

СРАВНЯВАНЕ НА МИНЕРАЛНИ ДЪБИТЕЛИ ПРИ ОБРАБОТКАТА НА ЕНЗИМНО ОПРЕСНЕНИ ОВЧИ КОЖИ

Маргарита КОЛЕВА¹, Димитрина ИВАНОВА¹,
Евгения ВАСИЛЕВА - ТОНКОВА², Десислава СТАНЕВА¹

¹ Химикотехнологичен и металургичен университет,
катедра "Основи на химичната технология", бул."Климент Охридски" 8, София, България

² Институт по микробиология, БАН, София, България
e-mail: mkoleva2103@abv.bg

РЕЗЮМЕ

Един от основните замърсители в кожарската промишленост е хромовото дъбене. С премахване на хромовите съединения от дъбилните процеси учените се стремят да създават екологични и чисти технологии в обработката. В последните години се прилага комбинирано дъбене, при което се използват нови комплекси с помощта на метални заместители като Al, Zr, Ti и други. Част от тези насоки е така нареченото "бяло дъбене".

Ключови думи: безхромово дъбене, овчи кожи, цирконий, титан, алуминий

COMPARISON OF MINERAL TANNING AGENTS IN THE PROCESSING OF ENZYME TREATED SHEEPSKIN

Margarita Koleva¹, Dimitrina Ivanova¹,
Evgenia Vasileva-Tonkova², Desislava Staneva¹

¹University of Chemical Technology and Metallurgy,
Department of Fundamentals of Chemical Technology, 8 Kl. Ohridski bul., 1756 Sofia, Bulgaria

²Institute of Microbiology, Bulgarian Academy of Sciences, 1113 Sofia, Bulgaria
e-mail: mmk2103@yahoo.com

ABSTRACT

One of the main pollutants in the tanning industry is chromium tanning. By removing chromium compounds from tanning processes, scientists strive to create environmentally friendly and clean processing technologies. Recently, combined tanning has been used, using new complexes using metallic substitutes such as Al, Zr, Ti, Li. Part of these guidelines is the so-called "white tanning".

Keywords: chrome - free tanning, sheep skins, zirconium, titanium, aluminium;

УВОД

От началото на 21 век продължават изследванията на безхромови системи, както и на такива с намалено съдържание на хром.[1] Ует-уайт /процесите на бяло дъбене/ са една от новите концепции за безхромово минерално дъбене.[2,3]

Ефективният заместител на хрома трябва да се добива лесно, евтино, да не замърсява околната среда, кожите обработени с него да имат по добри или подобни качества на хромово издъбените кожи.[4]

Понастоящем заместителите на хрома могат да бъдат от групата на рядкоземните елементи като цирконий⁴ [5], алуминий³ [6], титан⁴ [7], цинк [8], желязо³ [9, 10] както и органични съединения - алдехиди, THPS /хидроксиметилфосфониев сулфат/. [11]

В областта на дъбилната химия се работи активно върху разработката на неорганични безхромови дъбилни системи. Интерес за изработването на луксозни кожарски стоки представляват комбинация от неорганични дъбителите, които дъбят в бял цвят.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

Целта на настоящата работа е изследване на възможността за "бяло" дъбене на ензимно опреснени овчи кожи с нов продукт **DMT - II**, съдържащ $Zr : Al : Ti$ дъбилен комплекс, и с продукт **AZC**, получен от $Al : Zr$: лимонена киселина.

Постигането на целта се осъществява чрез решаването на следните задачи:

1. Получаване на продукта **DMT - II**, изграден от $Zr : Al : Ti$ дъбилен комплекс;
2. Получаване на продукта **АЦЛ**, изграден от $Al : Zr$: лимонена киселина;
3. Приложението им като дъбителите върху проби от ензимно опреснени овчи кожи;
4. Сравняване на показателите на кожите издъбени с продуктите **DMT-II** и **АЦЛ** и тези издъбени с хромов дъбител;

Пробите са изследвани по следните показатели:

- температура на сваряване;
- съдържание на общи водоизмиваеми;
- истински обем на порите и пористост;
- физикомеханични показатели;
- определяне на антибактериална устойчивост на изследваните проби;

Изследваният продукт **DMT-II** се получава съгласно литературни данни. [2] Използват се циркониев сулфат: алуминиев сулфат /като стипца/: титаниев сулфат : лимонена киселина. Измерените количества от компонентите се разтварят във вода, разбъркват се и се сушат при 105 °С в съотношение 5:4:1:2 mol/l.

Получаването на продукта **AZC** / $Al:Zr$: лимонена киселина в съотношение 9:1:2 mol/l/ се извършва съгласно данни от литературата. [11] Използват се алуминиев сулфат /като стипца/, циркониев сулфат и лимонена киселина. Измерените количества от компонентите се разтварят във вода, разбъркват се и се сушат при 105 °С.

Обработените кожи се контролират по цитираните по горе показатели.

Стойностите за температурата на сваряване на кожите обработени по трите варианта са дадени в **Таблица 1**.

Таблица 1

Изменение на температурата на сваряване на овчи кожи и зависимост от варианта на дъбене

Варианти на дъбене	DMT - II	AZC	Хромово дъбене
Температура на сваряване, °С	110 °С	105 °С	121 °С

Посочените данни в **Таблица 1** показват, че дъбещите комплекси приложени в **DMT - II** и **AZC** имат омрежващи свойства по отношение на колагена на дермата подобни на хромовия дъбител. Пробите обработени с **DMT - II** са с хидротермична устойчивост която показва, че този дъбилен комплекс е в състояние да замести хромовите соли като дъбител и освен това да даде много добри резултати за финна, еластична кожа, която няма синия цвят на хромово издъбената кожа.

В **Таблица 2** са дадени получените стойности от измерването на показателя общи водоизмиваеми.

Таблица 2

Общи водоизмиваеми на овчи кожи в зависимост от варианта на дъбене

Варианти на дъбене	DMT - II	AZC	Хромово дъбене
Общи водоизмиваеми, %	3,1	2,9	3,3

От резултатите от **Таблица 2** показват се вижда, че общите водоизмиваеми са практически с еднакви стойности и за трите вида дъбители. Това корелира и с данните за температура на сваряване, които са с високи стойности (над 100 °C) и за двата варианта на изследваните дъбеши комплекси. Степента на омрежване на колагеновата структура е много добра, особено след фиксиране на издъбените кожи след 24 часа престой. Това води до ниска степен на отлагане на дъбителите в междувлакнестото пространство.

Резултатите от определянето на истинския обем на порите са дадени в **Таблица 3**.

Таблица 3
Истински обем на порите на овчи кожи в зависимост от варианта на дъбене

Варианти на дъбене	DMT - II	AZC	Хромово дъбене
Истински обем, ml	2,1	2,3	2,1

Данните от **Таблица 3** показват, че стойностите не се различават и пробите са с еднаква порестост. Това се доказва и от резултатите за общи водоизмиваеми в издъбените проби.

Получените данни за физикомеханичните показатели са посочени в **Таблица 4**.

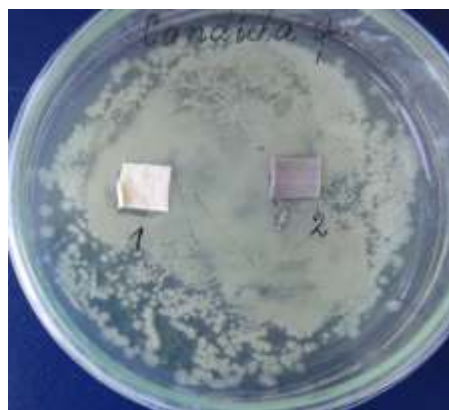
Таблица 4
Изменение на физикомеханичните показатели на овчи кожи в зависимост от варианта дъбене

Варианти на дъбене	Относително удължение при пукане, %	Относително удължение при късане, %	Здравина на пукане, МПа	Якост на опън, МПа
DMT - II	38	38	8,8	8,8
AZC	40	40	11,6	11,6
Хромово дъбене	40	40	13,6	13,6

От резултатите в таблица 4 се вижда, че разликите в относителните удължения не са съществени. Това показва, че и трите дъбителя придават еднаква еластичност на обработените кожи, т.е структурата им притежава еднаква гъвкавост. Хромово издъбените кожи имат по висока якост на пукане и опън което се обяснява с по добрата омрежваща способност

на този дъбител, както се вижда от температурата на сваряване.

Образци от кожи, обработвани по метод 1 с DMT - II и 2 - с хромов дъбител се изпитват за антибактериална активност *in vitro* чрез метода на дифузия в агарова среда. Като тест-микро-организъм са използвани гъбички *Candida sp.*. В стандартно петриево блюдо са разляти по 15 мл Мюлер-Хинтон агар и след втвърдяване агаровата повърхност е инокулирана с тест-бактериалния щам. Правоъгълни образци от кожа, обработени по изследваните варианти, са поставени върху инокулираната агарова повърхност. Пробите са инкубирани в термостат при 28°C в продължение на 48 часа и след това съхранявани при 10°C в продължение на 10 дена. Активността е проследена по появата на зони на инхибиране около образците.



Фигура 1 Антимикробна активност спрямо *Candida sp.*

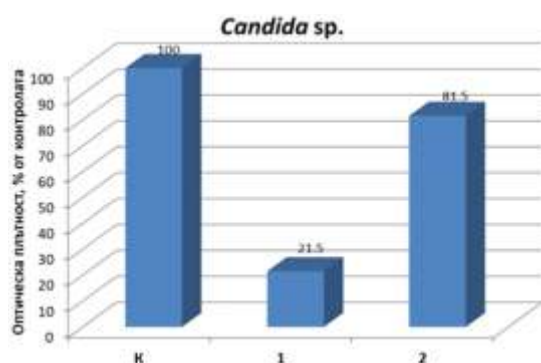
От **Фигура 1** се вижда, че двете проби не проявяват антимикробна активност към *Candida sp.*, при провеждане на този тест.

Същите проби бяха изследвани за антимикотична активност спрямо моделен щам гъбички от род *Candida*. В епруветки с месо-пептонен бульон бяха поставени образци от кожата с размер 1 x 1 cm и инкубирани в продължение на 24 часа с равно количество клетъчна суспензия на гъбичките. След това клетъчният растеж беше определян спектрофотометрично чрез измерване на оптичната плътност на растежната среда при 600 nm.

Получените резултати са показани на **Фигури 2 и 3**.



Фигура 2 Растеж на гъбички от род *Candida* в присъствие на проби кожи 1 и 2



Фигура 3 Влияние на проби кожи 1 и 2 върху растежа на гъбички от род *Candida*; 1 - DMT-II; 2 - Cr; K - контрола.

По-висок процент инхибиране на растежа на гъбичките (около 80%) беше установен при проба 1 (Zr-Al-Ti), докато при проба 2 (Cr) беше определено по-малко от 20% инхибиране на растежа (Фигура 1).

На **Фигура 2** ясно се вижда почти прозрачната среда при проба 1, което показва наличие на минимален растеж на гъбичките в присъствие на проба 1.

Следователно, проба 1 оказва значителен инхибиращ ефект върху растежа на тестваните гъбички. Получените резултати убедително доказват антимикотичните свойства на кожа 1 и перспективността на предлаганата обработка.



Фигура 4 48 часа след инкубирането на пробите



Фигура 5 10 дена след инкубирането на пробите

Като тест-микроорганизъм е използван Грам-отрицателен бактериален щам *Pseudomonas aeruginosa*.

На **Фигури 4 и 5** са показани резултатите от антимикробната активност на импрегнираните кожни образци, където проба 1 е тази обработена с продукта AZC, а проба 2 е обработена с бяла хума. Антимикробният ефект е добре изразен след по-продължително инкубиране на пробите поради забавената дифузия на веществата от образците кожи в агара. Както се вижда, всички проби проявяват антимикробна активност, по-силно изразена при проба 1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Издъбените овчи кожи с трите изследвани дъбители отговарят на БДС за кожи за облекло и ръкавици;

2. Издъбените с продуктите DMT- II и ACL кожи са подходящи за артикула "бяла" кожа;

3. DMT - II е много подходящ заместител на хромовото дъбене

4. И при трите варианта на дъбене кожата проявяват антимикробна активност, но по-силно тя е изразена при продуктите DMT - II и ACL;

REFERENCES:

- [1] Zeng Shaoyu, Shi Bi and Du Guangwei, Research status of chrome-free tannage technology, West Leather, 1996, **18**, 7
- [2] Wang Kangjian, Xiao Shiwei, Liu Meng, Dan Nianhua and Dan Weihua, JSLTS , 2012, **96**, 141
- [3] Siwer Cai, Junhang Zeng, Wenhua Zhand, JALCA, 2005, **110**(4), 114
- [4] J.P. Tate, Journal Proc. of JULTCS XXTH Congress Philadelphia, USA, oct.1989
- [5] A. Sundarrajan, Madhan, B., Rao, J. R., *et. al.*, Stadies on tanning with zirconium oxychride, part I, JALCA, 2003, **98**, 101
- [6] R. Thomson, JSLTC, 2009, **93**, 125
- [7] A. D. Covington, Lampart, G.S., and Pennington, M., An Investigation of Titanium (III) as a Tanning Agent, JSLTC, 1998, **82**, 78
- [8] L., Madhan, Rao, J. Raghava *et al.*, JALCA, 2001, **96**, 343-349
- [9] R. Karthikeyan, , R. Ramesh, R. Venda, *et al*, JSLTC, 2011, **95**, 171
- [10] C. Gaidau, Platon, F. and Badea, N., Investigation into Iron Tannage, JSLTC, 1998, **82**, 143
- [11] Li Zhongbing, Xuepin L., JALCA, 2006, 100 (11), 432
- [12] N. Fathima, J.R. Rao and B. U. Nair, JSLTC, 2007, **91**, 154