



**Kauno technologijos universitetas**  
Cheminės technologijos fakultetas

# **Dėvėtos odos hidrolizė ir hidrolizato panaudojimas**

Baigiamasis magistro projektas

---

**Livija Miškūnaitė**

Projekto autorė

**prof. dr. Virgilijus Valeika**

Vadovas

---

**Kaunas, 2022**



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

## **Dėvėtos odos hidrolizė ir hidrolizato panaudojimas**

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

---

**Livija Miškūnaitė**

Projekto autorė

**prof. dr. Virgilijus Valeika**

Vadovas

**doc. dr. Edita Paluckienė**

Recenzentas

---

**Kaunas, 2022**



**Kauno technologijos universitetas**  
Cheminės technologijos fakultetas  
Livija Miškūnaitė

## **Dėvėtos odos hidrolizė ir hidrolizato panaudojimas**

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

1. baigiamąjį projektą parengiau savarankiškai ir sąžiningai, nepažeisdama(s) kitų asmenų autoriaus ar kitų teisių, laikydamasi(s) Lietuvos Respublikos autorių teisių ir gretutinių teisių įstatymo nuostatų, Kauno technologijos universiteto (toliau – Universitetas) intelektinės nuosavybės valdymo ir perdavimo nuostatų bei Universiteto akademinės etikos kodekse nustatytų etikos reikalavimų;
2. baigiamajame projekte visi pateikti duomenys ir tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti teisėtai, nei viena šio projekto dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar elektroninių šaltinių, visos baigiamojo projekto tekste pateiktos citatos ir nuorodos yra nurodytos literatūros sąrašė;
3. įstatymų nenumatytų piniginių sumų už baigiamąjį projektą ar jo dalis niekam nesu mokėjęs (-usi);
4. suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo ar kitų asmenų teisių pažeidimo faktui, man bus taikomos akademinės nuobaudos pagal Universitete galiojančią tvarką ir būsiu pašalinta(s) iš Universiteto, o baigiamasis projektas gali būti pateiktas Akademinės etikos ir procedūrų kontrolieriaus tarnybai nagrinėjant galimą akademinės etikos pažeidimą.

Livija Miškūnaitė

*Patvirtinta elektroniniu būdu*



## Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:  
Cheminės technologijos fakulteto dekanas  
prof. dr. K. Baltakys

Suderinta:  
Polimerų chemijos ir technologijos katedros  
vedėja doc. dr. J. Bendoraitienė

Dekano potvarkis Nr. V25-02-10  
2022 m. 05 mėn. 16 d.

2022 m. 03 mėn. 09 d.

### Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema

Dėvėtos odos hidrolizė ir hidrolizato panaudojimas

Darbo tikslas ir uždaviniai

Šio darbo tikslas yra ištirti dėvėtos odos fermentinę hidrolizę ir įvertinti gauto hidrolizato panaudojimo galimybes.

Uždaviniai:

1. ištirti hidrolizės proceso eigą;
2. nustatyti baltymų ir chromo junginių kiekius hidrolizatuose;
3. ištirti hidrolizato panaudojimą chrominto pusgaminių apdorojimui;
4. nustatyti optimalias tokio apdorojimo sąlygas;
5. įvertinti odos, išdirbtos naudojant hidrolizatą, savybes.

Reikalavimai ir sąlygos

Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanu 2021 m. vasario 24 d. potvarkiu Nr. V25-02-03 patvirtintuose „Pirmosios pakopos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos Chemijos inžinerija studijų programų baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.

Vadovas

prof.dr.Virgilijus Valeika

2022 m. 03 mėn. 09 d.

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

(data)

Užduotį gavau:

Livija Miškūnaitė

2022 m. 03 mėn. 09 d.

(studento vardas, pavardė)

(parašas, data)

Miškūnaitė, Livija. Dėvėtos odos hidrolizė ir hidrolizato panaudojimas. Magistro baigiamasis projektas. Vadovas prof. dr. Virgilijus Valeika; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis: Inžinerijos mokslai, Chemijos inžinerija.

Reikšminiai žodžiai: oda, atliekos, utilizavimas, hidrolizė.

Kaunas, 2022. 66 p.

## Santrauka

Palaiapsniui didėjantis visuomenės sąmoningumas aplinkosaugos atžvilgiu pradėjo atsispindėti įvairiose pramonės sektoriuose. Odos pramonė priskiriama prie labiausiai teršiančių pramonės šakų dėl didelio kiekio skystų, kietų ir dujinių atliekų, taip pat kitų šalutinių produktų susidarymo odų išdirbimo metu. Kietos baltyminės atliekos (nuoplėšos, nuopjovos, skeltinės, drožlės ir pan.), arba tos, kurios lieka po odinių gaminių dėvėjimo (naudoti odiniai gaminiai), yra svarbios dėl jose esančių vertingų baltymų, riebalų, kitų cheminių medžiagų, todėl siekiama rasti tinkamus būdus tokioms atliekoms perdirbti ir panaudoti pakartotinai. Deja, šiuo metu dažniausiai naudojamas tokių dėvėtų odos gaminių šalinimo būdas – išmetimas į sąvartynus, tačiau, akivaizdu, kad toks būdas aplinkos tvarumo požiūriu vertintinas neigiamai.

Tiriamąjį darbo metu buvo atlikti eksperimentai, siekiant nustatyti dėvėtos odos hidrolizės galimybes ir hidrolizatų sudėtį. Nustatyta, kad dėvėtą odą galima suhidrolizuoti šarminiu ir fermentiniu būdu, naudojant kaip šarmus  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  su  $\text{NaOH}$  arba  $\text{MgO}$ , o fermentinei stadijai proteolitinio veikimo fermentinį preparatą Vilzim Pro Conc. Hidrolizės būdas turi įtakos chromo junginių, bendrų ir kolageninių baltymų kiekiams hidrolizatuose ir kietose liekanose.

Hidrolizato panaudojimo odoms apdoroti galimybėms išsiaiškinti buvo tiriama dažiklio skvarba, odos tempiamasis stipris, santykinė ištįsa, suvirimo temperatūra ir kitos išdirbamos odos savybės. Nustatyta, kad gautą hidrolizatą galima panaudoti chrominto pusgaminių apdorojimui-dažymui. Procesu metu dažiklis įsiskverbia pakankamai giliai į dermą, kad nudažymas atitiktų paviršinio dažymo reikalavimus, o pats odos pusgaminis dažymo metu prijungia dalį chromo junginių (23,3–39,1 %) ir baltyminių medžiagų (23,3–26,2 %) esančių hidrolizatuose. Struktūriniai hidrolizatų ir odos pokyčiai buvo analizuoti infraraudonosios spektroskopijos ir termogravimetrinės analizės metodais.

Miškūnaitė, Livija. Hydrolysis of Exploited Leather and Application of the Hydrolysate. Master's thesis in Chemical Engineering. Supervisor prof. dr. Virgilijus Valeika. The Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area: Engineering Sciences, Chemical Engineering.

Keywords: leather, waste from leather industry, waste treatment, hydrolysis.

Kaunas, 2022. 66 p.

### **Summary**

Public awareness of the environment, which is gradually increasing, has begun to be reflected in various industrial sectors. Leather industry is considered to be one of the most polluting because of the big amount of liquid, solid and gaseous waste, as well as other generated side products. The aim is to find suitable ways to recycle and reuse solid proteinic waste (trimmings, splits, shavings, etc.), or that which remains after wearing leather products (used leather products) because it contains valuable proteins, fats and other chemicals. Unfortunately, nowadays, the most commonly used method of disposing of such waste is dumping it into landfill, but the effect on the environment, obviously, is considered to be negative.

The aim of the presented research was to evaluate the possibilities of finished leather hydrolysis and to identify hydrolysates structure. As the research has shown that finished leather can be hydrolyzed by alkaline-enzymatic method using  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  with NaOH or MgO, and for the enzymatic stage, the proteolytic enzyme preparation Vilzim Pro Conc. The method of hydrolysis has an impact on chromium compounds, total and collagenous protein quantities in hydrolysates and in solid residues.

The penetration of the dye, the tensile strength of the leather, the relative elongation, the boiling temperature and other properties of the exploited leather were investigated in order to find out the possibilities of using the hydrolysate for leather treatment. It has been found that the obtained hydrolysate can be used for chromed leather dyeing. In the process of dyeing, the dye penetrates into derma deep enough for the dye to meet the requirements for surface dyeing, and the leather semi-finished product itself incorporates some of the chromium compounds (23.3–39.1%) and protein substances (23.3–26.2%) which are in the hydrolysates. Infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis were used to analyze structural changes in hydrolysates and leather.

## Turinys

<b>Lentelių sąrašas</b> .....	9
<b>Paveikslų sąrašas</b> .....	10
<b>Santrumpų sąrašas</b> .....	11
<b>Įvadas</b> .....	12
<b>1. Literatūros apžvalga</b> .....	13
1.1. Kolageninių baltymų šaltiniai.....	13
1.2. Kolageno struktūra ir sudėtis .....	14
1.2.1. Želatinos ir kitų produktų gamyba iš kolageno.....	14
1.2.2. Kolagenas odos pramonėje .....	15
1.2.2.1. Odos sandara ir sudėtis .....	16
1.2.2.2. Odų išdirbimo metu susidaranti atliekos ir jų savybės.....	17
1.2.3. Kolageninių atliekų utilizavimo būdai .....	19
1.2.4. Produktai iš odos pramonėje susidaranti kolageninių atliekų .....	20
1.2.4.1. Kolageno hidrolizatų gavimas ir panaudojimas .....	22
1.2.4.1.1. Kolageno hidrolizės būdai .....	23
1.2.4.1.2. Hidrolizatų panaudojimas .....	25
1.2.5. Dėvėtų odinių gaminių utilizavimas.....	26
<b>2. Tiriamoji dalis</b> .....	27
2.1. Metodinė dalis.....	27
2.1.1. Tyrimo objektas ir jo savybės, naudotos medžiagos.....	27
2.1.2. Hidrolizės būdai .....	28
2.1.3. Chrominto pusgaminio šlapios apdailos procesai .....	29
2.1.4. Fermentų aktyvumo nustatymas Ansono metodu.....	30
2.1.5. Analizių metodai .....	31
2.1.5.1. Kolageninių baltymų kiekio nustatymas .....	31
2.1.5.2. Baltyminių medžiagų nustatymas Kjeldalio metodu.....	32
2.1.5.3. Chromo (III) oksido kiekio odoje nustatymas .....	33
2.1.5.4. Diclorometanu ekstrahuojamos medžiagos .....	34
2.1.5.5. Odos suvirimo temperatūros virš 100 °C nustatymas .....	35
2.1.5.6. Drėgnio nustatymas .....	35
2.1.5.7. Sauso likučio nustatymas.....	36
2.1.5.8. Odos fizikinės ir mechaninės savybės .....	36
2.1.6. Infraraudojoji spektrinė analizė.....	36
2.1.7. Termogravimetrinė analizė .....	36
2.1.8. Dažiklio skvarbos į odą nustatymas .....	36
2.2. Tyrimo rezultatai ir jų aptarimas.....	37
2.2.1. Fermentinio preparato aktyvumo nustatymas.....	37
2.2.2. Tyrimams naudotos dėvėtos odos pagrindinės savybės .....	38
2.2.3. Odos hidrolizės tyrimai .....	39
2.2.3.1. Hidrolizės būdo įtaka hidrolizės eigai ir hidrolizato sudėčiai.....	39
2.2.3.1.1. Hidrolizės, šarminiai stadijai naudojant Ca(OH) <sub>2</sub> ir NaOH, parametrų įtaka gaunamo hidrolizato sudėčiai .....	39

2.2.3.1.2. Hidrolizės, šarminei stadijai naudojant MgO, parametrų įtaka gaunamo hidrolizato sudėčiai.....	41
2.2.3.1.3. Hidrolizatų IR spektroskopija .....	43
2.2.3.1.4. Hidrolizės rezultatų įvertinimas ir tinkamiausių hidrolizės parametrų parinkimas .....	45
2.2.4. Hidrolizato panaudojimas chromintam pusgaminiui apdoroti.....	46
2.2.4.1. Pusgaminio dažymas hidrolizatu.....	46
2.2.4.1.1. Neutralizavimo įtaka baltymų ir chromo junginių sorbcijai .....	46
2.2.4.1.2. Neutralizavimo įtaka odos pusgaminio mechaninėms ir fizikinėms savybėms .....	48
2.2.4.1.3. Naudoto dažyti hidrolizato kiekio įtaka dažiklio skvarbai .....	49
2.2.4.1.4. Naudoto dažyti hidrolizato ir dedamos po riebinimo rūgšties kiekių įtaka pusgaminio pH.....	50
2.2.4.1.5. Odos fizikinių ir mechaninių savybių priklausomybė nuo dažymo būdo .....	51
2.2.4.2. Odos bandinių IR analizė.....	53
2.2.4.3. Odos bandinių TGA rezultatai .....	55
<b>3. Rekomendacijos .....</b>	<b>57</b>
<b>4. Darbuotojų sauga ir sveikata.....</b>	<b>59</b>
<b>Išvados .....</b>	<b>61</b>
<b>Literatūros sąrašas.....</b>	<b>62</b>
<b>Priedai .....</b>	<b>67</b>
1 priedas. Publikacijos darbo tema .....	67
2 priedas. Azoto rūgšties, dichlormetano, natrio hidroksido, perchlorato ir sieros rūgšties įspėjamieji ženklai .....	68



## Lentelių sąrašas

2.1 lentelė. Naudotos medžiagos ir jų charakteristikos.....	27
2.2 lentelė. Techniniai produktai .....	28
2.3.lentelė. Šlapios apdailos procesai .....	29
2.4 lentelė. Išdirbtos dėvėtos odos charakteristika .....	38
2.5 lentelė. Fermentinės hidrolizės stadijos įtaka baltymų (BBK) pasiskirstymui hidrolizės produktuose, kai šarminio apdorojimo stadijai naudojamas NaOH .....	39
2.6 lentelė. Fermentinės hidrolizės stadijos įtaka kolageninių baltymų (KB) pasiskirstymui hidrolizės produktuose, kai šarminio apdorojimo stadijai naudojamas NaOH .....	40
2.7 lentelė. Fermentinės hidrolizės stadijos įtaka Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pasiskirstymui hidrolizės produktuose, kai šarminio apdorojimo stadijai naudojamas NaOH.....	40
2.8 lentelė. Fermentinės hidrolizės stadijos įtaka bendro baltymų kiekio (BBK) pasiskirstymui hidrolizės produktuose, kai šarminio apdorojimo stadijai naudojamas MgO .....	41
2.9 lentelė. Fermentinės hidrolizės stadijos įtaka kolageninių baltymų (KB) pasiskirstymui hidrolizės produktuose, kai šarminio apdorojimo stadijai naudojamas MgO .....	42
2.10 lentelė. Fermentinės hidrolizės stadijos įtaka Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pasiskirstymui hidrolizės produktuose, kai šarminio apdorojimo stadijai naudojamas MgO.....	43
2.11 lentelė. Būdingos smailės hidrolizatų IR spektruose .....	44
2.12 lentelė. Dažytų ir įriebintų odos pusgaminių fizikinės ir mechaninės savybės .....	49
2.13 lentelė. Dažiklio skvarbos priklausomybė nuo hidrolizato kiekio .....	50
2.14 lentelė. Skruzdžių rūgšties kiekio įtaka tirpalo pH. ....	51
2.15 lentelė. Dažiklio skvarbos priklausomybė nuo dažymo būdo .....	52
2.16 lentelė. Odos pusgaminio cheminiai, fizikiniai ir mechaniniai rodikliai .....	53
2.17 lentelė. IR spektroskopijos kiekybinė analizė po odos dažymo .....	54

## Paveikslų sąrašas

1.1 pav. Odos sandara [20].....	16
1.2 pav. Odos apdorojimo metu susidarančios atliekos [26].....	18
1.3 pav. Kietų atliekų utilizavimo schema [6].....	26
2.1 pav. a – odos gabalėlis prieš susmulkinimą; b – susmulkinta, homeginizuota oda.....	27
2.2 pav. Šarminės ir fermentinės hidrolizės schemas, naudojant fermentinį preparatą Vilzim PRO Conc ir: a – šarminio apdorojimo stadijai naudojant NaOH; b – šarminio apdorojimo stadijai naudojant MgO .....	29
2.3 pav. FP Vilzim PRO Conc proteolitinio aktyvumo priklausomybė nuo terpės pH.....	37
2.4 pav. FP Vilzim PRO Conc proteolitinio aktyvumo priklausomybė nuo temperatūros.....	38
2.5 pav. Hidrolizatų IR spektrai. 1 – I hidrolizatas; 2 – II hidrolizatas .....	44
2.6 pav. 50 °C temperatūroje išdžiovinti skysti hidrolizatai, gauti: a – I hidrolizės būdu; b – II hidrolizės būdu .....	46
2.7 pav. Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kiekio hidrolizate kitimas odos dažymo metu: 1 – dažant praplautą ir neutralizuotą chromintos odos pusgaminį; 2 – dažant tik praplautą chromintos odos pusgaminį .....	47
2.8 pav. BBK kiekio hidrolizate kitimas dažymo metu: 1 – dažant praplautą ir neutralizuotą chromintos odos pusgaminį; 2 – dažant tik praplautą chromintos odos pusgaminį .....	48
2.9 pav. a – pjūvis odos, dažytos naudojant 150 % chrominto pusgaminio masės hidrolizato; b – pjūvis odos, dažytos naudojant 300 % chrominto pusgaminio masės hidrolizato (didinimas x15) ..	50
2.10 pav. a – oda, dažyta naudojant 150 % hidrolizato; b – oda, dažyta įprastu būdu .....	52
2.11 pav. a – pjūvis odos, dažytos naudojant 150 % hidrolizato; b – pjūvis odos, dažytos įprastu būdu (didinimas x15) .....	52
2.12 pav. Odos bandinio, dažyto naudojant 150 % chrominto pusgaminio masės hidrolizato, IR (I) spektras.....	54
2.13 pav. Odos bandinio, dažyto įprastu būdu, IR (II) spektras.....	55
2.14 pav. Odos bandinių termogravimetrinės kreivės. Odos bandiniai dažyti: 1 – naudojant 150 % chrominto pusgaminio masės hidrolizato, 2 – įprastu būdu.....	56
3.1 pav. Aparatūrinė dėvėtos odos šarminės-fermentinės hidrolizės schema. 1 – homogenizatorius, 2 – reaktorius, 3 – centrifuga, 4 – talpa hidrolizatui, 5 – džiovyklė, 6 – talpa kietoms liekanoms .....	58

## Santrumpų sąrašas

### Santrumpos:

BBK – bendras baltymų kiekis

BDS – biologinis deguonies suvartojimas

ChDS – cheminis deguonies suvartojimas

FP – fermentinis preparatas

IR – infraraudonoji spektroskopija

KB – kolageniniai baltymai

PAM – paviršiaus aktyvios medžiagos

SKD – suspenduotos kietosios dalelės

TGA – termogravimetrinė analizė

## Įvadas

Odos pramonė sukuria didžiulį kiekį įvairiausių atliekų, kurių pakartotinis panaudojimas yra aktuali ir rimta užduotis mokslininkams. Deja, bet išdirbtos odos, kuri galiausiai tampa atliekomis, pakartotinis panaudojimas yra vis dar neiširtas. Literatūros, kurioje pristatomos galimybės utilizuoti dėvėtą odą, yra nedaug. Todėl buvo atliekami tyrimai, kuriais siekiama patikrinti, ar įmanoma pritaikyti žinomus hidrolizės metodus dėvėtiems odos gaminiams, kurie naudojami chromintų odos atliekų (drožlių) hidrolizei.

Didėjant pasaulio gyventojų skaičiui intensyviai didėja ir įvairių išteklių naudojimas, ko pasekoje susidaro ir daugiau atliekų. Statistikos duomenimis, kasdien susidaro stulbinantys 3,6 milijonai tonų kietųjų komunalinių atliekų. Prognozės taip pat nedžiugina, manoma, kad iki 2025 metų šis skaičius gali padidėti iki 6,1 milijonų tonų per dieną. Visa tai turi neigiamą poveikį sveikatai, teršia aplinką, gadina kraštovaizdį [1]. Prie aplinkos taršos atliekomis stipriai prisideda odos pramonė, jos metu susidaranti ir po galutinio produkto padėvėjimo likusios atliekos.

Odos apdirbimas palaipsniui iš amatininkų praktikos tapo didžiule pramonine veikla. Pradėjus intensyvėti odos gamybai kyla susirūpinimas aplinka dėl didelių vandens sąnaudų, naudojamų cheminių medžiagų poveikio ir kiekio bei susidarantių atliekų. Ypatinę susirūpinimą kelia dėvėtų odos gaminių (avalynės, drabužių, diržų, krepšių ir kitų) šalinimo būdai. Šiomis dienomis siekiant tvarumo būtina kurti naujesnius iš švaresnius procesus odos pramonėje. Dėl aplinkai nesaugių odos šalinimo būdų ir pavojaus, jog trivalentis chromas gali oksiduotis į šešiavalentę formą, mokslininkai stengiasi surasti naujų būdų, kaip tinkamai utilizuoti dėvėtus odos gaminius [2]. Dėvėtų odos gaminių perdirtimas yra rimtas iššūkis tiek būdo atradimo ir pritaikymo, tiek finansine prasme, tačiau didėjant spaudimui dėl švaresnių ir kuo mažiau atliekų paliekančių technologijų taikymo, jų perdirtimas į antrines žaliavas yra viena iš odos pramonės išlikimo sąlygų [3]. Šiame tyrime pagrindinis dėmesys skiriamas skirtingų hidrolizės būdų pritaikymui dėvėtiems odos gaminiams. Nustatoma hidrolizės proceso metu gautų produktų sudėtis, hidrolizatų panaudojimo galimybės. Taip pat nagrinėjamos kitos įmanomos perspektyvos, kurios būtų naudingos ekologiniu požiūriu bei efektyvios, norit paversti panaudotus odos gaminius naujais, pridėtinės vertės turinčiais produktais [4].

**Projekto tikslas** – ištirti dėvėtos odos fermentinę hidrolizę ir įvertinti gauto hidrolizato panaudojimo galimybes.

### Projekto uždaviniai:

1. ištirti hidrolizės proceso eigą;
2. nustatyti baltymų ir chromo junginių kiekius hidrolizatuose;
3. ištirti hidrolizato panaudojimą chrominto pusgaminių apdorojimui;
4. nustatyti optimalias tokio apdorojimo sąlygas;
5. įvertinti odos, išdirbtos naudojant hidrolizatą, savybes.

## 1. Literatūros apžvalga

Oda nuo senų laikų yra laikoma unikalia medžiaga, kurios savybių neturi jokios sintetinės medžiagos. Dėl tvirtumo, elastingumo, malonaus priglodimo prie kūno, prabangos ir daugelio kitų priežasčių odos gaminiai yra vertinami visame pasaulyje. Be to, odos gamyba iš dalies priskiriama ekologiškiems procesams, nes toks pramoninis gaminys yra pagamintas iš natūralaus audinio – odos [2].

Aplinkosaugos aktyvistams intensyviai siekiant tvarumo ir nulinės atliekų strategijos, labai svarbus yra tinkamas atliekų perdirbimas, tam, kad būtų naudojama gerokai mažiau naujų žaliavų, o atliekos nebūtų gabenamos į švartynus be jokio apdorojimo [5].

Odos gamyba yra viena iš seniausių pramonės šakų. Perdirbant galvijų kailį ar odą į išdirbtą odą susidaro daug nebetinkamų naudoti odos atraižų, nuopjovų, drožlių. Prie šių atliekų prisideda gerokai didesnė dalis kitų odos atliekų – dėvėtų odos gaminių atliekos, kurios lieka po jų susidėvėjimo. Šiomis dienomis tokios atliekos yra vis dar netinkamai utilizuojamos, tad kyla grėsmė dėl aplinkos taršos, nepakankamo žaliavų perdirbimo bei antrinio jų panaudojimo.

Siekiant surasti būdą kaip efektyviau būtų galima panaudoti susidariusias atliekas po odos perdirbimo ir po jos padėvėjimo, buvo analizuojami jau esami būdai ir metodai. Nagrinėjamos dėvėtos odos atliekos ir jų perdirbimo galimybės.

### 1.1. Kolageninių baltymų šaltiniai

Gyvūnų odą sudaro baltymai, lipidai, angliavandeniai, mineralinės druskos ir vanduo. Baltymai gali būti klasifikuojami pagal jų makromolekulių formą į globulinius (albuminas, globulinas, hemoglobinas) ir fibrilinius (keratinas, kolagenas, elastinas ir kiti) baltymus. Globuliniai baltymai yra linkę tirpti vandenyje, atlieka katalizatorių, transportinę funkcijas, gali būti maisto energijos šaltiniu. Fibriliniai baltymai sudaro apsauginį audinį odoje, naguose, plaukuose bei formuoja jungiamąjį audinį sausgyslėse, kauluose, kremzlėse. Skirtingai nei globuliniai šie baltymai yra netirpūs vandenyje, nes daugelio jų šoninių grandinių yra nepolinės. Didžiausią baltymų kiekį iš šių grupių sudaro kolagenas [6]. Jis yra pagrindinis struktūrinis tarpląstelinės matricos komponentas jungiamuosiuose audiniuose, apimantis 20–30 % visų gyvuose organizmuose randamų baltymų kiekį. Dėl unikalių savybių kolagenas plačiai naudojamas medicinos, farmacijos, kosmetikos, bioplastiko, biomedžiagų, maisto bei gėrimų srityse [5].

Kolagenas yra itin geidžiamas baltymas, kurio paklausa kasmet didėja apie 20 % ir yra prognozuojama, kad pasaulinė biomedžiagų iš kolageno rinka iki 2025 metų gali pasiekti 5 milijardus JAV dolerių. Kadangi kolageninių baltymų yra gausu visame pasaulyje, jie gali būti išgaunami iš įvairių šaltinių. Kolageninių baltymų šaltiniu gali būti laikomi beveik kiekvienas gyvūnas, įskaitant net ir tokius kaip kengūros, krokodilai. Vis tik labiausiai paplitusiu kolageninių baltymų šaltiniu maisto ir tekstilės pramonėje yra laikoma galvijų arba kiaulių oda, sausgyslės [1]. Didžioji kolageno dalis jau daugelį metų yra gaunama iš galvijų ir kiaulių odos perdirbimo pramonės išmetamų atliekų. Taip pat perspektyviu kolageno šaltiniu gali būti įvairūs jūrų organizmai: mažos žuvis, medūzos, jūrų žvaigždės ar net žuvų atliekos. Iš jūros organizmų gaunami kolageniniai baltymai pasižymi

pranašumu dėl to, kad neturi užkrečiamų ligų ir nėra draudžiami musulmonų ir žydų bendruomenėse, tačiau turi ir trūkumų – juose yra mažesnis hidroksiprolino kiekis [5].

## **1.2. Kolageno struktūra ir sudėtis**

Kolagenas yra jungiamojo audinio fibrilinis baltymas, randamas odoje, kremzlėse, kauluose, kraujagyslėse, sausgyslėse. Tokį baltymą sudaro trys polipeptidinės grandinės, dar vadinamos kaip  $\alpha$  grandinėmis, su pasikartojančia glicinas-X-Y seka. Kas trečia aminorūgštis yra glicinas, o X ir Y padėtyse gali būti bet kuri aminorūgštis, tačiau pastebėta, kad dažniausiai X padėtyje būna prolinas, glutamo rūgštis, histidinas, leucinas ar fenilalaninas, o Y padėtyje – hidroksiprolinas, lizinas, argininas ar treoninas. Didžiąją kolageno dalį sudaro glicinas (33 %) bei prolino ir hidroksiprolino žiedinė struktūra (22 %) [7, 8]. Įprastinė kolageno struktūra sudaryta iš trijų ilgų spiralės formos aminorūgščių grandinių. Vienoje spiraleje randama apie 1050 aminorūgščių, susivyniojusių viena šalia kitos. Šios grandinės yra suskirstytos į pirminę, antrinę ir tretinę struktūras [5, 8].

Iš viso yra nustatyti 28 kolageno tipai, kurie dar gali būti skirstomi į 8 šeimas pagal struktūrą ir jie visi pavadinti romėniškais skaitmenimis nuo I iki XXVIII. Kiekvienos klasės kolagenai atlieka savo specializuotą funkciją. Kolagenas yra pagrindinis membranų komponentas daugelyje gyvų organizmų ir atlieka struktūrinę funkciją. Gausiausiai ir labiausiai ištirti yra I, II, III kolageno tipai [5]. I tipo kolageno daugiausiai yra odoje, kauluose, dantyse, raiščiuose, sausgyslėse, organuose. II tipo kolagenas būna paplitęs kremzlėse, III tipas randamas raumenyse, kraujagyslėse, odoje. Visi kolagenų tipai tarpusavyje skiriasi savo alfa grandinės sudėtimi, priklausomai nuo grandinės ilgio ir ją sudarančių aminorūgščių pasikartojimo bei nuo pirolino ir hidroksipirolino buvimo X ir Y padėtyse [8]. Visgi daugiau nei 90 % organizme randamo kolageno yra I tipo [1].

Kolagenas pasižymi ypatingu atsparumu tempimui, biosuderinimu, geru skalumu veikiant fermentų proteazėms. Jo skilimas gali būti kontroliuojamas į suspensiją įdėjus kitų medžiagų arba susiuvant kolageno fibriles [7]. Kolageno pranašumas tarp kitų baltymų yra didelis atsparumas tempimui. Kokios bus audinio mechaninės savybės priklauso nuo molekulių išsidėstymo audinyje ir kolageno kiekio.

Odų ar kailių nuopjovose yra randami du struktūriniai baltymai – tai keratinas ir kolagenas. Kolagenas, kurio kiekis yra didesnis nei keratino, yra naudojamas pramoninės reikmės, tokioms kaip želatinos, polipeptidų, klijų gamyba [9]. Šis baltymas suteikia tvirtumo, stabilumo, dėl to yra pagrindinė odos audinio sudedamoji dalis. Dėl ypatingų savo savybių kolagenas yra labai paklausus baltymas, kuris yra naudojamas medicinoje, kosmetikoje, vaistų arba jų apvalkalų, papildų gamyboje, taip pat yra laikomas biologiškai skaidžių medžiagų pirmtaku, dar būna naudojamas audinių inžinerijoje, 3D spausdinimui [1].

Yra žinoma, kad kolagenas yra laikomas gera paviršiaus aktyvumo medžiaga, kuri gali prasiskverbti pro sąsajas neturinčias lipidų. Dėl gero biologinio suderinamumo ir lengvo skaidymo savybių, kolagenas gali būti labai plačiai panaudojamas [5].

### **1.2.1. Želatinos ir kitų produktų gamyba iš kolageno**

Į sąvartynus draudžiama išmesti chromo junginiais tanidintas atliekas, kurios susidaro odos išdirbimo metu, todėl tokias atliekas siekiama tinkamai panaudoti dar kartą. Dėl to taikomi įvairūs metodai,

pavyzdžiui hidrolizė – naudojant kalkes, NaOH, ar bet kokius kitus silpnus šarmus arba šarmines proteazes. Tokiu būdu galima išgauti baltymų hidrolizatus kaip želatiną, kuri vėliau gali būti pritaikyta fotografinėms juostoms, dangoms tekstilei ir pan. [2].

Želatina yra laikoma vienu universaliausiu biopolimeru (biomedžiaga) dėl daugybės skirtingų pritaikymo sričių. Kaip žaliava želatinos gamybai gali būti naudojamas bet koks biologinis audinys, kuriame yra kolageno. Pirmenybė teikiama tokioms kolageno žaliavoms kaip: galvijų kailiai, odos, kaulai, taip pat gali būti ir kiaulių, žuvų, paukščių arba kitų žinduolių audiniai [10]. Želatina yra pluoštinis kolageno hidrolizatas, tirpstantis vandenyje ir pasižymintis didele molekuline mase, kuri svyruoja tarp 97 ir 250 kDa. Želatina gaminama iš dalies hidrolizuojant kolageną, todėl nuo kolageno šaltinio priklauso želatinos kokybė [11]. Siekiant gauti želatiną iš kolageno, rūgštinio arba šarminio apdorojimo metu yra suardoma pluoštinė kolageno struktūra, tarp skirtingų polipeptidinių grandinių formuojasi kryžminiai ryšiai ir susidaro želatina [12]. Kadangi želatina ir kolagenas pasižymi ypatingomis fizikinėmis bei cheminėmis savybėmis, jie plačiai naudojami maisto, farmacijos, medicinos ir kosmetikos pramonėje kaip stabilizatoriai, emulsikliai, tirštikliai [11]. Maisto pramonėje želatina naudojama maistinėms dangoms ir plėvelėms gaminti, nes tokios plėvelės pasižymi geresne kokybe, turi didesnę vientisumą, todėl suteikia didesnę maisto apsaugą ir pailgina galiojimo trukmę, lyginant su įprastinėmis plėvelėmis [13]. Farmacijoje – vaistų, vitaminų kapsulių gamyboje.

Per pastaruosius dešimtmečius įvairiuose šaltiniuose buvo aptariami ir kiti svarbūs kolageno, kaip biomedžiagos, panaudojimo būdai. Iš kolageno yra kuriamos vaistų tiekimo sistemos, audinių inžinerijos matricos, vietiniai hemostatiniai preparatai [14]. Medicinos srityje plačiai naudojamos porėtosios kolageno kempinės, kurios turi sorbuojančių savybių. Jos būna pagamintos iš netirpaus kolageno, gauto iš įvairių rūšių gyvūnų, tokių kaip karvės, arkliai, kiaulės. Šios kempinės yra skirtos kraujuojantiems paviršiams stabdyti, ypač naudojamas chirurginėse procedūrose kontroliuoti kraujavimą, nes atlieka hemostazės funkciją. Taip pat iš gyvūninės kilmės kolageno gaminamos specialios membranos, kurios irgi plačiai naudojamos žaizdų tvarsčiams, silpniems audiniams stiprinti [15].

### **1.2.2. Kolagenas odos pramonėje**

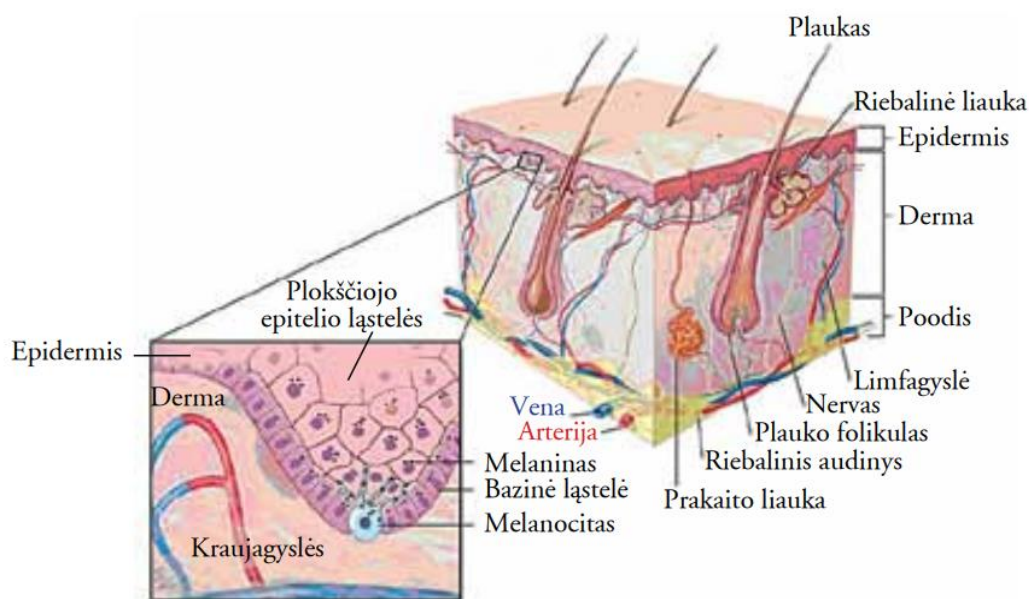
Odos pramonė yra labai sena lengvosios pramonės šaka, kurios gaminiai plačiai naudojami avalynei, drabužiams, baldams ir kitiems produktams gaminti. Daugiausiai iš odos pasaulyje pagaminama avalynės, kur odos panaudojimas apima daugiau kaip 50 % rinkos dalies [16]. Odos pramonėje naudojamos žaliavos, gautos iš maisto pramonės atliekų, todėl laikoma, kad ši pramonės šaka atlieka žiedinės ekonomikos funkciją, nes daugiau nei 99 % odos produkcijos pasaulyje yra gaunama perdirbant neapdorotus kailius ir odas iš gyvūnų, auginamų mėsai arba pienui. Tokios atliekos po mėsos perdirbimo būna paverčiamos vertingais odos gaminiiais, kurie yra vieni iš daugiausiai parduodamų pramonės produktų visame pasaulyje. Pastarųjų tarptautinės prekybos vertė yra maždaug 100 milijardų JAV dolerių per metus ir yra manoma, kad didėjant gyventojų skaičiui bei spartėjant urbanizacijai, ji toliau didės [17, 18]. Iš visų pasaulio šalių didžiausia odos gamintoja yra laikoma Kinija (18 %), po kurios eina kitos šalys: Italija (10 %), Korėja (7 %), Indija (7 %), Rusija (6 %), Brazilija (6 %) [16].

Reikia paminėti, kad kalbant apie odos pramonę yra minima, jog tai vienas iš labiausiai teršiančių ir ypač daug išteklių reikalaujantis pramonės sektorius. Kadangi iš 1 Mg žaliavos yra pagaminama apie

0,25 Mg odos, kuriai reikia 15000 m<sup>3</sup>–120000 m<sup>3</sup> vandens, o po to susidaro 15–50 Mg nuotekų, taip pat daug kietųjų atliekų, šiltnamio efektą sukeliančių dujų (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>) ir lakiųjų organinių junginių, tokių kaip aminorūgštys, aldehydai ir angliavandeniai. Labai svarbūs yra ir chromo junginiai, kurių kiekiui nuotėkose įtakos turi apdorojimo būdas ir technologija [19].

### 1.2.2.1. Odos sandara ir sudėtis

Oda – išorinis kūno paviršiaus dangalas, dengiantis visą stuburinių gyvūnų kūno paviršių ir saugantis jį nuo aplinkos poveikio, dalyvaujantis medžiagų apykaitoje, padedantis reguliuoti kūno temperatūrą (žr. 1.1 pav.) [14, 20, 21]. Oda yra organas, kuris gali būti lengvai perkeliamas į galutines, didelio paviršiaus ploto medžiagas. Odoje taip pat yra įvairių liaukų (prakaito, kvapo, riebalinių), raumenų, nervų, receptorių ir ląstelių [14]. Žinduolių oda susideda iš plaukų dangos ir trijų sluoksnių: epidermio, vidurinio sluoksnio – dermos ir apatinio sluoksnio – poodžio [1, 20].



1.1 pav. Odos sandara [20]

**Epidermis** – paviršinis odos sluoksnis, kuris siejasi su plaukų danga ir susideda iš kelių epitelinių ląstelių eilių [21]. Jis gali sudaryti storą ir ploną odos dangą. Stora, stipri ir gausi keratino oda iš 12–20 ląstelių sluoksnių, sudarančių epidermio sluoksnį, randama tokiose kūno vietose kaip delnai, padai, tuo tarpu plona oda, kurią sudaro 2–4 ląstelių sluoksniai, padengia likusią kūno dalį [14]. Epidermio sluoksnis siekia 0,8 mm delnuose ir 1,4 mm paduose. Plonesnis epidermio sluoksnis gali būti 0,07–0,12 mm storio [22]. Pagrindiniai du sluoksniai yra *raginis*, esantis išorėje ir *malpigijaus*, esantis viduje. Raginis sluoksnis susideda iš raginio veidrodinio ir žvynelinio sluoksnių, o malpigijaus sluoksnis iš grūdėtojo, bazalinio ir spygliuotojo sluoksnių [21].

**Derma** – šis sluoksnis susideda iš kolageninių baltymų pluošto, kuris suteikia odai stiprumo, tvirtumo, elastingumo ir patvarumo [1]. Tai storiausias ir tvirčiausias odos sluoksnis, esantis po epidermiu ir saugantis kūną nuo galimo mechaninio aplinkos poveikio [21]. Ilgainiui dermos sluoksnis didėja [1]. Priklausomai nuo žaliavos storio, derma gali būti skirstoma į du pagrindinius sluoksnius: *tinklinį*, kuris sudaro apatinį dermos sluoksnį ir *liaukinį*, kuris sudaro viršutinį dermos



sluoksni. Liaukiniame sluoksnyje išsidėsto plaukų krepšeliai ir riebalų bei prakaito liaukos. Tuo tarpu tinkliniame sluoksnyje yra tik elastiniai plaušeliai ir kraujo indai. Pastarasis sluoksnis yra labai tankus ir stiprus, todėl nuo jo priklauso mechaninės kailio savybės [14, 21]. Odos gaminiai būna gaminami tik iš vidurinio odos sluoksnio – dermos, o apatinis ir viršutinis sluoksniai yra suardomi prieš pradėdant tanidinimo procesą, todėl svarbiausia yra dermos kokybė [20, 21].

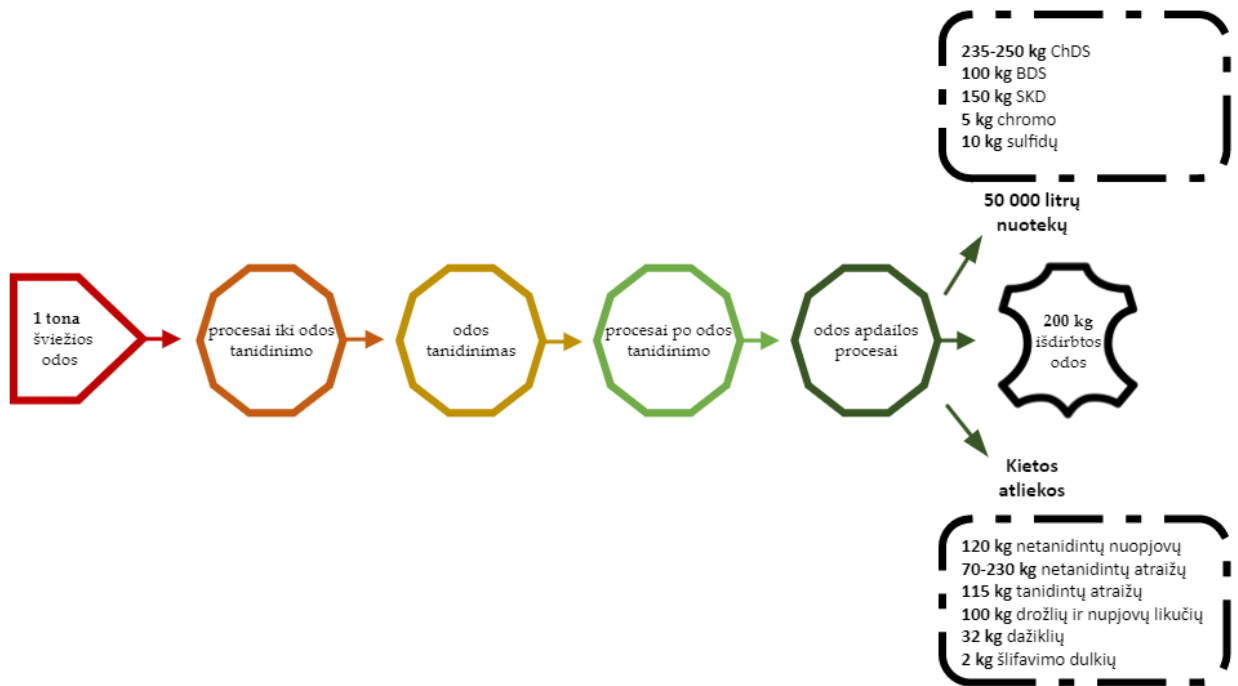
**Poodis** – tai sluoksnis, esantis po tinkliniu dermos sluoksniu ir susidedantis iš susipynusių plaušelių. Įprastai sakoma, kad poodis susideda iš jungiamojo audinio, kuris paprastai virsta riebaliniu audiniu poodyje, kurio storis priklauso nuo riebalinių ląstelių vietos kūne, lyties ir mitybos įpročių. Riebalinis audinys suteikia šiluminę izoliaciją, kaupia energiją. Poodiniame sluoksnyje taip pat yra platus kraujagyslių tinklas, dėl to sušvirkštus vaistus po oda, jie greitai yra įsisavinami [22]. Kailių išdirbimo metu, šis sluoksnis turi būti kruopščiai atskirtas nuo dermos, nes poodyje esantys riebalai gali pakenkti dermai ir ją ardyti [21].

Gyvūno odos/kailio sudėtis yra 60–65 % vanduo, 30–35 % baltymai, 1–5 % riebalai [1]. Taigi, galvijų odą daugiausiai sudaro vanduo ir baltymai, tokie kaip: kolagenas (29 %), keratinas (2 %) ir elastinas (0,3 %), o kaip nedideli komponentai yra riebalai ir kitos neorganinės medžiagos [23]. Didžiausią dalį baltymų sudaro kolagenas. Jo gausu yra dermoje ir grūdėtame sluoksnyje [1].

#### **1.2.2.2. Odų išdirbimo metu susidarančios atliekos ir jų savybės**

Odos pramonė yra neabejotinai svarbi aplinkai kaip pagrindinė mėsos pramonės metu susidarančių atliekų naudotoja. Visgi, ši pramonės šaka suvokiama ne tik kaip išteklių vartotoja, bet ir kaip naujų teršalų gamintoja, kadangi apdorojant 1000 kg neapdorotos odos iš jos susidaro tik apie 200 kg tinkamos naudoti odos, iš kurios apie 3–10 kg sudaro chromo junginiai. Likusi 800 kg dalis sudaro atliekas, tokias kaip: 250 kg netanidintos kietos atliekos, 200 kg tanidintų atliekų (kuriose taip pat 3–10 kg sudaro chromo junginiai) bei 50000 kg nuotekų, kuriose yra apie 5 kg chromo junginių [24]. Toks nuotekų kiekis susidaro dėl itin didelio vandens poreikio odos išdirbimo metu, kadangi 1000 kg odos apdorojimui panaudojama apie 45–50 m<sup>3</sup> vandens [25]. Taigi, iš pradinės žaliavos tik 20 % jos paverčiama išdirbta oda, o daugiau nei 60 % jos kartu su chromo junginiais tampa skystomis ir kietomis atliekomis [24].

Odos išdirbimo metu susidariusios kietos ir skystos atliekos skleidžia nemalonius kvapus, kurie atsiranda dėl odos baltyminės medžiagos irimo bei susidarančių dujų, tokių kaip NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>. Kietas atliekas sudaro įvairios neapdorotos nuopjovos, atraižos, chromo drožlės, dulkės ir kitos atliekos, kurių sudėtis pateikta 1.2 paveiksle [6, 26]. Šiame paveiksle pateikta ir apytikslė nuotekų sudėtis. Matyti, kad didžiausią atliekų kiekį sudaro nuopjovos, atraižos ir drožlės, kurios yra labai vertinamos dėl jų sudėtyje esančių baltymų ir riebalų. Todėl tokios atliekos gali būti hidrolizuojamos, kad gauti kolageną kaip želatiną, kuris yra laikomas pigia žaliava farmacijos ir kosmetikos pramonėse [19].



1.2 pav. Odos apdorojimo metu susidaranti atliekos [26]

Atliekų sudėtis odų išdirbimo metu labai priklauso nuo vieno iš etapų – odos tanidavimo, būdo pasirinkimo. Odos tanidavimas gali būti atliekamas naudojant augalinės kilmės taninus arba chromo druskas. Augalinis tanidavimas yra seniausias odos išdirbimo būdas, kuris atsirado pastebėjus jog žaliavinė gyvūnų oda prisilietus prie medžio žievės ar augalų lapų patamsėja, o vėliau apsaugo nuo irimo. Tokio tanidavimo metu naudojamos natūralios, augalinės kilmės medžiagos, todėl atliekose nebūna pavojingų tanidavimo medžiagų. Kitas tanidavimo būdas yra naudojant chromo druskas [27]. Pastebėta, kad net 90 % odos pagaminamos pasaulyje yra būtent šiuo būdu [28]. Nors toks būdas yra greitesnis ir pigesnis, tačiau tada didžiausia problema su kuria susiduria odos pramonė lieka chromas, dėl kurio odos išdirbimo metu susidariusios atliekos tampa potencialiai pavojingomis. Pavojingiausiais yra laikomi šešiavalenčio chromo junginiai, nes šešiavalenčio chromo jonas yra labai judrus ir pavojingas žmonių sveikatai įkvėpus, prisilietus oda ar prarijus, be to, buvo įrodyta, kad jis yra labai toksiškas, kancerogeninis, gali sukelti plaučių vėžį bei yra mutageniškas gyviems organizmams, net jei jo yra ir labai maža koncentracija vandenyje [27, 28]. Be to, po tanidavimo chromo junginiais susidaro ne tik didelis kiekis chromintų atliekų, bet ir kitų organinių medžiagų ir druskų, tokių kaip chloridai, sulfatai, karbonatai, amoniakas, plovikliai, emulsikliai, baktericidai, fungicidai, dažikliai, taip pat odos baltymai, riebalai, plaukai ir kiti komponentai [28].

Pagal pobūdį, odos apdorojimo metu susidaranti kietas atliekas galima skirstyti į chemines ir baltymų pagrindu – kolagenines atliekas. Cheminės atliekos dažniausiai išmetamos į sąvartynus arba būna sudeginamos. Tuo tarpu baltymų pagrindu esančios atliekos atkreipia dėmesį dėl labai vertingos medžiagos – baltymų. Tokios atliekos dar skirstomos pagal tai, ar joms yra atliktas rauginimo procesas. Jei atliekos yra gautos prieš tanidavimo etapą, jos dažniausiai naudojamos klijų, želatinos ir panašiose srityse. Kai susidaro atliekos po tanidavimo proceso, jų didžiąją dalį sudaro baltymai ir chromo junginiai. Paprastai tokias atliekas buvo priimtina išmesti į sąvartynus, tačiau dėl vis griežtesnių aplinkosaugos apribojimų bei vertingo baltymų šaltinio atgavimo, šioms atliekoms ieškoma alternatyvių perdirbimo būdų. Šios atliekos gali būti perdirbamos dviem būdais: tiesiogiai ir

netiesiogiai. Tiesioginiu būdu atliekos kaip visuma yra neatskiriamos ir bandoma pritaikyti įvairiems produktams gauti. Netiesioginiu būdu atliekos pirmiausia frakcionuojamos, t.y. atskiriami chromo junginiai nuo baltymų ir šie du komponentai gali būti naudojami atskiriems produktams gauti [29].

### 1.2.3. Kolageninių atliekų utilizavimo būdai

Daugiausia problemų iš kietų atliekų sukelia chromintos odos atliekos, kurias sudaro drožlės, nuopjovos ir dulkės [3]. Odos pramonėje kasmet susidaro apie 600000 metrinių tonų chromo junginių turinčių atliekų. Šis didžiulis chromintų atliekų kiekis susidaro mechaninio odos apdorojimo metu, po chrominio tanidinimo proceso [30]. Tokio proceso metu chromo junginiai susijungia su kolageno karboksilo grupėmis kovalentiniu ryšiu. Susidarius dideliu ir stabiliam chromo – kolageno kompleksui, atliekos pasidaro biologiškai neskaidomomis ir toksiškomis [31]. Dažniausiai tokios atliekos yra išvežamos į pramoninius atliekų sąvartynus ir užkasamos, taip pat gali būti sudeginamos, apdorojamos vykdant pirolizę arba kitu būdu.

Odos pramonės atliekų šalinimas sąvartynuose per pastarąjį šimtmetį buvo plačiausiai naudojamas tokio pobūdžio atliekų utilizavimo būdas [32]. Kadangi odos gamyboje tik 15–20 % visos neapdorotos odos masės paverčiama į galutinę odą, tad likęs kiekis kietų atliekų šalinamas sąvartynuose. Prie šių atliekų prisideda ir atliekos po naudotų odos gaminių padėvėjimo, kai jie nebetinkami naudoti arba norima atsinaujinti, todėl jos keliauja irgi į sąvartynus [33]. Toks atliekų utilizavimo būdas itin neigiamai vertinamas aplinkosaugos specialistų, nes iš tokių sąvartynuose laikomų atliekų rūgščiojo lietaus metu gali išsiskirti chromo junginiai ir prasiskverbti į gruntinius vandenis [3]. Taigi, jei sąvartyne toks susidaręs filtratas nebus tinkamai surenkamas ir išvalomas, tai stipriai gali užteršti dirvožemį ir požeminį vandenį [32]. Taip pat, sąvartynuose trivalentis chromas gali oksiduotis į šešiavalentę chromo formą, o tokie junginiai yra laikomi kancerogeniniais [3]. Be to, sąvartyno dujos, iš kurių 50–60 % sudaro metanas, prisideda prie spartėjančio klimato atšilimo [33].

Siekiant išvengti atliekų šalinimo sąvartynuose neigiamų pasekmių, kaip alternatyva tam buvo siūloma šias atliekas termiškai apdoroti. Tokios atliekos kaip drožlės ar poliravimo dulkės gali būti termiškai apdorotos siekiant sumažinti jų kiekį. Energijai atgauti naudojami tokie terminiai procesai kaip deginimas, pirolizė ir dujinimas. Deginimas yra lengviausias pasirinkimas, nes jo metu gaminama energija ir naikinamos atliekos [23]. Deja, deginant atliekas sudeginami organiniai junginiai, todėl susidaro dujinės emisijos, tokios kaip  $SO_x$ ,  $NO_x$  ir kitos. Šios dujos vėliau turi būti apdorojamos išmetamųjų dujų valymo įrenginiu. Po deginimo proceso chromo junginiai lieka pelenu liekanose, o likę organiniai junginiai gali būti paverčiami mazutu ar dujomis [32]. Vis dėlto, terminis deginimas yra laikomas brangiu pasirinkimu, be to, toks šalinimo būdas sukelia antrinę aplinkos taršą chromo junginiais. Dėl to reikia skirti daug dėmesio tokių atliekų deginimui ir deginimo metu kontroliuoti deguonies srautus bei temperatūrą, kad trivalentis chromas aukštoje temperatūroje nevirstų toksišku šešiavalenčiu chromu ir neišsiskirtų halogeninti organiniai junginiai, kas sukeltų antrinę taršą [18, 19, 32].

Vienas iš alternatyvių būdų, kuriuo galima apdoroti kietąsias atliekas, yra pirolizė. Šis būdas dažnai taikomas organinėms atliekoms, tokioms kaip dėvėtos padangos, nuotekų dumblas, plastiko arba žemės ūkio atliekos. Pirolizė apima terminį organinių medžiagų skaidymą kai nėra deguonies [34]. Didžiausias pirolizės pranašumas prieš odos atliekų deginimą yra pagaminimas didelės pridėtinės

vertės produktų, o ne šilumos. Kitais pirolizės privalumais yra laikoma: paprastumas, pigumas, tinkamumas nedidelės apimties sistemai. Galimi produktai yra dujos, anglies turinčios medžiagos ir nafta, kurios gali būti pritaikytos įvairiose srityse [35]. Dujos dažniausiai panaudojamas kaip kuras, anglies likučiai paprastai sudeginami kaip kuras, taip pat tinka gaminti aktyviają anglį arba gali būti saugiai išmetami. Kaip cheminių medžiagų žaliava arba kaip kuras gali būti naudojama alyva. Atliktais tyrimais, vykdant atliekų pirolizę trims odos rūšims skirtingose temperatūrose, buvo pastebėta, kad pirolizės išeiiga priklauso nuo odos atliekų rūšies, o reakcijos temperatūra (eksperimentą atlikus 450 °C ir 600 °C) turi įtakos neorganinių komponentų tirpumui rūgštinėje terpėje [34].

Dujinimas yra laikomas geriausiu variantu tarp kitų terminių atliekų šalinimo būdų. Tokio proceso metu visos organinės medžiagos yra paverčiamos degiomis dujomis, kurias sudaro anglies monoksidas (CO), vandenilis (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ir metanas (CH<sub>4</sub>). Tokios dujos gali būti naudojamos elektros ir šilumos gamyboje kaip kuras. Dujinimo proceso metu, gaminant sintetines dujas, gali būti atgaunama iki 70 % odų fabrikuose susidarančių atliekų vidinės energijos [36].

Vermikompostavimas – tai pakaitinis atliekų šalinimo būdas, atliekamas pridedant prie odos atliekų karvių mėšlo, žemės ūkio atliekų likučių ir *Eisenia foetida* rūšies sliekų. Tam, kad ši sliekų rūšis tinkamai augtų reikalingas tinkamas drėgmės kiekis, organinės medžiagos ir tamsa. Šis procesas yra laikomas nesudėtingu ir ekonomišku, kai odos atliekos efektyviai yra paverčiamos organiniu mėšlu, naudojamu ūkyje. Vieną lysvę vermikomposto sudaro kietos odos atliekos (75 %), karvių mėšlas (17,5 %) ir nukritę medžių lapai (7,5 %). Šio proceso pranašumas – sumažintas organinių atliekų toksiškumas. Vermikompostavimo metu atliekos paverčiamos vermikompostu, kuris toliau naudojamas kaip natūralios trąšos. Trūkumai, ribojantys šio proceso taikymą: reikia daug vietos pačiam procesui, atliekų gylys negali būti didesnis nei 1 metras, reikia didelio kiekio sliekų, skleidžiasi nemalonūs kvapai [37].

#### **1.2.4. Produktai iš odos pramonėje susidarančių kolageninių atliekų**

Gaminant odinius gaminius – apmušalus, batus, drabužius, rankines ir daugelį kitų produktų susidaro daug atliekų. Odos apdirbimo metu, kuomet oda yra apipjaustoma, o po to tanidinama chromo junginiais, susidaro chromintos drožlės, kurios yra laikomos bene pagrindinėmis kietosiomis atliekomis šioje pramonėje. Remiantis statistika, pasaulyje kasmet susidaro 800000 tonų chromintų odos drožlių, kurių sudėtyje yra daugiau nei 90 % kolageninių baltymų ir apie 3 % chromo junginių. Daugybė atliktų tyrimų parodė, kad baltymai, gauti iš chromintų drožlių, gali būti perdirbami į naudingus produktus, tokius kaip užpildai, želatina, paukštienos pašarai, biologiškai skaidūs plastikai ir kitus [38].

Atsižvelgiant į didelę kolageno kainą ir plačias jo panaudojimo galimybes, odos pramonėje liekantis didelis kiekis jo bendroje atliekų masėje tampa vis labiau vertinamas. Kad išgauti kolageną iš galvijų kailių nuopjovų, kurios susidaro odos išdirbimo metu, gali būti taikomi keli metodai. Siekiant sumažinti cheminių ir kietų atliekų kiekį, galima pritaikyti pačius ekonomiškiausius ir aplinkai palankiausius metodus [1].

Odų išdirbimo metu, kiekviename etape susidaro įvairiausių atliekų: nuopjovų, atraižų, dulkių. Tokia odos biomasė gali būti naudojama trąšų gamybai, nes joje yra gausu azoto (N). Trąšos yra itin

paklausus produktas, naudojamas dideliais kiekiais augalams auginti, dirvai gerinti. Vis tik tokių odos biomasių negalima tiesiogiai panaudoti tręšimui ir jos privalo būti tinkamai tam paruoštos, t.y. iš jų turi būti atitinkamai pašalinamas chromas iki leistinos ribos. Tam puikiai tinka ekstrakcijos būdas, po kurio gautos atliekos gali būti saugiai naudojamos kaip trąšos, nes tampa bioskaidžiomis, o chromo kiekis jose neviršija leidžiamos jo normos. Be to, tokias trąšas vėliau dar galima praturtinti papildomai fosforu (P) ir kaliu (K), taip gaunant geresnes trąšas [33]. Taikant fermentinės hidrolizės metodą iš gauto hidrolizato, kurį reikia dar modifikuoti, gali būti gaunamos ir išmaniosios trąšos, kurios ypatingai tinka didelio druskingumo dirvožemiui. Tokios trąšos pasižymi ir laipsnišku maistinių medžiagų išskyrimu per tam tikrą laikotarpį, dėl ko pagerėja derlius ir augalų kokybė, nes taip kontroliuojamas maistinių medžiagų išsiskyrimas [39].

Odos pramonės liekanos gali būti panaudojamos riebalų, aliejų gavybai, taip pat biokurui gaminti [19]. Biodyzelinas – atsinaujinantis, netoksiškas ir biologiškai skaidus kuras, laikomas puikia alternatyva dyzelinui. Biodyzelinas paprastai gaminamas peresterifikuojant augalinius aliejus ir gyvulinės kilmės riebalus metanolio bei naudojant rūgštinius arba šarminius katalizatorius. Deja, tokios žaliavos dėl aukštos jų kainos yra ekonomiškai nepalankios biodyzelio gamybai, todėl kaip alternatyva gali būti naudojamos kitos žaliavos – kepimo aliejaus atliekos, taukai arba odos pramonės atliekos, dėl kurių biodyzelino gamyba tampa ekonomiškai pelninga. Svarbiausia iššūkis tampa tokių žaliavų tinkamas paruošimas ir atskyrimas nuo priemaišų, todėl norint jas pašalinti biodyzelio gamyboje pasitelkiama fizikiniu ir cheminiu rafinavimu, taip sumažinant laisvųjų riebalų rūgščių kiekį [40].

Sorbentai – tai dar vienas produktas, kurį galima gauti perdirbant odos atliekas. Vieno eksperimento metu buvo atlikta atliekų pirolizė aukštoje temperatūroje gaunant anglį, kurią aktyvavus anglies dioksidu buvo gauta aktyvinta anglis. Gauta medžiaga pasižymėjo geromis cheminėmis (labai mažas pelenų kiekis) ir tekstūrinėmis savybėmis, dideliu paviršiaus plotu ir geromis sorbcinėmis savybėmis. Taip pat tokios aktyvintos anglis yra plačiai naudojamos biodujų tobulinimui, jų valymui [27].

Iš galvijų kailių ir odos atliekų išgautas kolagenas gali būti naudojamas kaip kosmetikos šaltinis. Seniau, būtent toks kolagenas buvo plačiausiai naudojamas kaip kosmetikos šaltinis, o pastaruoju metu kosmetikos pramonėje naudojamas ir iš kitų šaltinių, tokių kaip kiaulių, žuvų oda. Tačiau iš įvairių šaltinių gauti kolagenai skiriasi savo cheminėmis ir fizikinėmis savybėmis, nes visi jie turi skirtingą terminį stabilumą, kuris gali turėti įtakos gaminio formulei ir jo galiojimo laikui [41]. Hidrolizuotas kolagenas patekęs ant odos paviršiaus prasiskverbia į epidermį ir ten veikia kaip vandenį sulaikanti medžiaga. Iš kolageno išskirti hidrolizatai puikiai tinka naudoti kosmetinių kremų gamyboje, kadangi suteikia odai drėkinimą ir maitinimą. Taip pat naudojami ir losjonuose [33].

Jau prieš tūkstančius metų iš gyvūnų odos ir kailių buvo gaminami klijai ir kitos dažymo priemonės. Gyvulinės kilmės klijų gamyboje iš pradžių vyksta kruopštus valymo etapas, kuriuo siekiama išvengti užteršimo rizikos. Todėl gautas gyvulio audinys yra labai gerai išmirkomas, tuomet apdorojamas rūgštimi ir kalkėmis, taip audinys suyra ir iš jo yra išskiriamas kolagenas. Gautas vandens ir kolageno mišinys virinamas, kol susidaro tiršta medžiaga, kuri yra išvaloma ir apdorojama cheminėmis medžiagomis. Taip yra gaunamas perdirbtas produktas – klijai [33].

Dar viena kolageno panaudojimo sritis yra kompozitai. Paprastai kompozitai būna apibrėžiami kaip dviejų ar daugiau komponentų, besiskiriančių savo forma ar sudėtimi, derinys, turintis sąsajų tarp

skirtingų jo fazių. Kompozitais būna natūraliai susidarančios arba sukurtos medžiagos, pagamintos iš dviejų ar daugiau sudedamųjų medžiagų, kurios turi skirtingas chemines ir fizines savybes [42].

Atlikti tyrimai parodė, kad odos atliekos po dėvėjimo gali būti naudojamos kompozicijai kartu su natūraliais pluoštais, pritaikant tinkamą mechaninį ir cheminį apdorojimą. Tokios kompozicijos dėka gaunami lankstūs kompozitiniai lakštai, kurie pasižymi didele fizine jėga, mažai sugeria vandenį ir aliejų, tad gali būti naudojami kaip odos pakaitalai gaminant įvairius gaminius. Atlikus tyrimą, pastebėta, kad geriausiomis savybėmis pasižymėjo lakštai, kuriuos sudarė 50 % dažytų odos atliekų ir 50 % natūralaus pluošto mišinys. Pamatuota, kad tokia kompozicija turi didžiausią atsparumą tempimui ir yra stipriausia plyšimui. Todėl tokia kompozitinių lakštų gamyba padėtų sumažinti taršą ir išspręstų vienkartinių atliekų problemą bei patenkintų didėjančią grynos odos poreikį [43].

Įvairių bandymų metu buvo pastebėta, kad kaip kompozitai, dėvėti odiniai gaminiai gali būti panaudojami gumos pramonėje, kuri nuolatos ieško priedų ir užpildų, kad pagerinti savo gaminių ilgaamžiškumą. Odos atliekų sumaišymas pagerina gaminamų kompozicinių elastomerinių medžiagų sukibimą, padidina medžiagos atsparumą dilimui. Taip pat buvo paimami odos gabalėliai ir dedami į natūralų kaučiuką ir presuojami. Rezultatai parodė, kad tokio mišinio mechaninės savybės buvo geresnės, taip pat jis buvo minkštesnis, lankstesnis ir turėjo didesnę terminį stabilumą, lyginant su standartine guma. Be to, toks kompozitas pasižymėjo geru pralaidumu orui ir geru biologiniu skaidymu [23].

Odos atliekos dar gali būti naudojamos kaip kompozitai statybinėse medžiagose, kurios pasižymi geromis šiluminėmis ir akustinėmis savybėmis. Dėl savo lengvumo ir netaisyklingos formos, kolageninės odos atliekos turinčios sudėtyje ir chromo (pavyzdžiui – poliravimo dulkės) naudojamas statybiniams blokams gaminti, įmaišant į jas cemento, kuris atlieka rišamosios medžiagos funkcijas. Pastebėta, kad prie tokio mišinio pridėjus geležies nanodalelių, galutinio produkto gniuždymo stipris padidėja daugiau nei penkis kartus. Kaip rišamoji medžiaga gali būti panaudotas molis, tokiu būdu gaunamos keramininės plytos. Panaudojus cementą ar molį, medžiaga sukietėja ir tai sumažina riziką galimam chromo junginių išsiskyrimui [18].

#### **1.2.4.1. Kolageno hidrolizatų gavimas ir panaudojimas**

Kolagenas yra natūralus odos pramonės šalutinis produktas, kurį galima gauti iš įvairiose odos išdirbimo etapuose susidariusių atliekų. Kolageno hidrolizatas yra vienas iš naudingų produktų, kurį galima gauti iš kolageno, ir kuris apibūdinamas kaip natūralus, biologiškai skaidomas produktas, nekeliantis pavojaus aplinkai.

Dėl to, kad yra skaidrus, bespalvis, tirpus, itin mažo klampumo vandeniniame tirpale, neutralaus kvapo, kaip emulsiklis ir stabilizatorius, pasižymi mažu alergiškumu ir dar daugeliu kitų savybių, hidrolizuotas kolagenas būna naudojamas plovikliuose, plaukų priežiūros prekėse, vaistų ir maisto produktų gamyboje. Pramonėje dažniausiai iš pradžių yra gaunama želatina rūgštinės arba šarminės dalinės hidrolizės metu, o po to želatinai atliekama fermentinė hidrolizė su kontroliuojamomis sąlygomis ir taip gaunami kolageno hidrolizatai [44]. Taip pat patikrinta, kad hidrolizuotas kolagenas gali būti naudojamas kaip tekstilės ir odos dažų priedas, kuris pagerina dažų įsiskverbimą [9].

Po įvairių hidrolizės metodų gautą hidrolizatą galima pakartotinai panaudoti odos išdirbimo procesuose, kaip užpildo medžiagą tanidinimo procese. Pastebėta, kad hidrolizate esanti baltymų frakcija gali padidinti chromo oksido kiekį ir pagerinti odos savybes. Tokia oda tampa homogeniškesnė, blizgesnė ir ryškesnės spalvos. Kolageno hidrolizatas panaudojamas pakartotinio rauginimo, riebinimo ir kituose odų išdirbimo etapuose gali pagerinti ir fizines odos savybes. Atliktų tyrimų metu buvo pastebėta, kad odoms, apdorotoms hidrolizatu, padidėja plyšimo ir tempimo stiprumo lygis iki 30 %, o medžiagos pailgėjimas trūkio metu sumažėja 10 % [45].

#### 1.2.4.1.1. Kolageno hidrolizės būdai

Chromo turinčių kolageninių atliekų hidrolizė yra laikoma ekologišku metodu, kurio eiga labiausiai priklauso nuo funkcinių grupių disociacijos chromo junginiuose. Dėl to hidrolizės metu nesusidaro kancerogeniškas šešiavalentis chromas. Norint gauti hidrolizuotą kolageną iš odos pramonės atliekų yra naudojami cheminiai ir fermentiniai metodai. Plačiausiai naudojami yra rūgštinė, šarminė, fermentinė arba kombinuoti hidrolizės būdai [32]. Pramoniniams kolageno hidrolizatams gauti tinkamiausias yra šarminis apdorojimas, nes jis yra švelnesnis nei rūgštinis. Taip pat rekomenduojama ir fermentinė hidrolizė šarminėje aplinkoje, kurios metu, palaikant vidutinę temperatūrą, galima kontroliuoti reakciją ir gauti skirtingų savybių produktus. Šiuo atveju kolagenas iš pradžių denatūruojamas veikiant šarmu, o po to gali būti tiesiogiai pridedama ir fermentų [8, 46].

**Šarminė hidrolizė.** Siekiant išgauti baltyminius produktus gali būti atliekama odinių atliekų šarminė hidrolizė. Tam yra naudojami tokie šarminimo agentai kaip: kalcio hidroksidas ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), natrio hidroksidas (NaOH) natrio karbonatas ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ir magnio oksidas (MgO) [3, 47]. Pagrindiniai parametrai, kuriuos reikia tinkamai parinkti yra šarminės medžiagos koncentracija, pH, temperatūra ir reakcijos trukmė [48]. Vykstant šarminei hidrolizei nuo baltymų atskiriami chromo junginiai, kuomet cheminės reakcijos metu baltymo karboksilo grupė nuo jo atsiskiria ir prisijungia prie chromo junginio, taip susidarant  $\text{Cr(OH)}_3$  nuosėdoms, todėl po šios hidrolizės gaunamas kolageno tirpalas [47]. Visgi tokio apdorojimo būdu yra sunku visiškai hidrolizuoti baltymų likutį dėl hidrofobinės sąveikos ir kovalentinių ryšių tarp chromo ir karboksilo grupių [3]. Gamybos ciklas yra itin ilgas, sunaudojama labai daug vandens, dėl to sukeliama didelė vandens, dirvožemio ir oro tarša. Šios hidrolizės trūkumu laikoma ir maža gautų baltymų molekulinė masė, gana didelis pelenų ir chromo junginių kiekis, be to, toks šarminis metodas suardo visas aminorūgštis, kuriose yra hidroksilo ir sulfidrilo grupių, ir galutiniai produktai būna racemizuoti. Todėl šarminiu metodu gauti baltymai nebus tinkami nei maisto pramonei, nei medicininiams tikslams. Siekiant pagerinti šarminį metodą, hidrolizė buvo atliekama švelnesnėmis sąlygomis: taikoma žema temperatūra, dėtas mažas šarminės medžiagos kiekis ir trumpinama trukmė. Tokiu būdu gauti lengviau tirpstantys kolageno produktai, todėl vėliau reakcijos sąlygos buvo palaipsniui stiprinamos, kad išgauti kolageno produktus. Visa tai pakartojus 2–4 kartus, hidrolizė buvo baigta. Tokiu frakcionavimo būdu gauto baltymo molekulinė masė buvo 85 kDa, o chromo junginių mažiau nei 2 mg/kg, tai reiškia, kad kolageniniai baltymai, gauti tokiu būdu, atitinka valgomosios želatinos leistinas normas ir standartus, todėl saugiai gali būti naudojami maisto pramonėje [47]. Nustatyta, kad šarminės hidrolizės būdu gautų hidrolizatų biologinis skaidumas yra 20–30 % [49]. Kaip šarminės hidrolizės privalumai pabrėžiamas paprastumas, lengvas valdymas, efektyvesnis chromo junginių atskyrimas nuo produkto nei rūgštiniu metodu, tačiau norint jį naudoti plačiu mastu, reikėtų tolimesnių patobulinimų [47].

**Rūgštinė hidrolizė.** Šis būdas buvo sukurtas plačiam hidrolizės mastui gamyboje, nes pasižymėjo maža kaina, lengvu valdymu bei stabilia produkto kokybe. Gautas produktas turėjo daug perspektyvų ir plačių panaudojimo galimybių [50]. Rūgštinei hidrolizei naudojama 0,5 mol/l acto, citrinos arba druskos rūgštis, kurių pH yra 2–3. Atlikus eksperimentą su visais šiais reagentais pastebėta, kad citrinos rūgštis turi geriausią poveikį kolageno baltymų tirpimo greičiui iš jų visų, tuomet acto rūgštis ir mažiausias greitis fiksuotas su druskos rūgštimi. Rūgštiniu metodu taip pat galima atskirti nuo baltymų chromo junginius, panaudojant citrinos arba oksalo rūgštį. Atsiskyre nuo baltymų chromo junginiai ištirpsta rūgštyje, dėl to juos sunku visiškai atskirti nuo baltymo, esančio tirpale. Šio metodo privalumas – gaunama didesnė baltymų frakcija nei kitais metodais, hidrolizės trukmė yra ganėtinai trumpa. Šiuo atveju aminorūgštys yra lengvai suardomos ir racemizuojamos. Trūkumai – norint gauti didelės pridėtinės vertės produktus būtinas valymas, kuris atliekamas po šio proceso ir yra labai brangus. Taip pat gaunami produktai turi mažą molekulinę masę. Tiek šarminis, tiek rūgštinis metodai yra stipriai ėsdinantys įrangą bei sukeltiantys didelę antrinę taršą [45, 47].

**Fermentinė hidrolizė.** Fermentinis apdorojimas yra laikomas perspektyviu, nes yra atgaunama 50–60 % hidrolizato, kuriame yra mažai pelenų ir chromo junginių. Šis metodas yra pagrįstas šarminių proteazių veikimu, kadangi reakcija vyksta esant šarminiam pH, o tuo tarpu chromo junginiai lieka netirpūs [3]. Tai laikoma aplinkai nekenksmingu būdu, pasižyminčiu švelnesniu veikimu bei geresnėmis sąlygomis negu cheminė hidrolizė, nes hidrolizės greitis visada yra kontroliuojamas fermentinėje reakcijoje ir galima gauti norimos molekulinės masės produktą [51]. Fermentai suardo mažiau kolageninių baltymų ir gautas produktas pasižymi dideliu grynumu ir stabiliomis fizinėmis ir cheminėmis savybėmis. Fermentinė hidrolizė vertinama ir dėl kitų savo privalumų: švelnios reakcijos sąlygos, nesukelia įrangos korozijos, mažos energijos sąnaudos. Fermentinė hidrolizė nepažeidžia aminorūgščių ir gautas hidrolizatas yra ganėtinai stabilus. Kaip trūkumai pabrėžiami: ilga reakcijos trukmė, nepilna hidrolizė, dideli kaštai, labai daug pasiruošimo [47]. Dviejų etapų procese odos atliekos apdorojamos šarmu, kad išsiskirtų želatina, o antrame etape panaudojamas fermentas, kad atgauti likusius baltymus. Šios hidrolizės metu dažniausiai naudojami pepsino, papaino ar triptazės fermentai, kurie veikia tik baltymo nespinalines peptidines grandines. Šie fermentai išlaiko trigubą spiralės dalį kolageno baltymuose ir dėl to toks baltymas išlieka biologiškai aktyvus [47]. Be to, fermentinės hidrolizės metu gautas hidrolizatas gali būti džiovinamas ir taip gaunami jo milteliai, kurie gali būti lengvai panaudojami kaip daugiafunkcinė žaliava [52].

**Kombinuota hidrolizė.** Hibridinis rūgšties, šarmo ir fermento metodas yra plačiai bandomas ir tyrinėjamas, kadangi siekiama surasti tinkamą kombinaciją, kuri labiausiai pagerintų gautą rezultatą. Kombinuojant kelis hidrolizės metodus pirmaisia rūgštiniu arba šarminiu būdu chromo junginiai yra atskiriami nuo baltymų, o vėliau likučiai yra suskaidomi naudojant fermentus [32]. Išbandyti kombinuoti metodai pasižymėjo savais privalumais ir trūkumais. Rūgštinio-fermentinio metodo metu oda buvo mirkoma druskos rūgšties tirpale 10–16 valandų, po to odai išbrinkus ji 24 valandas buvo veikama pepsinu. Po gryninimo gautas kolagenas buvo išlaikęs trigubą spiralės struktūrą ir iš jo buvo gaminamos biomedicininės medžiagos [47].

Pabandžius atlikti dviejų etapų hidrolizės procesą, kurio pirmoje stadijoje chromo junginių turinčios atliekos apdorojamos neorganiniais šarmais (dažniausiai hidroksidais) o po to atskyrus baltymus vykdant antrąjį etapą ir panaudojant fermentus nustatyta, kad baltymų atkūrimo greitis siekia 80 % ir gerokai pagerėja želatinos kokybė [32, 53]. Šios kombinacijos trūkumas – baltymų hidrolizate



susidaręs didelis kiekis pelenų. Kad to išvengti yra siūloma taikyti modifikuotą šarminę–fermentinę hidrolizę, kurioje šarminiame etape naudoti mažos molekulinės masės aminos su mažesniu kiekiu neorganinės medžiagos (magnio oksido, šarminių arba šarminių žemių metalų hidroksidų). Tokios technologijos išeiga turėjo net 80 % mažiau pelenų hidrolizate, todėl ji buvo įdiegta pramoniniu mastu [53].

Nepaisant to, kad rūgštinės-fermentinės ar šarminės-fermentinės hidrolizių metu buvo gauti iš ties geresni duomenys ir pagerintas chromo pašalinimo efektyvumas, gauti rezultatai vis tik buvo mažesni nei tikėtasi. Dėl nepilno chromo junginių atskyrimo ir pašalinimo išlieka antrinės taršos rizika, be to procesai labai brangūs, o fermentų panaudojimas išlieka problematiškas dėl jų savybių ir gausybės etapų. Nors kombinuotos hidrolizės rezultatai nenuginčijamai geresni ir pažangesni, reikėtų ieškoti dar pažangesnių, efektyvesnių ir aplinkai palankesnių metodų [32].

#### **1.2.4.1.2. Hidrolizatų panaudojimas**

Gauti baltymų hidrolizatai gali būti pritaikyti įvairiose srityse: odos, polimerų, klijų gamyboje, kosmetikos pramonėje, farmacijoje [23]. Taip pat hidrolizatus siūloma naudoti ruošiant trąšas, gyvulinį maistą, paviršiaus aktyvumo medžiagas, plėveles [49].

Vienas iš siūlomų hidrolizato kolageno panaudojimo būdų – tekstilės ir odos dažymas. Medvilnės dažymas įprastiniais dažais sukelia problemų dėl didelio druskos kiekio sunaudojimo. Atlikti tyrimai parodė, kad yra galimybė dažyti be druskos, tam naudojant hidrolizuotą kolageną. Geresniam rezultatui gauti svarbiausia tinkamai parinkti pH, kuris įtakoja dažų skvarbą ir fiksaciją [46].

Iš odinių atliekų gautas kolageno hidrolizatas gali būti panaudojamas daugiasluoksnei medžiagai, sugeriančiai ir izoliuojančiai triukšmą, gaminti. Atlikti akustiniai tyrimai parodė, kad apdorotos odinės atliekos, kaip komponentas kompozite, pagerina garso sugertį 800–2500 Hz dažnių diapazone. Dėl to tokius kompozitus galima praktiškai panaudoti patalpų akustikoje, arba pakeisti tradicines akustines medžiagas [54].

Tarša sintetiniu plastikumu yra didžiulė problema. Siekiant jos išvengti buvo sukurtos ir pasiūlytos naudoti bioplėvelės. Gauti rezultatai parodė, kad iš hidrolizuoto kolageno, išgauto iš odos kietų atliekų, pagamintos bioplėvelės pasižymi tinkamomis savybėmis ir yra geros fizikinės išvaizdos bei turi didelių perspektyvų naudojant jas kaip ekologišką, nebrangų ir itin efektyvų biopolimerą pakavimo pramonėje [30]. Biologiškai skaidžios apsauginės plėvelės buvo pagamintos sumaišius kolageną su bisfenolio A diglicidilo eteriu, kurios skirtos automobiliams. Kaip plastifikatorius, apdorota želatina gali būti naudojama plėvelių gamybai, kurios tinka maistui ir įpakavimui. Taip pat galimas tirpių plėvelių gaminimas, kurios yra naudojamas žemės ūkyje ir gaunamos vykdant šarminę-fermentinę hidrolizę [23].

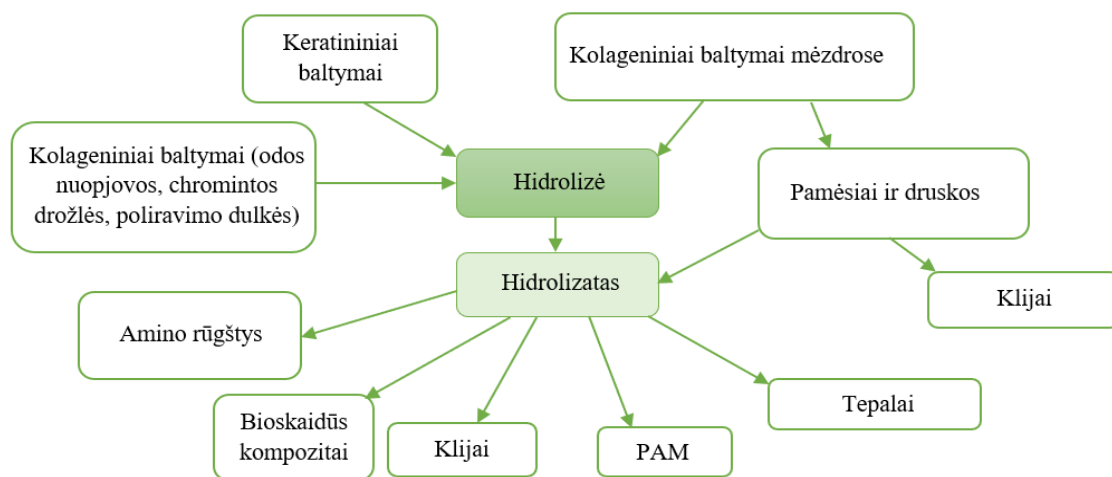
Taip pat iš odos atliekų išskirtas hidrolizatas gali būti pritaikytas pašarų gamyboje. Prieš keletą metų atliktas tyrimas parodė, kad vienintelis trūkumas buvo chromo junginiai, kurių yra odos atliekose. Siekiant to išvengti, chromo junginiai iš atliekų buvo maksimaliai pašalinti ir tuomet iš atliekų buvo gaunamas hidrolizatas, kuris bandymo metu naudotas kaip pašaras naminiams paukščiams. Eksperimento metu dalis paukščių buvo maitinami įprastiniu pašaru iš sojų, o kita dalis – įvairiu hidrolizato kiekiu (20 % arba 30 %) ir stebimos paukštienos savybės. Rezultatai parodė, kad sojų

miltus pakeitus hidrolizatu, pagerėjo paukščių augimo efektyvumas. Tyrimas parodė, kad toks hidrolizatas gali pakeisti net iki 75 % įprastinio sojos pašaro ir tai neturėtų jokios įtakos mėsos savybėms ir augimo veiksmingumui [55].

### 1.2.5. Dėvėtų odinių gaminių utilizavimas

Išdirbta oda, gaunama po gyvūnų odos ir kailio apdorojimo įvairiais chemikalais dėl kurių pasikeičia kolageno makromolekulių struktūra, tampa tinkama naudoti avalynės, drabužių, rankinių, baldų, sporto įrangos ir kitų produktų gamybai [23]. Odos dirbinių pramonė pasižymi labai plačiu paskirties įvairumu, kadangi pagaminamos išdirbtos odos produkcijos apimtys yra stipriai išaugusios. Esant gausybei įvairių odinių produktų, tinkamo utilizavimo būtinybė jiems susidėvėjus tampa dar svarbesnė [19]. Deja, bet pasibaigus odos gaminių eksploatacijos laikui, odos gaminių išdirbėjai neatlieka jokie vaidmens renkant, perdirbant ar šalinant tuos nebenaudojamus produktus. Labai svarbu užtikrinti tvarią naudotų odos gaminių perdirbimo programą, atsižvelgiant į įvairiausias detales. Reikia nepamiršti, kad odiniai produktai, pavyzdžiui batai, būna gaminami iš visiškai skirtingų medžiagų ir yra skirtingos sudėties, juose gali būti aptinkamos įvairios priemaišos. Todėl pasibaigus odinių gaminių tarnavimo laikui, yra svarbu kuo efektyviau perdirbti visas panaudotas medžiagas [37].

Pirmas žingsnis gavus dėvėtų odinių batų porą turėtų būti jų išskirstymas į frakcijas pagal sudedamąsias medžiagas. Tai įprastai atliekama taikant mechaninį arba cheminį metodą [37]. Cheminis metodas yra labiausiai tyrinėjamas ir siekiamas pritaikyti pramoniniu mastu. Toks metodas yra grįstas hidrolizės atlikimu, po kurios gaunami baltymų hidrolizatai, savo sudėtyje turintys vertingų medžiagų, kurias galima pritaikyti įvairių produktų gamybai (žr. 1.3 pav.) [6].



1.3 pav. Kietų atliekų utilizavimo schema [6]

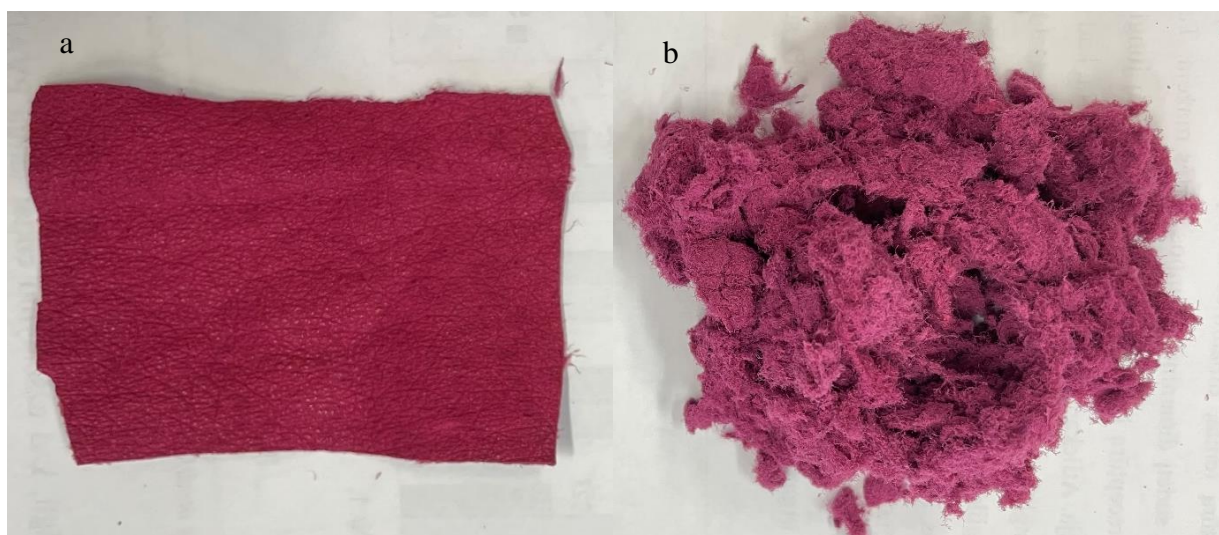
Apibendrinant galima teigti, kad informacijos apie išdirbtos odos atliekų ar dėvėtų odos gaminių utilizavimą ar perdirbimą yra nedaug. Siekiant kuo naudingiau panaudoti baltymus, esančius tokiose atliekose, tikslingiausia būtų jas hidrolizuoti, nes kolageninių hidrolizatų panaudojimas gali būti labai įvairus. Antra vertus, išdirbtos odos hidrolizė turėtų skirtis nuo kitų, odos gamybos metu susidarančių, kolageninių atliekų hidrolizės dėl išdirbtoje odoje esančių įvairių cheminių medžiagų: dažiklių, tanidų, sintanų, riebinančių medžiagų.

## 2. Tiriamoji dalis

### 2.1. Metodinė dalis

#### 2.1.1. Tyrimo objektas ir jo savybės, naudotos medžiagos

Tyrimo objektas – dėvėta išdirbta oda. Tyrimams oda buvo paimta iš dėvėtos raudonos odinės striukės, atskyrus nuo tekstilės ir kitų neodinių dalių. Tai buvo raudonos spalvos kiaulių oda. Iš įvairių odos vietų buvo atpjauti maži gabalai (5 x 5 cm), kurie vėliau smulkinti homogenizatoriumi *A 11 Basic* (IKA, Vokietija), gaunant odos pluoštus (žr. 2.1 pav.).



2.1 pav. a – odos gabalėlis prieš susmulkinimą; b – susmulkinta, homogenizuota oda

Tyrimė naudotos medžiagos ir techniniai produktai pateikti 2.1 ir 2.2 lentelėse.

#### 2.1 lentelė. Naudotos medžiagos ir jų charakteristikos

Medžiagos pavadinimas	Formulė	Grynumas
Acto rūgštis	$\text{CH}_3\text{COOH}$	p.a./G.R. 99,0 %
Aktyvuota anglis	C	-
Azoto rūgštis	$\text{HNO}_3$	Analitiškai švari, 70 %
Boro rūgštis	$\text{B}(\text{OH})_3$	p.a./G.R. 99,9 %
Dichlormetanas	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	ACS reagentas, 99,5 %
Druskos rūgštis	HCl	p.a./G.R. 36,5 %
Izopropilo alkoholis	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	p.a./G.R. 99,7 %
Kalcio hidroksidas	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Chemiškai švarus, 99,0 %
Kalio jodidas	KJ	p.a./G.R. 99,5 %
Karbamidas	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	p.a./G.R. 99,5 %
Magnio oksidas	MgO	ACS reagentas, 97,0 %
Metilo raudonas	$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$	ACS reagentas, kristalinis
Natrio formiatas	$\text{HCOONa}$	p.a./G.R. 99 %

## 2.1 lentelės tęsinys.

Natrio hidrokarbonatas	NaHCO <sub>3</sub>	p.a./G.R. 99 %
Natrio kazeinatas	-	Chemiškai švarus
Natrio hidroksidas	NaOH	Chemiškai švarus, 99,0 %
Natrio tiosulfatas	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	p.a./G.R. 99,0 %
Nikelio sulfatas	Ni(SO) <sub>4</sub>	p.a./G.R. 99,0 %
Orto fosforo rūgštis	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	p.a./G.R. 85,0 %
p-dimetilaminobenzaldehidas	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHO	p.a./G.R. 99,0 %
Perchlorato rūgštis	HClO <sub>4</sub>	ACS reagentas, 60-70 %
Sieros rūgštis	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	p.a./G.R. 96,0 %
Skrudžių rūgštis	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	p.a./G.R. 85,0 %
Trichloracto rūgštis	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	ACS reagentas, 99,0 %
Vandenilio peroksidas	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	p.a./G.R. 30,0 %
Vario sulfatas	CuSO <sub>4</sub>	p.a./G.R. 99,0 %

## 2.2 lentelė. Techniniai produktai

Techninis produktas	Gamintojas (pateikėjas)
FP Vilzim PRO Conc	JSC „Baltijos enzimai“, Lietuva
Krakmolas	Amilina, Lietuva
Oleal 146	Codeyeco, Italija
Oleal 1946	Codeyeco, Italija
Phospholicker 661	Codeyeco, Italija
Phospholicker 6146	Codeyeco, Italija
Sellaset rot H	TFL Ledertechnik GmbH, Vokietija

### 2.1.2. Hidrolizės būdai

Tyrimuose buvo naudojami du odos pluoštų šarminės-fermentinės hidrolizės būdai (žr. 2.2 pav.).

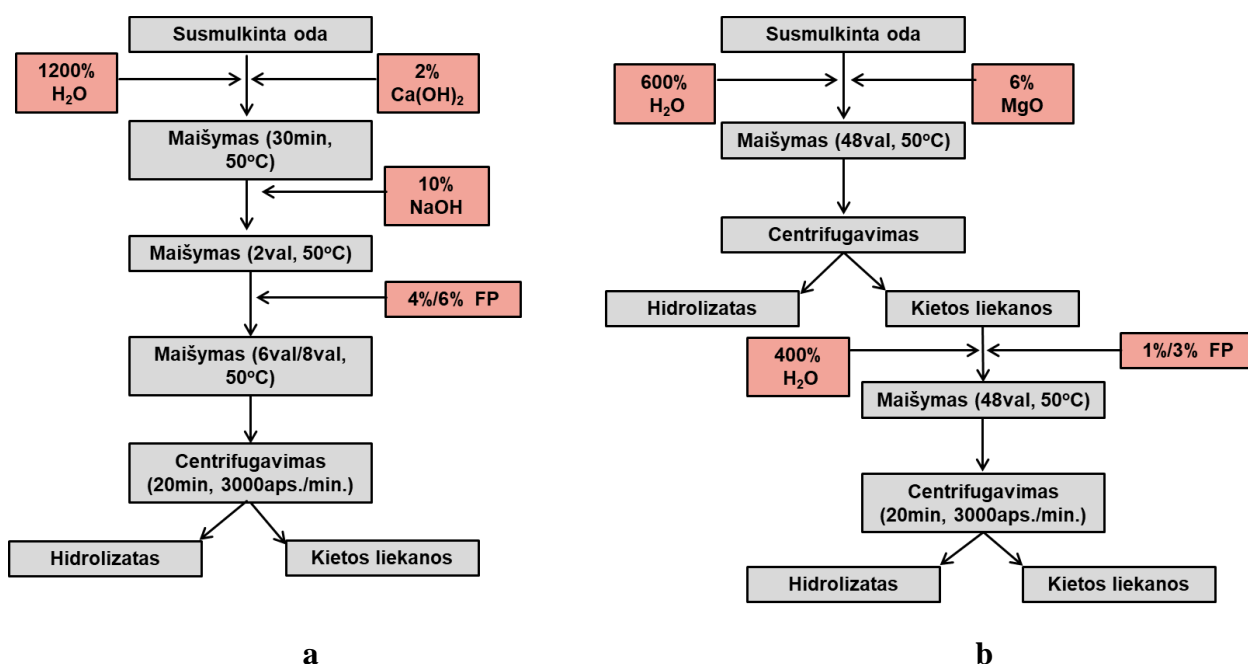
Pirmasis taikytas būdas rėmėsi Cantera ir kt. aprašytu metodu [56]:

Į hidrolizės indą buvo dedama 10 g susmulkintos odos; 2 % (% nuo odos masės) Ca(OH)<sub>2</sub>, 1200% distiliuoto vandens ir viskas maišoma 30 minučių, 50 °C temperatūroje. Po to į tą patį indą dedama 10 % NaOH ir juo apdorojama 2 valandas; tuomet vykdomas apdorojimas fermentais (fermentinė hidrolizė), todėl dedama atitinkamai 4% arba 6% FP Vilzim PRO Conc ir maišymas tęsiamas dar 6 arba 8 val. Apdorojimo temperatūra 50 °C. Po apdorojimo skystas hidrolizatas buvo atskirtas nuo kieto produkto centrifuguojant (20 minučių; 3000 aps./min.). Po centrifugavimo gautas skystas hidrolizatas buvo analizuojamas iškart. Hidrolizės kietos liekanos buvo džiovinamos 105 °C temperatūroje, o po to analizuojamos.

Antrasis hidrolizės būdas [57] buvo toks:

a) 10 g susmulkintos odos, 600 % distiliuoto vandens (% nuo odos masės) su 6 % magnio oksidu maišoma hidrolizės inde 48 valandas 50 °C temperatūroje. Po apdorojimo skystas hidrolizatas buvo atskirtas nuo kietų liekanų centrifuguojant (20 min.; 3000 aps./min.) ir analizuojama skystoji dalis (I);

b) 400 % distiliuoto vandens užpilama ant kietos hidrolizato dalies (% nuo kietos dalies masės); pridodant 1 arba 3 % FP Vilzim PRO Conc ir maišant 48 valandas 50 °C temperatūroje. Apdorojimo temperatūra 50 °C. Po apdorojimo skystas hidrolizatas (II) buvo atskirtas nuo kieto produkto centrifuguojant (20 minučių; 3000 aps./min.). Po centrifugavimo gautas skystas hidrolizatas buvo analizuojamas iškart. Hidrolizės kietos liekanos buvo džiovinamos 105 °C temperatūroje, po to analizuojamos.



2.2 pav. Šarminės ir fermentinės hidrolizės schemas, naudojant fermentinį preparatą Vilzim PRO Conc ir: **a** – šarminio apdorojimo stadijai naudojant NaOH; **b** – šarminio apdorojimo stadijai naudojant MgO

### 2.1.3. Chrominto pusgaminio šlapios apdailos procesai

Atliekant chrominto pusgaminio dažymo hidrolizatu tyrimus kiti šlapios apdailos procesai buvo atlikti pagal metodikas, pateiktas 2.3 lentelėje.

2.3.lentelė. Šlapios apdailos procesai

Procesas	Proceso parametrai		
	Medžiaga ir jos kiekis (%), nuo chrominto pusgaminio masės	Temperatūra, °C	Proceso trukmė, pastabos
Plovimas	H <sub>2</sub> O – 150	35	30 min, pabaigoje tirpalas nupilamas

### 2.3 lentelės tęsinys.

Neutralizavimas	H <sub>2</sub> O – 150; NaHCO <sub>3</sub> – 1,5		30min
	HCOONa – 2		90 min
Proceso pabaigoje oda įpjaunama ir indikatoriumi metilo raudonu patikrinamas pjūvio nusidažymas, pjūvis turi nusidažyti geltonai, jei ne – procesas tęsiamas papildomai dedant HCOONa – 1, trukmė 1 h; HCOONa – 0,75, trukmė – 30 min. Proceso pabaigoje vėl tikrinama metilo raudonu.			
Plovimas	H <sub>2</sub> O – 300	60	30 min, pabaigoje tirpalas nupilamas
Dažymas	H <sub>2</sub> O – 200, dažas-Sellaset rot H – 1,5	60	2 val. prieš įdedant dažas tirpinamas vandenyje, santykiu 1:20. Proceso pabaigoje tirpalas nupilamas
Riebinimas	1) H <sub>2</sub> O – 100; Oleal 146 – 2; Oleal 1946 – 4; Phospholicker 661 – 3; Phospholicker 6146 – 4		90 min
	2) HCOOH	30 min, pabaigoje tirpalas nupilamas	
Plovimas	H <sub>2</sub> O – 200	30	15 min, pabaigoje tirpalas nupilamas
Proceso pabaigoje tirpalas nupilamas, išdirbta oda džiovinama kambario temperatūroje, ištiesus ant lygaus paviršiaus.			

Procesų metu maišoma nepertraukiamai. Dažyti ir įriebinti bandiniai analizuojami metodais, nurodytais tolesniuose poskyriuose.

#### 2.1.4. Fermentų aktyvumo nustatymas Ansono metodu

Fermentų aktyvumas nustatytas Ansono metodu šarminėms proteazėms (pH 9,5±0,2) [58].

Fermentinio preparato tirpalas gaminamas 0,1–1,0 g tiriamo fermentinio preparato ištirpinus nedideliame kiekyje universalus buferinio tirpalo (0,1 mol/l koncentracijos, pH 9,5).

Natrio kazeinato (2 %) tirpalas ruošiamas 2 g orausio natrio kazeinato ištirpinus 90 ml universalus buferinio tirpalo (0,01 mol/l, pH 9,5). Reikiamas pH iki 9,5 pasiekiamas naudojant NaOH (1 mol/l) tirpalą. Tirpalas perpilamas į matavimo kolbą (100 ml) ir praskiedžiamas iki žymos universaliu buferiniu tirpalu (0,1 mol/l, pH 9,5). Pagreitinti natrio kazeinato tirpimui tirpalą galima maišant magnetine maišykle ir pašildant iki 70±1 °C. Tirpalą galima laikyti 2 dienas šaldytuve.

Tyrimas atliekamas į 2 mėgintuvėlius įpylus po 2 ml substrato ir patalpinus į termostatą (30,0±0,2 °C). Maždaug po 10 min į kiekvieną mėgintuvėlį įpilama po 2 ml fermento tirpalo, mėgintuvėliai pakratomi ir paliekami hidrolizei 10 min, 30±0,2 °C. Po 10 min hidrolizės į abu mėgintuvėlius pridedama po 4 ml trichloracto rūgšties (0,3 mol/l), kad nutraukti fermentinę reakciją ir nusodinti baltymą bei hidrolizės reakcijos produktus. Mišinys greitai permaišomas ir visiškai nusėdimui mėgintuvėliai su mišiniu laikomi 30 °C temperatūroje dar 20 min. Tada mėgintuvėlių turinys filtruojamas per mažus piltuvėlius su popieriniu filtru į sausus mėgintuvėlius. Filtratas turi būti visiškai skaidrus.

Kontrolinis bandinys: į 2 ml fermentinio tirpalo (to paties praskiedimo) pridedama 4 ml trichloracto rūgšties ir laikoma termostate 30 °C, 10 min, tada pridedama 2 ml substrato. Po 20 min termostate filtruojama. Kolorimetrinė analizė atliekama spektrofotometre nustatčius 280 nm bangos ilgį, 1 cm pločio kiuvetėse.

Gradavimo grafikas sudaromas tirozino ekvivalentui (t.y. optinis tankis, kurį duotų 1 μmol tirozino 1 l standartinio tirpalo). Gradavimo tiesei sudaryti pagaminamas 1 l 10<sup>-3</sup> mol/l tirozino tirpalas. Tuščias bandinys – 0,2 mol/l HCl tirpalas. Kalibracinei tiesei sudaryti paruošiami 0,02 μmol/l, 0,06 μmol/l, 0,08 μmol/l, 0,10 μmol/l, 0,15 μmol/l, 0,20 μmol/l, 0,30 μmol/l tirozino koncentracijų tirpalai.

Proteolitinis aktyvumas (PA) vnt/g arba vnt/ml apskaičiuojamas pagal formulę:

$$PA = \frac{D * 4}{TE * 10m} * 1000 \quad (2.1)$$

čia: D – optinis tankis; 4 – mišinio santykis (fermento : substrato : trichloracto r.); TE – tirozino ekvivalentas, nustatomas pagal gradavimo grafiką (koeficientas iš lygties); 10 – hidrolizės reakcijos laikas, min; m – fermentinio preparato kiekis, paimtas proteolizei (mg/ml fermentinio tirpalo); 1000 – pervedimo koeficientas, gautų vienetų vienam g fermentinio preparato.

Galutiniam rezultatui taikomas aritmetinis proteolitinio aktyvumo vidurkis (2 paralelių matavimų). Galimas aktyvumo rezultatų pasiskirstymas neturi viršyti 5 % paklaidos. Rezultatai apvalinami iki 1 skaičiaus po kablelio.

Universalus (0,1 mol/l) buferis gaminamas sumaišant vienodus acto rūgšties (0,1 mol/l), orto fosforo rūgšties (0,1 mol/l) ir boro rūgšties (0,1 mol/l) kiekius. Gaunamas buferinis tirpalas, kurio pH vertė 1,8. Pridedant skirtingus natrio šarmo (1 mol/l) kiekius, gaunami buferiniai tirpalai, kurių pH vertės gali būti nuo 1,8 iki 12.

## 2.1.5. Analizių metodai

### 2.1.5.1. Kolageninių baltymų kiekio nustatymas

Kolageninių baltymų kiekis nustatytas pagal hidroksiprolino kiekį. Hidroksiprolinas yra specifinė kolageno amino rūgštis, o jo kiekis kolagene yra pastovus ir žinomas. Hidroksiprolino kiekis nustatytas pagal R. Zaides modifikuotą R. Neiman ir M. Logan metodiką [59]. Toks kolorimetrinis metodas pagrįstas spalvoto junginio susidarymu, kai hidroksiprolino oksidacijos produktai reaguoja su p-dimetilaminobenzaldehidu.

Po odos apdorojimo procesų (hidrolizės) nustatomas kolageninių baltymų kiekis. Tiriant skystą hidrolizatą imta 2–5 g skysto hidrolizato, o tiriant kietas liekanas imta 0,2–0,3 g. Skystas hidrolizatas supilamas į porcelianinę lėkštelę virš vandens vonios ir drėgmė išgarinama. Sausas likutis suplaunamas su 10 ml 6 mol/l druskos rūgšties ir supilamas į kaitinimui atsparius mėgintuvėlius. Kietos atliekos atvėrus iš karto sudedamos į kaitinimui atsparius mėgintuvėlius. Tuomet visi paruošti mėgintuvėliai užlydomi – gaunamos ampulės, kurios dedamos į džiovavimo spintą bandinių hidrolizei 120 °C temperatūroje 6–10 val.

Po hidrolizės ampulės atidaromos, į jas įberama pusė arbatinio šaukštelio aktyvuotos anglies, hidrolizatas supurtomas, tada palaikoma apie 15 min ramybėje ir filtruojamas į porcelianinę lėkštelę. Ampulė praplaunama distiliuotu vandeniu tris kartus, plovimo vandenį per filtrą surenkant į tas pačias porcelianines lėkšteles.

Lėkštelių turinys išgarinamas laikant virš vandens vonios. Sausas likutis suplaunamas distiliuotu vandeniu ir praskiedžiamas iki tam tikro tikslaus tūrio, priklausomai nuo tikėtino gauti rezultato. Gautas tirpalas naudojamas tolesnei analizei, atliekant tokius veiksmus:

Į du mėgintuvėlius įpilama po 1 ml gauto tirpalo, o į kitus du – po 1 ml distiliuoto vandens. Į visus mėgintuvėlius įpilama po 0,5 ml 0,05 mol/l vario sulfato, 0,5 ml 2,5 mol/l NaOH tirpalo ir 0,2 ml 4 % koncentracijos vandenilio peroksido tirpalo. Mėgintuvėliai 5 min purtomi, po to 5 min laikomi ramybės būsenoje. Tada 10 min laikomi 70±1 °C temperatūros vandens vonioje, retkarčiais supurtant. Išėmus iš vandens vonios mėgintuvėliai atvėsunami, į juos įpilama po 0,5 ml 0,01 mol/l karbamido tirpalo, supurtoma ir paliekama 5 – 10 min stovėti. Tada įpilama po 0,8 ml 4 mol/l sieros rūgšties tirpalo ir po 2,5 ml 5 % koncentracijos p-dimetilaminobenzaldehido tirpalo izopropilo alkoholyje. Mėgintuvėliai 22 min laikomi 70 °C temperatūros vandens vonioje, vėliau atvėsunami iki 20 °C ir fotokolorimetruojami. Optinis tankis matuotas fotokolorimetru *GENESYS* '8 (Spectronic, JAV), esant bangos ilgiui 558 nm.

Hidroksiprolino kiekis apskaičiuojamas pagal kalibravimo kreivę, kuri sudaroma kolorimetruojant žinomų koncentracijų hidroksiprolino tirpalus. Kolagene yra 12,8 % hidroksiprolino, tad kolageninių baltymų kiekis apskaičiuojamas nustatytą hidroksiprolino kiekį padauginant iš koeficiento 7,8 (t.y. 100 / 12,8).

Kolageninių baltymų kiekis KB (g) apskaičiuojamas pagal (2.2) formulę:

$$KB = \frac{D * V * X}{10^6 * M * 0,0303} * 7,8 \quad (2.2)$$

čia: D – tirpalo optinis tankis; V – tūris tirpalo, gauto suplovus ir praskiedus porcelianinės lėkštelės turinį, ml; X – po hidrolizės gauto skysto ar sauso produkto masė arba tūris, g arba ml; M – bandinio, paimto analizei masė arba tūris, g arba ml; 0,0303\*10<sup>6</sup> – iš gradavimo kreivės rastas koeficientas optinio tankio vertei perskaičiuoti į hidroksiprolino koncentraciją, ml/g; 7,8 – koeficientas hidroksiprolinui perskaičiuoti į kolageninius baltymus.

#### **2.1.5.2. Baltyminių medžiagų nustatymas Kjeldalio metodu**

Tiriant skystą hidrolizatą imta 3–5 ml analizei, o tiriant kietas liekanas imta 0,2–0,3 g. Tiksliai pamatuoti ar pasverti kiekiai sudedami (ar supilami) į dvi sausas Kjeldalio kolbutes. Į jas įpilama po 5 ml koncentruotos sieros rūgšties ir po žiupsnelį (0,1–0,2 g) Kjeldalio katalizatoriaus (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub> ir SeO<sub>2</sub> mišinys). Kjeldalio kolbos uždengiamos specialiai šioms kolboms skirtais kamšteliais, dedamos ant elektrinės plytelės ir iš lėto kaitinamos (2–6 val.) keliant temperatūrą. Hidrolizė laikoma baigta, kai kolbos turinys pasidaro visiškai skaidrus. Po to turinys kaitinamas, dar 0,5 val. ir atvėsinamas. Prieš analizę atsargiai distiliuotu vandeniu apiplaunant kolbos sieneles ir kamštelį ir turinys vėl atvėsinamas.



Analizė. Į dvi 250 ml Erlenmejerio kolbutes įpilama po 50 ml 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpalo, įpilami keli lašai Kjeldalio indikatoriaus (metileno mėlynojo ir metileno raudonojo mišinys) ir tirpalas nutitruojamas 0,1 mol/l NaOH tirpalu iki žalios spalvos. Apskaičiuojama dviejų titravimų vidutinė vertė – V<sub>1</sub> (ml) tuščiam bandiniui.

Pakartotinai į dvi 250 ml Erlenmejerio kolbutes įpilama 50 ml 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpalo ir įpilami keli lašai Kjeldalio indikatoriaus. Viena iš kolbutė pakišama po vandens šaldytuvo antgaliu taip, kad antgalis būtų šiek tiek paniręs į kolboje esantį tirpalą. Vandens šaldytuvas Kjeldalio aparate prijungiamas prie vandentiekio ir čiaupas atsukamas. Atidaroma anga aparato viršuje ir vienos Kjeldalio kolbos turinys supilamas į distiliavimo kolbą Kjeldalio aparate. Kolba nedideliu distiliuoto vandens kiekiu išplaunama tris kartus, plovimo vandenį taip pat supilant į distiliavimo kolbą Kjeldalio aparate. Ten pat supilama 30 ml 35% koncentracijos NaOH tirpalo ir anga nedelsiant uždaroma. Po kolba su distiliuotu vandeniu, inkorporuota į Kjeldalio aparatą, pakišamas dujų degiklis. Dujos uždegamos. Distiliuotam vandeniui užvirus ir prasidėjus distiliacijai, procesas tęsiamas kol Erlenmejerio kolboje esančio tirpalo kiekis maždaug padvigubėja (virimas turi būti tokio intensyvumo, kad vandens garams skverbianti pro distiliavimo kolboje esantį tirpalą, šis jokia būdu neaptaškytų antgalio viršuje, pro kurį iš šios kolbos į šaldytuvą patenką vandens garai). Tada Erlenmejerio kolbutė nuleidžiama žemiau, šaldytuvo antgalis apiplaunamas distiliuotu vandeniu taip, kad plovimo vanduo taip pat patektų į Erlenmejerio kolbutę ir distiliacija stabdoma.

Distiliavimo kolbos turinys išsiurbiamas prijungtu vandens siurbliu. Per angą viršuje distiliavimo kolba beveik iki viršaus (jokia būdu nepaliečiant viršutinio antgalio) pripilama distiliuoto vandens kolbai atšaldyti ir išplauti, kuris tuoj pat išsiurbiamas lauk vandens siurbliu. Toliau, procedūra pakartojama su bandiniu kitoje Kjeldalio kolboje. Erlenmejerio kolbutės turinys nutitruojamas taip pat kaip ir tuščias bandinys. Apskaičiuojama dviejų titravimų vidutinė vertė – V<sub>2</sub> tiriamajam bandiniui.

Azoto kiekis N (g), apskaičiuojamas pagal (2.3) formulę:

$$N = \frac{(V_1 - V_2) * K * 0,0014 * a}{b} \quad (2.3)$$

čia: V<sub>1</sub> – tuščiojo bandinio titravimui sunaudoto 0,1 mol/l natrio hidroksido tirpalo tūris, ml; V<sub>2</sub> – tiriamojo bandinio titravimui sunaudoto 0,1 mol/l natrio hidroksido tirpalo tūris, ml; K – 0,1 mol/l natrio hidroksido tirpalo pataisos koeficientas; a – po hidrolizės gauto skysto ar sauso produkto masė ar tūris, g arba ml; b – paimto analizei bandinio masė ar tūris, g arba ml; 0,0014 – azoto kiekis, atitinkantis 1 ml 0,1 mol/l sieros rūgšties, g/ml.

Bendras baltymų kiekis BBK (g) apskaičiuojamas pagal (2.4) formulę:

$$BBK = N * 5,62 \quad (2.4)$$

čia: N – azoto kiekis, g; 5,62 – koeficientas azotui perskaičiuoti į baltymus.

### 2.1.5.3. Chromo (III) oksido kiekio odoje nustatymas

Trivalenčio chromo oksido kiekio odoje nustatymas atliekamas pagal [60] metodiką.

Bandinys paruošiamas tiksliai pasvėrus (užrašoma kaip  $m_o$ ) po 0,3–0,5 g kietųjų liekanų arba tiriant hidrolizatą jo supilama po 3–10 ml. Bandiniai sudedami į dvi kūgines kolbas, kurių talpa 500 ml. Į jas supilama po 10 ml koncentruotos azoto rūgšties (~70 %) ir paliekama stovėti 4–5 min. Supilama 15 ml koncentruotų sieros (~96 %) ir perchlorato (60–70 %) rūgščių mišinio ir kolbos uždengtos piltuvėliais statomos ant kaitinimo plytelės. Kaitinama vidutiniškai kaitriai kol reakcijos mišinio spalva pasikeičia iš žalsvos į oranžinę.

Po to kaitinimas šiek tiek sumažinamas ir dar kaitinama mažiausiai 2 min. Kolbos nuimamos nuo plytelės ir vėsinašamos oro sąlygomis apie 10 min. Tada į kolbas įpilama apie 200 ml distiliuoto vandens ir jos vėl dedamos ant kaitinimo plytelės. Kaitinama kol užverda ir leidžiama švelniai virti apie 10 min kol iš tirpalų pasišalina visas susidaręs chloras.

Kolbos atvėsinašamos po šalto vandens srove ir įpilama 5 ml ortofosfato rūgšties (~90 %) geležies jonams maskuoti. Analizuojama jodometriškai. Į kolbas įpilama 20 ml kalio jodido tirpalo (100 g/l), kolba uždengiama piltuvėliu ir paliekama stovėti tamsoje 10 min.

Titruojama 0,1 mol/l koncentracijos natrio tiosulfato tirpalu tol, kol kolboje esančio tirpalo spalva tampa šviesiai žalsva.

Kaip indikatorius naudojamas 1 % koncentracijos krakmolo tirpalas. Užrašomas titravimui sunaudoto 0,1 mol/l koncentracijos natrio tiosulfato kiekis (ml) – V.

$Cr_2O_3$  kiekis (%) kietose liekanose apskaičiuojamas pagal (2.5) formulę.

$$Cr_2O_3 = \frac{V * 0,00253 * 100}{m_o} \quad (2.5)$$

čia: V – titravimui sunaudoto 0,1 mol/l koncentracijos natrio tiosulfato kiekis, ml; 0,00253 –  $Cr_2O_3$  kiekis atitinkantis 1 ml 0,1 mol/l koncentracijos natrio tiosulfato tirpalo, g/ml;  $m_o$  – analizuoto bandinio masė, g.

$Cr_2O_3$  kiekis (g/l) hidrolizate apskaičiuojamas pagal (2.6) formulę.

$$Cr_2O_3 = \frac{V * 0,002533 * 1000}{a} \quad (2.6)$$

čia: V – titravimui sunaudoto 0,1 mol/l koncentracijos natrio tiosulfato kiekis, ml; 0,002533 –  $Cr_2O_3$  kiekis (g) atitinkantis 1 ml 0,1 N natrio tiosulfato tirpalo, g/ml; a – analizuoto tirpalo kiekis, ml.

#### 2.1.5.4. Dichlormetanu ekstrahuojamos medžiagos

Metodo principas – paruošta oda ekstrahuojama dichlormetanu, kuris vėliau išgarinamas iš ekstrakto (džiovinamas 102 °C temperatūroje) [61].

Oda susmulkinama, tiksliai pasveriami analitinėmis svarstyklėmis (po 4–5 g), suspaudžiama į filtravimo popieriaus tūtą. Ekstrakcija vykdoma naudojant Soksleto ekstraktorių. Paruošta filtravimo popieriaus tūta su odos bandiniu dedama į ekstrakcijos aparatą ir pradedamas nepertraukiamas ekstrahavimas dichlormetanu. Baigus ekstrakciją ekstraktas džiovinamas džiovinimo spintoje 102±2 °C temperatūroje 4 valandas, tada 30 min vėsinašama eksikatoriuje ir pasveriami. Džiovinimo,

vėsinimo ir svėrimo operacijos kartojamos kas 1 valandą, kol paskutinio svėrinio masė sumažėja ne daugiau kaip 0,01 g.

Dichlormetanu ekstrahuojamoji medžiaga, išreikšta sausosios medžiagos masės procentais, apskaičiuojama pagal (2.7) formulę.

$$M = \frac{m_1}{m_0} * 100 * F \quad (2.7)$$

čia:  $m_0$  – bandinio masė gramais;  $m_1$  – ekstrakto masė gramais.

F apskaičiuojama pagal (2.8) formulę:

$$F = \frac{100}{100 - w} \quad (2.8)$$

čia: w – lakiosios medžiagos (pagal ISO 4684) masės dalis procentais.

#### **2.1.5.5. Odos suvirimo temperatūros virš 100 °C nustatymas**

Chrominto pusgaminio suvirimo temperatūra nustatyta naudojant specialią įrangą bei glicerolį vietoje distiliuoto vandens [62]. Šis metodas naudojamas todėl, kad odos suvirimo temperatūra po chrominimo yra didesnė nei 100 °C. Bandiniai paruošiami iš kiekvieno tirtos odos gabalėlio išpjauant po 3 lygiagrečias juosteles, kurių matmenys 60 mm±2 mm x 3,0 mm±0,2 mm. Bandiniai įtvirtinami prietaise, o prietaisas pritvirtinamas taip, kad juostelės būtų apsemtos gliceroliu. Glicerolis kaitinamas 2 °C±0,2 °C/min sparta.

Kai bandinio juostelė susitraukia (suverda) atitinkamas kontaktas atsijungia ir lemputė užgesa. Tuo metu rodoma temperatūra yra laikoma suvirimo temperatūra. Suvirimo temperatūra kiekvienam bandiniui matuota 3 kartus (naudotos 3 juostelės iš vieno odos bandinio). Rezultatuose pateikiamas vieno bandinio visų trijų matavimų aritmetinis vidurkis.

#### **2.1.5.6. Drėgnio nustatymas**

Metodo principas – odoje esantys lakieji junginiai išgaruoja džiovinant odą džiovinimo spintoje 102±2 °C temperatūroje [63]. Drėgnio nustatymui 3 g odos bandinio susmulkinti mažais 3,0 x 3,0 mm dydžio gabalėliais, pasverti analitinėmis svarstyklėmis ir sudėti į biuksus (kurių absoliučiai sauso biukso masė yra žinoma). Paruošiami du lygiagretūs odos bandiniai. Atidengti biuksai su oda kaitinami 102±2 °C temperatūroje 2 valandas, tada 30 min vėsinami eksikatoriuje ir pasveriami. Džiovinimo, vėsinimo ir svėrimo operacijos kartojamos kas 1 valandą, kol svėrinio masė sumažėja ne daugiau kaip 3 mg (0,1 % bandinio masės). Įvertinus absoliučiai sauso biukso svorį, odos masę prieš ir po džiovinimo paskaičiuojamas drėgmės kiekis odoje (%) pagal (2.9) formulę.

$$w = \frac{100(m_1 - m_2)}{m_1} \quad (2.9)$$

čia:  $m_1$  – bandinio masė prieš džiovinimą, g;  $m_2$  – bandinio masė po džiovinimo, g.

### 2.1.5.7. Sauso likučio nustatymas

Sausų medžiagų kiekis nustatytas bandinių džiovinant 105 °C temperatūroje iki pastovios masės. Drėgnis apskaičiuojamas pagal (2.9) formulę, %.

Tuomet sausų medžiagų kiekis apskaičiuojamas pagal (2.10) formulę:

$$SM = 100 - w \quad (2.10)$$

čia: SM – sausos medžiagos kiekis, %; w – drėgnis, %.

### 2.1.5.8. Odos fizikinės ir mechaninės savybės

Standartinis odos storio nustatymo metodas taikomas visų tipų bet kokio išdirbimo odoms [64].

Tempiamasis stipris ir santykinė ištįsa pasiekus numatytą įtempį nustatyta pagal standartą [65]. Metodo principas – bandinys yra tempiamas nustatytu greičiu tol, kol pasiekiamas numatyto dydžio įtempis ar kol bandinys nutrūksta.

### 2.1.6. Infraraudonoji spektrinė analizė

Tiriamųjų odos bandinių sandara vertinta infraraudonosios spektroskopijos (IR) metodu. Atspindžio spektrai nuo bandinių paviršiaus gauti naudojant spektrometrą Perkin-Elmer FTIR Spectrum GX (JAV), naudojant priedą ATR, srityje nuo 4000 iki 400 cm<sup>-1</sup>. Hidrolizato IR spektrams užrašyti mėginiai buvo supresuoti į tabletes su KBr ir užrašyti absorbcijos spektrai.

### 2.1.7. Termogravimetrinė analizė

Termogravimetrinės analizės (TGA) veikimo principas pagrįstas tiksliai temperatūros kėlimu, o tuo pačiu metu stebimi medžiagos masės pokyčiai. Kaitinant mėginį jo masė, priklausomai nuo fizikinių savybių, mažėja arba didėja. Terminė analizė atlikta diferenciniu skenavimo kalorimetru Netzsch Gerätebau GmbH (Vokietija), T<sub>g</sub> vertėms nustatyti bandiniai kaitinti 10 °C/min. greičiu nuo kambario iki 800 °C, aplinka – azotas.

### 2.1.8. Dažiklio skvarbos į odą nustatymas

Dažų skvarba per odos audinį buvo matuojama specialiu optiniu mikroskopu MPB-2 (Ukraina) su matavimo skale (didinimas 15 kartų). Kiekvienam odos bandiniui matuoti trys pjūviai. Mikroskopu skale išmatuotas dažiklio prasiskverbimo gylis išoriniame ir poodiniame sluoksniuose ir išvesti vidurkiai.

Dažiklio skvarba DS (%) (išoriniame arba poodiniame sluoksniuose ar bendrai) apskaičiuojama pagal (2.11) formulę:

$$DS = \frac{a}{b} * 100 \quad (2.11)$$

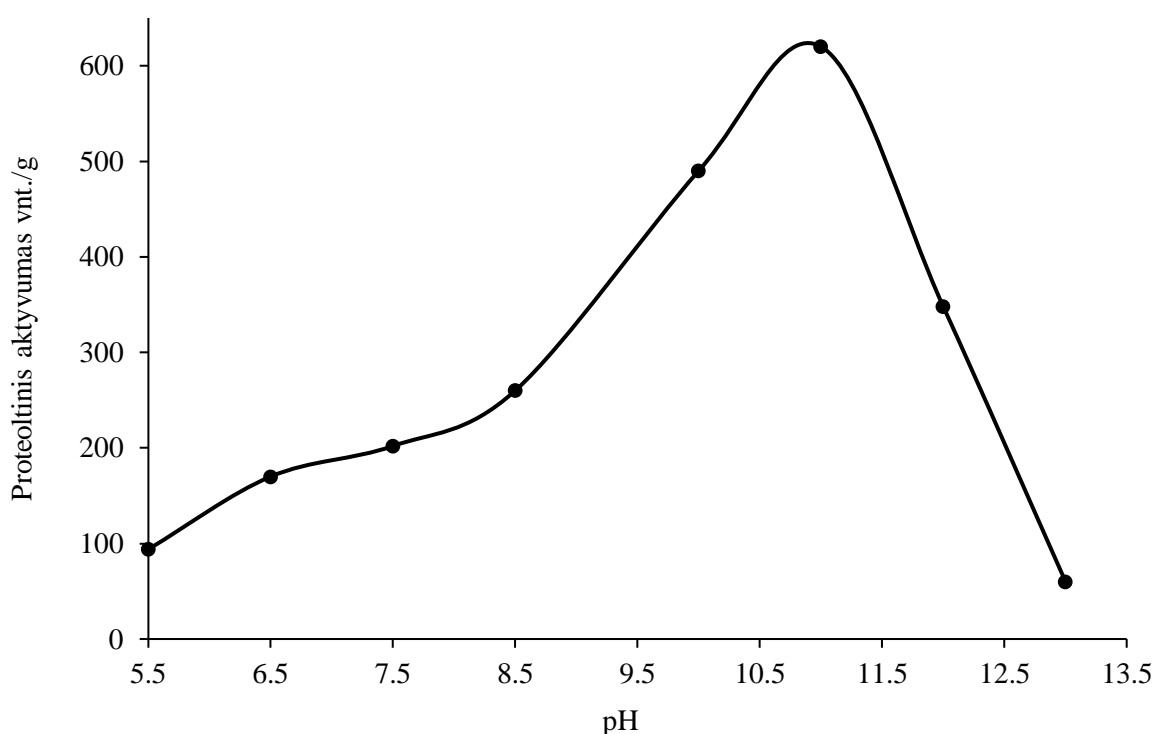
čia: a – nudažyto odos sluoksnio storis (išorinis ir/arba poodinis), cm; b – visas odos storis, cm.

## 2.2. Tyrimo rezultatai ir jų aptarimas

### 2.2.1. Fermentinio preparato aktyvumo nustatymas

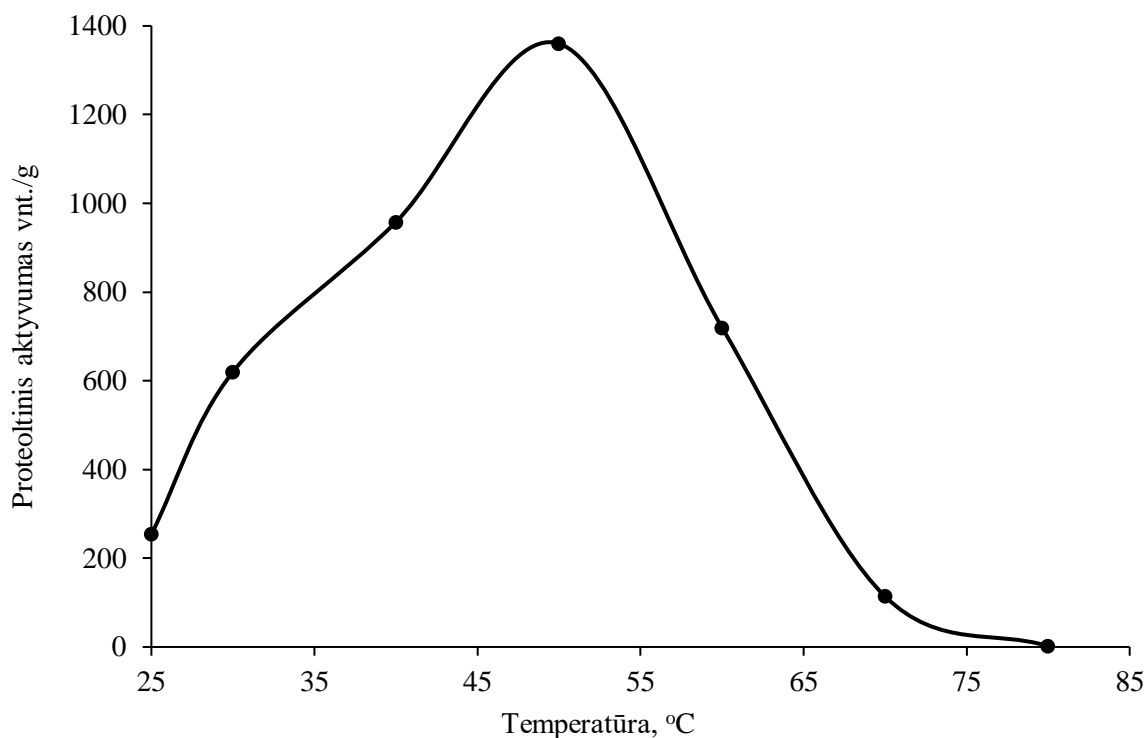
Tyrimams pasirinkta naudoti fermentinį preparatą Vilzim PRO Conc. Taikant modifikuotą Ansono metodą šarminėms proteazėms ( $\text{pH } 9,5 \pm 0,2$ ) nustatytas fermentinio preparato aktyvumas esant skirtingoms pH ir temperatūroms vertėms.

Visų pirma buvo nustatyta FP Vilzim PRO Conc aktyvumo priklausomybė nuo tirpalo pH. Gauti rezultatai pateikti 2.3 paveiksle, kuriame matyti, kad FP proteolitinis aktyvumas didėja, kuomet didėja pH vertė nuo 5,5 iki 11. Kai pH vertė pasiekia 11, proteolitinis aktyvumas pasiekia didžiausią maksimumą ir yra lygus 620 vnt./g. Tačiau didėjant pH, aktyvumas ima mažėti ir terpės pH esant 13, proteolitinis aktyvumas siekia tik 60 vnt./g.



**2.3 pav.** FP Vilzim PRO Conc proteolitinio aktyvumo priklausomybė nuo terpės pH

Taip pat buvo analizuojama FP Vilzim PRO Conc proteolitinio aktyvumo priklausomybė nuo temperatūros. Gauti rezultatai pateikti 2.4 paveiksle.



**2.4 pav.** FP Vilzim PRO Conc proteolitinio aktyvumo priklausomybė nuo temperatūros

Iš 2.4 paveikslo matyti, kad FP Vilzim PRO Conc aktyvumas labai priklauso nuo temperatūros. Keliant temperatūrą nuo 25 iki 50 °C, proteolitinis FP aktyvumas didėja. Pasiėkus 50 °C temperatūrą fiksuojama maksimali proteolitinio aktyvumo vertė, siekianti 1360 vnt./g. Toliau keliant temperatūrą, aktyvumas pradeda mažėti ir esant 80 °C temperatūrai jis yra tik 2 vnt./g.

Atlikus FP proteolitinio aktyvumo nustatymą galima sakyti, kad Vilzim PRO Conc fermentiniam preparatui veikti optimaliausios sąlygos yra tuomet, kai terpės pH yra 11, o temperatūra 50 °C.

### 2.2.2. Tyrimams naudotos dėvėtos odos pagrindinės savybės

Norint nustatyti FP Vilzim PRO Conc įtaką dėvėtų odos gaminių hidrolizei reikia nustatyti pagrindines šios odos charakteristikas. Tokie rodikliai kaip drėgnis, dichlormetane tirpių medžiagų, chromo oksido kiekiai pateikti 2.4 lentelėje.

**2.4 lentelė.** Išdirbtos dėvėtos odos charakteristika

Rodikliai	Vertė
Drėgnis, %	12,34
Dichlormetane tirpių medžiagų kiekis, %	5,74
Chromo junginių (skaičiuojant Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), %	5,04

### 2.2.3. Odos hidrolizės tyrimai

#### 2.2.3.1. Hidrolizės būdo įtaka hidrolizės eigai ir hidrolizato sudėčiai

Tyrimo metu šarminė-fermentinė hidrolizė vykdyta dviem skirtingais būdais: kai šarminio apdorojimo stadijos metu naudojamas NaOH ir kai tokios stadijos metu naudojamas MgO. Nustatyta ir tarpusavyje palyginta hidrolizės produktų sudėtis: bendras baltymų, kolageninių baltymų ir chromo oksido kiekiai.

##### 2.2.3.1.1. Hidrolizės, šarminei stadijai naudojant $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ir NaOH, parametrų įtaka gaunamo hidrolizato sudėčiai

Šio eksperimento metu buvo tiriama ir nustatyta hidrolizės trukmės ir fermentinio preparato kiekio įtaka hidrolizės produktų sudėčiai. Hidrolizė vykdyta 4 variantais, kurie skyrėsi hidrolizės trukme (6 arba 8 val.) ir FP kiekiu (4–6 %). Po hidrolizės nustatytas sauso likučio kiekis hidrolizatuose – 9,08–10,28%, t.y. hidrolizės būdas turėjo mažos įtakos šiam rodikliui.

Atlikus fermentinę hidrolizę, analizuotas bendras baltymų ir kolageninių baltymų kiekiai hidrolizate ir kietose liekanose. 2.5 lentelėje pateiktas bendrojo baltymų kiekio pasiskirstymas hidrolizės produktuose, priklausomai nuo hidrolizei naudoto fermentinio preparato kiekio ir fermentinio apdorojimo stadijos trukmės. Gauti rezultatai rodo, kad net 75–85 % BBK lieka hidrolizate ir tik 15–25 % kietose liekanose. Rezultatai parodė, kad esant ilgesnei hidrolizės proceso trukmei BBK skystame hidrolizate būna didesnis apie 10 %. Vertinant FP Vilzim PRO Conc kiekio įtaką pastebėta, kad didesnis FP kiekis neturėjo reikšmingos įtakos BBK pasiskirstymui. Didžiausias BBK skystame hidrolizate gautas vykdant 8 val. trukmės hidrolizę ir dedant 4 % FP.

**2.5 lentelė.** Fermentinės hidrolizės stadijos įtaka baltymų (BBK) pasiskirstymui hidrolizės produktuose, kai šarminio apdorojimo stadijai naudojamas NaOH

Hidrolizės produktas	Apdorojimo fermentu stadijoje fermentinio preparato Vilzim PRO Conc naudota, % hidrolizuojamos odos masės			
	4 %		6 %	
	Fermentinio apdorojimo stadijos trukmė, val.			
	6	8	6	8
<b>Skystas hidrolizatas</b>				
BBK, g	5,13	6,07	5,53	5,79
BBK, % hidrolizės produktuose esančio kiekio	74,8	85,3	78,1	84,0
<b>Kietos liekanos</b>				
BBK, g	1,73	1,05	1,55	1,1
BBK, % hidrolizės produktuose esančio kiekio	25,2	14,7	21,9	16,0

Po to nustatyti kolageninių baltymų kiekiai hidrolizate ir kietose liekanose. 2.6 lentelėje pateikti duomenys rodo, kad 8 val. apdorojimo FP trukmė nulemia didesnę KB kiekį skystame hidrolizate lyginant su 6 val. analogišku apdorojimu. Vykiant šią stadiją 8 val. KB randama 10 % daugiau nei 6

val. trukmės stadijos metu. Taip pat pastebima, kad FP kiekis neturi didelės įtakos KB kiekiams hidrolizės produktuose.

**2.6 lentelė.** Fermentinės hidrolizės stadijos įtaka kolageninių baltymų (KB) pasiskirstymui hidrolizės produktuose, kai šarminio apdorojimo stadijai naudojamas NaOH

Hidrolizės produktas	Apdorojimo fermentu stadijoje fermentinio preparato Vilzim PRO Conc naudota, % hidrolizuojamos odos masės			
	4 %		6 %	
	Fermentinio apdorojimo stadijos trukmė, val.			
	6	8	6	8
<b>Skystas hidrolizatas</b>				
KB, g	3,77	4,90	3,28	4,22
KB, % hidrolizės produktuose esančio kiekio	75,6	87,5	75,4	83,1
<b>Kietos liekanos</b>				
KB, g	1,22	0,70	1,07	0,86
KB, % hidrolizės produktuose esančio kiekio	24,4	12,5	24,6	16,9

Nustačius baltymų kiekius hidrolizate ir kietose liekanose po šarminės-fermentinės hidrolizės kai naudojamas NaOH pastebėta tendencija, kad 2 val. ilgesnė hidrolizė nulėmė apie 10 % didesnius BBK ir KB kiekius skystame hidrolizate. Antra vertus, dedamo FP kiekis reikšmingos įtakos baltymų pasiskirstymui produktuose neturėjo.

**2.7 lentelė.** Fermentinės hidrolizės stadijos įtaka Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pasiskirstymui hidrolizės produktuose, kai šarminio apdorojimo stadijai naudojamas NaOH

Hidrolizės produktas	Apdorojimo fermentu stadijoje fermentinio preparato Vilzim PRO Conc naudota, % hidrolizuojamos odos masės			
	4 %		6 %	
	Fermentinio apdorojimo stadijos trukmė, val.			
	6	8	6	8
<b>Skystas hidrolizatas</b>				
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , g/l	2,53	3,04	2,88	3,38
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , g	0,209	0,306	0,263	0,286
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % hidrolizės produktuose esančio kiekio	46,0	62,1	53,0	61,1
<b>Kietos liekanos</b>				
masė, g	3,21	2,26	3,14	2,35
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , g	0,245	0,186	0,234	0,182
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % hidrolizės produktuose esančio kiekio	54,0	37,9	47,0	38,9



Nustatant chromo junginius hidrolizės produktuose pastebėta, kad skystame hidrolizate mažiau Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> būna vykdant trumpesnę, 6 val. apdorojimo FP stadiją. Tuo tarpu FP kiekio įtaka buvo mažiau pastebima (žr. 2.7 lentelė).

Remiantis anksčiau atliktu tyrimu pastebėta, kad naudojant tokį šarminės-fermentinės hidrolizės metodą su chromintomis drožlėmis galima gauti mažesnę nei 10 mg/l chromo kiekį skystame hidrolizate [66]. Toks metodas tinkamas išdirbtos odos pluoštų hidrolizei tik baltymų atgavimo požiūriu, tačiau nėra visiškai tinkamas dėl liekančio didelio chromo junginių kiekio skystame hidrolizate. Dėl šios priežasties reikėtų tokį hidrolizatą panaudoti taip, kad palyginti didelis chromo junginių kiekis hidrolizate nebūtų jo neigiama ypatybė.

#### 2.2.3.1.2. Hidrolizės, šarminiai stadijai naudojant MgO, parametru įtaka gaunamo hidrolizato sudėčiai

Eksperimentas buvo atliekamas 50 °C temperatūroje. Iš pradžių atlikta šarminė hidrolizė kurios metu naudojamas MgO, trukmė 48 val. Po šios stadijos gaunamas skystas hidrolizatas ir kietos liekanos, kurie vienas nuo kito atskiriami centrifuguojant. Skystas hidrolizatas analizuojamas iškart, o prie kietų liekanų pridedama papildomai 400 % vandens ir įdedama 1 ar 3 % FP Vilzim PRO Conc. Vykdoma 48 val. trukmės fermentinė hidrolizė. Analizuojamas gautas naujas hidrolizatas ir kietos liekanos.

MgO būna naudojamas kaip hidrolizės spartiklis ir pagal literatūroje randamus šaltinius jis lieka kietose liekanose. Išplovus magnio junginius kietose liekanose šių junginių beveik nelieka [67].

Po tyrimo gauti baltyminių medžiagų nustatymo hidrolizatuose rezultatai pateikti 2.8 ir 2.9 lentelėse. Jose matyti kaip BBK ir KB pasiskirsto skystame hidrolizate ir kietose liekanose, priklausomai nuo hidrolizės trukmės ir naudoto hidrolizei FP kiekio.

**2.8 lentelė.** Fermentinės hidrolizės stadijos įtaka bendro baltymų kiekio (BBK) pasiskirstymui hidrolizės produktuose, kai šarminio apdorojimo stadijai naudojamas MgO

Hidrolizės produktas	Šarminio apdorojimo su MgO stadijos trukmė, val.			
	48		48	
	Apdorojimo fermentu stadijoje fermentinio preparato Vilzim PRO Conc naudota, % hidrolizuojamos odos masės			
	0 %	1 %	0 %	3 %
	Fermentinio apdorojimo stadijos trukmė, val.			
	0	48	0	48
<b>Skystas hidrolizatas</b>				
BBK, g	0,94	3,44	0,94	3,56
BBK, % hidrolizės produktuose esančio kiekio	14,1	51,9	14,1	53,7
<b>Kietos liekanos</b>				
BBK, g	-	2,26	-	2,14
BBK, % hidrolizės produktuose esančio kiekio	-	34,0	-	32,2

Iš 2.8 lentelėje pateiktų duomenų galima pastebėti, kad po šarminės hidrolizės stadijos BBK hidrolizate sudaro 14 %, o po fermentinės hidrolizės stadijos hidrolizate lieka dar papildomi 52–54 %. Tuo tarpu kietose liekanose BBK siekia 32–34 %.

Vertinant FP kiekio įtaką pastebėta, kad naudojant mažesnę (1 %) FP kiekį BBK skystame hidrolizate buvo tik 2 %. Tad dėti daugiau FP neapsimoka nei technologiškai, nei finansiškai, nes ženkliai geresni rezultatai nėra gaunami.

2.9 lentelėje pateikti duomenys parodė, kad KB hidrolizate po šarminio apdorojimo stadijos būna apie 6 %, o po fermentinio apdorojimo hidrolizate KB randama dar 58 %. Tuo tarpu kietose liekanose lieka apie 36 % KB. Pastebėta, kad naudojant daugiau FP (3 %), gauta tik 0,3 % daugiau KB skystame hidrolizate, nei naudojant mažiau FP (1 %) kiekį. Dėl to galima apibendrintai sakyti, kad naudoto FP kiekis neturėjo pastebimos įtakos KB kiekiui hidrolizės produktuose.

**2.9 lentelė.** Fermentinės hidrolizės stadijos įtaka kolageninių baltymų (KB) pasiskirstymui hidrolizės produktuose, kai šarminio apdorojimo stadijai naudojamas MgO

Hidrolizės produktas	Šarminio apdorojimo su MgO stadijos trukmė, val.			
	48		48	
	Apdorojimo fermentu stadijoje fermentinio preparato Vilzim PRO Conc naudota, % hidrolizuojamos odos masės			
	0 %	1 %	0 %	3 %
	Fermentinio apdorojimo stadijos trukmė, val.			
	0	48	0	48
<b>Skystas hidrolizatas</b>				
KB, g	0,30	3,09	0,30	2,92
KB, % hidrolizės produktuose esančio kiekio	5,8	58,1	6,1	58,4
<b>Kietos liekanos</b>				
KB, g	-	1,92	-	1,77
KB, % hidrolizės produktuose esančio kiekio	-	36,1	-	35,5

Iš gautų duomenų (2.10 lentelė) pastebėta, kad dedant daugiau FP, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> skystame hidrolizate rasta šiek tiek mažiau.

Hidrolizės metu, kuomet šarminei apdorojimo stadijai naudojamas MgO gautas visiškai kitoks Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kiekio pasiskirstymas gautuose produktuose (žr. 2.10 lentelė), nei produktuose po hidrolizės, kur šarminei apdorojimo stadijai naudojamas NaOH (žr. 2.7 lentelė). Pirmuoju hidrolizės atveju skystame hidrolizate Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lieka tik 5,1–5,9 % (kietose liekanose atitinkamai 94,1–94,9 %) kai hidrolizuojant antruoju būdu (šarminei stadijai dedant NaOH) hidrolizate Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> būna net 46,0–62,1%.

**2.10 lentelė.** Fermentinės hidrolizės stadijos įtaka  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pasiskirstymui hidrolizės produktuose, kai šarminio apdorojimo stadijai naudojamas MgO

Hidrolizės produktas	Šarminio apdorojimo su MgO stadijos trukmė, val.			
	48		48	
	Apdorojimo fermentu stadijoje fermentinio preparato Vilzim PRO Conc naudota, % hidrolizuojamos odos masės			
	0 %	1 %	0 %	3 %
	Fermentinio apdorojimo stadijos trukmė, val.			
	0	48	0	48
<b>Skystas hidrolizatas</b>				
$\text{Cr}_2\text{O}_3$ , g/l	0,25	0,34	0,25	0,27
$\text{Cr}_2\text{O}_3$ , g	0,013	0,0144	0,013	0,0117
$\text{Cr}_2\text{O}_3$ , % hidrolizės produktuose esančio kiekio	2,8	3,1	2,7	2,4
<b>Kietos liekanos</b>				
masė, g	-	3,71	-	3,73
$\text{Cr}_2\text{O}_3$ , g	-	0,435	-	0,460
$\text{Cr}_2\text{O}_3$ , % hidrolizės produktuose esančio kiekio	-	94,1	-	94,9

### 2.2.3.1.3. Hidrolizatų IR spektroskopija

Gauti hidrolizatai buvo tiriami infraraudonosios spektroskopinės analizės būdu. Šis fizikinės analizės metodas naudojamas pagrindinėms funkcinėms grupėms ir ryšiams nustatyti. Iš IR spektrų galima sužinoti svarbios informacijos apie molekulių struktūrą. Bangos skaičiaus matavimo vienetai yra atvirkštiniai centimetrai ( $\text{cm}^{-1}$ ), o infraraudonoji sritis yra nuo 4000 iki  $400 \text{ cm}^{-1}$  [68].

IR spektroskopijos metodu buvo analizuoti du hidrolizės produktai:

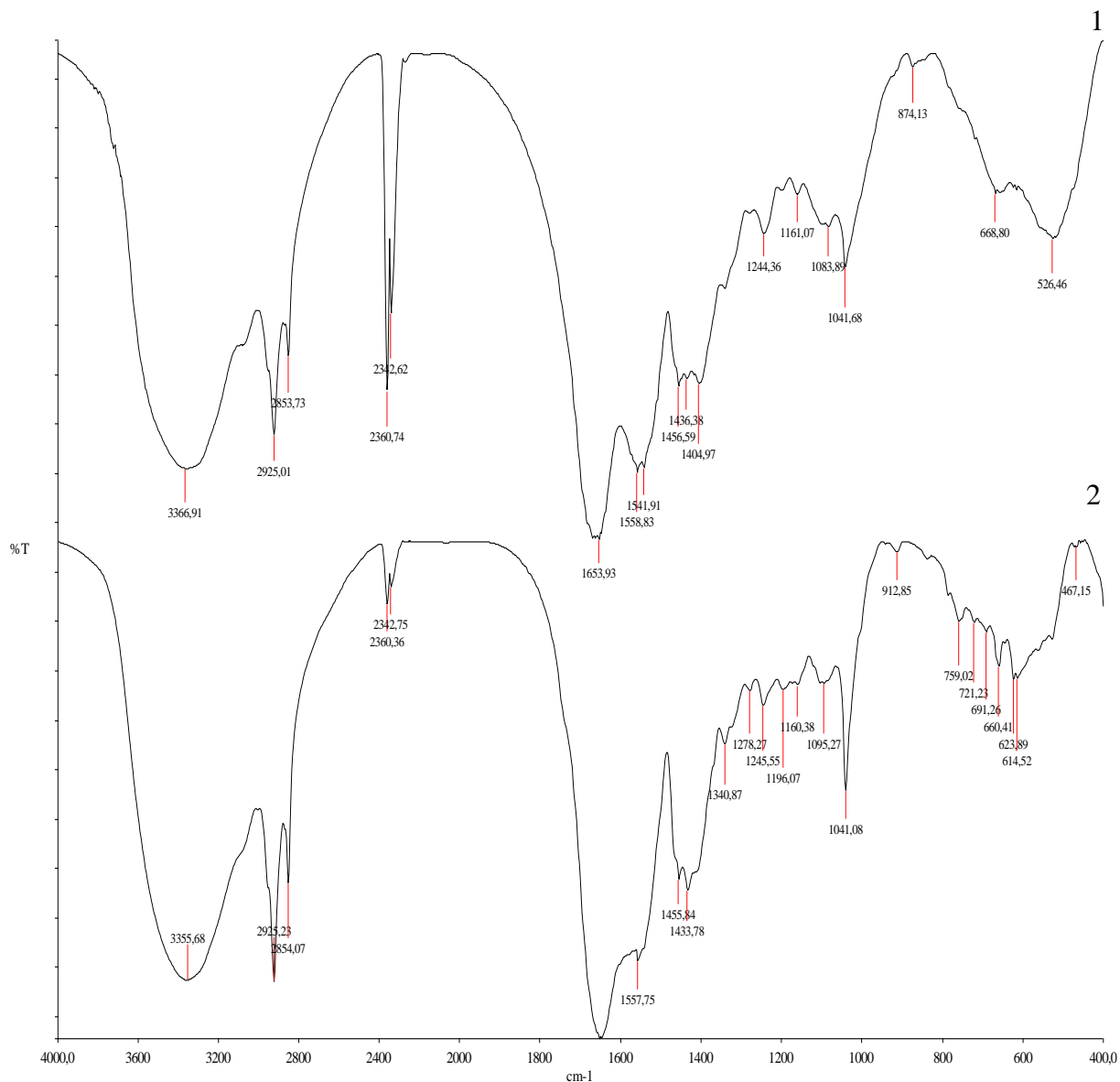
I – hidrolizatas, gautas po hidrolizės, kai šarminio apdorojimo stadijai naudojamas NaOH; fermentinio apdorojimo stadijoje fermentinio preparato Vilzim PRO Conc dedama 4 % hidrolizuojamos odos masės, o šios stadijos trukmė 8 val.

II – hidrolizatas, gautas po hidrolizės, kai šarminio apdorojimo stadijai naudojamas MgO; fermentinio apdorojimo stadijoje fermentinio preparato Vilzim PRO Conc dedama 3 % hidrolizuojamos odos masės, o šios stadijos trukmė 48 valandos.

Abu hidrolizatai prieš analizę buvo išdžiovinti iki absoliučiai sausų likučių ir po to analizuoti. Analizės rezultatai pateikti 2.11 lentelėje bei 2.5 paveiksle.

2.11 lentelė. Būdingos smailės hidrolizatų IR spektruose

Funkcinė grupė ar ryšys, kuriam priskiriami svyravimai	Intervalas, $\text{cm}^{-1}$		1 spektras	2 spektras
	Nuo	Iki	Smailės maksimumas, $\text{cm}^{-1}$	
N-H; OH	4000	3007	3366,91	3355,68
C-H	3007	2823	2925,01	2925,23
=C=O "amidinis ryšys I"	1847	1578	1653,93	1653,02
=C=O "amidinis ryšys II"	1578	1482	1558,83	1557,75
=C=O "amidinis ryšys III"	1482	1407	1456,59	1455,84



2.5 pav. Hidrolizatų IR spektrai. 1 – I hidrolizatas; 2 – II hidrolizatas

Spektrų palyginimui parinktos smailės, kurios būdingos abiem spektrams.

Iš 2.5 pav. ir 2.11 lentelės galima matyti, kad spektruose yra stebimos gana plačios smailės prie 3355–3366  $\text{cm}^{-1}$ , kurios priskiriamos vandeniliniam ryšiui. 2823–3007  $\text{cm}^{-1}$  intervale matomos C-H funkcinėi grupei priskiriamos smailės. Smailės, kurios yra intervale tarp 1847–1578, 1578–1482, 1482–1407  $\text{cm}^{-1}$  atitinkamai būdingos I, II, III amidiniams ryšiams.

Iš IR analizės metu gautų spektrų įvertinimo galima teigti, kad skirtingu hidrolizės būdu gautų hidrolizės produktų spektrai yra panašūs. Tai matyti iš tuose pačiuose intervaluose esančių smailių. Kita vertus, iš spektrų pastebima, kad pasirinkus I hidrolizės būdą, gautos šiek tiek intensyvesnės hidrolizatų smailės nei II hidrolizės būdu gautų hidrolizatų.

Visgi, apibendrintai galima sakyti, kad nors ir atliekant hidrolizę skirtingais būdais, esminių skirtumų hidrolizatų spektruose nėra. Hidrolizatų spektrai iš esmės yra panašūs į kolageno spektrus, tik yra papildomų smailių, kurios greičiausiai atspindi kitas medžiagas, atsідūrusias hidrolizate hidrolizės metu.

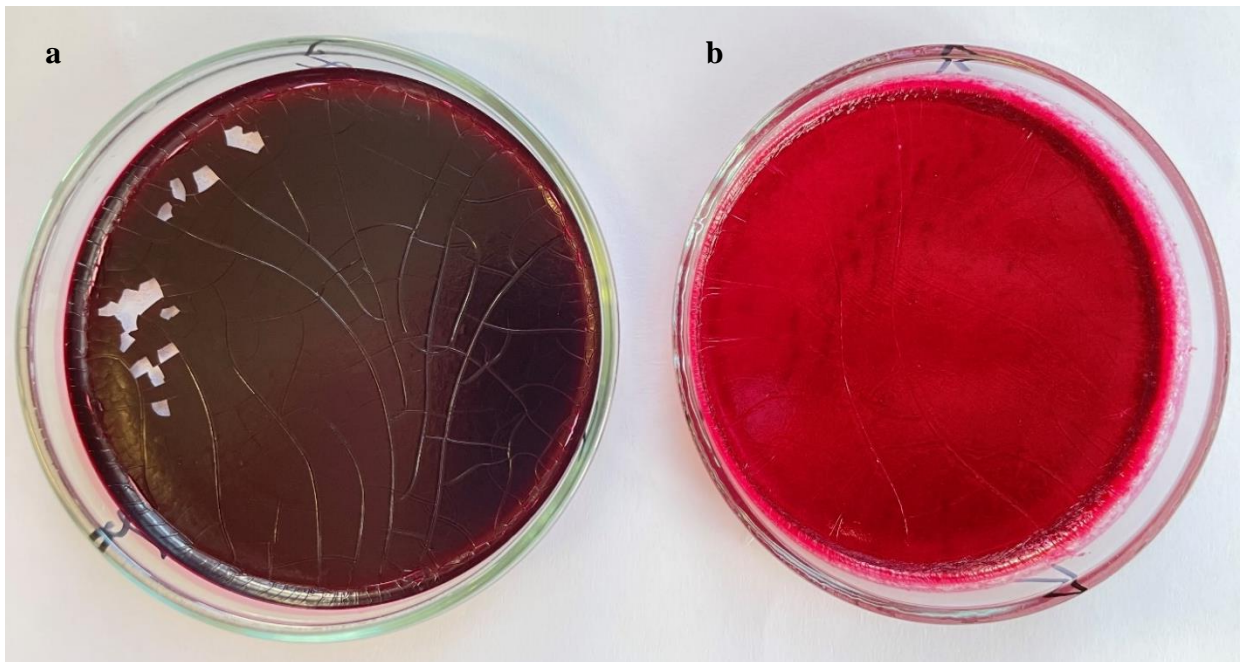
#### **2.2.3.1.4. Hidrolizės rezultatų įvertinimas ir tinkamiausių hidrolizės parametrų parinkimas**

Atlikus odos pluoštų šarminę-fermentinę hidrolizę dviem būdais, jie buvo tarpusavyje palyginti siekiant išsirinkti vieną iš jų ir jį naudoti tęsiant tolimesnius tyrimus. Pagrindiniai parametrai, kurie buvo lyginami tarpusavyje tai:

I būdas – kai šarminio apdorojimo stadijai naudojamas NaOH. Gauti rezultatai parodė, kad FP kiekis ir fermentinio apdorojimo stadijos trukmė turi įtakos hidrolizuotų baltymų kiekiui. Beje, pastebėta, kad fermentinio apdorojimo trukmė yra svarbesnis veiksnys, nei FP kiekis, kadangi pratęsus hidrolizę nuo 6 iki 8 val., baltyminių medžiagų padaugėja apie 10 %. Kitą vertus, toks trukmės prailginimas turi neigiamą pusę: taip pat padidėja ir chromo junginių skystame hidrolizate. Šiuo hidrolizės būdu gautų hidrolizatų vizualus vertinimas parodė, kad gauta hidrolizatų spalva yra labai ryškios raudonos spalvos (žr. 2.6 pav. a).

Vertinant ir lyginant skaičius, kurie apibrėžia sauso hidrolizato likučio, chromo ir baltyminių medžiagų kiekius, galima sakyti, kad tikriausiai nemažą dalį sudaro ir dažikliai, riebinančios medžiagos, užpildai ir kt. Tad apibendrintai galima sakyti, kad šis metodas tinka baltymų atgavimo požiūriu, tačiau nėra labai geras dėl didelio chromo junginių kiekio skystame hidrolizate. Kadangi chromo junginių kiekis skyrėsi priklausomai nuo hidrolizės parametrų, reikėtų atlikti išsamesnę analizę.

II būdas – kai šarminio apdorojimo stadijai naudojamas MgO. Šiuo metodu didžiausia chromo junginių dalis lieka kietose liekanose ir siekia ten beveik 95 %, kai tuo tarpu I būdu lieka tik 40–54 %. Pastebėta, kad FP kiekio keitimas nuo 1 iki 3 % praktiškai neturėjo jokios įtakos tiek BBK, tiek KB kiekiui hidrolizatuose. Kita vertus, baltymų kiekis skystuose hidrolizatuose, gautais po hidrolizės II būdu, yra mažesnis nei po hidrolizės I būdu: atitinkamai 63,9–64,5 ir 75,4–87,5 KB ir 66–67,8 ir 74,8–85,3 BBK. Deja, hidrolizato spalva šiuo būdu gauto skysto hidrolizato buvo labai šviesi, lyginant su I būdu gauto hidrolizato (žr. 2.6 pav. b).



**2.6 pav.** 50 °C temperatūroje išdžiovinti skysti hidrolizatai, gauti: a – I hidrolizės būdu; b – II hidrolizės būdu

#### **2.2.4. Hidrolizato panaudojimas chromintam pusgaminiui apdoroti**

Remiantis hidrolizatų sudėties tyrimais ir nustatius, kad hidrolizuojant pirmuoju būdu (kai šarminio apdorojimo stadijai naudojamas NaOH; fermentinio apdorojimo stadijoje fermentinio preparato Vilzim PRO Conc dedama 4 % hidrolizuojamos odos masės, o šios stadijos trukmė 8 val.) hidrolizate lieka pakankamai daug chromo junginių, baltyminių medžiagų ir dažiklių, buvo nuspręsta pabandyti panaudoti tokį hidrolizatą chrominto pusgaminio dažymui. Tokio panaudojimo atveju, tai, kad hidrolizate lieka pakankamai daug chromo junginių neturėtų jokios neigiamos reikšmės.

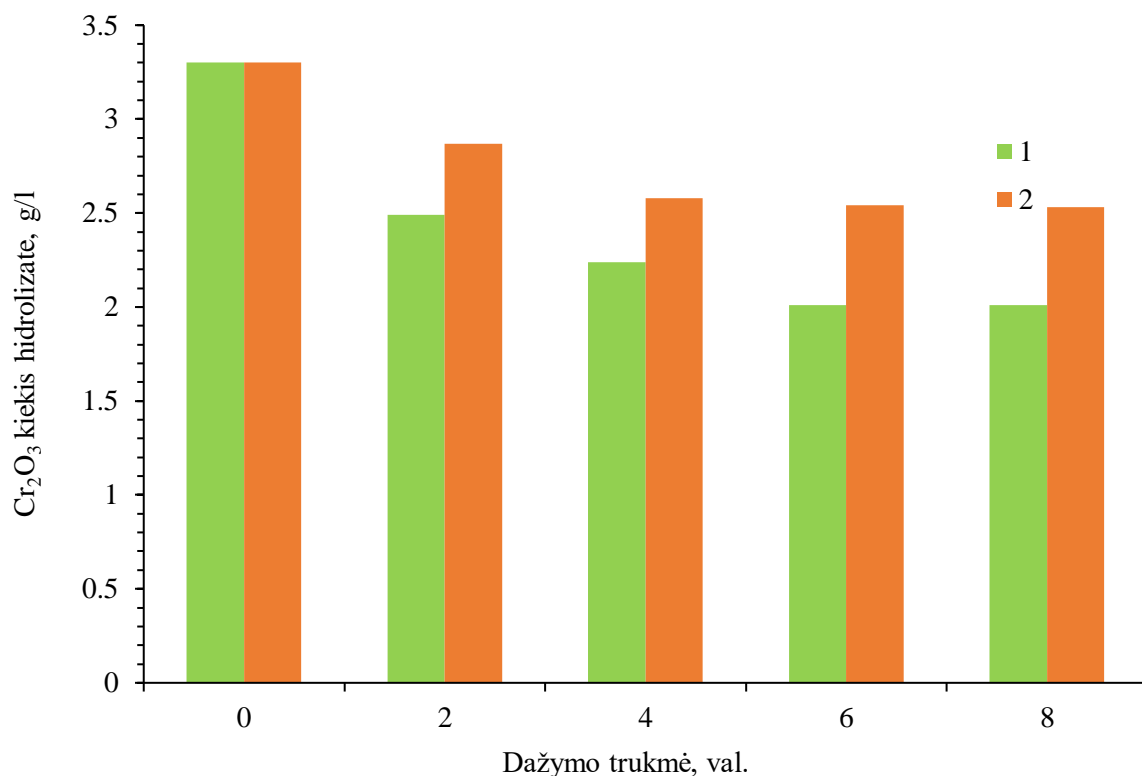
##### **2.2.4.1. Pusgaminio dažymas hidrolizatu**

Pasirinktas hidrolizatas buvo naudojamas chromintos odos pusgaminio dažymui. Kartu buvo stebima neutralizacijos įtaka baltymų ir chromo junginių sorbcijai, taip pat neutralizacijos įtaka mechaninėms ir fizikinėms odos savybėms. Naudojant apdorojimus pasirinktais būdais toliau buvo tiriama hidrolizato kiekio įtaka dažiklio skvarbai, nustatoma odos fizikinių ir mechaninių savybių priklausomybė nuo dažymo būdo, bei vertinama rūgštinio apdorojimo po riebinimo įtaka pusgaminio savybėms.

##### **2.2.4.1.1. Neutralizavimo įtaka baltymų ir chromo junginių sorbcijai**

Apdoroti chromintą pusgaminį hidrolizatu, t.y. atlikti dažymo procesą pasirinktos tokios sąlygos: hidrolizatas – 300 % chrominto pusgaminio masės, temperatūra – 60 °C; trukmė – 8 val., režimas – maišoma nepertraukiamai. Įprastai prieš dažymą chromintas pusgaminis yra neutralizuojamas, kad jo pH padidėtų iki 6–7. Esant tokiam pusgaminio pH vyksta tolygus dažiklių skverbimasis į dermą, ir, ypač svarbu, riebinančių medžiagų emulsijos skverbimasis, po dažymo atliekamo įriebinimo metu.

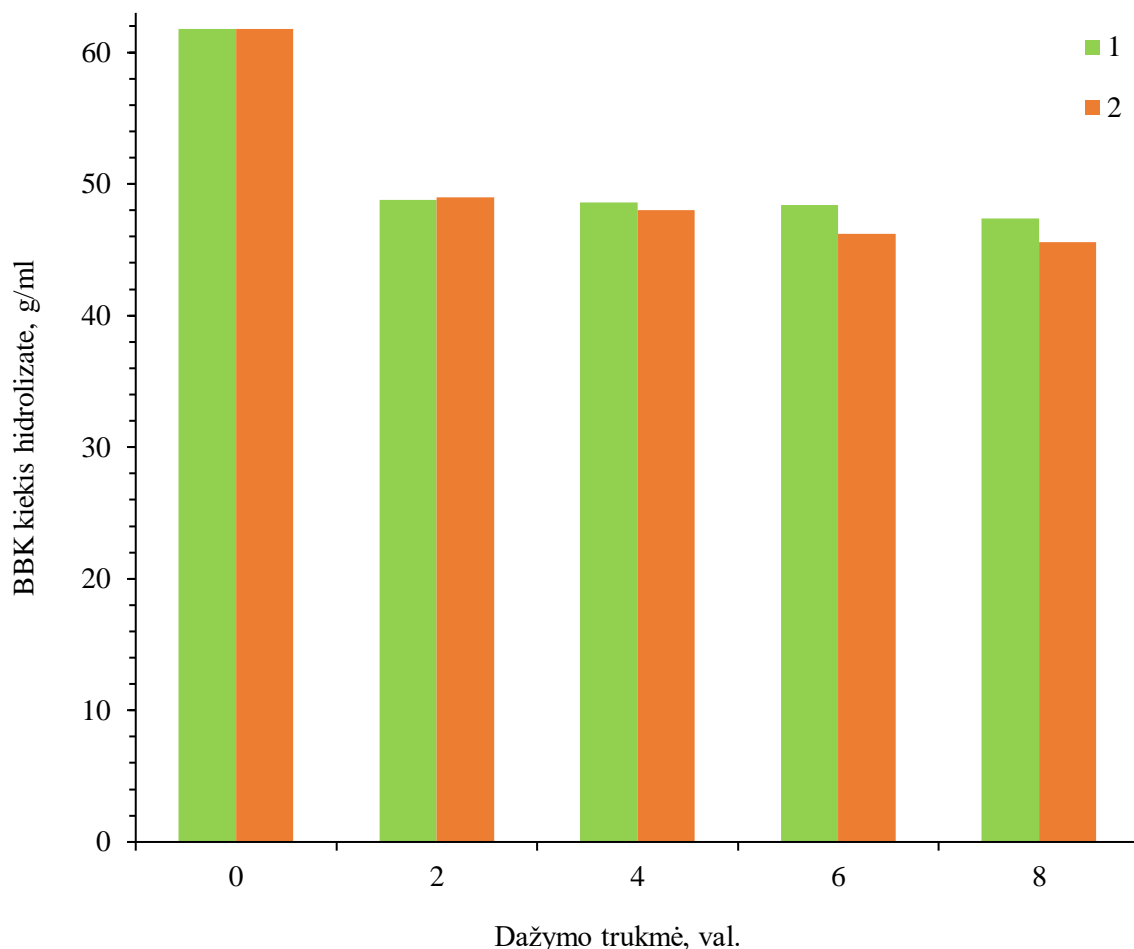
Kadangi naudoto hidrolizato pH buvo 10,5, tai buvo padaryta prielaida, kad toks hidrolizatas atliks ir neutralizuojančios medžiagos funkciją, todėl bandiniai buvo dažomi atlikus neutralizaciją ir jos neatlikus. Pirmuoju atveju odos pusgaminiai prieš dažymo procesą buvo papildomai plauti vandeniu, neutralizuoti ir vėl plauti. Antruoju atveju – tik plauti vandeniu prieš dažymą. Dažant kas 2 valandos buvo nustatomi baltymų ir chromo oksido kiekiai apdorojimo tirpale. Gauti rezultatai pateikti 2.7 ir 2.8 paveiksluose.



**2.7 pav.**  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  kiekio hidrolizate kitimas odos dažymo metu: 1 – dažant praplautą ir neutralizuotą chromintos odos pusgaminį; 2 – dažant tik praplautą chromintos odos pusgaminį

Kaip pateikta 2.7 paveiksle, neutralizuoto prieš dažymą pusgaminio dažymo metu chromo oksido kiekis hidrolizate mažėjo proporcingai greičiau nei pusgaminio, kuris buvo tik praplautas prieš dažymą be neutralizacijos. Taigi neutralizacija skatino chromo junginių sorbciją apdorojamu pusgaminio.

Taip pat iš gautų rezultatų matyti, kad daugiau  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  lieka tame hidrolizate, kuriuo dažytas tik praplautas chromintos odos pusgaminis. Dažant neutralizuotą pusgaminį po proceso hidrolizate liko 60,9 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pradinio kiekio, dažant tik praplautą pusgaminį, hidrolizate jo lieka 76,7 %. Tokiam skirtumui įtakos turi pH, kuris yra mažesnis ten, kur nevykdyta neutralizacija, dėl to antruoju atveju terpė buvo rūgštesnė ir tai įtakojė mažesnio  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  kiekio įsiskverbimą į odos pusgaminį.



**2.8 pav.** BBK kiekio hidrolizate kitimas dažymo metu: 1 – dažant praplautą ir neutralizuotą chromintos odos pusgaminį; 2 – dažant tik praplautą chromintos odos pusgaminį

Bendras baltymų kiekis chrominto pusgaminio dažymo metu hidrolizate keitėsi labai panašiai abiem atvejais – per pirmas dvi valandas BBK sumažėjo nuo 61,8 g/ml iki 48,8–49,0 g/ml, per likusias dažymo proceso trukmės valandas neutralizuoto pusgaminio dažymo metu BBK mažėjo šiek tiek lėčiau, kol pasiekė 47,4 g/ml, o dažant pusgaminį be neutralizacijos hidrolizate BBK sumažėjo iki 45,6 g/ml.

2.8 paveiksle pateikti rezultatai parodo, kad dažant neutralizuotą pusgaminį bendras baltymų kiekis sumažėja iki 76,7 %, o po dažymo tik praplauto pusgaminio bendras baltymų kiekis lieka labai panašus – 73,8 %. Vadinasi, ketvirtadalis baltymų patenka į odos pusgaminį. Atitinkamai galima teigti, kad BBK požiūriu neutralizacijos proceso įtaka nebuvo didelė.

#### **2.2.4.1.2. Neutralizavimo įtaka odos pusgaminio mechaninėms ir fizikinėms savybėms**

Siekiant geriau išsiaiškinti neutralizavimo reikšmę dažant hidrolizatu, odos bandiniai buvo nudažyti, įriebinti, išdžiovinti ir nustatytos jų fizikinės ir mechaninės savybės, tokios kaip: tempiamasis stipris ir santykinė ištįsa. Odos bandiniai buvo apdorojami trimis būdais:



I būdas – kuomet bandinys buvo praplautas ir dažytas naudojant 300 % chrominto pusgaminių masės hidrolizato;

II būdas – kai antrasis bandinys buvo neutralizuotas ir tik tada dažomas naudojant 300 % chrominto pusgaminių masės hidrolizato.

III būdas – palyginimui buvo paruoštas trečias bandinys, kuriam atlikta neutralizacija ir dažymas naudojant 1,5 % chrominto pusgaminių masės *Sellaset rot H* dažiklio.

Po dažymo visi bandiniai buvo riebinami ir išdžiovinti. Nustatyti fizikiniai ir mechaniniai bandinių rodikliai pateikti 2.12 lentelėje.

**2.12 lentelė.** Dažytų ir riebinėtų odos pusgaminių fizikinės ir mechaninės savybės

Pusgaminis	pH po riebinimo proceso	Dichlormetanu ekstrahuojamų medžiagų kiekis, %	Tempiamasis stipris, N/mm <sup>2</sup>	Santykinė ištįsa pasiekus apkrovą 10 N/mm <sup>2</sup> , %
Dažytas hidrolizatu (be neutralizavimo)	6,8	3,3	11,08	94,8
Dažytas hidrolizatu (po neutralizavimo)	7,4	3,1	10,55	88,8
Dažytas pagal įprastą metodiką naudojant dažiklį <i>Sellaset rot H</i> po neutralizavimo	3,7	11,2	12,89	105,3

Gauti rezultatai rodo, kad stipriausias ir didžiausią santykinę ištįsą turintis pusgaminis yra tas, kuris apdorotas pagal įprastą metodiką. Lyginant pusgaminius kurie dažyti su hidrolizatu matyti, kad tiek tempiamasis stipris, tiek santykinė ištįsa didesni yra kai prieš dažymą hidrolizatu nėra atliekama neutralizacija.

Taip pat matyti, kad dažymas hidrolizatu turėjo neigiamos įtakos dichlormetanu ekstrahuojamų medžiagų kiekiui. To priežastimi gali būti per aukštas tirpalo pH riebinimo metu, dėl ko riebinančios medžiagos neužsifiksuoja odoje, nes riebalinė emulsija esant tokiam pH nesuyra. Taigi, per aukštas pH tikriausiai lėmė mažą medžiagos, ekstrahuojamos dichlormetanu, kiekį ir, dėl šios priežasties, mažesnę eksperimentinių mėginių atsparumą tempimui.

#### **2.2.4.1.3. Naudoto dažyti hidrolizato kiekio įtaka dažiklio skvarbai**

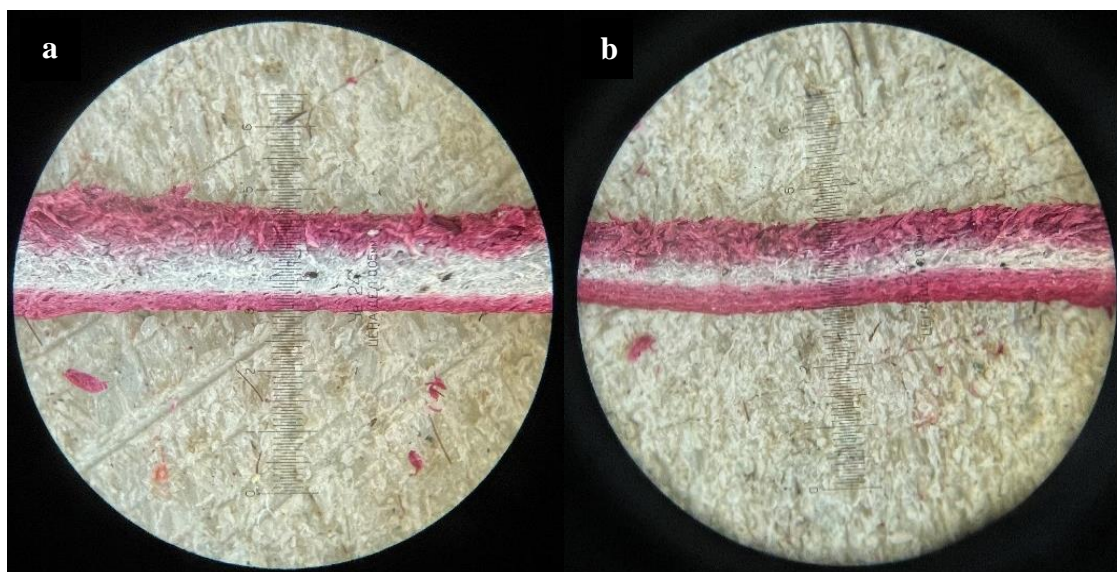
Atlikus tempiamojo stiprio ir santykinės ištįsos tyrimą, pagal gautus geresnius rezultatus (pusgaminių nudažyto hidrolizatu be neutralizavimo) pasirinkta, kad hidrolizato kiekio dažymo procesui įtakos tyrimas bus atliktas kai prieš dažymą nebus vykdoma neutralizacija. Dažymo procesui naudoti du bandiniai, vienas iš jų dažomas naudojant 150 % chrominto pusgaminių masės hidrolizato, kitas – 300 % hidrolizato, ir abu bandiniai vėliau riebinami. Po šių šlapios apdailos procesų odos bandiniai paliekami pilnai išdžiūti kambario temperatūroje. Šie odos bandiniai trijose skirtingose vietose perpaunami ir stebint pjūvius pro mikroskopą nustatoma dažiklio skvarba bandiniuose.

### 2.13 lentelė. Dažiklio skvarbos priklausomybė nuo hidrolizato kiekio

Hidrolizato kiekis, %	pH po riebinimo proceso	Dažiklio skvarba išviršiniame sluoksnyje, %	Dažiklio skvarba poodiniame sluoksnyje, %	Pradažytas sluoksnių storis, %
150	4,22	19,2	20,5	39,6
300	5,28	22,3	33,7	56,0

**Pastaba:** dažomo pusgaminio storis buvo 1,1–1,3 mm.

Kaip pateikta 2.13 lentelėje, dažiklis geriau skverbiasi pro poodini sluoksnį, nei pro išviršinį, nepriklausomai nuo hidrolizato kiekio dažymo metu. Matoma, kad naudojant daugiau hidrolizato, jo daugiau prasiskverbia į gilesnius chromintos odos pusgaminio sluoksnius, tačiau paviršiniam odos dažymui visiškai užtenka ir 150 % hidrolizato.



**2.9 pav.** a – pjūvis odos, dažytos naudojant 150 % chrominto pusgaminio masės hidrolizato; b – pjūvis odos, dažytos naudojant 300 % chrominto pusgaminio masės hidrolizato (didinimas x15)

Atsižvelgiant į rezultatus, pateiktus 2.13 lentelėje ir 2.9 paveiksle pateiktus pjūvių vaizdus, matyti, kad odos paviršiniam dažymui užtenka naudoti 150 % hidrolizato nuo pusgaminio masės.

#### 2.2.4.1.4. Naudoto dažyti hidrolizato ir dedamos po riebinimo rūgšties kiekių įtaka pusgaminio pH

Remiantis aukščiau aprašytų tyrimų rezultatais galima teigti, kad hidrolizatas, gautas iš dėvėtos odos, gali būti naudojamas odos chrominto pusgaminio dažymui. Kadangi hidrolizato pH po hidrolizės su NaOH būna 10,12–10,86, o pH po hidrolizės su MgO tarp 8,04–8,30, nuspręsta, kad tokiu atveju neutralizavimo procesas gali būti praleistas. Svarbu yra optimizuoti skruzdžių rūgšties kiekį, kad pagerinti riebalų sukibimą su odos audiniu ir tokiu būdu gauti kokybišką odą.

Kaip matyti iš 2.12 lentelės, dažymui naudojant 300 % hidrolizato ir atliekant pH nustatymą po riebinimo proceso, odos be neutralizacijos pH siekė 6,8, odos su neutralizacija pH 7,3, o pagal įprastą metodiką su Sellaset Rot H dažikliu dažytos odos pH buvo 3,7. Kaip nurodoma literatūroje, dažymas

gali būti pradedamas esant ir aukštesniam pH, tokiam kaip 5,5–6,5, tačiau gale dažymo proceso pH sumažinamas iki 3–4 tam, kad būtų užfiksuojama spalva [46].

Palyginus pH 2.13 lentelėje matoma, kad dažiklio – hidrolizato kiekis taip pat turi įtakos pH vertei po riebinimo proceso. Dėl to buvo nustatoma kiek papildomai skruzdžių rūgšties reikia įdėti riebinimo proceso metu, kad gauti geresnes odos gaminio savybės, o tam tikslui įgyvendinti buvo nustatomas pH. Pagal įprastą metodiką riebinimo metu dedamas 1 % skruzdžių rūgšties. Po maišymo matuojamas pH, kuris atitinkamai mažinamas pridėdant papildomai skruzdžių rūgšties, jei yra gaunamas per didelis. Maišymas pratęsiamas ir vėl pamatuojama pH vertė. Kartojama, kol pH pasiekia 3–4. Rezultatai pateikti 2.14 lentelėje.

**2.14 lentelė.** Skruzdžių rūgšties kiekio įtaka tirpalo pH.

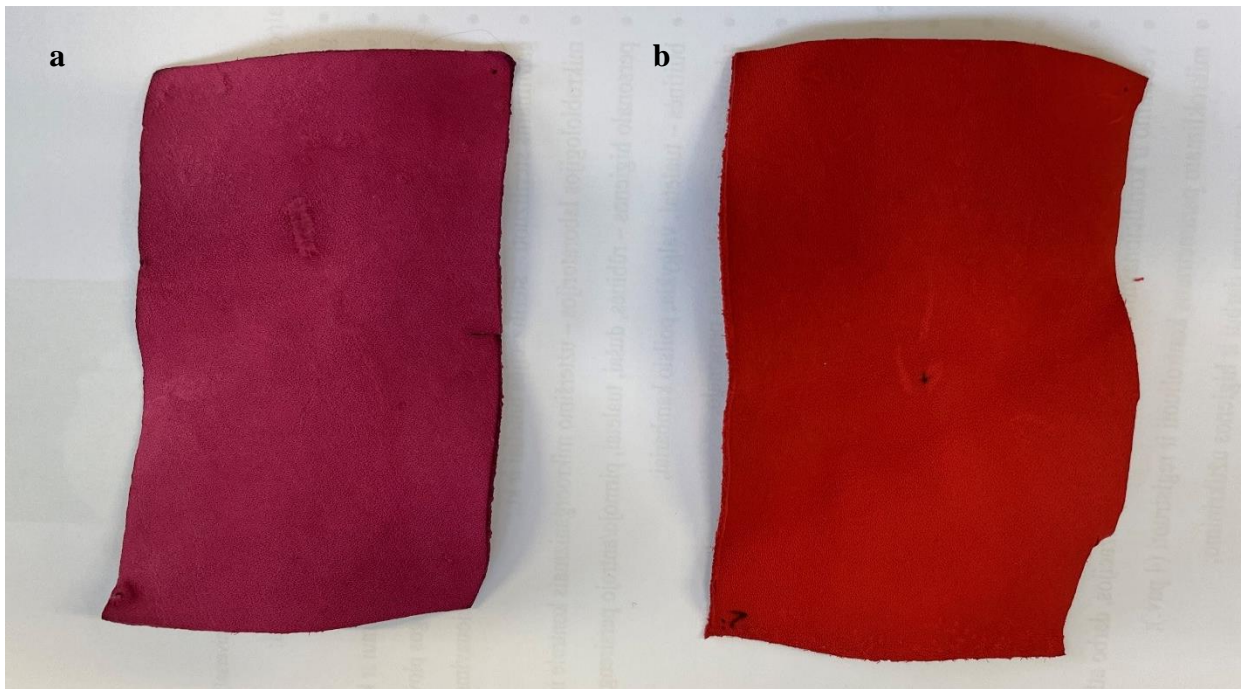
Skruzdžių rūgštis, %	pH vertė, kai dažyta hidrolizatu, dedant 150 %	pH vertė, kai dažyta hidrolizatu, dedant 300 %
1	4,22	5,28
1,5	3,90	4,50
2,0	–	4,28
2,5	–	3,97

Iš 2.14 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad dažant naudojant 150 % hidrolizato, skruzdžių rūgšties užtenka įdėti 1,5 %, kad pH pasiektų reikiamą vertę nuo 3 iki 4. Tuo tarpu naudojant 300 % hidrolizato, reikia panaudoti 2,5 % skruzdžių rūgšties. Vadinas, kuo didesnis hidrolizato kiekis naudojamas, tuo daugiau reikia įdėti skruzdžių rūgšties, kad pasiekti tinkamą pH riebinimo metu, tam, kad riebalai geriau prisiskverbtų į odą ir joje užsifikuotų.

#### **2.2.4.1.5. Odos fizikinių ir mechaninių savybių priklausomybė nuo dažymo būdo**

Nustačius dažiklio skvarbos priklausomybę nuo naudoto dažyti hidrolizato kiekio, buvo pastebėta, kad paviršiniam odos dažymui galima naudoti mažiau hidrolizato – 150 %, tokiu būdu gaunamas pradažytų sluoksnių storis siekia 39,6 %.

Atitinkamai buvo atliktas eksperimentas, kurio metu odos bandiniui su 150 % hidrolizatu buvo atliktas dažymas ir įriebinimas. Išdžiovinus nustatytos fizikinės ir mechaninės savybės. Kadangi hidrolizato pH buvo 10,5, tai pusgaminis prieš dažymo procesą buvo tik praplautas vandeniu. Po dažymo pusgaminis buvo įriebinamas pagal įprastą metodiką, bet pridėdant padidintą kiekį skruzdžių rūgšties – 1,5 %. Papildomai dar vienas bandinys buvo dažytas ir įriebintas pagal įprastą metodiką. Gauti bandiniai po procesų palikti džiūti kambario temperatūroje per naktį. Pusgaminiams išdžiūvus (žr. 2.10 pav.) buvo nustatyta dažiklio skvarbos priklausomybė nuo dažymo būdo bei nustatytos fizikinės ir mechaninės savybės. Gauti rezultatai pateikiami 2.15, 2.16 lentelėse ir 2.11 paveiksle.

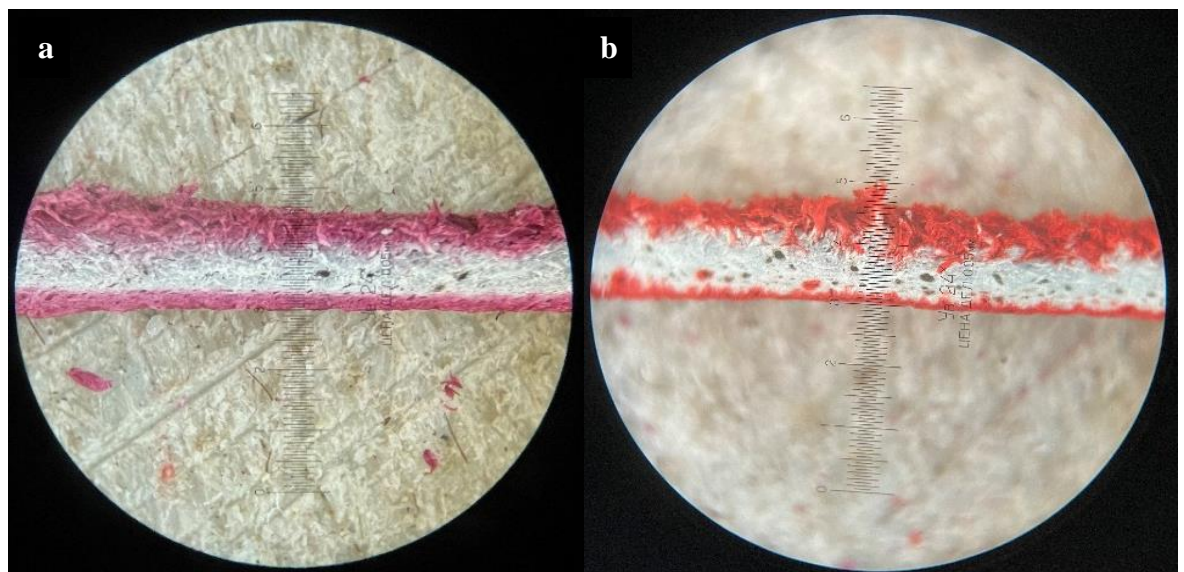


**2.10 pav.** a – oda, dažyta naudojant 150 % hidrolizato; b – oda, dažyta įprastu būdu

**2.15 lentelė.** Dažiklio skvarbos priklausomybė nuo dažymo būdo

Dažymo būdas	Dažiklio skvarba išviršiniame sluoksnyje, %	Dažiklio skvarba poodiniame sluoksnyje, %	Pradažytas sluoksnių storis, %
Dažyta hidrolizatu, dedant 150 %	17,3	20,8	38,4
Dažyta įprastu būdu	7,3	7,4	14,8

**Pastaba:** dažomo pusgaminio storis buvo 1,1–1,3 mm.



**2.11 pav.** a – pjūvis odos, dažytos naudojant 150 % hidrolizato; b – pjūvis odos, dažytos įprastu būdu (didinimas x15)

**2.16 lentelė.** Odos pusgaminio cheminiai, fizikiniai ir mechaniniai rodikliai

Rodikliai	Dažymo būdas	
	Dažyta hidrolizatu, dedant 150 %	Dažyta įprastu būdu
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kiekis, %	4,8	4,5
Dichlormetane tirpių medžiagų kiekis, %	6,3	12,3
Suvirimo temperatūra, °C	112,4	109,7
Tempiamasis stipris, N/mm <sup>2</sup>	10,6	11,0
Santykinė ištįsa pasiekus apkrovą 10 N/mm <sup>2</sup> , %	49,9	70,1

2.16 lentelėje pateikti cheminiai, fizikiniai bei mechaniniai rodikliai. Iš pateiktų rezultatų matyti, kad didesnė santykinė ištįsa ir tempiamasis stipris buvo pusgaminio, dažyto įprastu būdu. Tuo tarpu hidrolizatu dažytas pusgaminis turi 20 % mažesnę santykinę ištįsą nei įprastu būdu dažytas gaminys, tačiau stipris tempiant skiriasi nedaug – tik 0,4 N/mm<sup>2</sup>.

Lyginant su literatūroje pateikiamais duomenimis, odos tempiamasis stipris dažniausiai svyruoja tarp 8–25 N/mm<sup>2</sup>, priklausomai nuo galvijo odos kilmės, gyvūno amžiaus, apdailos procesų ir riebinančių medžiagų kiekio odoje. Kuo daugiau riebinančių medžiagų odoje, tuo tempiamasis stipris dažnai būna didesnis. Taigi šiuo atveju mažesnę stiprį galėjo nulemti mažesnis dichlormetanu ekstrahuojamų medžiagų kiekis odoje.

Palyginus nustatytas suvirimo temperatūras galima teigti, kad abu bandiniai po dažymo ir riebinimo procesų pasižymi geru termostabilumu, nes gautos temperatūros yra aukštesnės nei 100 °C. Tokias aukštas suvirimo temperatūras galimai lemia susidarę dažymo metu papildomi tarpmolekuliniai ryšiai, dėl kurių padidėja kolageno atsparumas tempiant bandinį ir taip pakyla suvirimo temperatūra.

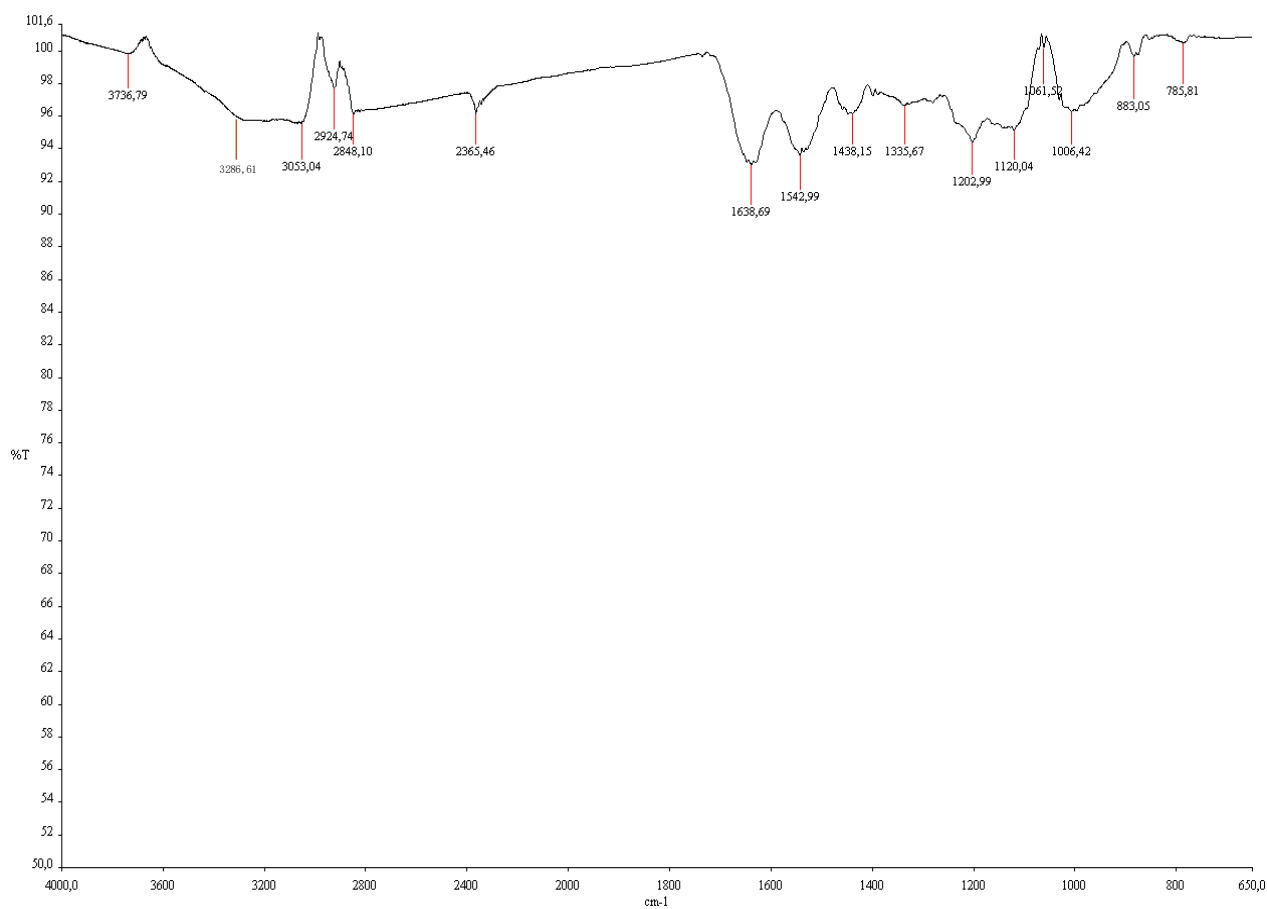
Apibendrinant šiuos rezultatus galima teigti, kad naudojant 150 % hidrolizato chromintos odos dažymui galima gauti kokybiškai nudažytą odą (žr. 2.11 pav.), kuri pasižymi geru atsparumu tempiant, didesne suvirimo temperatūra ir dideliu chromo junginių kiekiu, dėl to oda pasižymi geresniu termostabilumu. Visgi, dar reikėtų parinkti optimalesnes riebinimo sąlygas, kad būtų gautas didesnis riebinančių medžiagų kiekis odoje ir tuo pačiu galimai padidėtų odos atsparumas, pailgėjimas tempiant bei tempiamasis stipris.

#### 2.2.4.2. Odos bandinių IR analizė

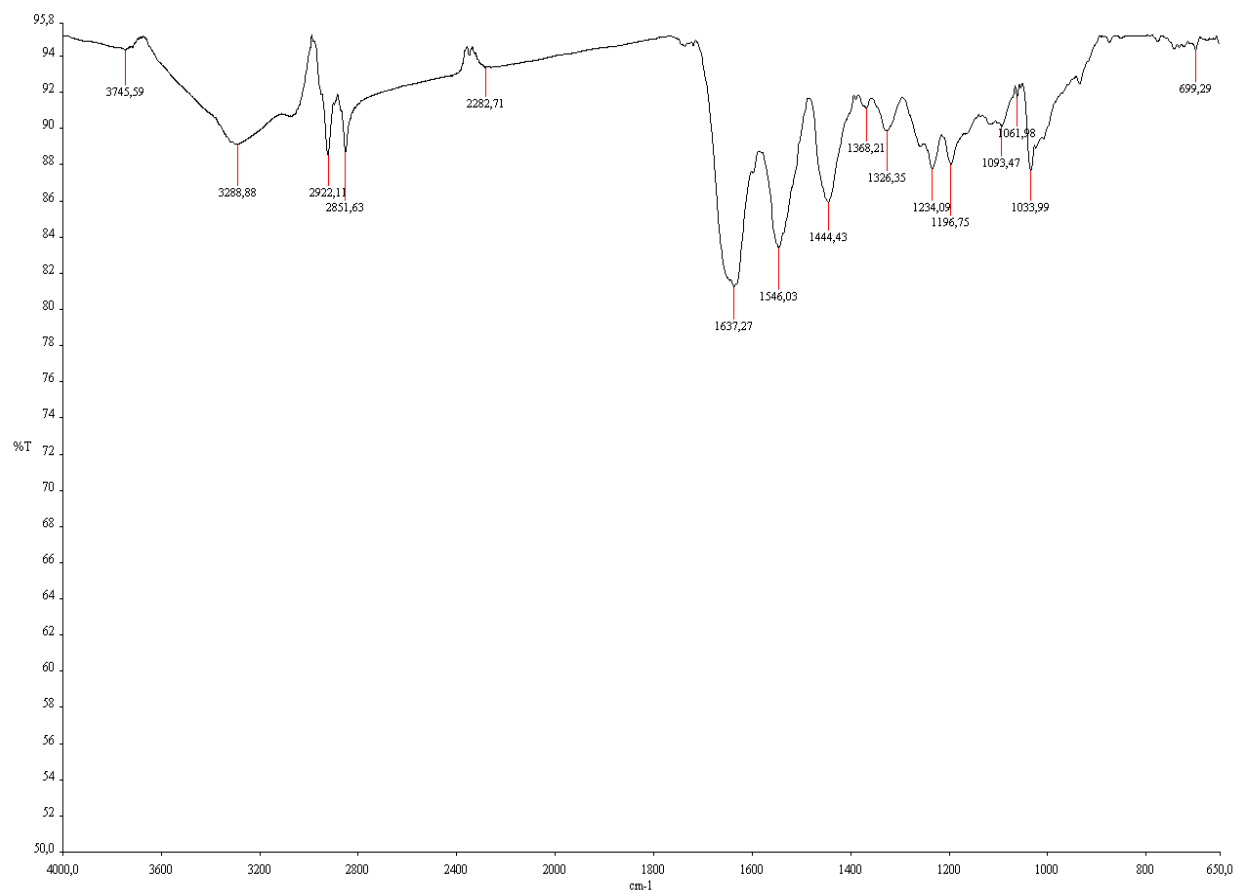
Po odos pusgaminio nudažymo buvo norima pažiūrėti ir įvertinti galimai esančius bandinių struktūros pokyčius, kai skirtingu būdu atliekamas jų dažymas. Dėl to bandiniams buvo atlikta infraraudonoji spektroskopinė analizė, po kurios analizuojant bandinių spektrus nustatytos pagrindinės funkcinės grupės ar/ir ryšiai, kuriems priskiriami matomi svyravimai tam tikruose spektrų intervaluose. Šios spektroskopijos metodu buvo analizuojami du odos pusgaminiai, iš kurių: I – odos, dažytos naudojant 150 % chrominto pusgaminio masės hidrolizato (žr. 2.12 pav.), o II – odos, dažytos įprastu būdu (žr. 2.13 pav.). Gauti rezultatai taip pat pateikiami 2.17 lentelėje.

2.17 lentelė. IR spektroskopijos kiekybinė analizė po odos dažymo

Funkcinė grupė ar ryšys, kuriam priskiriami svyravimai	Intervalas, $\text{cm}^{-1}$		I spektras	II spektras
	Nuo	Iki	Smailės maksimumas, $\text{cm}^{-1}$	
N-H; OH	4000	3007	3286,61	3288,88
C-H	3007	2823	2924,74	2922,11
=C=O "amidinis ryšys I"	1847	1578	1638,69	1637,27
=C=O "amidinis ryšys II"	1578	1482	1542,99	1546,03
=C=O "amidinis ryšys III"	1482	1407	1438,15	1444,43



2.12 pav. Odos bandinio, dažyto naudojant 150 % chrominto pusbaminio masės hidrolizato, IR (I) spektras

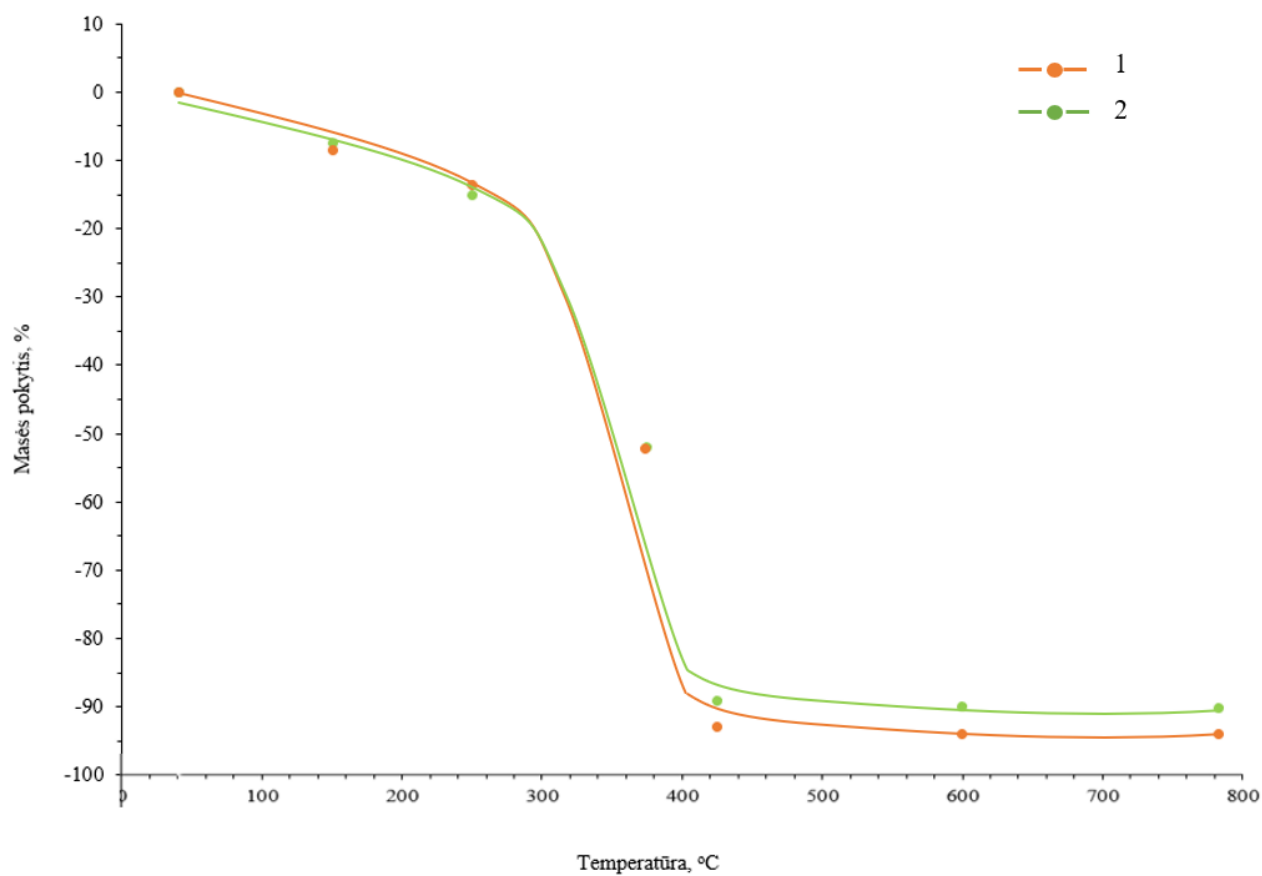


**2.13 pav.** Odos bandinio, dažyto įprastu būdu, IR (II) spektras

IR analizės metu nustatyta, kad odos bandinių, dažytų skirtingais metodais, spektrai yra gana panašūs pagal stebimas būdingas smailes ir jų intensyvumus. Įprastu būdu dažytos odos spektrui būdingos intensyvesnės smailės, nei odos, dažytos su 150 % hidrolizato. Visgi, abiejų bandinių spektrams yra būdingos tos pačios smailės, dėl to galima manyti, kad abiem bandiniam būdinga panaši supermolekulinė struktūra.

#### **2.2.4.3. Odos bandinių TGA rezultatai**

Termogravimetrinei analizei atlikti buvo panaudoti tie patys odos bandiniai, kurie naudoti ir infraraudonosios spektroskopijos analizei atlikti. Po odos bandinių termogravimetrinės analizės gauti rezultatai pateikiami 2.14 paveiksle. Jame matyti, kad masės mažėjimo pobūdis kaitinant labai panašus abiejų odos bandinių. Žiūrint į pateiktą paveikslą, procesą galima suskirstyti į tris etapus pagal masės mažėjimo pobūdį: I etapas – kuomet temperatūrų intervale nuo 40 iki 260 °C masė lėtai mažėja ir tai, matyt lemia, drėgmės tiek kapiliarinės, tiek hidratacinės netekimas. II – kai nuo 260 iki 420 °C masė mažėja sparčiausiai, nes prasideda akivaizdi baltymų destrukcija, ir III – kai nuo 420 iki 780 °C masės mažėjimas beveik nevyksta.



**2.14 pav.** Odos bandinių termogravimetrinės kreivės. Odos bandiniai dažyti: 1 – naudojant 150 % chrominto pusgaminio masės hidrolizato, 2 – įprastu būdu



### 3. Rekomendacijos

Siekiant sumažinti aplinkos taršą dėvėtai odos gaminiais rekomenduojama juos surinkti, išardyti atskiriant odines dalis nuo neodinių, odines dalis panaudoti kolageniniams hidrolizatams gaminti.

Pradžioje odines dalis reikia paruošti hidrolizei jas supjaustant iki mažesnių gabalėlių, po to juos susmulkinti iki odos pluoštų.

Odos pluoštų hidrolizę reikia vykdyti dvejomis stadijomis taip:

Šarminio apdorojimo stadija: odos pluoštai, H<sub>2</sub>O 1200 % (čia ir toliau % pluoštų masės), 2 % Ca(OH)<sub>2</sub>, temperatūra 50 °C, trukmė 30 min., maišoma nepertraukiamai; 10 % NaOH, trukmė 2 val., maišoma nepertraukiamai minėtoje temperatūroje.

Antroji stadija: temperatūra 50 °C, fermentinis preparatas Vilzim PRO Conc 4 %, trukmė 8 val., režimas – maišoma nepertraukiamai.

Hidrolizatą rekomenduojama panaudoti chromintų pusgaminių apdorojimui taikant tokią metodiką:

Plovimas: H<sub>2</sub>O 300 % (čia ir toliau % nuo odos pusgaminių masės), temperatūra 60 °C, trukmė 30 min.

Dažymas: 150 % hidrolizato, temperatūra 60 °C, trukmė 2 val.

Riebinimas: temperatūra 60 °C, naudojamos įprastos odų riebinimui skirtos medžiagos ir jų kiekiai, trukmė 1,5 val.; skruzdžių rūgštis 1,5 % (pH 3–4), trukmė 30 min.

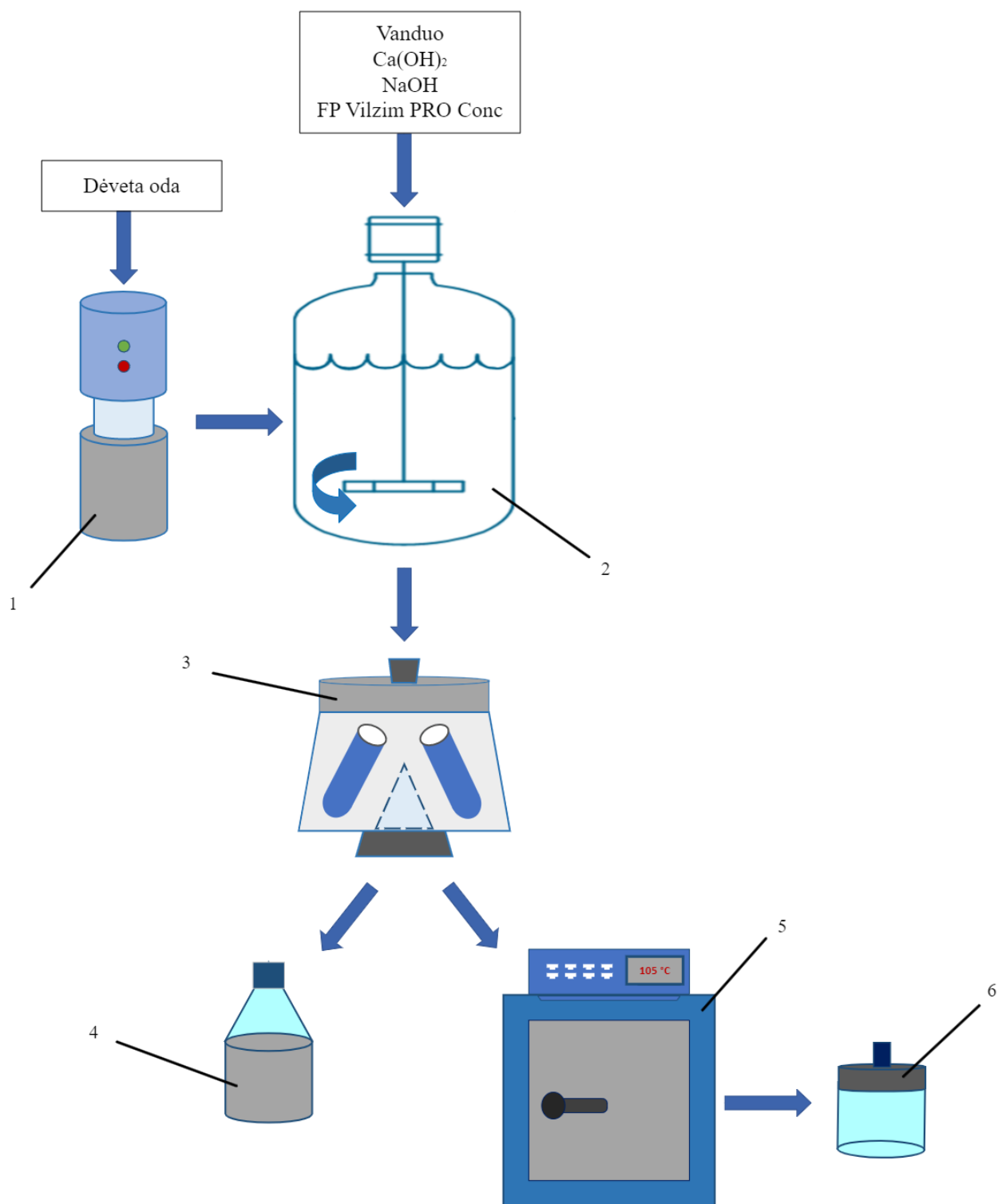
Plovimas: H<sub>2</sub>O 200 %, temperatūra 30 °C, trukmė 15 min.

Džiovinimas laisvoje būklėje iki 18–20 % drėgno.

Gautas odas galima naudoti kaip pusgaminius išdirbant įvairių artikulų odas taikant atitinkamus apdailos procesus.

Principinė aparatūrinė schema dėvėtos odos šarminės-fermentinės hidrolizės pavaizduota 3.1 paveiksle.

Dėvėtos odos išdirbimo procesas prasideda kai atpjauti maži odos gabalai susmulkinami homogenizatoriumi (1), gaunant odos pluoštus. Tuomet gauti odos pluoštai dedami į termostatuojamą reaktorių (2), kuriame yra integruota maišyklė. Taip pat į reaktorių yra dedamas reikiamas 2 % (% nuo odos masės) Ca(OH)<sub>2</sub> kiekis, įpilama 50 °C 1200 % distiliuoto vandens ir vykdomas maišymas 30 min. Po to įdedama 10 % NaOH ir maišoma 2 val. Toliau vykdomas fermentinis apdorojimas, pridedant 4 % fermentinio preparato Vilzim PRO Conc ir maišymas pratęsiamas dar 8 val. Viso odos išdirbimo metu palaikoma pastovi 50 °C temperatūra. Po apdorojimo gautas hidrolizatas patenka į centrifugą (3), kurioje 20 min. (3000 aps./min.) yra centrifuguojamas, atskiriant skystą hidrolizatą nuo kietų liekanų. Po centrifugavimo gautas skystas hidrolizatas patenka į sandarią laikymo talpą (4) ir gali būti iškart analizuojamas, o kietos liekanos pirmiausia džiovinamos džiovyklėje (5) 105 °C temperatūroje, po to surenkamos į sandarią laikymo talpą (6) ir tuomet atliekami tyrimai.



**3.1 pav.** Aparatūrinė dėvėtos odos šarminės-fermentinės hidrolizės schema. 1 – homogenizatorius, 2 – reaktorius, 3 – centrifuga, 4 – talpa hidrolizatui, 5 – džiovyklė, 6 – talpa kietoms liekanoms

#### 4. Darbuotojų sauga ir sveikata

Siekiant apsaugoti darbuotojų darbingumą, sveikatą ir gyvybę darbe, visuose darbovietės veiklos etapuose yra naudojamos įvairios prevencinės priemonės. Tokios priemonės apsaugo darbuotojus nuo profesinės rizikos arba bent kiek įmanoma ją sumažina. Saugias ir sveikatai nekenksmingas darbo sąlygas darbdaviai privalo sudarytos visiems dirbantiems savo darbuotojams. Kiekvieno darbuotojo darbo vieta turi atitikti įstatymų ir kitų norminių teisės aktų numatytus reikalavimus. Tokia vieta turi būti įrengta taip, kad joje dirbantis darbuotojas būtų apsaugotas nuo galimų traumų bei joje nebūtų pavojų keliančių rizikos veiksnių [69].

Kad užtikrinti darbuotojų saugą ir sveikatą yra siūloma imtis visų priemonių, kad rizikos veiksniai darbo vietoje būtų pašalinami arba sumažinami iki minimumo. Jeigu dėl darbo pobūdžio neįmanoma pavojingų veiksnių pakeisti kitais ir taip pašalinti rizikos, tuomet turi būti siekiama kiek galima tokią riziką sumažinti. Tam yra pasitelkiamos įvairios prevencijos ir apsaugos priemonės, pavyzdžiui [70, 71]:

- Tinkamas darbo procesų planavimas, tinkamų medžiagų ir darbo įrangos naudojimas;
- Kolektyvinės apsaugos priemonės;
- Asmeninių apsaugos priemonių aprūpinimas;
- Darbuotojų mokymai;
- Poveikio trukmės ir intensyvumo sumažinimas iki minimumo;
- Higienos priemonės.

Darbo vietose esančios cheminės medžiagos gali kelti pavojų darbuotojų saugai ir sveikatai dėl įvairių priežasčių:

- Kenksmingų fizikinių, cheminių ar toksiškų savybių;
- Slėgio ar temperatūros (karšti vandens garai);
- Savybės atmosferos deguonį išstumti iš darbo vietos;
- Jų būvio darbo vietoje.

Remiantis Europos direktyvomis ir teisės aktais, talpos su pavojingomis cheminėmis medžiagomis privalo būti tinkamai paženklintos. Informacija apie cheminių medžiagų pavojingumą turi būti pateikta ir saugos duomenų lapuose, kurie papildo informaciją, pateiktą etiketėje ant reagentų talpos [71].

Šiame baigiamajame magistro projekte buvo naudotos įvairios cheminės medžiagos, todėl žemiau pateikiamas jų keliamas pavojus, atsargumo priemonės ir pirmoji pagalba:

- Azoto rūgštis ( $\text{HNO}_3$ ). Tyrimo metu buvo naudojama 70 % koncentracijos rūgštis. Pagal reglamentą ji priskiriama šioms pavojingumo klasėms: oksiduojantieji skysčiai, metalų koroziją sukeliančios medžiagos, ūmus toksiškumas (įkvėpus), odos ėsdinimas/dirginimas, smarkus akių pažeidimas/akių dirginimas (žr. 2 priedas, 1 pav.). Dirbant su šia medžiaga rekomenduojamos prevencinės atsargumo priemonės: sandėliuoti kuo toliau nuo degių medžiagų, neįkvėpti garų, mūvėti apsaugines pirštines, dėvėti apsauginius drabužius, naudoti veido ir akių apsaugą. Patekus ant odos – nusivilki užterštus drabužius, odą gausiai plauti

vandeniui, patekus į akis – kelias minutes plauti vandeniui, išsiimti kontaktinius lęšius (jei tokie yra) ir toliau plauti akis, po to kreiptis į gydytoją [72].

- Dichlormetanas ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Odos bandinių ekstrahavimui buvo naudojamas dichlormetanas, kuris priskiriamas šioms pavojingumo klasėms: odos, akių dirginimas, kancerogeninis, specifinis toksiškumas konkrečiam organui po vienkartinio poveikio (žr. 2 priedas, 2 pav.). Darbo su šia medžiaga metu reikia stengtis neįkvėpti rūko/garų, mūvėti apsaugines pirštines, naudoti akių apsaugą. Patekus ant odos arba į akis – gausiai plauti vandeniui, poreikiui esant kreiptis į gydytoją [73].
- Natrio hidroksidas ( $\text{NaOH}$ , 99,0 %, granulės forma). Šarminės apdorojimo stadijos metu naudojamas 10 % (% nuo odos masės)  $\text{NaOH}$ . Ši medžiaga sukelia metalų koroziją, ėsdina odą, gali sukelti smarkų akių dirginimą (žr. 2 priedas, 3 pav.). Natrio hidroksido talpa turi būti laikoma sandariai uždaryta, o dirbant su ja mūvėti apsaugines pirštines ir naudoti akių apsaugos priemones. Nelaimės atveju – plauti vandeniui, kreiptis į gydytoją [74].
- Perchlorato rūgštis ( $\text{HClO}_4$ ). Chromo oksido odos bandiniuose nustatymo metu buvo naudojama perchlorato rūgštis (70 %), kuri priskiriama oksiduojantiems skysčiams, gali ėsdinti metalus, nudeginti odą ir sukelti smarkius akių pažeidimus (žr. 2 priedas, 4 pav.). Šią medžiagą reikėtų laikyti atokiau nuo degių medžiagų, nes gali sukelti gaisrą ir sprogimus. Dirbant stengtis neįkvėpti aerozolio. Patekus ant odos ar į akis, plauti vandeniui, jei reikia – kreiptis į gydytoją [75].
- Sieros rūgštis ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Kartu su perchlorato rūgštimi buvo naudojama sieros rūgštis (96 %) chromo oksido kiekio nustatymui odoje. Gali ėsdinti metalą, smarkiai nudeginti odą ir pažeisti akis (žr. 2 priedas, 5 pav.). Dirbant reikia mūvėti apsaugines pirštines, naudotis akių apsaugos priemonėmis. Jei sieros rūgštis patenka ant odos ar į akis, būtina kuo skubiau plauti vandeniui, skambinti į apsinuodijimų biurą arba kreiptis į gydytoją [76].

Apibendrinant galima pabrėžti, kad dirbant su cheminėmis medžiagomis reikia laikytis visų saugumo nurodymų, nepamiršti, kad pavojingos medžiagos turi būti laikomos gamintojo pakuotėje, sandėliuojamos vėdinamoje vietoje, saugiai užrakinus ir atskyrus nuo degių medžiagų. Dirbant saugoti save ir kitus, tinkamai ir pagal paskirtį naudoti asmenines apsaugos priemones (mūvėti apsaugines pirštines, dėvėti darbo drabužius, pagal poreikį naudoti veido ir akių apsaugą), nelaimės atveju (cheminei medžiagai patekus ant odos, į akis ar prarijus) imtis visų galimų priemonių cheminės medžiagos pašalinimui, jaučiant didesnius simptomus nedelsiant kreiptis į gydymo įstaigą. Tinkamos gesinimo priemonės pagal saugos duomenų lapus visoms aukščiau išvardintoms cheminėms medžiagoms yra labai panašios. Jomis visoms cheminėms medžiagoms gali būti: vandens purškimas, sausi gesinimo milteliai, ABC/BC-milteliai, anglies dioksidas. Taip pat šioms medžiagoms gali būti dar naudojamos alkoholiui atsparios putos (išskyrus sieros rūgščiai) [72, 73, 74, 75, 76].

## Išvados

1. Dėvėtą odą galima suhidrolizuoti šarminiu ir fermentiniu būdu, naudojant kaip šarmus  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  su  $\text{NaOH}$  arba  $\text{MgO}$ , o fermentinei stadijai proteolitinio veikimo fermentinį preparatą Vilzim Pro Conc. Hidrolizės procesui įtakos turi tiek hidrolizės būdas, tiek fermentinio preparato kiekis ir fermentinės stadijos trukmė.
2. Hidrolizatų sudėtis priklauso nuo hidrolizės būdo. Po jos hidrolizatuose lieka daug chromo junginių (46,0–62,1 % hidrolizuotame bandinyje buvusių chromo junginių), jei kaip šarmai naudojami  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  su  $\text{NaOH}$ , ir ženkliai mažiau (5,1–5,9 %), šarminio apdorojimo stadijai naudojant  $\text{MgO}$ .
3. Hidrolizatą galima panaudoti chrominto pusgaminiui apdorojimui-dažymui. Procesu metu pusgaminis prijungia dalį chromo junginių (23,3–39,1 %) ir baltyminių medžiagų (23,3–26,2 %) esančių hidrolizatuose, o dažiklis įsiskverbia pakankamai giliai, kad nudažymas atitiktų paviršinio dažymo reikalavimus.
4. Naudojant hidrolizatą pusgaminiumi dažyti galima praleisti neutralizavimą, nes neutralizavimo funkciją atlieka šarminis hidrolizato tirpalas apdorojimo juo metu. Įriebinant po tokio dažymo reikia dėti daugiau skruzdžių rūgšties (1,5 %) riebinančioms medžiagoms kokybiškai užfiksuoti.
5. Išdirbta, dažymui naudojant hidrolizatą, oda pasižymėjo aukšta suvirimo temperatūra (112,4 °C) ir didesniu chromo junginių kiekiu (4,8 %) lyginant su įprastu būdu išdirbta oda. Deja, odoje buvo mažiau riebinančių medžiagų, o tai, galimai, nulėmė mažesnę (10,6 N/mm<sup>2</sup>) tempiamąją stiprį ir santykinę pailgėjimą (49,9 %).

## Literatūros sąrašas

1. BASSO, T. P., T. O. BASSO and L. C. BASSO. *Biotechnological applications of biomass*. BoD–Books on Demand. 2021. p. 204. ISBN 9781-83881-182-2.
2. SREERAM, K. J. and T. RAMASAMI. Sustaining tanning process through conservation, recovery and better utilization of chromium. *Resources, Conservation and Recycling*. 2003, vol. 38, no. 3. pp. 185-212. ISSN 0921-3449.
3. SUNDAR, V. J., et al. Recovery and utilization of chromium-tanned proteinous wastes of leather making: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2011, vol. 41, no. 22. pp. 2048-2075. ISSN 1064-3389.
4. YORGANCIOGLU, A., B. BAŞARAN and A. SANCAKLI. Value addition to leather industry wastes and by-products: hydrolyzed collagen and collagen peptides. In: *Waste in Textile and Leather Sectors*. IntechOpen. 2020. p. 131. ISBN 978-1-78985-244-8.
5. COPPOLA, D., et al. Marine Collagen from alternative and sustainable sources: extraction, processing and applications. *Marine Drugs*. 2020, vol. 18, no. 4. p. 214. ISSN 1660-3397.
6. KANAGARAJ, J., et al. Solid wastes generation in the leather industry and its utilization for cleaner environment—A review. *Journal of Scientific and Industrial Research*. 2006. pp. 541-548. ISSN 0975-1084.
7. OSTRAUSKAITĖ J. ir V. J. GRAŽULEVIČIUS. Polimerinių atliekų grįžtamasis perdirbimas. Mokomoji knyga. Kaunas, 2007. ISBN 978-9955-686-26-2.
8. LEÓN-LÓPEZ, A., et al. Hydrolyzed collagen—sources and applications. *Molecules*. 2019, vol. 24, no. 22. p. 4031. ISSN 1420-3049.
9. SATHISH, M., B. MADHAN and J. R. RAO. Leather solid waste: an eco-benign raw material for leather chemical preparation—A circular economy example. *Waste Management*. 2019, vol. 87. pp. 357-367. ISSN 0956-053X.
10. PHILLIPS, G. O. and P. A. WILLIAMS. *Handbook of Hydrocolloids*. Elsevier. 2009. ISBN 978-1-4398-0820-7.
11. YUSWAN, M. H., et al. Hydroxyproline determination for initial detection of halal-critical food ingredients (gelatin and collagen). *Food Chemistry*. 2021, vol. 337. 127762. ISSN 0308-8146.
12. ALI, E., et al. Gelatin controversies in food, pharmaceuticals, and personal care products: Authentication methods, current status, and future challenges. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* [interaktyvus]. 2018, vol. 58, no. 9. pp. 1495-151. [žiūrėta 2022-03-12]. Prieiga per: DOI:10.1080/10408398.2016.1264361.
13. CATALINA, M., et al. Influence of crosslinkers and crosslinking method on the properties of gelatin films extracted from leather solid waste. *Journal of Applied Polymer Science*. 2011, vol. 119, no. 4. pp. 2105-2111. ISSN 1097-4628.
14. MEYER, M. Processing of collagen based biomaterials and the resulting materials properties. *Biomedical Engineering Online* [interaktyvus]. 2019, vol. 18, no. 1. pp. 1-74. [žiūrėta 2022-03-17]. Prieiga per: DOI:10.1186/s12938-019-0647-0.
15. OLSEN, D., et al. Recombinant collagen and gelatin for drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2003, vol. 55, no. 12. pp. 1547-1567. ISSN: 0169-409X.

16. OMOLOSO, O., et al. Sustainability research in the leather industry: A critical review of progress and opportunities for future research. *Journal of Cleaner Production*. 2021, vol. 285. pp. 125441. ISSN 0959-6526.
17. SIVARAM, N. M. and D. BARIK. Toxic waste from leather industries. In: *Energy from toxic organic waste for heat and power generation*.. 2019, pp. 55-67. ISBN 978-0-08-102528-4.
18. VIDAURRE-ARBIZU, M., et al. From the leather industry to building sector: Exploration of potential applications of discarded solid wastes. *Journal of Cleaner Production*. 2021, vol. 291. p. 125960. ISSN 0959-6526.
19. CHOJNACKA, K., et al. Progress in sustainable technologies of leather wastes valorization as solutions for the circular economy. *Journal of Cleaner Production*. 2021, vol. 313. p. 127902. ISSN 0959-6526.
20. TAMOŠAUSKIENĖ J. Apie odos melanoma. Nacionalinis vėžio institutas. Vilnius, 2016. ISBN 978-609-8170-05-4.
21. BALČIŪNIENĖ J., ir kt. Šikšnų ir kailių technologijos pagrindai. Mokomoji Knyga. Kaunas, 1999. ISBN 978-609-02-0000-1.
22. ARDA, O., N. GÖKSÜGÜR and Y. TÜZÜN. Basic histological structure and functions of facial skin. *Clinics in Dermatology*. 2014, vol. 32, no. 1. pp. 3-13. ISSN 0738-081X.
23. PARISI, M., A. NANNI and M. COLONNA. Recycling of chrome-tanned leather and its utilization as polymeric materials and in polymer-based composites: A Review. *Polymers*. 2021, vol. 13, no. 3. pp. 429. ISSN: 2073-4360.
24. KOLOMAZNIK, K., et al. Leather waste - potential threat to human health, and a new technology of its treatment. *Journal of Hazardous Materials*. 2008, vol. 160, no. 2-3. pp. 514-520. ISSN 0304-3894.
25. POPIŢA, G., et al. Recovery of waste leather from tanneries as aggregate in composite materials. *Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Ambientum* [interaktyvus]. 2020, vol. 65. pp. 39-55. [žiūrėta 2022-03-06]. Prieiga per: DOI:10.24193/subbambientum.2020.2.03.
26. DOWLATH, M. J. H., et al. Application of advanced technologies in managing wastes produced by leather industries - An approach toward zero waste technology. *Concepts of Advanced Zero Waste Tools* [interaktyvus]. 2021. pp. 143-179. [žiūrėta 2022-02-27]. Prieiga per: DOI:10.1016/B978-0-12-822183-9.00007-6.
27. CABRERA-CODONY, A., et al. From biocollagenic waste to efficient biogas purification: Applying circular economy in the leather industry. *Environmental Technology & Innovation*. 2021, vol. 21. pp. 101229. ISSN 2352-1864.
28. ABREU, M. A. D. and S. M. TOFFOLI. Characterization of a chromium-rich tannery waste and its potential use in ceramics. *Ceramics International*. 2009, vol. 35, no. 6. pp. 2225-2234. ISSN 0272-8842.
29. RAO, J. R., et al. Green route for the utilization of chrome shavings (chromium-containing solid waste) in tanning industry. *Environmental Science & Technology* [interaktyvus]. 2002, vol. 36, no. 6. pp. 1372-1376. [žiūrėta 2022-03-06]. Prieiga per: DOI:10.1021/es015635s.
30. OCAK, B. Film-forming ability of collagen hydrolysate extracted from leather solid wastes with chitosan. *Environmental Science and Pollution Research* [interaktyvus]. 2018, vol. 25, no. 5. pp. 4643-4655. [žiūrėta 2022-03-20]. Prieiga per: DOI:10.1007/s11356-017-0843-z.

31. MALEK, A., M. HACHEMI and V. DIDIER. New approach of depollution of solid chromium leather waste by the use of organic chelates: Economical and environmental impacts. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, vol. 170, no. 1. pp. 156-162. ISSN 0304-3894.
32. JIANG, H., J. LIU and W. HAN. The status and developments of leather solid waste treatment: A mini – review. *Waste Management & Research*. 2016, vol. 34, no. 5. pp. 399-408. ISSN: 0734-242X.
33. AYELE, M., et al. A review on utilization routes of the leather industry biomass. *Advances in Materials Science and Engineering* [interaktyvus]. 2021, vol. 2021. [žiūrėta 2022-03-26]. Prieiga per: DOI:10.1155/2021/1503524.
34. YILMAZ, O., et al. Conversion of leather wastes to useful products. *Resources, Conservation and Recycling*. 2007, vol. 49, no. 4. pp. 436-448. ISSN 0921-3449.
35. ZHANG, Z., et al. Pyrolysis of sulfuric acid-treated chrome-tanned leather wastes: Kinetics, mechanism and evolved gas analysis. *Waste Management*. 2022, vol. 143. pp. 105-115. ISSN 0956-053X.
36. PATI, A., R. CHAUDHARY and S. SUBRAMANI. A review on management of chrome-tanned leather shavings: a holistic paradigm to combat the environmental issues. *Environmental Science and Pollution Research*. 2014, vol. 21, no. 19. pp. 11266-11282. ISSN 0944-1344.
37. JADHAV, N. C. and A. C. JADHAV. Waste and 3R's in footwear and leather sectors. In: *Leather and Footwear Sustainability*. 2020, pp. 261-293. ISBN 978-981-15-6298-3.
38. DING, X., et al. Effect of collagen hydrolysate obtained from leather waste on the setting, hydration and crystallization process of gypsum. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2022, vol. 110, pp. 158-167. ISSN 1226-086X.
39. STEFAN, D. S., et al. Composite polymers from leather waste to produce smart fertilizers. *Polymers*. 2021, vol. 13, no. 24. p. 4351. ISSN: 2073-4360.
40. ŠÁNEK, L., et al. Biodiesel production from tannery fleshings: Feedstock pretreatment and process modeling. *Fuel*. 2015, vol. 148. pp. 16-24. ISSN 0016-2361.
41. PENG, Y., et al. Evaluation for collagen products for cosmetic application. *International Journal of Cosmetic Science* [interaktyvus]. 2004, vol. 26, no. 6. p. 313. [žiūrėta 2022-03-20]. Prieiga per: DOI:10.1111/j.1467-2494.2004.00245\_2.x.
42. TEKLAY, A., et al. Preparation of value added composite boards using finished leather waste and plant fibers – A waste utilization effort in Ethiopia. *Clean Technologies and Environmental Policy*. 2017, vol. 19, no. 5. pp. 1285-1296. ISSN 1618-954X.
43. SAIKIA, P., et al. Development of a flexible composite from leather industry waste and evaluation of their physico-chemical properties. *Clean Technologies and Environmental Policy*. 2017, vol. 19, no. 8. pp. 2171-2178. ISSN 1618-954X.
44. DENIS, A., et al. Molecular weight determination of hydrolyzed collagens. *Food Hydrocolloids*. 2008, vol. 22, no. 6. pp. 989-994. ISSN 0268-005X.
45. LI, Y., et al. Research progress on resource utilization of leather solid waste. *Journal of Leather Science and Engineering*. 2019, vol. 1, no. 1. pp. 1-17. ISSN: 2524-7859.
46. PAUL, R., et al. Hydrolyzed collagen: A novel additive in cotton and leather dyeing. *Dyes and Pigments*. 2012, vol. 94, no. 3. pp. 475-480. ISSN 0143-7208.



47. YANG, H. and Z. SHU. The extraction of collagen protein from pigskin. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*. 2014, vol. 6, no. 2. pp. 683-687. ISSN 0975-7384.
48. SCOPEL, B. S., et al. Hydrolysis of chromium tanned leather waste: turning waste into valuable materials – A review. *Journal of the American Leather Chemists Association* [interaktyvus]. 2018, vol. 113, no. 4. pp. 122-129. [žiūrėta 2022-03-29]. Prieiga per: <https://journals.uc.edu/index.php/JALCA/article/view/1522>.
49. FERREIRA, M. J., et al. Alkaline hydrolysis of chromium tanned leather scrap fibers and anaerobic biodegradation of the products. *Waste and Biomass Valorization*. 2014, vol. 5, no. 4. pp. 551-562. ISSN 1877-2641.
50. TIAN, Z., et al. Regeneration of native collagen from hazardous waste: chrome-tanned leather shavings by acid method. *Environmental Science and Pollution Research*. 2020, vol. 27, no. 25. pp. 31300-31310. ISSN 0944-1344.
51. AMMASI, R., et al. Amino acid enriched proteinous wastes: recovery and reuse in leather making. *Waste and Biomass Valorization*. 2020, vol. 11, no. 11. pp. 5793-5807. ISSN 1877-2641.
52. JIAN, S., T. WENYI and C. WUYONG. Ultrasound-accelerated enzymatic hydrolysis of solid leather waste. *Journal of Cleaner Production*. 2008, vol. 16, no. 5. pp. 591-597. ISSN 0959-6526.
53. PECHA, J., et al. Technological-economic optimization of enzymatic hydrolysis used for the processing of chrome-tanned leather waste. *Process Safety and Environmental Protection*. 2021, vol. 152. pp. 220-229. ISSN 0957-5820.
54. SELVARAJ, S., et al. Chromium containing leather trimmings valorization: Sustainable sound absorber from collagen hydrolysate intercalated electrospun nanofibers. *Journal of Hazardous Materials*. 2021, vol. 405. p. 124231. ISSN 0304-3894.
55. CHAUDHARY, R. and A. PATI. Poultry feed based on protein hydrolysate derived from chrome-tanned leather solid waste: creating value from waste. *Environmental Science and Pollution Research*. 2016, vol. 23, no. 8. pp. 8120-8124. ISSN 0944-1344.
56. CANTERA, C. S., et al. Dechroming of shavings: Part 1: Enzymic alkaline treatment. Study of variables [interaktyvus]. 1994. [žiūrėta 2022-03-28]. Prieiga per: [https://digital.cic.gba.gob.ar/bitstream/handle/11746/3815/11746\\_3815.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://digital.cic.gba.gob.ar/bitstream/handle/11746/3815/11746_3815.pdf?sequence=1&isAllowed=y).
57. SASIA, A. A., P. SANG and A. ONYUKA. Recovery of collagen hydrolysate from chrome leather shaving tannery waste through two-step hydrolysis using magnesium oxide and bating enzyme [interaktyvus]. 2019, vol. 103, pp. 80-84. [žiūrėta 2022-03-28]. Prieiga per: <http://41.89.227.156:8080/xmlui/handle/123456789/872>.
58. GOLOVTEJEVA, A., D. KUCIDI and L. SANKIN. Laboratornyi praktikum po technologii kozhi i mecha. Legkayia I Pischevayia Promyshlenost. Moscow, 1982. (In Russian).
59. ZAIDES, A., A. MIKHAILOV and O. PUSHENKO. Modiphitsirovaniy method opredeleniya oksiprolina. *Biokhimiya*, vol. 1, pp. 5-6, 1964. (In Russian).
60. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS [LST EN ISO 5398-1:2007]. *Oda. Cheminis chromo oksido kiekio nustatymas. 1 dalis. Kiekybinis įvertinimas titravimo būdu*.
61. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS [LST EN ISO 4048:2008]. *Oda. Cheminiai tyrimai. Dichlormetane tirpios medžiagos ir laisvųjų riebalų rūgščių kiekio nustatymas*.

62. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION [ISO 3380:2015]. *Leather. Physical and mechanical tests. Determination of shrinkage temperature up to 100 °C.*
63. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS [LST EN ISO 4684:2006]. *Oda. Cheminiai tyrimai. Lakiųjų medžiagų nustatymas.*
64. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS [LST EN ISO 2589:2002]. *Oda. Fizikiniai ir mechaniniai bandymai. Storio nustatymas.*
65. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS [LST EN ISO 3376:2002]. *Išdirbta oda. Fizikiniai ir mechaniniai bandymai. Tempiamojo stiprio ir santykinės ištiesos nustatymas.*
66. KUBILIUS, K., V. VALEIKIENE and V. VALEIKA. Collagen hydrolysate from chromed shavings for leather finish. *Proceedings of the 8th international conference on advanced material and systems* [interaktyvus]. Rumunija, 2020, pp. 399-402. [žiūrėta 2022-04-23]. Prieiga per: <https://doi.org/10.24264/icams-2020.IV.10>.
67. KOCUREK, P., et al. Total control of chromium in tanneries – thermal decomposition of filtration cake from enzymatic hydrolysis of chrome shavings. *Waste Management & Research*. 2017, vol. 35, no. 4. pp. 444-449. ISSN: 0734-242X.
68. ŽŪKIENĖ, R. Spektrinė analizė. Metodinė priemonė. Kaunas, 2012. ISBN 9786094331565.
69. LIETUVOS RESPUBLIKOS SEIMAS. Lietuvos Respublikos darbuotojų saugos ir sveikatos įstatymas: 2003 m. Liepos 1 d. Nr. IX-1672. [Žiūrėta 2022-05-18]. Prieiga per: <https://e-seimas.lrs.lt>
70. LIETUVOS RESPUBLIKOS SOCIALINĖS APSAUGOS IR DARBO MINISTERIJA. Lietuvos Respublikos socialinės apsaugos ir darbo ministro ir sveikatos apsaugos ministro įsakymas: 2001 m. liepos 24 d. Nr. 97/406. [Žiūrėta 2022-05-18]. Prieiga per: <https://e-seimas.lrs.lt>
71. VALSTYBINĖ DARBO INSPEKCIJA. Praktiniai nurodymai dėl darbuotojų, kurie gali būti veikiami cheminių veiksnių darbo vietoje, saugos ir sveikatos. Vilnius: UAB „Pozicija“.
72. Saugos duomenų lapas pagal Reglamentą (EB) Nr. 1907/2006 (REACH), 2016. *Azoto Rūgštis*.
73. Saugos duomenų lapas pagal Reglamentą (EB) Nr. 1907/2006 (REACH), 2016. *Dichlormetanas*.
74. Saugos duomenų lapas pagal Reglamentą (EB) Nr. 1907/2006 (REACH), 2015. *Natrio Hidroksidas*.
75. Saugos duomenų lapas pagal Reglamentą (EB) Nr. 1907/2006 (REACH), 2016. *Perchlorato Rūgštis*.
76. Saugos duomenų lapas pagal Reglamentą (EB) Nr. 1907/2006 (REACH), 2015. *Sieros Rūgštis*.

## Priedai

### 1 priedas. Publikācijas darbo tema

1. Miškūnaitē, Livija; Valeika, Virgilijus. Utilization of Leather after Exploitation. Iš: International Congress on Scientific Advances (ICONSAD'21). Proceedings Book. December 22-25, 2021, pp. 529-534. ISBN 978-605-74234-9-8.
2. Miškūnaitē, Livija; Valeika, Virgilijus. Application of Hydrolysate Obtained from Exploited Leather for Processing of Leather. Iš: 2nd. International Symposium of Scientific Research and Innovative Studies (ISSRIS'22). Proceedings Book. March 02-05, 2022, pp. 358-364. ISBN 978-605-73639-1-6.

**2 priedas. Azoto rūgšties, dichlormetano, natrio hidroksido, perchlorato ir sieros rūgšties iespējamieji ženkli**



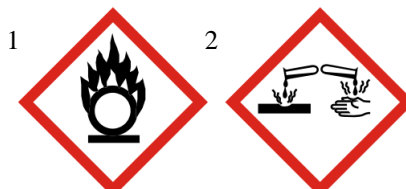
**1 pav.** Azoto rūgšties iespējamieji ženkli: 1 – degi, 2 – ēsdinanti, 3 – toksiska medžiaga



**2 pav.** Dichlormetano iespējamieji ženkli: 1 – kensminga, 2 – pavojīga sveikatai medžiaga



**3 pav.** Natrio hidroksido iespējamieji ženkli: 1 – ēsdinanti medžiaga



**4 pav.** Perchlorato rūgšties iespējamieji ženkli: 1 – degi, 2 – ēsdinanti medžiaga



**5 pav.** Sieros rūgšties iespējamieji ženkli: 1 – ēsdinanti medžiaga