

Oznaczenie stężeń wybranych metali ciężkich w bambusowych wyrobach tekstylnych przeznaczonych na obuwie dziecięce

Determination of selected heavy metals in bamboo textiles used for the children's footwear production

Katarzyna Sieczyńska, Katarzyna Ławińska*, Wioleta Serweta

Instytut Przemysłu Skórzanego

Abstrakt

W pracy zbadano zawartość metali ciężkich zawartych w płaskich wyrobach włókienniczych zawierających włókna bambusowe. Oznaczenia wykonano dla tkanin oraz dzianin bambusowych, pozyskanych z rynku krajowego, przeznaczonych na elementy wierzchnie, wyściółkowe oraz podszewkowe dziecięcego obuwia tekstylnego oraz skórzano-tekstylnego. W artykule opisano szczegółowo metodę badawczą (AAS) oraz metody oznaczania metali ciężkich (Sb, As, Pb, Cd, Cr, Co, Cu, Ni, Hg), których dopuszczalne wartości stężeń w określonych częściach obuwia dziecięcego stanowią jedną z wytycznych, determinujących nadanie znaku „Zdrowa Stopa”, będącego wyróżnikiem dobrego obuwia zapewniającego prawidłowy rozwój i funkcjonowanie stóp dzieci w wieku do 15 lat. Wszystkie badane materiały spełniły wymagania określone znakiem „Zdrowa stopa”, w kontekście zawartości metali ciężkich. Oznacza to, że mogą zostać dopuszczone do zastosowania ich w obuwiu dziecięcym.

Abstract

The study examined the content of heavy metals contained in flat textile products containing bamboo fibers. The markings were made for bamboo fabrics and knitwear, obtained from the domestic market, for surface elements, lining and lining of children's textile and leather-textile footwear. The article describes in detail the test method (AAS) and methods for the determination of heavy metals (Sb, As, Pb, Cd, Cr, Co, Cu, Ni, Hg) whose permissible concentration values in specific parts of children's footwear constitute one of the guidelines determining the the “Healthy Foot” sign, which is a distinguishing feature of good footwear that ensures the proper development and functioning of the feet of children under 15 years of age. All tested materials met the requirements of the “Healthy Foot” sign, in the context of heavy metal content. This means that they can be approved for use in children's footwear.

Słowa kluczowe: metale ciężkie, materiały bambusowe, obuwie dziecięce, absorpcyjna spektrometria atomowa, ekstrakcja;

Keywords: heavy metals, textiles, knitted, bamboo fibers, children's footwear, atomic absorption spectrometry, extraction;

1. Wstęp

Metale ciężkie są bardzo szeroko rozpowszechnione w środowisku naturalnym. Stanowią one jedno z ważniejszych zagrożeń dla zdrowia ludzi oraz oddziałują także toksycznie na roślinność oraz faunę [1]. Źródła występowania metali ciężkich w otaczającym środowisku mogą być antropogeniczne oraz naturalne. Źródła antropogeniczne związane są bezpośrednio

* autor korespondencyjny: Katarzyna Ławińska: k.lawinska@ips.lodz.pl

z działalnością gospodarczą prowadzoną przez człowieka w takich obszarach, jak: rolnictwo, przemysł (głównie wydobywczy i hutniczy), transport i inne [2]. Naturalne występowanie metali ciężkich ma związek z istnieniem złóż poszczególnych rud, a także wybuchami wulkanów, czy pożarami lasów [3]. W Tabeli 1 przedstawiono działania niepożądane wybranych metali na organizm ludzki oraz drogi ich wchłaniania.

Tabela 1. Działania niepożądane wybranych metali ciężkich na organizm ludzki [1, 2]

Metal	Drogi wchłaniania	Działanie niepożądane	Skutki działania na organizm
Arsen (As)	układ oddechowy, pokarmowy, bezpośrednio przez skórę	toksyczny, mutagenny, kancerogenny	- zmiany skórne (oparzenia, rany), - podrażnienia górnych i dolnych dróg oddechowych, - łzawienie oczu, - podrażnienia żołądkowo – jelitowe, zaburzenia trawienia, - zaburzenia układu krążenia
Rtęć (Hg)	układ oddechowy, pokarmowy, do kilku procent bezpośrednio przez skórę	toksyczny	- jest to trucizna enzymatyczna (przy stężeniach przekraczających dopuszczalne wywołuje uszkodzenia komórek), - rtęć w postaci metylortęci [4] przenika do mózgu, wskutek czego następuje porażenie zakończeń nerwów czuciowych, - odkłada się w nerkach i wątrobie oraz w komórkach układu nerwowego
Ołów (Pb)	układ oddechowy, pokarmowy, bezpośrednio przez skórę	toksyczny, kancerogenny	- porażenie mięśni, - zaburzenia neurologiczne i psychiczne, - uszkodzenia ośrodkowego i obwodowego układu nerwowego, - zaburzenia funkcji rozrodczych, - zaburzenia metabolizmu wapnia (przyczyna występowania deformacji kości), - wykazuje działanie embriotoksyczne (zmniejszanie masy płodu oraz wzrost śmiertelności wśród noworodków), - działanie kancerogenne (łagodne i złośliwe nowotwory nerek, gruczołów układu wydzielania wewnętrznego, płuc)
Antymon (Sb)	układ pokarmowy, oddechowy	toksyczny	- działa toksycznie głównie na ośrodkowy układ nerwowy i krew, - powoduje zapalenie spojówek oraz skóry, - uszkadza mięsień sercowy i wątrobę, - kumulują się głównie w krwinkach czerwonych i wątrobie (związki antymonu III) oraz w osoczu (związki antymonu V)

Człowiek jest narażony na ich oddziaływanie, poprzez możliwość ich wchłaniania różnymi drogami, np. drogą pokarmową, oddechową oraz przez skórę. Metale ciężkie mają tendencję do odkładania się w narządach mięszkowych, zwłaszcza w wątrobie, nerkach, trzustce, a także w szpiku kostnym i mózgu. Nastęstwem tego jest fakt, iż skutki ich działania nie są natychmiastowe, a często ujawniają się dopiero po wielu latach od momentu ekspozycji na ich działanie. Toksyczne działanie metali na zdrowie ludzi jest bardzo dobrze udowodnione

badaniami *in vitro* i *in vivo*, a także ma jedną z najstarszych historii obserwacji niepożądanych skutków ich oddziaływań na ludzi. Metale ciężkie mogą wywołać natychmiastowe ostre zatrucia lub stany przewlekłe.

Istnieje kilka możliwości dostawania się metali ciężkich do materiałów obuwniczych. Z jednej strony może to być absorbowanie metali na etapie syntezy polimerów włóknotwórczych. Z drugiej strony proces ten może występować na etapie obróbki wykończalniczej tekstyliów oraz skór m.in. w operacjach odgarbowywania, barwienia, apreturowania [5]. W przypadku obuwia, gdy mamy do czynienia z bliskim sąsiedztwem skóry, a także specyficznymi warunkami wytwarzanymi wewnątrz jego objętości podczas użytkowania, może dochodzić do uczuleń, reakcji alergicznych oraz stanów chorobowych, których źródłem są metale ciężkie [6]. W wielu pracach naukowych sygnalizuje się związki pomiędzy prawdopodobieństwem ekspozycji na działanie metali ciężkich a zdrowiem dzieci [7, 8]. Istnieją przykłady na to, że narażenie w wieku dziecięcym na działanie metali ciężkich może wywoływać negatywne skutki zdrowotne widoczne dopiero w okresie dojrzewania i późniejszym [9].

Celem niniejszej pracy było zbadanie zawartości metali ciężkich (Sb, As, Pb, Cd, Cr, Co, Cu, Ni, Hg) w dostępnych na rynku wyrobach włókienniczych na bazie włókien bambusowych. Zadanie to realizowano w ramach projektu, finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, LIDER VIII pt.: „Zastosowanie włókien i ekstraktu bambusa w elementach dziecięcego obuwia skórzanego, tekstylnego oraz skórzano – tekstylnego”. Projekt ten zakłada zamianę obecnie stosowanych na wierzchy, podszewki oraz wyściółkę materiałów (np. bawełnianych) na bambusowe, w których w technologii produkcji wykorzystuje się włókna lub ekstrakt z bambusa (w postaci sproszkowanej, standaryzowany 70% krzemionki), w celu poprawienia właściwości użytkowych obuwia – szczególnie w aspekcie jego higieniczności i niektórych właściwości reologicznych. Rezultatem projektu będzie przeznaczony do wdrożenia prototyp obuwia dziecięcego spełniający wytyczne znaku „Zdrowa Stopa” (Rys. 1) dotyczące m.in. wymagań w zakresie zawartości substancji szkodliwych dla zdrowia zawartych w materiałach zastosowanych na poszczególne jego elementy. Zakres badań dotyczy stwierdzenia obecności metali ciężkich w tym chromu (VI), amin aromatycznych, formaldehydu, pentachlorofenolu oraz jego soli, ftalanów: DEHP, BBP, DBP, DIBP, organicznych związków cyny: DBT, TBT, TPhT, DOT, dimetylofumaranu, nonylofenolu, oksyetylenowanego onylofenolu, oksyetylenowanego nonylofenolu oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA). Obuwie

oznaczone znakiem „Zdrowa Stopa” [10] jest dostosowane do wymagań stóp dzieci poprzez prawidłowe wykonanie pod względem konstrukcyjnym, technologicznym oraz materiałowym. Prawo stosowania znaku „Zdrowa Stopa” przyznaje Komisja Specjalistów ds. Obuwia Dziecięcego działająca przy IPS Oddział w Krakowie potwierdzając swoją decyzję świadectwem, na podstawie oceny obuwia dokonanego przez ortopedę, antropologa, konstruktora, technologa i materiałozawcę.



Rys. 1. Znak „Zdrowa Stopa” (prawo wyłączne nr 207655).

Na rynku znany jest również Certyfikat Oeko Tex 100 [11] nadawany produktom włókienniczym i tekstylnym, mającym bezpośredni kontakt ze skórą człowieka. Etykietą standardu Oeko-Tex® oznacza się produkty przebadane na obecność 100 najbardziej niebezpiecznych substancji oraz spełniające standardy bezpieczeństwa REACH (UE) oraz ICPSIA (USA). Materiały lub produkty oznaczone symbolem Oeko-Tex® są wolne od substancji mających niekorzystny wpływ na zdrowie dzieci i dorosłych m.in. metali ciężkich zakazanych barwników azowych, pestycydów, chlorofenoli, formaldehydu oraz barwników i substancji pomocniczych powodujących alergię. Dopuszczalne stężenia graniczne dla metali ciężkich zamieszczono w Tabeli 2.

Należy zwrócić uwagę na fakt, że dopuszczalne zawartości wybranych substancji szkodliwych dla zdrowia są bardziej restrykcyjne przy certyfikacji do znaku „Zdrowa Stopa” i dotyczą one wszystkich materiałów stosowanych w obuwiu, zarówno skór, materiałów włókienniczych, tworzyw, jak również nadruków na materiałach. Przeprowadzenie opisanych w celu badań zawartości metali ciężkich w wytypowanych do testów - pozwoliło na stwierdzenie możliwości dalszego ich stosowania w obuwiu dziecięcym w obuwiu dziecięcym.

Tabela 2. Dopuszczalne wartości stężeń metali ciężkich w materiałach tekstylnych określone przy certyfikacji wyrobów znakiem „Zdrowa Stopa” oraz Oeko Tex 100] (gdzie kg_{sm} oznacza kilogram suchej masy)

Lp.	Metal	Dopuszczalne stężenie graniczne, [mg/kg _{sm}]	
		Certyfikat „Zdrowa Stopa” [10]	Certyfikat Oeko Tex 100 [11]
1.	Antymon (Sb)	<30,00	<30,00
2.	Arsen (As)	<0,20	<1,00
3.	Ołów (Pb)	<0,20	<1,00
4.	Kadm (Cd)	<0,10	<0,10
5.	Chrom (Cr)	<1,00	<2,00
6.	Kobalt (Co)	<1,00	<4,00
7.	Miedź (Cu)	<25,00	<50,00
8.	Nikiel (Ni)	<1,00	<4,00
9.	Rtęć (Hg)	<0,02	<0,02

2. Materiał i metodyka badawcza

2.1. Materiały wykorzystane do badań

Do badań wybrano materiały (tkaniny M1 – M4 oraz dzianiny M5 – M7), zawierające w swojej strukturze włókna bambusowe od 50% do 100% (Tabela 3, Rys. 1), dostępne na rynku krajowym (krajowy producent).

Tabela 3. Charakterystyka badanych materiałów

Nazwa próbki	Rodzaj materiału	Skład
M1	tkanina	100% bambus
M2	tkanina frotowa	100% bambus
M3	tkanina żakardowa	95% bambus, 5% poliester
M4	tkanina	50% bambus, 50% len
M5	dzianina	85% bambus, 15% poliester
M6	dzianina	95% bambus, 5% elastan
M7	dzianina	95% bambus, 5% elastan



Rys. 2. Materiały bambusowe M1 – M7 opisane w Tabeli 3.

2.2. Opis metodyki badawczej

Badania przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 17072-1: 2011 „Skóra - chemiczne oznaczanie zawartości metali - Część 1: Metale ekstrahowalne”. Podaną normę stosuje się do badania metali w następujących próbkach: skórze naturalnej, skórze powlekanej, materiałach włókienniczych, tworzywach. Metoda badań dotyczy migracji wymienionych metali z materiałów.

Przed przystąpieniem do badań próbki materiałów M1 – M7 poddano procesowi ekstrakcji roztworem kwaśnego sztucznego potu o pH równym 5,5. Do sporządzenia sztucznego potu wykorzystano mieszaninę następujących odczynników chemicznych:

- jednowodna L-histydyna w ilości 0,5 g,
- chlorek sodu w ilości 5 g,
- dwuwodny dwuwodoroortofosforan (V) sodu w ilości 2,2 g rozpuszczone w 1 dm³ wody demineralizowanej.

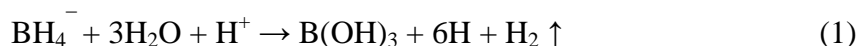
Odważono próbki o masie dwóch gramów z dokładnością do 0,001 g i umieszczono w kolbie stożkowej o pojemności 250 ml. Następnie do kolby stożkowej dodano 100 ml roztworu kwaśnego sztucznego potu. Ekstrakcję prowadzono przez 4h±5 min. w temp. 37°C±2°C w kolbach stożkowych umieszczonych w łaźni wodnej. Po zakończeniu ekstrakcji każdy roztwór przesączono przez filtr membranowy wykonany z azotanu celulozy o rozmiarze porów 0,45 μm. W analogiczny sposób przygotowano próbkę ślepą. Każdą próbkę analizowano w dwóch powtórzeniach.

Stężenia poszczególnych metali oznaczano stosując dedykowane techniki:

1. VGAAS (*Vapour Generation Atomic Absorption Spectrometry*) w tym:

a) HGAAS (*Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*) - absorpcyjną spektrometrię atomową z generowaniem wodorków, służącą do wykrywania zawartości metali takich, jak: Sb i As. W metodzie tej do oznaczeń wykorzystuje się tzw. generator wodorków, celem wytworzenia lotnych połączeń metali z wodorem. W wyniku reakcji pomiędzy kwasem a czynnikiem redukującym (w tej roli zastosowano tetrahydroboran sodu NaBH₄ 0,6 % w/v) powstaje wodór *in statu nascendi*, który powoduje redukcję jonów pierwiastków (As⁵⁺ oraz Sb⁵⁺ do As³⁺ i Sb³⁺), czego efektem jest powstawanie lotnych wodorków AsH₃, SbH₃. Chemicznie proces ten można opisać następująco:

Faza 1: Reakcja prowadząca do powstania wolnego wodoru:



Faza 2: Redukcja do wodorków:



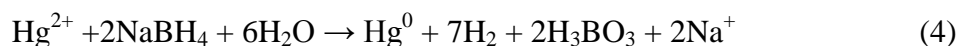
lub



Wygenerowane wskutek tych reakcji wodorki trafiają do T-rurki kwarcowej w komorze pomiarowej spektrometru. Pod wpływem ogrzewania w płomieniu (powietrze - acetylen) ulegają rozkładowi i następuje przejście pierwiastka w postać wolnych atomów. Metoda generowania wodorków wymaga, dla uzyskania maksymalnej wydajności w danym układzie analitycznym, przeprowadzenia szeregu czynności optymalizujących, np. wstępnego przygotowania próbki oraz doboru stężenia reagentów i odpowiedniego ich przepływu [12].

Do próbek i roztworów wzorcowych dodano tiomocznik ($\text{C}_4\text{N}_2\text{S}$ 0,1 M) oraz kwas solny (HCl 0,75 M).

b) CVAAS (*Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry*) - absorpcyjną spektrometrię atomową z generowaniem zimnych par dla metalu Hg. Technika stosowana tylko do oznaczeń rtęci. Do badań wykorzystuje się również generator wodorków, w którym wytwarzane są wolne atomy rtęci. Technika wykorzystuje generację par rtęci, poprzez redukcję tetrahydroboranem sodu (NaBH_4 0,3 % w/v). Jest ona obecnie często stosowana w oznaczeniach rtęci w próbkach ciekłych. Wytworzone wolne atomy rtęci przenoszone są w strumieniu gazu nośnego argonu do celi pomiarowej zamieszczonej na wysokości osi optycznej aparatu. Chemicznie proces ten można opisać następująco [13]:



Do próbek i roztworów wzorcowych dodano kwas solny (HCl 5% v/v) oraz kwas azotowy (HNO_3 5% v/v).

2. Płomieniową absorpcyjną spektrometrię atomową FAAS (*Flame Atomic Absorption Spectrometry*) – jest to technika z użyciem atomizera płomieniowego dedykowana dla metali Pb, Cd, Cr, Co, Cu, Ni. Przeprowadza ona próbkę ciekłą w formę aerozolu. Rozpylona próbka trafia do płomienia, wskutek czego zachodzi odparowanie rozpuszczalnika. Aerozol ulega rozkładowi podlegając procesom stapiania, odparowania i dysocjacji [14].

Pomiary wykonano przy użyciu spektrometru GBC 908 AA (Rys. 3 i Rys. 4).

W technice FAAS, przy analizie Pb i Cd, wykorzystano w roli bufora spektralnego, 10% azotan (V) lantanu (III) (Alfa Aesar) w celu eliminacji matrycowych efektów interferencyjnych.



Rys. 3. Spektrometr absorpcji atomowej GBC 908 AA z generatorem wodorków HG3000 (technika 1).



Rys. 4. Spektrometr absorpcji atomowej GBC 908 AA (technika 2).

3. Wyniki badań zawartości metali

Przeprowadzone badania pozwoliły na dokonanie klasyfikacji materiałów tekstylnych na bazie włókien bambusowych pod względem zawartości metali ciężkich. Klasyfikację tę zamieszczono w Tabeli 4. Przed przystąpieniem do badań, norma została zoptymalizowana, zweryfikowana i zatwierdzona w laboratorium pod względem planowanych oznaczeń analitycznych. Weryfikowano parametry dotyczące liniowości, obciążenia, powtarzalności,

precyzji pośredniej. Wyznaczono zakres metody na podstawie obliczania wartości granicy oznaczalności. W wyniku tych prac oszacowano niepewność pomiarową metody. Obliczenia związane z weryfikacją metody prowadzono z pomocą programu e-stat (analiza statystyczna w laboratorium). Oznaczenia wykonano stosując metodę wzorca zewnętrznego. Podane w Tabeli 4 granice oznaczalności dla badanych metali są niższe niż dopuszczalne limity, zawarte w certyfikacie „Zdrowej Stopy” oraz certyfikacie Oeko Tex 100 (Tabela 2), dlatego wypracowana metodyka mogła być z powodzeniem zastosowana do prowadzonych badań. Żaden z materiałów M1 – M7 nie przekraczał dopuszczalnych wartości zawartości metali ciężkich. W większości przypadków były one poniżej granicy oznaczalności, zaś tam, gdzie wychwycono ich śladowe ilości (Sb w tkaninie M1 i M4, Cu w tkaninach M2 oraz M3) - nie zostały one przekroczone. W odniesieniu do granicy dopuszczalności, zawartości zidentyfikowanych metali kształtowały się na poziomie: w przypadku Sb - 0,5% i 0,3% odpowiednio dla tkanin M1 i M4, a w przypadku Cu – 10% i 15% odpowiednio dla tkanin M2 i M3. W dzianinach M5 – M7 zawartość wszystkich metali ciężkich była poniżej granicy oznaczalności.

Tabela 4. Zawartości metali w badanych materiałach M1 – M7 [mg/kg_{sm}]

Materiały	Symbol metalu								
	Sb	As	Hg	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
M1	0,137	<0,005	<0,01	<0,1	<0,1	<0,1	<0,02	<0,08	<0,1
M2	<0,005	<0,005	<0,01	<0,1	<0,1	<0,1	2,54	<0,08	<0,1
M3	<0,005	<0,005	<0,01	<0,1	<0,1	<0,1	3,88	<0,08	<0,1
M4	0,095	<0,005	<0,01	<0,1	<0,1	<0,1	<0,02	<0,08	<0,1
M5	<0,005	<0,005	<0,01	<0,1	<0,1	<0,1	<0,02	<0,08	<0,1
M6	<0,005	<0,005	<0,01	<0,1	<0,1	<0,1	<0,02	<0,08	<0,1
M7	<0,005	<0,005	<0,01	<0,1	<0,1	<0,1	<0,02	<0,08	<0,1

4. Podsumowanie

Przeprowadzone badania miały na celu potwierdzenie możliwości zastosowania w materiałach obuwniczych wybranych – dostępnych na rynku – materiałów tekstylnych z dodatkiem włókien bambusowych. Niewykrywalna (lub znacznie poniżej normy dopuszczalnej) zawartość metali ciężkich, pozwala na spełnienie jednego z wymagań dotyczących możliwości nadania finalnemu produktowi, powstałemu na bazie tychże tekstyliów znaku „Zdrowa Stopa” pod kątem ich bezpieczeństwa stosowania. Wymagania

dotyczące właściwości higienicznych oraz reologicznych materiałów bambusowych w kontekście ich przeznaczenia na wierzchy oraz wyściółki obuwia dziecięcego będą sukcesywnie walidowane w czasie dalszych prac projektowych według dostępnych metodologii [15, 16]. Oprócz aspektu związanego z możliwością nadania znaku handlowego „Zdrowa Stopa”, należy podkreślić zasadność prowadzenia tego typu badań. Na polskim rynku obuwniczym oferowany jest bardzo szeroki asortyment produktów pochodzenia bambusowego wytwarzanych zarówno w kraju, jak i poza jego granicami, co zwiększa prawdopodobieństwo pojawienia się toksycznych czynników w łańcuchu dostaw.

Monitorowanie jakości wyrobów pod kątem ich bezpieczeństwa stosowania jest jednym z elementów, które determinują możliwość użytkowania danego wyrobu lub produktu finalnego wytworzonego przy użyciu danego materiału. Uwzględniając specyficzną strukturę stopy dziecka w odniesieniu do osoby dorosłej m.in. większą wchłanianość szkodliwych substancji pochodzenia zewnętrznego, należy zwrócić szczególną uwagę na dobór odpowiednich materiałów przeznaczonych na obuwiu dziecięce [17, 18, 19].

Źródło finansowania

Badania wykonane w ramach projektu badawczego pt.: „Zastosowanie włókien oraz ekstraktu bambusa w elementach dziecięcego obuwia skórzanego, tekstylnego oraz skórzano-tekstylnego” finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (Umowa NR LIDER/16/0091/L-8/16/NCBR/2017).

Literatura

- [1] Ociepa – Kubicka A., Ociepa E.: *Toksyczne oddziaływanie metali ciężkich na rośliny i zwierzęta i ludzi*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, **15** (2), 2012, str. 169–180.
- [2] Dżygóra W.: *Środowisko – człowiek - zdrowie: wybrane problemy ekologiczne i ekologiczno-zdrowotne*, Kolegium Karkonoskie, Jelenia Góra 2009.
- [3] Węglarzy K.: *Metale ciężkie – źródła zanieczyszczeń i wpływ na środowisko*, Wiadomości Zootechniczne, **XLV** (3), 2007, str. 31 – 38.
- [4] Górecki J., Diez S., Macherzyński M., Kalisińska E., Gołaś J.: *Improvements and application of a modified gas chromatography atomic fluorescence spectroscopy method for routine determination of methylmercury in biota samples*, Talanta, **115**, 2013, str. 675–680.
- [5] Kaniowska – Chylewska K., Zając M.: *Oznaczanie zawartości metali ciężkich w samochodowych materiałach tapicerskich w aspekcie wymagań Dyrektywy 2000/53/EC*, Przegląd Włókienniczy WOS, 10, 2012, str. 19 – 22.
- [6] Chylewska K.: *Oznaczanie zawartości metali ciężkich w wyrobach włókienniczych. Zastosowanie i rozwój laboratoryjnych metod badawczych własnych*, Przegląd Włókienniczy – WOS, 1, 2015, str. 25 – 27.
- [7] Needleman H., Bellinger D.: *Low – level lead exposure and the IQ of children: a meta – analysis of modern studies*, JAMA, 263, 1990, str. 673 – 678.

- [8] Corbo G., Forastiere F., Dell'Orco V., Pistelli R., Agabiti N., *Effects of environment on atopic status and respiratory disorders in children*, Journal of Allergy and Clinical Immunology, **92**, 1993, str. 616 – 623.
- [9] Fitzgerald E. F., Schell L. M., Marshall E. G., Carpenter D. O., Suk W. A., Zejda J. E.: *Environmental pollution and child health in central and eastern Europe*, Environmental Health Perspectives, **106 (6)**, 1998, str. 307 – 310.
- [10] Dopuszczalne wartości wybranych substancji szkodliwych dla zdrowia występujących w obuwiu dziecięcym-certyfikacja obuwia do znaku Zdrowa Stopa, IPS Kraków 2017.
- [11] Certyfikat Oeko-Tex Standard 100 (02. 2018 edition) - International Association for Research and Testing in the Field of Textile and Leather Ecology Oeko-Tex Standard.
- [12] Niedzielski P.: *Źródła błędów w technice generowania wodorków*, LAB Laboratoria - Aparatura, Badania, **8 (1)**, 2003, str. 10–12.
- [13] Broszke L.: *Kierunki badań i możliwości analityczne w technice fluorescencyjnej spektroskopii atomowej dla oznaczeń rtęci w próbkach środowiskowych*, Wiadomości Chemiczne, **63 (7-8)**, 2009, str. 546.
- [14] Kozak L., Niedzielski P.: *Atomizery w absorpcyjnej spektrometrii atomowej*, LAB Laboratoria - Aparatura, Badania, **16 (5)**, 2011, str. 13–14.
- [15] Chylewska K.: *Laboratoryjne badania materiałów włókienniczych. Analiza zapotrzebowania rynku, przegląd najpopularniejszych metod badawczych*, Przegląd Włókienniczy WOS, **12**, 2016, str. 21 – 25.
- [16] Brzozowska H., Paździor M.: *Sorpcja materiałów wyściółkowych a mikroklimat wnętrza obuwia*, Przegląd Włókienniczy WOS, **1**, 2005, str. 31–32.
- [17] Oranges T., Dini V., Romanelli M.: *Skin physiology of the neonate and infant: clinical implications, critical reviews, advances in wound care*, **4 (10)**, 2015, str. 587–595.
- [18] Stamatias G. N., Nikolovski J., Luedtke M. A., Kollias M.S.N., Wiegand B. C.: *Infant skin microstructure assessed in vivo differs from adult skin in organization and at the cellular level*, Clinical and Laboratory Investigations, Pediatric Dermatology, **27 (2)**, 2010, str. 125–131.
- [19] Wojciechowska D., Włochowicz D.: *Włókna bambusowe i kierunki ich zastosowań*, Przegląd Włókienniczy WOS, **7-8**, 2010, str. 29–33.