

В. Н. Леонтьев, доцент; В. В. Титок, гл. науч. сотрудник ИГиЦ НАН Беларуси;  
В. Г. Лугин, зав. НИЛ ФХМИ; В. В. Гавриленко, гл. инженер Оршанского льнокомбината;  
В. П. Курченко, зав. лабораторией БГУ

### ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННЫЙ АНАЛИЗ ЛЬНА ТРЕПАНОГО ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ОБЛАСТЕЙ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

For estimating ecological purity of textile products of Orschansky flax integrated works and revealing sources of mineral pollutions, the samples of raw material – scotched flax manufactured at 48 flax factories in Belarus were investigated. Comparative analysis of the data of scanning electronic microscopy with energy dispersive X-ray chemical microanalysis has shown that low quality of flax fiber samples of yellowish tints and greenness is caused by an increased content of chlorine anion and potassium oxide with a simultaneous decrease in the specific content of ash residue of calcium- and phosphorus oxides.

Одной из актуальных задач в настоящее время является оценка гигиенических и экологических свойств сырья для производства тканей, в частности льняных и льносмесовых, на основании данных о свойствах исходных волокон [1]. В настоящей работе проведен сравнительный анализ химического состава примесей неорганической природы в льняном сырье для оценки экологической чистоты текстильной продукции. В основе этой оценки лежит международный стандарт ЕКО-ТЕХ-100, регламентирующий содержание в текстильной продукции неорганических и органических соединений.

Для выявления химического состава минеральных примесей в продукции Оршанского льнокомбината проведено исследование образцов сырья – льна трепаного, произведенного на 48 льнозаводах в шести областях Республики Беларусь. Для исследования использованы на-

вески трепаного льноволокна (300–350 мг), которые озоляли в течение 6 ч при  $t = 500^{\circ}\text{C}$ . Энергодисперсионный анализ зольного остатка льноволокна осуществляли с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV, оснащенного системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL (Япония) [2]. Изображения получали в низковакуумном режиме работы электронного микроскопа с использованием детектора обратноотраженных электронов, что позволяло изучать образцы без нанесения проводящих покрытий [3].

В действующих стандартах на льнопродукцию сохраняется визуальная оценка качества льносырья путем сравнения со стандартными образцами. Результаты органолептической оценки исследуемых образцов льна трепаного свидетельствуют о различном качестве анализируемого сырья (табл. 1).

Таблица 1

#### Внешние параметры и зольность образцов трепаного волокна различного происхождения

№ п/п	Льнозавод	Номер волокна	Цвет волокна	Навеска, мг	Зола	
					мг	%
1	2	3	4	5	6	7
<i>Витебская область</i>						
1	Бешенковичский	12	Серое	320	4,65	1,45
2	Богушевский	12	Серое с желтым	320	5,30	1,66
3	Браславский	11	Зеленчак	310	5,55	1,79
4	Верхне-Двинский	13	Серое	330	3,20	0,97
5	Городокский	13	Серое	320	4,10	1,28
6	Дубровенский	11	Серое с оттенком	310	3,75	1,21
7	Кохановский	11	Серое с желтым	320	5,90	1,84
8	Лепельский	11	Зеленчак	310	12,5	4,05
9	Лиозненский	11	Серое с желтым	310	5,35	1,72
10	Миорский	10	Желтое	330	7,70	2,33
11	Мосарский	12	Серое	310	3,65	1,18
12	Ореховский	10	Серое с желтым	320	6,15	1,92
13	Плиссский	12	Серое	310	4,05	1,31
14	Поставский	11	Серое	330	6,30	1,91
15	Сенненский	11	Серое с оттенком	290	5,85	2,01

1	2	3	4	5	6	7
<i>Витебская область</i>						
16	Толочинский	14	Серое	320	3,75	1,17
17	Ушачский	11	Серое	310	3,85	1,24
18	Чашницкий	11	Серое	320	4,55	1,42
19	Шумилинский	11	Серое	320	4,40	1,38
<i>Гродненская область</i>						
20	Дворецкий	13	Серое	320	5,60	1,75
21	Кареличский	12	Серое с оттенком	320	4,50	1,41
22	Лидский	10	Зеленчак	320	10,7	3,34
23	Ошмянский	13	Серое	320	5,15	1,61
24	Слонимский	13	Серое	350	4,20	1,20
25	Сморгонский	12	Серое	330	3,90	1,18
<i>Брестская область</i>						
26	Ивацевичский	12	Серое с оттенком	310	3,20	1,03
27	Кобринский	11	Серое с желтым	310	4,90	1,58
28	Ляховичский	12	Серое	340	4,90	1,44
29	Пинский	11	Серое	300	6,00	2,00
30	Пружанский	12	Серое с желтым	340	5,90	1,74
<i>Минская область</i>						
31	Березинский	11	Серое	340	3,80	1,12
32	Воложинский	14	Серое	310	5,00	1,61
33	Держинский	11	Серое	320	6,15	1,92
34	Красненский	12	Серое	310	6,40	2,06
35	Крупский	11	Серое	330	4,75	1,44
36	Пуховичский	11	Зеленчак	330	4,50	1,32
37	Слуцкий	13	Серое	320	3,65	1,14
<i>Гомельская область</i>						
38	Жлобинский	11	Серое с желтым	320	6,35	1,98
39	Кормянский	11	Зеленчак	310	7,60	2,45
40	Тереховский	11	Серое	300	4,90	1,63
41	Уваровичский	10	Серое	320	6,50	2,03
<i>Могилевская область</i>						
42	Горецкий	12	Зеленчак	330	7,60	2,30
43	Кировский	11	Серое с желтым	340	7,50	2,21
44	Круглянский	12	Серое	320	4,50	1,41
45	Мстиславский	12	Серое	330	4,20	1,27
46	Хотимский	11	Зеленчак	330	8,25	2,50
47	Чаусский	11	Серое с желтым	330	6,70	2,03
48	Шкловский	13	Серое	320	4,75	1,48

Наибольшая вариабельность выявлена по оттенкам цветности – кроме стандартного серого цвета обнаружены варианты серого цвета с оттенками желтого и интенсивно окрашенные, так называемые зеленчаки. Также не наблюдалось прямой связи между цветом и номером трепаного волокна, который варьирует от № 10 (Миорский, Ореховский, Лидский и Уваровичский льнозаводы) до № 14 (Толочинский и Воложинский льнозаводы). Зольность у исследуемых образцов льна трепаного находилась в диапазоне от 0,97% у высококачественного серого льноволокна № 13 Браславского льнозавода до 4,05% у зеленчака № 11 Лепельского

льнозавода. Относительно высокая зольность (около 2,5%) отмечена у образцов с цветностью «зеленчак» и трепаного волокна № 10–12 из различных областей Беларуси, а также образца серого цвета № 11 (Пуховичский льнозавод – 3,09%). Электронно-микроскопический анализ внешних признаков озоленных образцов трепаного волокна не выявил различий, за исключением наличия у большинства образцов микрочастиц песка (рис. 1).

Для определения элементного состава зольного льна трепаного был проведен энергодисперсионный анализ группы образцов производства различных льнозаводов (рис. 2).





Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок зольного остатка (увеличение  $\times 1000$ ) льна трепаного производства Бешенковичского льнозавода

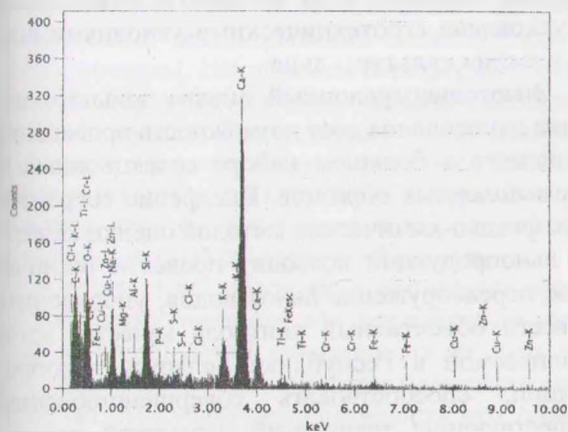


Рис. 2. Энергодисперсионный анализ элементного состава зольного остатка волокна трепаного Березинского льнозавода

Энергодисперсионный анализ образцов зо-лы льна трепаного производства 48 льнозаво-дов показал, что их химический состав значи-тельно варьирует (табл. 2). Обнаружены разли-чия в содержании следующих элементов: удельное содержание  $\text{CaO}$  варьировало в диа-пазоне от 14 до 43%;  $\text{MgO}$  – 5,4–12,2%;  $\text{SiO}_2$  – 0,2–3,2%;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 3,3–20,0%;  $\text{SO}_3$  – 1,7–4,9%;  $\text{Cl}$  – 0,1–7,2%;  $\text{K}_2\text{O}$  – 10–41%. Лубяные расти-

тельные волокна обладают высокой сорбцион-ной способностью по отношению к микроэле-ментам и в условиях росяной мочки могут ис-пользоваться для фиторемедиации земель. Од-нако в исследуемых образцах льна трепаного, как и по литературным данным, обнаружено минорное содержание тяжелых металлов.

В термоозоленных образцах скатертной и простынной тканей присутствует весь спектр химических элементов, имевшихся и в исходном сырье – трепаном льноволокне. Изменение со-отношений исследуемых минеральных компо-нентов в образцах текстильной продукции, ве-роятно, обусловлено технологическими особен-ностями производства пряжи и отбеливания тканей.

Стандарт ЕКО-ТЕХ-100 регламентирует со-держание в ткани следующих элементов, в том числе и тяжелых металлов (ppm): мышьяк – 0,2–1,0; свинец – 0,2–1,0; кадмий – 0,1; хром – 1,0–2,0; кобальт – 1,0–4,0; медь – 25,0–50,0; никель – 1,0–4,0; ртуть – 0,02. Необходимость обязательной экологической сертификации текстильной продукции обусловлена двумя ос-новными причинами:

1) желанием покупателя быть уверенным не только в качестве, но и в экологической чистоте приобретаемой им текстильной продукции. Покупатель должен знать, что эта продукция не содержит токсических веществ и не представ-ляет угрозы для здоровья. Соответствие тек-стильной продукции этим нормам в странах Западной Европы подтверждается так называе-мой эко-этикеткой, наличие которой на упаков-ке свидетельствует об экологической чистоте продукции;

2) выходом в ближайшем будущем бело-русской текстильной продукции на западно-европейский и мировой рынки. Отсутствие экологического сертификата, соответствующе-го международным нормам, на отечественную текстильную продукцию может существенно ограничить ее распространение.

Таблица 2

Элементный состав и содержание оксидов металлов (мас. %) в золе льна трепаного и текстильной продукции (среднее из трех измерений)

Элемент, оксид	Лен трепаный*				Ткань	
	1	2	3	4	скатертная	простынная
1	2	3	4	5	6	7
C	20,87	18,38	27,38	21,95	32,41	23,32
$\text{Na}_2\text{O}$	1,28	0,72	0,53	0,82	30,50	19,29
MgO	9,87	7,28	3,75	12,23	1,89	3,88
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,96	0,09	0,01	0,40	1,27	1,86
$\text{SiO}_2$	0,89	0,89	0,61	3,15	6,19	13,36

1	2	3	4	5	6	7
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8,21	11,61	5,98	11,20	2,58	0,82
SO <sub>3</sub>	4,20	2,56	1,25	3,57	0,61	0,89
Cl	0,01	1,08	7,98	0,41	0,76	1,80
K <sub>2</sub> O	9,58	31,04	38,92	13,53	2,69	4,19
CaO	42,65	24,74	11,40	31,16	18,42	25,64
TiO <sub>2</sub>	0,29	–	0,04	0,08	0,52	1,21
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	0,01	0,15	0,23	0,12	0,35
FeO	0,48	0,50	0,19	0,50	0,65	1,46
CuO	0,27	0,47	1,00	0,39	0,94	0,85
ZnO	0,42	0,63	0,95	0,39	0,57	0,87

\*Номера образцов льна трепаного соответствуют данным табл. 1.

Для сертификации текстильной продукции из лубяных волокон также необходимо учитывать усиление (синергизм) или ослабление (антагонизм) действия поллютантов. Эти взаимодействия обусловлены способностью одного элемента ингибировать или стимулировать действие других составляющих растительных волокон. Показано, что Ca, P, Mg – основные антагонистические элементы при поглощении и метаболизме минеральных компонентов [1]. Однако у антагонистических пар элементов иногда наблюдаются синергические эффекты, что связано, вероятно, с качеством льноволокна отдельных генотипов или сортов льна. Для практического применения наиболее важно антагонистическое действие Ca и P на такие опасные для здоровья человека элементы, как тяжелые металлы: Cd, Pb, Ni. Наибольшее число антагонистических реакций наблюдалось для Fe, Mn, Cu и Zn, которые являются ключевыми элементами метаболических реакций у растений. Среди остальных микроэлементов в антагонистических отношениях к этой четверке часто оказываются Cr, Mo и Se. Синергическое взаимодействие между микроэлементами обычно не наблюдается. Синергизм Cd с такими микроэлементами, как Pb, Fe и Ni, скорее всего артефакт, который возникает вследствие разрушения физиологических барьеров под действием стресса, вызванного избыточными концентрациями тяжелых металлов.

Таким образом, полученные данные сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом позволили показать, что у образцов льноволокна желтоватых оттенков и «зеленчаков» относительное невысокое качество обусловлено повышенным содержанием аниона хлора и оксида калия с одновременным уменьшением удельного содержания в зольном остатке оксидов кальция и фосфора.

Обнаруженная вариабельность элементного состава образцов льна трепаного может быть обусловлена агротехническими условиями возделывания культуры льна.

Энергодисперсионный анализ зольного остатка льноволокна дает возможность проведения скрининга в большом наборе селекционных и промышленных образцов. Внедрение современных физико-химических методов оценки качества льнопродукции позволит провести техническое перевооружение льнозаводов, упорядочить и вести объективный контроль качества изготавливаемой в Республике Беларусь льнопродукции, способствовать совершенствованию существующих технологий первичной переработки льносырья, а также послужит предпосылкой к разработке и пересмотру стандартов, нормативной и методической документации на льноволокно и текстильную продукцию.

#### Литература

1. Ольшанская О. М., Котин В. В., Артемов А. В. Критерии оценки экологической чистоты льняной текстильной продукции // Рос. хим. журн. – 2002. – Т. XLVI. – № 2. – С. 66–76.
2. Жарский И. М., Титок В. В., Кубрак С. В., Юренкова С. И., Лугин В. Г., Хотылева Л. В. Анализ продуктивности и качества льна-долгунца с применением электронной микроскопии // Труды БГТУ. Сер. IV. Химия и технология орган. в-в. – 2004. – Вып. XII. – С. 155–162.
3. Леонтьев В. Н., Титок В. В., Лугин В. Г., Шостак Л. М., Игнатовец О. С., Хотылева Л. В., Жарский И. М. Термический анализ и сканирующая электронная микроскопия с электронно-зондовым анализом в комплексных исследованиях структуры биологических объектов // Материалы, технологии, инструменты. – 2005. – Т. 10. – № 4. – С. 109–115.