

Т. О. КОЛЕСНИК, О. А. АНДРЕЄВА
Київський національний університет технологій та дизайну

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ВІДМОЧУВАННЯ ШКІРЯНОЇ СИРОВИНИ В ПРИСУТНОСТІ ФЕРМЕНТНИХ ПРЕПАРАТІВ

Досліджено процес відмочування шкіряної сировини з використанням низки ферментних препаратів нового покоління за різних умов. Експериментально встановлено, що найкраще обводнення овчини досягається в присутності 0,5 % ферментного препарату В-2 та 1,5 % карбонату натрію, що дозволяє повністю виключити використання екологічно небезпечного сульфиду натрію. Отримані результати будуть враховані при удосконаленні технології виготовлення шкіряного пергаменту.

Ключові слова: шкіряна сировина, відмочування, ферментні препарати.

T.O. KOLESNYK, O.A. ANDREYEVA
Kyiv National University of Technologies and Design

RESEARCH OF THE PROCESS SOAKING OF LEATHER RAW MATERIAL IN THE PRESENCE OF ENZYME PREPARATIONS

When entering processing enterprises, leather raw materials contains impurities such as dirt, blood, preservatives. Removal of them, as well as compensation of moisture removed at the stage of conservation and storage of raw materials, are carried out during soaking. In practice, various chemical materials are used to speed up soaking. For example, the known technology of soaking skins intended for the manufacture of parchment involves the use of sodium sulfide, which, although it helps to speed up the process and prepare raw materials for further processing, but pollutes industrial effluents with sulfur-containing compounds harmful to aquatic organisms. Therefore, there is a need to search for more environmentally friendly and, at the same time, affordable materials. These materials include enzyme preparations. Taking into account the above, as the object of the study, we chose the process of soaking wet-salted sheepskin intended for the manufacture of parchment, and the subject - the effect of processing conditions (type and consumption of materials, duration) in the presence of five modern industrial enzyme preparations from OROPON TFL (Italy): ON-2, Ribez, Rinazym, KAB, B-2 in different pH ranges. It was experimentally found that the most effective watering of a sheepskin within six hours is achieved when 0,5 % of the enzyme preparation B-2 and 1,5 % of sodium carbonate are used. This result is probably due to the fact that, as a result of the interaction of the enzyme with the substrate, the concentration of hydrogen ions in the region of the active center of the enzyme changes and the pH optimum of its activity shifts with the expansion of the range of pH values at which the enzyme is more active.

Keywords: leather raw materials, soaking, enzyme preparations.

Вступ. Основна складова шкіри та натуральної шкіри □ волокнистий колаген є гідрофільним, обмежено набухаючим капілярно-пористим матеріалом. При обводненні абсолютно сухого колагену розпізнають дві основні стадії: поглинання води гідратації та поглинання води набухання. Вода, що поглинається колагеном на першій стадії, міцно зв'язана з активними групами білка молекулярними силами так само, як і під час утворення гідратів, і повністю видалити її з колагену неможливо. Вода, що поглинається на другій стадії, за своїми властивостями не відрізняється від звичайної води, її молекули проникають у структуру колагену завдяки молекулярно-кінетичному рухові та рівномірно розташовуються між структурними елементами [1, 2]. Вода має важливе значення для структури колагену, оскільки стабілізує та пластифікує її, і, крім того, є своєрідним розчинником та засобом для проникнення хімічних матеріалів всередину дерми [3, 4]. Це суттєво впливає на проведення технологічних процесів, властивості напівфабрикату та готової шкіри.

При надходженні на переробні підприємства шкіряна сировина містить сторонні домішки у вигляді бруду, крові, білків, консервантів і т.і. Видалення цих домішок, а також компенсація вологи, втраченої на стадії консервування та зберігання сировини, здійснюються під час відмочування □ одного з перших фізико-хімічних процесів шкіряного виробництва. На практиці для прискорення процесу відмочування використовують різноманітні хімічні матеріали, найбільш поширеними з яких є біологічно розкладні поверхнево активні речовини (ПАР), сульфід та карбонат натрію. У деяких методиках рекомендується додавати у відмочувальну рідину гідроксид натрію [5].

Відома технологія відмочування шкур, призначених для виготовлення шкіряного пергаменту (у подальшому просто пергаменту) [6], передбачає використання сульфиду натрію, що хоча й сприяє прискоренню процесу та підготовці сировини до подальшого оброблення, але забруднює промислові стоки шкідливими для гідробіотів сірковмісними сполуками. Тому виникає потреба пошуку більш екологічно безпечних матеріалів. У наш час до найбільш екологічно безпечних матеріалів, поширених у різних галузях промислового виробництва, належать ферментні препарати. Застосування цих матеріалів у шкіряному виробництві вважається одним з перспективних напрямів розвитку галузі, оскільки забезпечує високу якість готової продукції та зменшує екологічне навантаження на навколишнє середовище [7-11]. З урахуванням викладеного метою роботи стало дослідження можливості використання ферментних препаратів нового покоління у процесі відмочування шкур, призначених для виготовлення пергаменту.

Об'єкт дослідження □ процес відмочування овчини, призначеної для виготовлення пергаменту, предмет □ вплив умов оброблення (виду та витрат застосованих матеріалів, тривалості) на ефективність цього процесу.

Експериментальна частина. Для визначення можливості застосування ферментних препаратів при відмочуванні пергаменту у роботі використали шкуру овець (овчину) мокросолоного способу консервування (масова частка вологи 45,5 %) та п'ять сучасних ферментних препаратів фірми OROPON TFL (Італія): ON-2, Ribez, Rinazym, KAB, B-2. За результатами попередніх досліджень встановлено підвищення активності більшості з цих препаратів у слабко-лужному (рН близько 9) середовищі [12], тому відмочування частини дослідних груп провели в присутності карбонату натрію, який володіє поліфункціональною дією. Крім того, утворене при його застосуванні слабко-лужне середовище (рН близько 9) є достатнім для гальмування розвитку бактерій та виключення різкого перепаду між значеннями рН відмочувальної та зольної рідини (за традиційною технологією ≈ 12), що запобігає появі зольної стяжки [5].

Експеримент проводили у лабораторних умовах у ємності об'ємом 3 дм³ з вмонтованими полицями для перемішування та при безперервному обертанні зі швидкістю 18-20 хв⁻¹. Групи зразків комплектували за методом асиметричної бахроми для виключення впливу топографічних ділянок. Умови оброблення окремих груп відрізнялись видом та витратою застосованих матеріалів: ферментних препаратів та карбонату натрію (табл. 1). Рідинний коефіцієнт (РК) становив 10, температура 35 °С, тривалість 6 год. Спочатку дозували ферментний препарат, а через 10 хв після його розчинення карбонат натрію (за необхідності); витрату матеріалів визначали з урахуванням активності ферментних препаратів [12] та маси зразків. Відмочування *контрольної групи 21к* проводили за вже згаданою технологією відмочування пергаменту [6] в присутності сульфиду натрію.

Таблиця 1

Умови відмочування сировини

| Група | Вид ферментного препарату | Витрата, % | | |
|-------|---------------------------|---------------------|-----------------|----------------|
| | | ферментний препарат | карбонат натрію | сульфід натрію |
| 1 | Rinazym | 0,1 | □ | □ |
| 2 | | 0,5 | □ | □ |
| 3 | | 0,1 | 1,5 | □ |
| 4 | | 0,5 | 1,5 | □ |
| 5 | KAB | 0,1 | □ | □ |
| 6 | | 0,5 | □ | □ |
| 7 | | 0,1 | 1,5 | □ |
| 8 | | 0,5 | 1,5 | □ |
| 9 | Ribez | 0,1 | □ | □ |
| 10 | | 0,5 | □ | □ |
| 11 | | 0,1 | 1,5 | □ |
| 12 | | 0,5 | 1,5 | □ |
| 13 | ON-2 | 0,1 | □ | □ |
| 14 | | 0,5 | □ | □ |
| 15 | | 0,1 | 1,5 | □ |
| 16 | | 0,5 | 1,5 | □ |
| 17 | B-2 | 0,1 | □ | □ |
| 18 | | 0,5 | □ | □ |
| 19 | | 0,1 | 1,5 | □ |
| 20 | | 0,5 | 1,5 | □ |
| 21к | □ | □ | □ | 0,7 |

Ніяких ускладнень під час оброблення дослідних груп не виникало. Після відмочування сировина була м'якою по всій площі, молочно-білого кольору у розрізі. Для оцінювання ефективності технологічного режиму визначали зміну масової частки вологи у сировині у часі □ після 1, 2, 4 та 6 год відмочування. З цією метою наважку подрібненої сировини зважували на аналітичних вагах у доведеному до постійної маси алюмінієвому бюксі та витримували у сушильній шафі при температурі 170-180 °С протягом 1,0 год. Після охолодження в ексікаторі над прожареним хлоридом кальцію до температури 20 °С бюкс з наважкою зважували. Потім наважку ставили ще на 15 хв у сушильну шафу, після чого знову зважували. Після доведення маси бюксу з наважкою до постійної маси масову частку вологи визначали за формулою:

$$B = \frac{H_1 - H_2}{H_1} \cdot 100, \quad (1)$$

де B – масова частка вологи, %; H₁, H₂ – маса наважки до та після сушіння, г.

Таким чином було виявлено загальну тенденцію підвищення масової частки вологи у всіх зразках внаслідок відмочування. Так, наприклад, вже після 1 год від початку оброблення мало місце зростання цього показника від 45,5 % (вихідна сировина) до 61,5-76,9 % (обводнені зразки), тобто на 16,0-31,4 % абс. (табл. 2). Порівняно з контрольною групою більш ефективно обводнення відбулось у *дослідних групах 1-3, 9, 11, 14, 16, 17, 20* (масова частка вологи більше на 0,6-6,3 % абс.).

За відсутності карбонату натрію підвищення витрати ферментів з 0,1 до 0,5 % покращує обводнення сировини протягом 1 год у разі використання препаратів Rinazym, ON-2 та, навпаки, погіршує у разі використання інших препаратів (Ribez, KAB та B-2).

Результати відмочування сировини та рН розчинів

| Група | Ферментний препарат | Масова частка вологи, % | | | | рН розчину | |
|-------|---------------------|-------------------------|---------|---------|---------|------------|----------|
| | | 1,0 год | 2,0 год | 4,0 год | 6,0 год | початковий | кінцевий |
| 1 | Rinazym | 71,9 | 77,7 | 77,9 | 77,9 | 7,5 | 6,5 |
| 2 | | 76,5 | 76,8 | 77,3 | 78,0 | 7,4 | 6,4 |
| 3 | | 72,7 | 74,2 | 75,9 | 77,0 | 8,8 | 8,1 |
| 4 | | 69,3 | 77,1 | 78,4 | 79,8 | 8,5 | 8,0 |
| 5 | КАВ | 68,0 | 70,2 | 72,5 | 74,4 | 7,3 | 6,1 |
| 6 | | 70,0 | 72,7 | 75,3 | 75,9 | 7,1 | 6,0 |
| 7 | | 68,9 | 72,0 | 76,4 | 80,7 | 8,9 | 8,2 |
| 8 | | 64,9 | 72,1 | 73,7 | 75,1 | 9,0 | 7,9 |
| 9 | Ribez | 76,9 | 78,7 | 79,4 | 80,4 | 7,2 | 6,3 |
| 10 | | 69,6 | 77,0 | 79,1 | 79,4 | 7,0 | 6,2 |
| 11 | | 73,3 | 75,2 | 77,6 | 79,2 | 8,9 | 8,1 |
| 12 | | 61,5 | 77,5 | 79,5 | 80,7 | 8,6 | 7,5 |
| 13 | ON-2 | 69,1 | 73,9 | 75,4 | 76,2 | 7,2 | 6,3 |
| 14 | | 73,2 | 76,6 | 79,6 | 80,4 | 7,2 | 6,2 |
| 15 | | 70,4 | 70,6 | 75,2 | 77,8 | 8,9 | 7,0 |
| 16 | | 71,2 | 73,8 | 77,2 | 79,1 | 8,9 | 8,0 |
| 17 | B-2 | 72,6 | 72,7 | 76,1 | 78,3 | 7,0 | 6,7 |
| 18 | | 68,4 | 74,6 | 77,9 | 80,6 | 6,9 | 6,6 |
| 19 | | 71,0 | 75,5 | 76,0 | 77,9 | 8,8 | 7,7 |
| 20 | | 74,6 | 76,2 | 79,6 | 81,8 | 8,7 | 8,2 |
| 21к | ☐ | 70,6 | 71,7 | 74,6 | 77,9 | 8,0 | 7,9 |

За наявності карбонату натрію при меншій витраті (0,1 %) препаратів Rinazym, Ribez, B-2 масова частка вологи збільшується у порівнянні з контрольною групою на 0,4-2,7 %, а при такій самій витраті препаратів ON-2 та КАВ зменшується на 0,2-1,7 %. При більш високій витраті ферментів (0,5 %) за наявності карбонату натрію підвищення показника на 0,6-4,0 % порівняно з контрольним спостерігається лише у *групах 16, 20* (препарати ON-2, B-2); при використанні трьох інших препаратів (Rinazym, Ribez, КАВ) масова частка вологи зменшується на 1,3-9,1 %.

Як зазначено вище, з підвищенням тривалості оброблення масова частка вологи у сировині поступово зростає і після 6 годин відмочування знаходиться у дослідних групах на рівні 74,4-81,8 % (контрольна група ☐ 77,9 %). При цьому найбільш ефективно обводнення виявлено у *групі 20* при використанні 0,5 % ферментного препарату B-2 та 1,5 % карбонату натрію: після оброблення масова частка вологи на 1,1-7,4 % вище порівняно з іншими дослідними групами та на 3,9 % ☑ з контрольною (*табл. 2*, *рис. 1, 2*). Кращими групами для інших препаратів виявилися *група 7* (0,1 % КАВ + 1,5 % карбонату натрію), *група 12* (0,1 % Ribez) та *група 14* (0,5 % ON-2), у яких остаточний показник вологовмісту знаходиться на рівні 80,4-80,7 % (*рис. 1*).

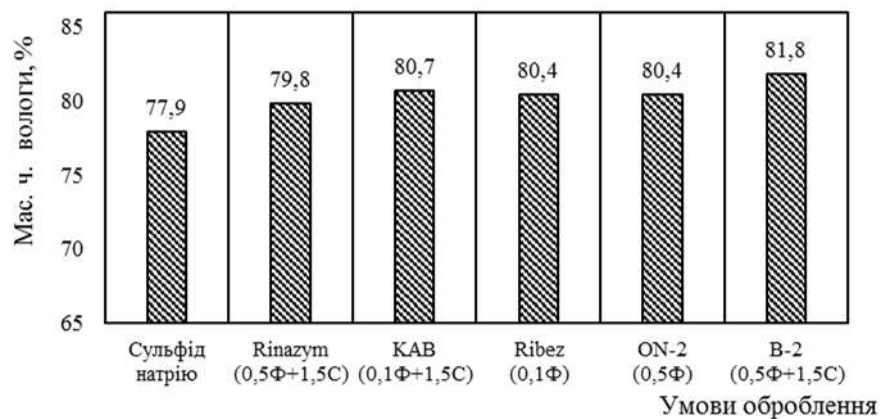


Рис. 1. Масова частка вологи після відмочування сировини протягом 6 год (Ф – ферментний препарат; С – карбонат натрію)

Оскільки одним із факторів, який впливає на каталітичну активність ферментів, є рН середовища (від нього залежить ступінь іонізації активного центру ферменту), за допомогою рН-метра марки РН-013М (похибка $\pm 0,01$ рН) проаналізували рН розчину на початку та наприкінці оброблення. З *табл. 2* видно, що якщо витрата ферментних препаратів суттєво не впливає на цей показник, використання карбонату натрію підвищує його значення на 1,1-1,9 одиниць. Після відмочування дослідних зразків рН розчину зменшується на 0,5-1,9 одиниць (у контрольній групі лише на 0,1 одиниці). Це можна пояснити впливом ферментів, рН водної витяжки яких знаходиться на рівні 5,2-6,5 [12].

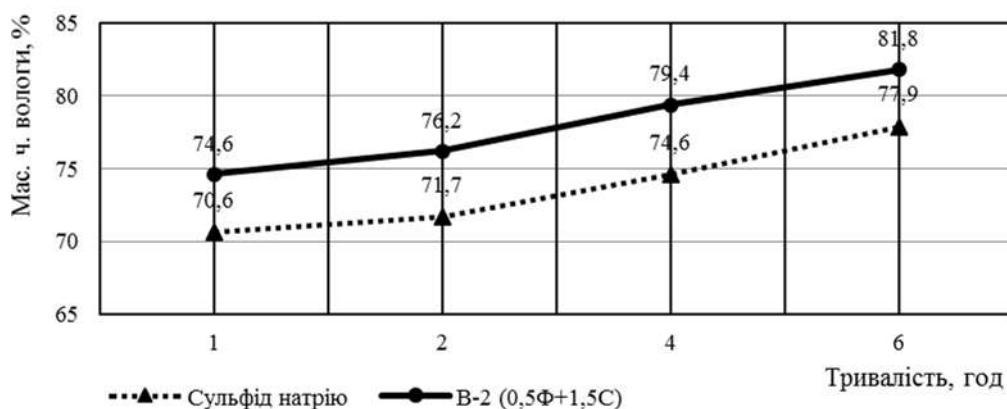


Рис. 2. Зміна показника масової частки вологи у часі

Висновки. Досліджено процес відмочування сировини, призначеної для виготовлення шкіряного пергаменту, в присутності сучасних ферментних препаратів. Експериментально встановлено, що найбільш ефективне обводнення овчини досягається при використанні 0,5 % ферментного препарату В-2 та 1,5 % карбонату натрію.

Отриманий результат, вірогідно, обумовлений тим, що в результаті взаємодії ферменту з субстратом змінюється концентрація іонів водню в області активного центру ферменту і відбувається зміщення рН-оптимуму його активності із розширенням межі значень рН, за яких фермент виявляє більшу активність [13].

Подальші дослідження будуть спрямовані на удосконалення технології виготовлення цього унікального виду шкіри з дотриманням принципів ресурсоощадності та екологізації виробництва.

Література

1. Левенко П. И. Химия и технология отмочно-зольных процессов. Москва : Легкая индустрия, 1976. 200 с.
2. Андреева О. А. Полифункциональна природа колагену як основа одержання та застосування сполук багаточільового призначення для обробки шкір. Вісник КНУТД. 2005. № 3. С. 90-97.
3. Михайлов А. Н. Химия и физика коллагена кожного покрова. Москва : Легкая индустрия, 1980. 232 с.
4. Андреева О. А. Фізика та хімія протеїнів : підручник. Київ : КНУТД, 2003. 224 с.
5. Куциди Д. А. Предупреждение и устранение пороков кож. Москва : Легпромбытиздат, 1990. 144 с.
6. Гайдаров Л. П. Технология кожи. Москва : Легкая индустрия, 1974. 174 с.
7. Feigel T. H. The role of soaking enzymes on collagen destruction in bovin hide. World Leather. 2001. №9. Р. 66-72.
8. Сысоев В. А. Ферменты и их использование в технологии кожи и меха. Казань : Изд-во КГТУ, 2002. 33 с.
9. Берселева М. Ю. Исследование совместного влияния ферментных препаратов и плазменной обработки на процесс отмоки шкур бобра. Кожевенно-обувная промышленность. 2012. № 1. С. 28-30.
10. Чурсин В. И., Шапкирина Н. П. Влияние ферментативной обработки на свойства голя и полуфабриката. Кожевенно-обувная промышленность. 2005. № 5. С. 35-36.
11. Берселева М. Ю., Лутфуллина Г. Г., Абдуллин И. Ш., Солдаткина Е. А., Журавлев Е. А. Ферментативная отмочка шкур бобра. Вестник Казанского технологического университета. 2012. № 13. С. 61-62.
12. Колесник Т. О., Ніконова А. В., Андреева О. А. Дослідження властивостей сучасних ферментних препаратів / Зб. тез XVIII Всеукраїн. науков. конф. молодих учених та студентів «Наукові розробки молоді на сучасному етапі», 18-19 квітня 2019 р. Київ : КНУТД. 2019. С. 414-415.
13. Колпак С. В., Скропишева О. В., Гнідець В. П. Дослідження впливу технологічних умов на активність ферментів. Східно-Європейський журнал передових технологій. 2012. Вип. 2. № 6 (56). С. 47-50.

References

1. Levenko P. I. Himiya i tehnologiya otmochno-zolnyh processov. Moskva : Legkaya industriya, 1976. 200 s.
2. Andreyeva O. A. Polifunkcionalna priroda kolagenu yak osnova oderzhannya ta zastosuvannya spolk bagatocilovogo pryznachennya dlya obrobki shkir. Visnik KNUVD. 2005. № 3. S. 90-97.
3. Mihajlov A. N. Himiya i fizika kollagena kozhnogo pokrova. Moskva : Legkaya industriya, 1980. 232 s.
4. Andreyeva O. A. Fizika ta himiya proteyiniv : pidruchnik. Kiyiv : KNUVD, 2003. 224 s.
5. Kucidi D. A. Preduprezhdenie i ustranenie porokov kozh. Moskva : Legprombytizdat, 1990. 144 s.
6. Gajdarov L. P. Tehnologiya kozhi. Moskva : Legkaya industriya, 1974. 174 s.
7. Feigel T. H. The role of soaking enzymes on collagen destruction in bovin hide. World Leather. 2001. №9. R. 66-72.
8. Sysoev V. A. Fermenty i ih ispolzovanie v tehnologii kozhi i meha. Kazan : Izd-vo KGTU, 2002. 33 s.
9. Berseleva M. Yu. Issledovanie sovmejnogo vliyaniya fermentnyh preparatov i plazmennoj obrabotki na process otmoki shkur bobra. Kozhevenno-obuvnaya promyshlennost. 2012. № 1. S. 28-30.
10. Chursin V. I., Shapkarina N. P. Vliyanie fermentativnoj obrabotki na svojstva golya i polufabrikata. Kozhevenno-obuvnaya promyshlennost. 2005. № 5. S. 35-36.
11. Berseleva M. Yu., Lutfullina G. G., Abdullin I. Sh., Soldatkina E. A., Zhuravlev E. A. Fermentativnaya otmoka shkur bobra. Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta. 2012. № 13. S. 61-62.
12. Kolesnik T. O., Nikonova A. V., Andreyeva O. A. Doslidzhennya vlastivostej suchasnih fermentnih preparativ / Zb. tez HVIII Vseukrayin. nauk. konf. molodih uchenih ta studentiv «Naukovi rozrobki molodi na suchasnomu etapi», 18-19 kvitnya 2019 r. Kiyiv : KNUVD. 2019. S. 414-415.
13. Kolpak S. V., Skropisheva O. V., Gnidec V. P. Doslidzhennya vplivu tehnologichnih umov na aktivnist fermentiv. Shidno-Yevropejskij zhurnalпередових tehnologij. 2012. Vip. 2. № 6 (56). S. 47-50.

Рецензія/Peer review : 11.5.2020 р.

Надрукована/Printed :09.6.2020 р.

Рецензент: д. т. н., проф. О.Р. Мокроусова