kapitolách jsem popsala nejprve krátce useň a její rozdělení, pak jsem se zaměřila na barvení. Dále jsem se zabývala kožedělným průmyslem v minulých 15 letech v ČR a neopomněla jsem problematiku importu z asijských zemí. Další část práce byla zaměřena na význam sledování kvality spotřebních výrobků, také jsem se zabývala negativními účinky aromatických aminů a jejich detekcí z usní.

V důsledku toho, co bylo popsáno o rizikovosti aromatických aminů, vychází najevo, že spousta lidí, mnohdy nevědomky do jisté míry ohrožuje své zdraví. Riziko vystavení se aromatickým aminům mohou představovat věci, které nás denně obklopují. Ať jsou to výrobky z kůže, z textilu, nebo z plastů. Všechny tyto mohou obsahovat škodlivé aromatické aminy. Potencionální nebezpečí se skrývá v obuvi z asijských zemí, která je prodávána na trzích. Tato obuv nepodléhá kontrole jakosti. Některé lékařské studie ukazují, že užíváním určitých spotřebních výrobků by mohlo za jistých okolností způsobit zdravotní problémy. Rizikovost se zvětšuje, pokud dojde k přímému styku pokožky a výrobku, který uvolňuje aromatické aminy.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- (1) Blažej A. et al. *Technologie kůže a kožešin*, 1. vyd. Praha: SNTL, 1984. s 324
- (2) Zeman O. et al. *Obuvnická technologie I*, 1. vyd. Praha: SNTL, 1984. s 45
- (3) Blažej A. et al. *Technologie kůže a kožešin*, 1. vyd. Praha: SNTL, 1984. s 324-325
- (4) Mrazík M. *Koželužská technologie*, 1. vyd. Praha: SNTL, 1989. s 16-17
- (5) Masner L. *Úprava usní*, 1. vyd. Praha: SNTL, 1962. s 30
- (6) Langmaier et al. *Pomocné přípravky kožedělného průmyslu*, 1. vyd. Praha: SNTL, 1985. s 176
- (7) Masner L. *Úprava usní*, 1. vyd. Praha: SNTL, 1962. s 30
- (8) Mrazík M. *Koželužská technologie*, 1. vyd. Praha: SNTL, 1989. s 31
- (9) Langmaier et al. *Pomocné přípravky kožedělného průmyslu*, 1. vyd. Praha: SNTL, 1985. s 189-191
- (10) *Statistická ročenka České republiky r. 2004*, 1. vyd, Praha: Statistický úřad „Scientia, spol. s r. o. 2004. s 472, 473
- (11) Cekota A., *Geniální podnikatel Tomáš Baťa*, 1. vyd., Kanada: Sixty-Eight Publishers, Corp. 1981. s 7
- (12) Demontrace zástupců evropských obuvnických firem a asociací v Bruselu, *Kožářství*, 2005, 8, s 34-36
- (13) Ministerstvo průmyslu a obchodu, Panorama českého průmyslu 2003, *Podíl krajů na produkci v roce 2002*, [online], s 101, [citace 2006-05-03], Dostupné na <http://nb.vse.cz/iom/soubory/FP413_panorama_2003.pdf>
- (14) Ministerstvo průmyslu a obchodu, [online], [citace 2006-05-03], Dostupné na <<http://www.mpo.cz/dokument10913.html>>
- (15) Akreditované laboratoře Otrokovice, [online], [citace 2006-05-03], Dostupné na <<http://www.azl.cz/clanek07.htm>>
- (16) Mayerová V., Memorandum „Za zdravé obouvání dětí v ČR“, *Kožářství*, 2006, 1, s 4-5
- (17) Zkušební a výzkumný ústav, Pirmasens, [online], [citace 2006-05-12] Dostupné na <<http://www.zkop.sk/Priloha%2012%20Legislativa%20EU%20pre%20obuv.htm>>
- (18) Univerzita Pardubice, *Základy toxikologie*, [online], s 10, [citace 2006-05-06] Dostupné na <<http://genesis.upce.cz/priloha/uozp-skripta-tox-rusek>>

- (19) Aminy, [online], [citace 2006-05-07], Dostupné na
< homen.vsb.cz/~pav76/FBI/Aminy2.rtf >
- (20) Kupec J. *Toxikologie*, 1. vyd., Vysoké učení technické v Brně, Fakulta technologická ve Zlíně, 1999. s 152
- (21) *Organická chemie*, [online], [citace 2006-05-07] Dostupné na
< <http://www.sweb.cz/puntik/nitro.html> >
- (22) Kupec J. *Toxikologie*, 1. vyd., Vysoké učení technické v Brně, Fakulta technologická ve Zlíně, 1999. s 72
- (23) Prokeš J, *Úvod do toxikologie*, [online], [citace 2006-05-11] Dostupné na
< www.lf1.cuni.cz/Datafiles/skripta2005.doc >
- (24) Chemické listy 1999, [online], s 3, [citace 2006-05-14] Dostupné na
< www.vscht.cz/chem_listy/docs/full/1999_10_607-615.pdf >
- (25), Shuji Tsuda et al, The comet assay in eight mouse organs: results with 24 azo compounds, *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, Vol. 465, no. 1-2, p. 11-26 [online], [citace 2006-05-26] Dostupné na <sciencedirect.com>
- (26) Univerzita Pardubice, [online], [citace 2006-05-14] Dostupné na
< www.upce.cz/priloha/uo zp-predmety-tox1r-12pp >
- (27) Kapitán M., *Ekologie-odpad*, [online], [citace 2006-05-20] Dostupné na
< http://sweb.cz/Kapitan.Milan/Ekologie/Ekologie_odpad.htm >
- (28) České vysoké učení v Praze, *Odpady a životní prostředí*, [online], [citace 2006-05-25] Dostupné na
< aldebaran.feld.cvut.cz/vyuka/zivotni_prostredi/prednasky/ZP_prednaska_12_v6.doc → >
- (29) UTB, Fakulta technologická, [online], 35-36 s, [citace 2006-05-25] Dostupné na
< www.ft.utb.cz/czech/cpm/knihovna/prednasky/RLO-scripta.doc >
- (30) Envi web, [online], [citace 2006-05-29] Dostupné na
< http://www.enviweb.cz/?secpart=_archiv_ejgec_cz_ >
- (31) Novotný Č, et al, *Selekce ligninolitických hub vhodných pro remediaci vody a půdy kontaminované syntetickými barvami*, [online], [citace 2006-05-25] Dostupné na
< <http://www.vlada.cz/rvv/cep/cepdet.sqw?dba=CEP&lang=CZ&k=3acc056b&prj=4222> >
- (32) Umbuzeiro G., The contribution of azo dyes to the mutagenic activity of the Cristais River, *Chemosphere*, 2005, vol. 60, no. 1, p. 55-64, [online], [citace 2006-05-22] Dostupné na <sciencedirect.com>

- (33) Vyhláška ministerstva zdravotnictví o hygienických požadavcích na hračky a výrobky pro děti ve věku do 3 let, 84/2001 Sb. ,[online],[citace 2006-05-12] Dostupné na <http://www.guard7.cz/LEGISLATIVA/84_01.htm>
- (34) ČSN, CEN ISO/TS 17234, Usně – Chemické zkoušky – Stanovení určitých azobarviv v barvených usních.
- (35) Ostravská univerzita, Databáze diplomových prací, *Detekce mutagenity syntetických barviv Amesovým testem*, ,[online],[citace 2006-05-25] Dostupné na <<http://www.osu.cz:8088/dipl/ShowDetail.jsp?hid=2684>>
- (36) Bhaskar M et al, Analyses of carcinogenic aromatic amines released from harmful azo colorants by *Streptomyces* SP. SS07, *Journal of Chromatography A*, 2003, vol. 1018, no. 1, p. 117-123, [online],[citace 2006-05-12] Dostupné na < scimedirect.com >
- (37) Ahlström L. H. et al, Application of standard addition methodology for the determination of banned azo dyes in different leather types, *Analytica Chimica Acta*, 2005, vol. 552, no. 1-2, 3 p. 76-80 ,[online],[citace 2006-05-12] Dostupné na < scimedirect.com >
- (38) Eskilsson C. S. et al, Determination based on their cleavage and extraction of corresponding carcinogenic aromatic amines using modern extraction techniques, *Journal of Chromatography*, 2002, vol. 955, no. 2, 10, p. 215-227, [online],[citace 2006-05-12] Dostupné na < scimedirect.com >

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

ANCI	Associazione Nazionale Calzaturifici Italiani – Italské národní obuvnické asociace
DIN 53316	Nachweis bestimmter Azofarbstoffe in Leder, německá norma, stanovuje metodiku detekce karcinogenních aminů z usní
DLM	dominant lethal assay, dominantní letální mutace
EHS	Evropské hospodářské společenství
76/769/EHS	Směrnice o sblížení právních a správních předpisů členských států týkajících se omezení uvádění na trh a používání některých nebezpečných látek a přípravků
ES	ekologická etiketa
ES, ISO 14001	ekologický audit, manažerský systém životního prostředí
FVŽP	Federální výbor pro životní prostředí
GC	kapilární plynová chromatografie
HPCE	kapilární elektroforéza
HPLC	vysokotlaková kapalinová chromatografie
IUC 20	mezinárodní standard, který je založen na metodě DIN
LD ₅₀	polovina letální dávky
MAE	mikrovlňná pomocná extrakce pro detekci škodlivých azobarviv v usních
MI	mutační index
PCP	pentachlorfenol
R _F	vzdálenost skvrn od startu, vztahuje se k metodě TLC
SFE	superkritická fluidní extrakce pro detekci škodlivých azobarviv v usních
SG	ekologická etiketa
SPF	Specific Pathogen Free, prostá specifických patogenních zárodků
TLC	tenkovrstvá chromatografie

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Cyklus zpracování surové kůže	str. 9
Obr. 2 Části usně	str. 13
Obr. 3 Kožedělná výroba	str. 20
Obr. 4 Podíl krajů na produkci obuvi v roce 2002	str. 23
Obr. 5 Přímý vývoz z ČR do zemí EU dle vybraných obuvnických nomenklatur	str. 24
Obr. 6 Přímý vývoz z ČR do zemí EU dle vybraných obuvnických nomenklatur	str. 25
Obr. 7 Amesův test	str. 54

SEZNAM TABULEK

Tab. I Přehled operací úpravy po činění	str. 14
Tab. II Základní ukazatele průmyslu v odvětví kožedělném rok 2000 a 2003	str. 19
Tab. III Index kožedělné produkce v letech 1996-2003	str. 19
Tab. IV Dovoz obuvi celkem v roce 2004 v ČR	str. 22
Tab. V Přímý vývoz ČR do EU za leden-únor 2005,2006	str. 24
Tab. VI Rozsah zkoušení dětské obuvi a materiálu	str. 28,29
Tab. VII Mezní hodnoty pro rozpustné těžké kovy	str. 34
Tab. VIII Důležité triviální názvy	str. 37
Tab. IX Stupně toxicity	str. 50
Tab. X Rizikové aromatické aminy	str. 62,63
Tab. XI Zakázané barviva	str. 63

