



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Fermentinio apdorojimo įtakos odų tanidinimui tyrimai

Baigiamasis magistro projektas

Karolina Kazakevičiūtė

Projekto autorė

Prof. dr. Virgilijus Valeika

Vadovas

Kaunas, 2024



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Fermentinio apdorojimo įtakos odų tanidininimui tyrimai

Baigiamasis magistro projektas

Pramoninė biotechnologija (6211FX010)

Karolina Kazakevičiūtė

Projekto autorė

Prof. dr. Virgilijus Valeika

Vadovas

Doc. dr. Egidijus Griškonis

Recenzentas

Kaunas, 2024



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Karolina Kazakevičiūtė

Fermentinio apdorojimo įtakos odų tanidinimui tyrimai

Akademinių 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.

Karolina Kazakevičiūtė

Patvirtinta elektroniniu būdu

Kazakevičiūtė, Karolina. Fermentinio apdorojimo įtakos odų tanidinimui tyrimai. Magistro baigiamasis projektas / vadovas prof. dr. Virgilijus Valeika; Kauno technologijos universitetas, cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Biotechnologijos, Technologijų mokslai.

Reikšminiai žodžiai: oda, pikeliavimas, fermentai, augaliniai tanidai.

Kaunas, 2024. 60 p.

Santrauka

Atsižvelgiant į kasdien didėjantį vartojimą ir augančius gamybos mastus, susiduriama su aplinkosauginiais iššūkiais. Šios problemos neaplenkia ir odos pramonės, nes plikimas kalkėmis ir tanidinimas chromo junginiais yra taršūs, o susidariusių nuotėkų valymas brangus ir sudėtingas procesas.

Vienas iš šių problemų sprendimo būdų yra fermentinių preparatų panaudojimas išdirbant odas. Fermentų panaudojimo integravimu į pikeliavimo procesą siekiama sumažinti sunaudojamų cheminių medžiagų kiekį tolesniuose odos pusgaminio apdorojimo etapuose. Taip pat chromo junginių pakeitimas augaliniais tanidais gali būti viena iš alternatyvų sukurti tvaresnius produktus odos pramonėje, kurių kokybiniai rodikliai tenkintų pirkėjų poreikius.

Darbo metu buvo atlikti tyrimai siekiant įvertinti fermentinio apdorojimo įtaką pikeliavimui, chrominimui, tanidinimui ir šlapiosios apdailos procesams. Darbo metu buvo ištirtas fermentinių preparatų Lithudac L ir Oropon WB kazeinolitinis ir kolagenolitinis aktyvumas. Fermentinis preparatas Lithudac L buvo naudojamas pikeliavimo proceso metu. Nustatyta fermentinio preparato įtaka apdorotos odos savybėms, tokioms, kaip pašalinamų pikeliavimo metu kolageninių baltymų kiekis, odos poringumas, suvirimo temperatūra, tanidų skverbtis ir sunaudojimas. Taip pat buvo įvertinta fermentinio preparato įtaka odos ištraukų ir tanidinimo proceso tirpalų pH. Po chrominimo proceso buvo įvertintas chromo junginių kiekis odoje ir dichlormetane tirpių medžiagų kiekis bei mechaninės ir fizikinės savybės po įriebinimo. Fermentinio apdorojimo įtaka pikelio ir odos pusgaminio struktūros pokyčiams įvertinti buvo atlikta infraraudonoji spektroskopija ir termogravimetrinė analizė.

Šiame darbe nustatyta, kad fermentinis apdorojimas po pikeliavimo daro odos apdorojimo procesus efektyvesnius ir pagerina odos kokybinius rodiklius. Iš odos yra pašalinama daugiau nekolageninių baltymų, tanidai skverbiasi greičiau, suvirimo temperatūra didesnė, geriau absorbuoja įriebinančias medžiagas, sulėtėja terminė destrukcija.

Kazakevičiūtė, Karolina. Investigation of enzymatic treatment influence on leather tanning. Master's Final Degree Project / supervisor prof. dr. Virgilijus Valeika; The Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Biotechnology, Technological Sciences.

Keywords: leather, pickling, enzymes, vegetable tanning.

Kaunas, 2024. 60 pages.

Summary

Taking into account the daily increasing consumerism and growing scale of production, environmental challenges are faced. These problems do not escape the leather industry either, because lime unhairing and chromium tanning are processes, which pollutes the environment and the treatment of generated wastewater is an expensive and complex process

One of the solutions to these problems is the usage of enzymatic preparations into the hide treatment. The aim of integrating the enzyme preparation into the pickling process is to reduce the amount of chemicals used in the further stages of the leather semi-finished product processing. Also, the replacement of chromium compounds with vegetable tannins can be one of the alternatives to create a sustainable products and maintain the qualitative indicators, which would satisfy the needs of market..

During the work, studies were done in order to evaluate the influence of enzymatic treatment on pickling, chroming, tanning and the wet finishing process. During the work, the caseinolytic and collagenolytic activity of the enzyme preparations Lithudac L and Oropon WB was investigated. The enzyme preparation Lithudac L was used during the pickling process. The influence of the enzyme preparation on the properties of the treated skin, such as the amount of collagen proteins removed during pickling, the porosity of the skin, the shrinkage temperature, the penetration and consumption of tannins, was determined. The influence of the enzymatic preparation on the pH of skin extracts and tanning process solutions was also evaluated. After the chroming process, the amount of chromium compounds in the leather and the amount of substances soluble in dichloromethane, as well as the mechanical and physical properties after fatliquoring, were evaluated. Infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis were performed to evaluate the influence of enzymatic treatment on the changes in the structure of the pelt and the leather semi-finished product.

In this work, it was found that enzymatic processing after pickling makes skin processes more efficient and improves the quality indicators of the leather. More non-collagen proteins are removed from the skin, tannins penetrate faster, the shrinkage temperature is higher, absorption of fatty substances are better, thermal destruction slows down.

Turinys

Lentelių sąrašas	8
Paveikslų sąrašas	9
Santrumpų ir terminų sąrašas	10
Įvadas.....	11
1. Literatūros apžvalga	12
1.1. Odos išdirbimo procesai	12
1.2. Odos tanidinimas	16
1.2.1. Tanidinimas chromo junginiais	16
1.2.2. Bechromis tanidinimas	17
1.3. Fermentai odų pramonėje	20
1.3.1. Fermentų panaudojimas paruošiamuosiuose tanidinti išdirbimo procesuose	20
1.3.2. Fermentų įtaka tanidiniui ir šlapios apdailos procesams.....	21
1.4. Literatūros duomenų apibendrinimas	21
2. Medžiagos ir tyrimų metodai	22
2.1. Tyrimo objektas.....	22
2.2. Naudotos medžiagos.....	22
2.3. Bandinių paruošimas	23
2.4. Šlapios apdailos procesai.....	24
2.5. Fermentų kazeinolitinio aktyvumo nustatymas.....	25
2.6. Kolageninių baltymų kiekio nustatymas	26
2.7. Kolagenolitinio fermentinių preparatų aktyvumo nustatymas	27
2.8. Suvirimo temperatūros iki 100 °C nustatymas	27
2.9. Suvirimo temperatūros virš 100 °C nustatymas	27
2.10. Odos bandinių fiksavimas	27
2.11. Odos poringumo nustatymas	28
2.12. Drėgnio nustatymas	28
2.13. Sauso likučio nustatymas ir tanidų sunaudojimo apskaičiavimas	28
2.14. Odos pH nustatymas.....	29
2.15. Tirpalų pH nustatymas	29
2.16. Trivalenčio chromo oksido kiekio tirpale nustatymas.....	29
2.17. Odos fizikinės ir mechaninės savybės	30
2.18. Dichlormetane tirpių medžiagų kiekio nustatymas	30
2.19. Termogravimetrinė analizė.....	31
2.20. Infraraudonoji spektroskopinė analizė	31
3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas.....	32
3.1. Fermentinių preparatų Lithudac L ir Oropo WP aktyvumo nustatymas	32
3.2. Kolagenolitinio fermentinių preparatų aktyvumas	34
3.3. Pikeliavimo tyrimas.....	35
3.3.1. Fermentinio apdorojimo įtaka pikeliavimui	35
3.4. Paruošimo tanidinti įtaka augaliniam tanidiniui.....	38
3.4.1. Odos bandinių TGA analizė	40
3.4.2. IR spektroskopiniai tyrimai	42

3.5. Paruošimo tanidininimui įtaka chrominimui ir augaliniam tanidininimui	43
3.5.1. Pikeliavimo įtaka chrominimui	43
3.5.2. Fermentinio apdorojimo įtaka chrominto pusgaminio savybėms	45
3.5.3. Fermentais apdoroto chrominto pusgaminio savybės	48
3.5.4. IR spektroskopiniai tyrimai	48
3.5.5. Chromintų ir tanidintų augaliniais tanidais bandinių TGA analizė.....	49
3.6. Neutralizavimo ir įriebinimo įtaka odos mechaninėms ir fizikinėms savybėms.....	50
4. Rekomendacijų dalis	53
Išvados	55
Literatūros sąrašas	56
Priedai.....	61
1 priedas. Tirozino gradavimo kreivė.....	61
2 priedas. Hidroksiprolino gradavimo kreivė.....	61

Lentelių sąrašas

2.1 lentelė. Tyrimuose naudotos cheminės medžiagos ir jų savybės	22
2.2 lentelė. Tyrimuose naudoti techniniai produktai.....	22
2.3 lentelė. Odos bandinių apdorojimo procesai ir jų parametrai	23
2.4 lentelė. Odos bandiniams atlikti procesai	24
2.5 lentelė. Odos bandinių šlapios apdailos procesai ir jų parametrai	24
3.1 lentelė. Plikės kokybiniai rodikliai po pikeliavimo	36
3.2 lentelė. Pikeliuotų plikių IR spektroskopijos analizė.....	37
3.3 lentelė. Plikės po tanidinimo suvirimo temperatūra.....	39
3.4 lentelė. Tanidintos odos ištraukų ir tanidinimo tirpalų pH proceso pabaigoje	40
3.5 lentelė. Plikės kokybiniai rodikliai po tanidinimo	40
3.6 lentelė. Plikės bandinių po tanidinimo IR spektroskopijos analizė.....	43
3.7 lentelė. Chromintos plikės kokybiniai rodikliai	44
3.8 lentelė. Chromintos plikės IR spektroskopijos analizė	45
3.9 lentelė. Chromintos ir tanidintos augaliniais tanidais odos suvirimo temperatūros priklausomybė nuo tanidinimo trukmės ir paruošimo tanidinti būdo	46
3.10 lentelė. Tanidintos odos ištraukų ir tanidinimo tirpalų pH proceso pabaigoje kai tanidinama chrominta plikė	47
3.11 lentelė. Tanidintos po chrominimo plikės kokybiniai rodikliai	47
3.12 lentelė. Tanidintos po chrominimo ir išdžiovintos plikės savybės	48
3.13 lentelė. Chromintos plikės IR spektroskopijos analizė	48
3.14 lentelė. Išdirbtos odos fizikinės ir mechaninės savybės.....	52

Paveikslų sąrašas

1.1 pav. Odos išdirbimo procesams naudojamas būgnas pramonėje	13
1.2 pav. Odos išdirbimo procesų po tanidinimo schema	16
3.1 pav. Lithudac L proteolitinio aktyvumo priklausomybė nuo terpės pH ir temperatūros	33
3.2 pav. Oronon WB proteolitinio aktyvumo priklausomybė nuo terpės pH ir temperatūros	33
3.3 pav. Lithudac L kolagenolitinio aktyvumo priklausomybė nuo terpės pH esant 20 °C temperatūrai	34
3.4 pav. Oronon WB kolagenolitinio aktyvumo priklausomybė nuo terpės pH esant 20 °C temperatūrai	35
3.5 pav. Pikeliuotos plikės bandinių termogravimetrinės kreivės: 1 – pikeliuota plikė (kontrolinė); 2 – pikeliuota ir apdorota fermentu plikė	36
3.6 pav. Pikeliuotų plikės bandinių IR spektrai: 1 – pikeliuota plikė (kontrolinė); 2 – pikeliuota ir apdorota fermentu plikė	37
3.7 pav. Pikeliuota ir apdorota FP plikė (a), pikeliuota plikė po apdorojimo kvebracho tanidais (b); didinimas – 24 kartai.	38
3.8 pav. Tanidų skverbties per plikę priklausomybė nuo plikės paruošimo tanidinti būdo ir tanidinimo augaliniais tanidais trukmės	39
3.9 pav. Plikės bandinių po tanidinimo termogravimetrinės kreivės: 1, 3, 5 – pikeliuotos plikės po tanidinimo augaliniais tanidais (1 – mimozos; 3 – kaštono; 5 – kvebracho); 2, 4, 6 – pikeliuotos, apdorotos fermentu plikės ir po tanidinimo augaliniais tanidais (2 – mimozos; 4 – kaštono; 6 – kvebracho)	41
3.10 pav. Plikės bandinių po tanidinimo IR spektrai: 1, 3, 5 – pikeliuotos plikės po tanidinimo augaliniais tanidais (1 – mimozos; 3 – kaštono; 5 – kvebracho); 2, 4, 6 – pikeliuotos, apdorotos fermentu plikės ir po tanidinimo augaliniais tanidais (2 – mimozos; 4 – kaštono; 6 – kvebracho) ..	42
3.11 pav. Chromintos plikės termogravimetrinės kreivės: 1 – pikeliuota ir chrominta plikė (kontrolinė); 2 – pikeliuota, apdorota fermentu ir chrominta plikė	44
3.12 pav. Chromintos plikės IR spektrai: 1 – pikeliuota ir chrominta plikė (kontrolinė); 2 – pikeliuota, apdorota fermentu ir chrominta plikė	44
3.13 pav. Tanidų skverbtis per chromintą plikę priklausomai nuo paruošimo tanidinti būdo	46
3.14 pav. Plikės bandinių po chrominimo ir tanidinimo IR spektrai: 1, 3, 5 – pikeliuotos ir chromintos plikės po tanidinimo augaliniais tanidais (1 – eglės; 3 – kaštono; 5 kvebracho); 2, 4, 6 – pikeliuotos, apdorotos fermentu ir chromintos plikės po tanidinimo augaliniais tanidais (2 – eglės; 4 – kaštono; 6 – kvebracho)	49
3.15 pav. Plikės bandinių po chrominimo ir tanidinimo augaliniais tanidais termogravimetrinės kreivės: 1, 3, 5 – pikeliuotos, chromintos plikės po tanidinimo augaliniais tanidais (1 – eglės; 3 – kaštono; 5 kvebracho); 2, 4, 6 – pikeliuotos, apdorotos fermentu ir chromintos plikės po tanidinimo augaliniais tanidais (2 – eglės; 4 – kaštono; 6 – kvebracho)	50
3.16 pav. Išdirbtos odos bandiniai: 1, 3, 5 – išdirbant po pikeliavimo neapdorota fermentu (tanidinta: 1 – eglės; 3 – kaštono; 5 kvebracho tanidais); 2, 4, 6 – išdirbant po pikeliavimo apdorotos fermentu (tanidinta: 2 – eglės; 4 – kaštono; 6 – kvebracho tanidai)	51
4.1 pav. Odos apdorojimo technologinė schema augaliniais tanidais tanidintai odai išdirbti	54

Santrumpų ir terminų sąrašas

Santrumpos:

FP – fermentinis preparatas.

IR – infraraudonoji spektroskopija.

TGA – termogravimetrinės analizės.

Ivadas

Odos pramonė yra viena iš seniausių pramonės šakų, kurios gaminiai yra naudojami ir šiuolaikinėje visuomenėje. Nors odos žaliava naudojama odos pramonėje yra maisto pramonės atlieka, tačiau jos apdorojimo procesai yra taršūs [1].

Skirtingų rūšių odos pakaitalai rinkoje negali pilnai pakeisti gyvulinės kilmės odos dėl ypatingų kokybinių savybių. Iškastinės žaliavos kilmės plėvelių iš poliuretano, polivinilchlorido ar kitų polimerų gamybos technologija nėra tiek išvystyta, jog sukurtų gamtoje bioskaidų produktą, panašų į odą [2, 3]. Kita vertus, šiuo metu visuomenėje populiarėjanti veganiška – augalinės kilmės „oda“ yra bioskaidi, tačiau yra silpna [4]. Taip pat gyvulinės kilmės oda yra paklausi ir dėl socialinės padėties išraiškos. Didelės vertės prekėse, kaip automobilis, gyvulinės kilmės odinis salonas atrodo vertingesnis nei dirbtinės ar veganiškos „odos“ salonas. Dėl šių priežasčių pasaulinėje rinkoje yra prognozuojama odos pramonės plėtra [5].

Įprastų cheminių procesų pakeitimas biocheminiais yra viena iš alternatyvų sukurti tvaresnę odos pramonę. Tinkami fermentiniai preparatai gali būti integruoti į odos atmirkymo, plikimo, pikeliavimo ir minkštinimo procesus. Pagrindiniai fermentai, naudojami atmirkymo proceso metu, yra proteazės, kurios „atveria“ kolageno makrostruktūrą. Taip pat odos apdorojimui yra naudojamos amilazės ir lipazės, kurios skirtos pašalinti glikoproteinus ir lipoproteinus [6].

Tanidinimas yra svarbus odos pramonėje išdirbimo procesas, nes jos metu plikė yra paverčiama išdirbta oda. Antra vertus, tanidinimas yra taršus dėl naudojamų chromo junginių. Odos nesorbuoti chromo junginiai užteršia nuotekas [7]. Augalinės kilmės tanidai yra tvaresni, tačiau naudojant šiuos tanidus sunku pagaminti aukštos kokybės odą, kaip naudojant chromo junginių tanidus – t.y. pasiekti gerą termostabilumą, atsparumą drėgmei ir mikroorganizmams [8].

Projekto tikslas – ištirti apdorojimo fermentais po pikeliavimo poveikį odos baltymams, tanidų prijungimui, ir pagamintos odos savybėms.

Projekto uždaviniai:

1. Nustatyti fermentinių preparatų kazeinolitinio ir kolagenolitinio aktyvumą priklausomybę nuo aplinkos temperatūros ir terpės pH.
2. Ištirti apdorojimo fermentais po pikeliavimo įtaką baltymų pokyčiams.
3. Įvertinti augalinių tanidų skverbimą per odą ir sorbciją priklausomai nuo jos paruošimo tanidinti būdo.
4. Nustatyti įvairiai tanidintos odos chemines ir fizikines bei mechanines savybes.
5. Atlikti įvairiai apdorotų odos bandinių termogravimetrinę ir IR spektroskopijos analizes ir įvertinti rezultatus.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Odos išdirbimo procesai

Odos išdirbimo procesai yra skirstomi į dvi dalis: iki tanidinimo ir po tanidinimo. Iki tanidinimo odos išdirbimo procesus sudaro:

- Konservavimas – odos pramonėje oda konservuojama apsaugoti ją nuo aplinkos poveikio ir suteikti bakteriostatinį poveikį, kol ji yra sandėliuojama. Šio proceso metu dažniausiai naudojama medžiaga yra natrio chloridas. Nors toks konservavimo būdas yra ekonomiškai paprastas, tačiau turi ir trūkumų. Ant odos gali atsirasti sunkiai pašalinamos raudonos dėmės, kurios gali sugadinti galutinio produkto estetinę išvaizdą. Taip pat didelis kiekis natrio chlorido patekdamas į nuotekas teršia aplinką. Norint sumažinti natrio chlorido kiekį konservavimui, dalį jo galima pakeisti boro rūgštimi arba silikageliu. Odos pramonėje rečiau naudojami fizikiniai odos konservavimo metodai: džiovinimas, šaldymas, vakuumavimas, apdorojimas elektros srove [9].
- Atmirkymas – po sandėliavimo oda turi būti regeneruojama ir paruošiama tolimesniems apdorojimo procesams. Atmirkymo tikslas yra atkurti šviežios odos būseną prieš konservavimą, jos absorbcines savybes. Šio proceso metu pašalinamas konservavimo metu naudotas natrio chloridas ir organinės medžiagos – kraujas, riebalai, tirpūs baltymai, angliavandeniai ir kiti nešvarumai. Šie junginiai turi būti pašalinti, kad netrukdytų tolimesniems apdorojimo procesams [9]. Atmirkymo procesui efektyvinti papildomai gali būti naudojami amilazės, lipazės ir fermentai proteazės [6]. Fermentų integravimas gali sutrumpinti išdirbimo proceso trukmę, atverti kolageno struktūrinius elementus ir pagreitinti odos rehidrataciją [10].
- Mėzdrojimas – šios operacijos metu nuo odos mechaniškai yra atskiriami pamėšiai. Jiems pašalinti yra naudojami modernūs mėzdrojimo įrenginiai. Šie įrenginiai gali prisitaikyti prie įvairaus storio odos, pasižymi dideliu efektyvumu ir taip palengvina mėzdrojimo procedūrą [11].
- Plikinimas, kalkinimas – šio proceso metu nuo odos yra pašalinami plaukai, kurių turi nebūti išdirbant odas. Plikinimas gali būti vykdomas cheminiu arba cheminiu-mechaniniu būdu. Cheminio plikavimo metodo metu plaukai nuo odos yra pašalinami suardant plauko keratino molekules. Šio proceso metu naudojamas kalkių (kalcio hidroksido) ir natrio sulfido medžiagų mišinys. Šis metodas yra naudojamas odos apdorojimo įmonėse, nes yra ekonomiškai. Apie 60 % natrio sulfido po plikavimo proceso galima regeneruoti ir naudoti jį pakartotinai, tačiau procesas nėra tvarus. Į nuotekas patenka plaukų ir epidermio įrimo junginiai, sulfidai, aminorai, kitos organinės medžiagos [12]. Tvaresnis plaukų šalinimo procesas atliekamas fermentais. Plikavimo fermentais geri rezultatai yra pasiekiami per 6 apdorojimo valandas [13]. Cheminis-mechaninis plaukų šalinimas atliekamas specialiuose būgnuose kalkių tirpalu, kurio metu vyksta epidermio hidrolizė. Plaukų struktūra išlieka nepažeista ir plaukai lengvai pašalinami mechaniškai. Šis plikavimo būdas laikomas pasenusiu ir naudojamas retai, nes naudojama fizinė darbo jėga, didelės laiko sąnaudos ir procesas gali užtrukti 4-6 dienas [14].
- Nukalkinimas – po plikavimo proceso iš plikės reikia pašalinti kalkes, jog oda dėl šarminės terpės nebrinktų. Kalkių pašalinimui naudojamos amonio druskos (dažniausiai sulfatas), kurios reagudamos su kalkėmis sudaro tirpias kalcio sulfato druskas [13].

- Minkštinimas – šio etapo metu siekiama suminkštinti odą. Jis gali būti atliekamas atskirai arba kartu su nukalkinimo etapu. Dermos purenimui ir minkštinimui naudojami fermentai skirti pašalinti nekolageninius baltymus iš odos [15].
- Pikeliavimas – šis etapas yra vienas iš svarbiausių odos išdirbimo etapų, nes jo metu siekiama tinkamai paruošti odą tanidavimo procesui. Pikeliavimo metu sudaroma rūgšti terpė naudojant sieros rūgštį ir kartu purenama derma. Natrio chloridas neleidžia odai brinkti. Apsaugai nuo pelėsio ir bakterijų sustiprinti papildomai gali būti naudojamos fungicidinės ir baktericidinės medžiagos [16].
- Tanidinimas – svarbiausias odos išdirbimo etapas, nes pikelis yra paverčiamas oda. Šio proceso metu oda priartėja prie galutinio odos produkto, nes pagerinamos jos cheminės ir fizikinės savybės – suvirimo temperatūra, estetinė išvaizda, organoleptinės savybės. Tanidinimas laikomas bene svarbiausiu odos išdirbimo procesu. Jis odos pramonės įmonėse atliekamas specialiuose būgnuose. Juose taip pat atliekami ir atmirkymo, kalkinimo, tanidavimo ir procesai po tanidavimo (1.1 pav.) [17]. Tanidinimas gali būti atliekamas su skirtingomis medžiagomis: chromo junginiais, kitais mineraliniais junginiais, sintanais ir augaliniais tanidais. Proceso metu siekiama sudaryti kuo daugiau skersinių ryšių tarp tanidų ir kolageno molekulių. Skersiniai ryšiai sudaromi įvykstant reakcijai tarp kolageno baltymo aminorūgščių funkcinių grupių $-NH_2$, $-COOH$ ir tanidinančių junginių [18].
- Skėlimas – šis etapas yra atliekamas po tanidavimo, jei oda praleido skėlimą po kalkinimo, plikavimo. Odos storis yra nuo 5 iki 10 mm. Viršutinė išdirbamos odos dalis yra tanki ir „švelni“, o apatinė retesnė ir „grubesnė“. Skėlimo metu siekiama odą padalinti į kelis sluoksnius [19].



1.1 pav. Odos išdirbimo procesams naudojamas būgnas pramonėje

Po tanidavimo atliekami procesai (1.2 pav.):

- Neutralizavimas – šis odos išdirbimo procesas yra būtinas pašalinti esančias odoje rūgštis. Odos neutralizavimas reikalingas paruošti odą tolimesniems procesams – tolygiam nudažymui ir riebalų įsiskverbimui, dažymo ir įriebinimo metu. Kadangi šio proceso metu yra naudojamos druskos, jos gali turėti papildomą tanidinantį poveikį ir suteikti geresnį

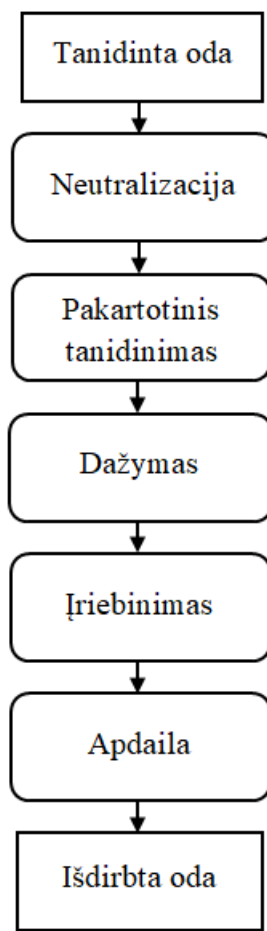
fizikinių savybių – neleidžia išdžiūvusiai odai sukietėti, suteikia pilnumo ir stiprumo. Odos neutralizacijos metu yra naudojamos įvairios bazinės druskos: natrio bikarbonatas, natrio acetatas, natrio sulfitas. Jos skirtos sieros rūgščių esančią odą paversti natrio sulfatu. Naudojamų druskų kiekis priklauso nuo apdorojamos odos, neutralizacija atliekama 30 °C temperatūroje ilgą laiką. Druskų pertekliui pašalinti oda atmirkoma vandenyje iki 60 °C temperatūros [20]. Po pikeliavimo pikelio pH būna 2,8-3,2, po apdorojimo chromo junginiais odos pH yra 3,8-4,2 [21]. Jei išdirbama oda avalynės viršui, oda neutralizuojama iki pH vertės 4,2-4,8, o išdirbant odas apmušalams, jos neutralizuojamos iki pH vertės 5,4-5,8 [22].

- Papildomas tanidinimas – šis procesas atliekamas norint išgauti vartotojui tinkamas odos gaminio savybes. Po pirminio tanidinimo oda tampa bakteriostatinė ir termostabili, tačiau gali neturėti visų reikalingų fizikinių ir estetinių savybių. Papildomo tanidinimo metu naudojamos medžiagos gali būti kombinuojami tarpusavyje: chromo junginiai, mineraliniai junginiai, sintanai ir augaliniai tanidai. Šių medžiagų pasirinkimas priklauso nuo norimo gauti galutinio odos produkto efekto: minkštumo, pilnumo, tvirtumo, vandens sorbcijos. Odos hidrofobinės ir hidrofilinės savybės, taip pat priklauso nuo naudojamų tanidų. Papildomai tanidinant sintanai yra naudojami, kad suteikti odai minkštumo ir pilnumo [23].
- Dažymas – šis etapas skirtas suteikti odai atspalvį. Gaminio dažymas turi būti tolygus, atsikartojantis ir ekonomiškai procesas, kuris atitinka atsparumo standartus ir aukštos kokybės reikalavimus. Odos gaminyje turi būti nudažytas taip, kad odos viršutinis sluoksnis, skerspjūvis ir vidinė dalis būtų tokios pačios spalvos. Po skėlimo skirtingiems odos sluoksniams nudažyti naudojami skirtingos cheminės klasės dažai, nes tais pačiais dažais vienodą atspalvį išgauti yra sudėtinga. Viršutinio sluoksnio dažymui naudojami didelės molekulinės masės tiesioginiai arba metalo kompleksiniai dažai. Norint paslėpti odos defektus, paviršiniam dažymui yra papildomai naudojami rūgštiniai ir metalo kompleksiniai dažai, pasižymintys geru tirpumu. Norint, jog oda būtų pradažyta per visą storį naudojami mažos molekulinės masės rūgštiniai ir metalo kompleksiniai dažai, kurie pasižymi gera skverbtimi [24].
- Įriebinimas – vienas iš svarbiausių procesų norint suteikti galutiniam odos produktui hidrofobines savybes. Įriebinančios medžiagos sujungia kolageno plaušelius taip suteikdamas geresnę estetinę išvaizdą, pluoštas tampa minkštesnis ir stipresnis. Įriebinimui naudojamos medžiagos yra modifikuoti (sulfoninti ar sulfitininti) natūralūs aliejai ar kiti riebalai, silikonai, fosforo esteriai ir amfifiliniai polimerai. Šis etapas gali būti atliekamas tiek sausai, tiek drėgnai odai. Ant sausos odos įriebinančios medžiagos gali būti purškiamos arba tepamos su specialia įranga, o drėgna oda gali būti įriebinama būgne [23].
- Džiovinimas – visi išdirbimo procesai iki tanidinimo buvo atliekami tik vandeniniuose tirpaluose ir su šlapia oda. Po tanidinimo bei procesų po tanidinimo (įriebinimo, dažymo, pripildymo ir pan.) oda turi būti išdžiovinama kitiems apdorojimo etapams. Pramonėje yra naudojama daug skirtingų metodų, nes šis procesas turi įtakos išdirbtos odos kokybinėms savybėms. Nekokybiškai išdžiovinta oda gali būti kieta ir trapi. Po džiovinimo proceso likusi drėgmė turi įtakos odos minkštumui [25].

Apdailos baigiamieji etapai yra skirstomi į mechaninius ir cheminius – paviršiaus dengimo procesus:

1. Mechaniniai:

- Poliravimas – skirtas išlyginti odos paviršiaus netolygumus, pašalinti nedidelius išviršinius defektus, suteikti švelnumo ir blizgesio. Procesas taip pat gali pagerinti tokias odos savybes, kaip vandens garų absorbcija ir vandens garų pralaidumas. Poliravimas atliekamas specialia poliravimo įranga prie kurios yra pritvirtinti voleliai su vilnos, medvilnės, vaško ir akmens aplikatoriais [26].
 - Minkštinimas – po įriebinimo oda gali būti per kieta, todėl geresniam minkštumo rezultatui pasiekti oda yra papildomai mechaniškai veikiama. Dažnai odos išdirbimo įmonėse naudojamas minkštinimas yra išmušimas. Jo metu ištempta oda yra pritvirtinama prie įrenginio juostos ir maigoma apvaliais kaiščiais. Gautas smūgis atskiria sulipusius pluošto plaušėlius. Jei oda prieš išmušimą nebuvo apdorota įriebinančiais reagentais, tai išmušimas ne minkštins, bet kietins odą. Po išmušimo, jei oda dar nėra pakankamai minkšta, jai atliekamas išmušimas būgne. Odos yra sukraunamos į sausą būgną, kuriame yra įmontuoti mediniai kaiščiai. Į būgno vidų yra įpurškiama šiek tiek vandens. Odos minkštumas priklauso nuo reguliuojamų parametrų: būgno sukimo greičio, odos buvimo įrenginyje trukmės ir drėgmės kiekio [27]. Tolygiai atlikti minkštinimą visai odai yra sudėtinga, todėl skirtingose odos dalyse minkštumas būna nevienodas. Odos minkštumo rodikliui išmatuoti nėra specialaus įrenginio, todėl vertinimas atliekamas organoleptiškai [28].
 - Presavimas – naudojamas suteikti odos gaminiui tam tikrą dizainą arba paviršiaus struktūrą (raštą). Jis gali būti naudojamas odoms, skirtoms įvairiems gaminiams: diržams, rankinėms, striukėms. Ant odos norimas raštas yra išspaudžiamas naudojant presą su reljefine plokšte [20].
2. Cheminiai – paviršiaus dengimo – klasikinė apdaila yra skirta kuo ilgiau padėti išlaikyti produkto prekinę išvaizdą, padengiant odą cheminėmis medžiagomis apsaugoti nuo išorės poveikio – šviesos, vandens, aukštesnės temperatūros. Odos dangos skirstomos pagal pigmentų kiekį, todėl jos gali būti anilininės, pusiau anilininės, pigmentinės ir nanopigmentinės. Anilinės pasižymi skaidrumu ir jose pigmentai nėra naudojami, spalva joms suteikia tirpūs dažikliai. Dengimo pusiau anilinine danga didžiąją dalį kompozicijos sudaro vandenyje tirpūs dažikliai ir šiek tiek pigmentų [29].
- Pigmentai suteikia odai atspalvį ir jie yra klasifikuojami pagal cheminę prigimtį į organinius ir neorganinius. Organiniai pigmentai suteikia odai blizgesio, ryškų ir intensyvių atspalvį, tačiau pasižymi prastu atsparumu šviesai ir aukštai temperatūrai. Neorganiniai pigmentai nesuteikia intensyvaus atspalvio gaminiui, tačiau yra atsparūs šviesai ir drėgmei. Neorganinius pigmentus sunku integruoti į baigiamosios apdailos kompozicijas dėl polinkio sudaryti nuosėdas. Kartais odos pramonėje gali būti naudojami ir nanopigmentai. Gebėjimas sudaryti stabilią dangą priklauso nuo pigmentų dalelių dydžio ir jo savybių. Odos, dengtos pigmentinėmis dangomis pasižymi geriausiomis fizikinėmis ir mechaninėmis savybėmis – atsparumu tempimui ir plyšimui [29].



1.2 pav. Odos išdirbimo procesų po tanidinimo schema

1.2. Odos tanidinimas

Odų pramonėje tanidinimo tikslas yra pikelį paversti stabilia oda, kuri būtų atspari puvinimo procesus sukeliančioms bakterijoms. Neapdorota drėgna oda yra minkšta, elastinga, tačiau nėra atspari bakterijų ir grybelių poveikiui ir per kelias dienas gali supūti. Išdžiūvusios neapdorotos odos negalima niekur pritaikyti, nes ji praranda savo elastingumą ir tampa kieta. Tanidinimo procesas atliekamas tam, kad oda taptų atspari veikiant aplinkos nepalankioms sąlygoms – temperatūrai, aplinkos pH, drėgmei ir mikroorganizmams [30]. Tinkamas tanidinimo medžiagų pasirinkimas daro didelę įtaką ne tik gaminio kokybei ir kainai, bet ir naudojimo paprastumui ir aplinkosaugai [31].

1.2.1. Tanidinimas chromo junginiais

Tanidintos chromo junginiais odos siekia 85 % visų tanidintų odų. Šie junginiai yra plačiai taikomi dėl savo paprastos ir ekonomiškios naudojimo technologijos. Dažniausiai naudojama druska yra bazinis chromo sulfatas. Apdorota chromo junginiais oda įgyja geresnes fizikines ir mechanines savybes nei oda tanidinta kitos cheminės klasės junginiais – 100 °C temperatūros ir daugiau terminį stabilumą, atsparumą šviesai, didelį atsparumą tempiant, hidrofobiškumą ir minkštumą. Išdirbimo chromo medžiagomis procesas yra greitas ir efektyvus, apdorota oda neįgauna tamsaus atspalvio, todėl dažymo procesas supaprastėja [31].

Tanidinimas yra taršus odos apdorojimo procesas, todėl be privalumų chromo druskos turi ir trūkumų tokių, kaip mažas tanidų sunaudojimo tempas, tik 70 % per 24 h, todėl apie 30 % chromo junginių patenka į nuotekas [31]. Nesureagavę chromo junginiai gali tam tikromis ekstremaliomis sąlygomis pavirsti į chromo (VI) junginius, kurie yra pavojingi vartotojų ir odos pramonės darbuotojų sveikatai – gali sukelti kontaktinį dermatitą ir yra kancerogeniški. Dėl šių priežasčių ES yra įvesti apribojimai, jog odos gaminyje chromo (VI) koncentracija negali būti didesnė nei 3 mg/kg sausos odos [32].

1.2.2. Bechromis tanidinimas

Atsižvelgiant į taršą ir pavojus sveikatai, odos pramonė privalo ieškoti alternatyvų, kas galėtų pakeisti klasikinį tanidinimo procesą su chromo junginiais. Tanidinimas kitais neorganiniais junginiais, sintetinėmis medžiagomis, augaliniais tanidais turi trūkumų dėl prastesnių odos gaminio kokybinių rodiklių lyginant su chromo druskomis išdirbta oda, tačiau sulaukia vis daugiau dėmesio dėl saugesnės tanidinimo sistemos [31].

1.2.2.1. Tanidinimas neorganiniais junginiais

Odos po tanidinimo proceso organiniais arba neorganiniais junginiais pasižymi skirtingomis savybėmis. Oda apdorota organinėmis tanidinimo medžiagomis yra pilnesnė – neturi atvirų ertmių. Organiniai tanidai įsiskverbia tarp kolageno pluoštelių, o neorganiniais junginiais apdorota oda pasižymi patenkinamomis fizikinėmis ir mechaninėmis savybėmis [33]. Tanidinimo etapas gali būti atliekamas naudojant įvairius neorganinius tanidus tokius, kaip aliuminio, geležies, cinko, cirkonio arba titano druskos. Šių druskų savybės yra skirtingos, todėl jų naudojimo pasirinkimas priklauso nuo norimo gauti galutinio gaminio savybių. Norint išgauti gerus odos kokybinius rodiklius šios druskos gali būti kombinuojamos kartu; beje, jų paprastai sunaudojama daug daugiau nei chromo junginių [30].

- Aliuminio druskos – šiomis druskomis tanidinta oda pasižymi panašiomis fizikinėmis ir mechaninėmis savybėmis, kaip ir oda, apdorota chromo junginiais: dideliu stipriu ir terminiu atsparumu. Aliuminio druskos gali būti kombinuojamos su silicio junginiais tanidinimo proceso metu, kad gauti geresnės kokybės odą. Tokia kombinacija apdorojimo tirpale yra stabili tik tam tikroje terpėje. Kai tirpalo pH yra apie 4, susidaro aliuminio ir silicio agregatai, kurie jungiasi prie kolageno plaušelių. Kai pH vertė yra didesnė – tirpalas yra nestabilus, drumstas, susidaro nuosėdos ir reakcija tarp tanidų ir kolageno nevyksta [34].
- Geležies druskos – šios druskos retai naudojamos tanidinimo procesuose dėl savo oksidacinių savybių. Senstant, odos gaminyje praranda savo prekinę išvaizdą - tamsėja ir praranda savo stiprį dėl geležies (II) atomo oksidacijos į geležies (III) atomą. Norint išvengti oksidacijos, šios druskos tanidinimo procesuose turi būti kombinuojamos su stipriu reduktoriumi [35].
- Cirkonio druskos – šios druskos dažnai naudojamos dėl galimybės suteikti gaminiui patenkinamas fizikines ir mechanines savybes, suvirimo temperatūra siekia beveik 89 °C, odos pasižymi geru atsparumu dilimui. Tanidinta cirkonio druskomis oda yra balta, todėl neapsunkina dažymo proceso, tačiau apdorojimas šiomis druskomis turi ir trūkumų. Cirkonio druskų įsiskverbimas į kolageno pluoštą priklauso nuo molekulių dydžio, o tai turi įtakos tanidinimo savybėms ir padaro šį procesą sunkiai kontroliuojamą. Norint pasiekti patenkinamus tanidinimo rezultatus, naudojamas didelis kiekis cirkonio sulfato – 6 % [33].

Didelis cirkonio sulfato kiekis nesureaguoja su kolageno pluoštu dėl greitos hidrolizės ir plovimo metu patenka į nuotekas. Apdorojimas šiomis druskomis yra taršus ir neekonomiškas procesas [36].

- Cinko druskos – šios druskos yra kombinuojamos su kitomis medžiagomis – neorganinėmis druskomis, chromo junginiais, augaliniais tanidais, tanidinimo procesui pagerinti. Cinko druskos naudojant kartu su chromo junginiais padidina tanidinančių medžiagų sunaudojimą iki 90 %, todėl mažiau jų patenka į nuotekas. Cinko ir aliuminio druskos naudojamos kartu pagerina odos terminį atsparumą, suvirimo temperatūra padidėja daugiau nei 90 °C [37].
- Titano druskos – šios druskos sulaukia daugiau dėmesio dėl didelių gamtinių resursų ir saugumo naudoti. Taip pat jos yra gerai sunaudojamos tanidinimo proceso metu bei odai suteikia baltą spalvą, kuri, odai senstant, tampa šviesiai geltona [38]. Deja, titano druskos nepasižymi patenkinamomis tanidinimo savybėmis, nes yra stabilios tik tam tikrame pH intervale. Vandeniniame tirpale titanas sudaro titanilo jonus, kurie, esant stipriai rūgštiniam pH, sudaro nuosėdas. Tanidinimo procesas, vykdomas tokia rūgštiniame pH, kai titano druskos pilnai nesudaro nuosėdų, o dalis titano junginių gali dalyvauti reakcijoje su kolagenu. Naudojant papildomus reagentus galima pagerinti titano sulfato druskų stabilumą esant aukštesniam pH, tačiau tai papildomai apsunkina odos apdorojimo procesą ir didina išlaidas [39].

1.2.2.2. Sintetinių medžiagų panaudojimas

Sintetinės tanidinančios medžiagos yra polikondensacijos ar polimerizacijos produktai, kurie yra pritaikyti odos išdirbimo procesuose ir pagerina odos savybes – terminį atsparumą, minkštumą, atsparumą šviesai, hidrofobiškumą. Naudojamų sintetinių medžiagų grupė pasirenkama pagal norimas išgauti išdirbtos odos savybes. Šios medžiagos skirstomos į tris grupes: sintanai, dervos ir polimerai:

1. Sintanai – aromatinių medžiagų kondensacijos produktai, fenolio, naftalensulfonrūgšties, formaldehido ir karbamido dariniai [40]. Sintanų naudojimo tikslas yra pakeisti augalinius tanidus. Pirmos kartos sintanai yra fenolsulfonrūgšties ir formaldehido polikondensatai. Šios kartos sintanai pasižymėjo prastais atsparumais šviesai – dienos šviesoje apdorota oda įgaudavo šviesai geltoną spalvą. Dėl šios priežasties buvo susintetinta antros kartos sintanų grupė. Pastaraisiais sintanais apdorota oda yra balta, turi patenkinamus atsparumus šviesai ir terminiam apdorojimui, tačiau yra būna per kieta. Pakaitiniai sintanai yra antrosios kartos sintanai papildyti fenolio ir formaldehido junginiais. Šiais junginiais tanidinta oda yra minkštesnė ir pilnesnė. Sintanų molekulinė masė turi įtakos apdorotos odos savybėms. Esant per mažai arba per didelei molekulinei masei sintanais apdorota oda tampa kieta ir sumažėja jos terminis atsparumas. Nors naujesnės kartos sintanai pasižymi geresnėmis tanidinimo savybėmis, tačiau prastesniu tirpumu vandenyje [41].
2. Dervos – formaldehido kondensacijos produktai su amino ir amido funkcinėmis grupėmis. Šios dervos yra sintetinės dalyvaujant reakcijoje formaldehidui su dicianamidu, karbamidu arba melaminu. Siekiant, kad tanidinimo procesas su dervomis būtų paprastesnis, jos papildomai yra sulfitinamos, jog padidėtų jų giminingumas kolagenu ir tirpumas vandenyje [40]. Formaldehido ir melamino dervos dažniausiai yra naudojamos papildomo tanidinimo procesuose, jog pagerinti tanidinimo savybes, sudaryti papildomus skersinius ryšius tarp tanido ir kolageno struktūros. Toks papildomas tanidinimas padidina odos atsparumą terminiam apdorojimui ir šviesai. Tačiau dervos turi ir trūkumų. Jos gali suteikti nepageidaujamą geltoną atspalvį apdorotai odai [41].

Gamybos metu susidaro didelis natrio ir amonio sulfato druskų kiekis, jos patenka į nuotekas ir teršia aplinką [40]. Formaldehidas yra toksiška medžiaga, todėl pagal Europos Sąjungos direktyvą dėl toksiškų medžiagų reikalavimų, būtina sumažinti jo kiekį iki 0,08 mg/m³ tekstilės, odos, plastiko, statybinėse medžiagose ar elektroniniuose gaminiuose. Atitinkamai, pastaruoju metu tokių tanidinančių medžiagų panaudojamas yra ženkliai sumažėjęs, t. y. jos praktiškai nebenaudojamos [42].

3. Polimerai – polimerizacijos produktai iš akrilo rūgšties darinių. Akrilo rūgšties dariniai yra naudojami tiek pirminio tiek pakartotinio tanidinimo procesuose. Šios sintetinės tanidinimo medžiagos pagerina apdorotos odos organoleptines savybes – suteikia pilnumo bei nekelia pavojaus gaminio vartotojų ir darbuotojų sveikatai, nes jos yra be formaldehido. Polimerų savybė pripildyti odas priklauso nuo pirmųjų struktūros ir molekulinės masės. Beje, pripildymo šiomis dervomis mechanizmas yra selektyvus: pirmiausiai užpildomos plonos ir laisvos odos erdvės, po to didesnės erdvės (poros) [43].

1.2.2.3. Augalinių tanidų taikymas

Augaliniai tanidai pasižymi dideliais resursais ir tvarumu. Šių tanidų gyvame augale paskirtis apsaugoti jį nuo patogenų, vabzdžių ir žolėdžių gyvūnų, todėl juos galima aptikti įvairiose augalų dalyse: stiebuose, sėklose, šaknyse ir pumpuruose. Taip pat tam tikruose maisto produktuose: riešutuose, vynuogėse, braškėse. Šie tanidai yra benzeno žiedų prie kurio yra prijungtos kelios hidroksigrupės dariniai. Tanidai pagal savo susidarymo būdą yra skirstomi į dvi grupes [44]:

- Kondensuoti – šie tanidai yra flavonoidai. Jie sudaro didžiąją dalį komercinių augalinių tanidų rinkos – apie 90 % [44].
- Hidrolizuoti – šie tanidai yra elago ir galo rūgščių dariniai. Šios grupės tanidai gamtoje retai aptinkami, todėl rinkoje jie nėra paplitę [44].

Augaliniai tanidai yra išgaunami ekstrakcijos būdu. Ekstrakcija atliekama su tirpalų mišiniais. Tirpalų giminingumui padidinti vanduo maišomas su metanolio, etanolio arba acetono. Vandens ir tirpiklio santykis, temperatūra, ekstrahuojamos medžiagos dalelių dydis turi didelę įtaką tanidų ekstrakcijos išeigai [44].

Augalinių tanidų gamyba yra plačiai paplitusi visame pasaulyje. Kaštono tanidai išgaunami Europoje, kvebracho tanidai – Argentinoje, Mimosos – Pietų Afrikoje, Brazilijoje [45]. Kaštono tanidai pasižymi geru sunaudojimu apdorojant odas, todėl maža dalis lieka nesureagavusi. Kvebracho tanidais apdorota oda pasižymi artimomis fizikinėmis ir mechaninėmis savybėmis chromo junginiais apdorotai odai – hidrofobiškumu, dideliu stipriu. Šie tanidai dėl sulfitinimo reakcijos pasižymi geru sunaudojimu. Kuo daugiau vandenyje tirpių grupių, tuo daugiau tanidų sureaguoja su kolagenu [46].

Augaliniai tanidai turi išskirtinę savybę suteikti odos gaminiui spalvą. Spalva priklauso nuo tanido struktūros benzeno žiede esančių funkcinų grupių kiekio. Jei reakcijoje susidaro mineralinė rūgštis – apdorota oda gali įgauti raudoną atspalvį [47]. Tanidinant su skirtingų augalų tanidais galima išgauti ne tik skirtingas fizikines ir mechanines savybes, bet ir skirtingas spalvas: geltoną, raudoną, rudą ir juodą [48]. Dėl natūraliai išgautų spalvų, nebūtina atlikti dažymo proceso ir odos gaminyje atrodo vertingesnis. Tačiau tanidinimas augaliniiais tanidais turi ir trūkumų. Tanidinimo procesas ilgai užtrunka ir yra sunkiai kontroliuojamas, nes šie tanidai yra koloidiniai, pasižymi prastu tirpumu vandenyje, turi stipriai rūgštinę terpę, kuri sudaro palankias sąlygas augti pelėsiui [47].

1.3. Fermentai odų pramonėje

Dėl nepakankamai optimizuotų technologinių procesų, pramoninės įmonės išmeta didelius kiekius nepanaudotų kenksmingų medžiagų į atliekas. Šios aplinkosauginės problemos skatina ieškoti alternatyvų, kas galėtų modernizuoti šiuolaikinius technologinius procesus – sumažinti cheminių medžiagų sunaudojimą, padaryti procesus greitesnius ir efektyvesnius. Fermentų integravimas į odos išdirbimo procesus gali duoti teigiamų rezultatų. Jie gali būti naudojami procesuose prieš tanidinimą, tanidinimo metu ir po tanidinimo. Antra vertus, biologinių medžiagų integravimas turi ir iššūkių. Fermentams turi būti sudaromos specifinės sąlygos, jog jie būtų aktyvūs: tinkama temperatūra, terpės pH, substrato ir fermento santykis [6, 49, 50].

1.3.1. Fermentų panaudojimas paruošiamuosiuose tanidinti išdirbimo procesuose

Fermentiniai preparatai odos išdirbime gali būti integruojami paruošimo etapuose iki tanidinimo: atmirkymo, plikimo ir kalkinimo, nukalkinimo:

- Atmirkymas – šio proceso metu siekiama panaudoti fermentus, kurie pagreitintų (pagerintų) konservuotos odos regeneravimą iki šviežios odos savybių ir paruoštų ją kitiems išdirbimo procesams. Fermentinių preparatų integravimo tikslas yra mažiau sunaudoti ploviklių, energijos, proceso šildymui ir padaryti procesą ekonomišką ir ekologišką. Iš / nuo odos reikia pašalinti druskas ir organinius nešvarumus, kurie gali trukdyti kitų aktyvių junginių dalyvavimui tolimesniuose odos išdirbimo etapuose. Todėl atmirkymui turi būti pritaikomi fermentai, skirti specifiskai suardyti nekolageninius baltymus ir riebalus. Fermentai ar jų preparatai, kurie tinka šiam procesui yra neutraliai bei šarminei terpei pritaikytos proteazės. Jos atveria kolageno plaušelius suskaidydama nekolageninius baltymus ir hialurono rūgštį. Taip pat šiame procese gali būti naudojama amilazė – glikoproteinams ir lipazė – lipoproteinams pašalinti [6].
- Plikimas, kalkinimas – klasikinėje odos išdirbimo technologijoje šio proceso metu yra naudojamas natrio sulfidas ir kalkės, kurios veikia efektyviai ardydamos plaukus, tačiau yra minėtos medžiagos yra kenksmingos darbuotojų sveikatai ir stipriai teršia aplinką. Pagal ES nuostatas privaloma sumažinti arba eliminuoti sulfidų naudojimą plikimo ir kalkinimo procesuose [51]. Šarminės proteazės ir amilazės yra skirtos paveikti odos krepšelius, taip sukeldamos plaukų slinkimą nuo odos. Proteazės gali pažeisti odą dėl kolageno baltymų skaidymo, todėl turi būti naudojami fermentiniai preparatai, pritaikyti tik epidermio sluoksniui suardyti. Apdorojimas fermentais šiame procese turi ir trūkumų. Plaukai nėra lengvai pašalinami nuo odos, todėl turi būti naudojami didelių koncentracijų fermentiniai tirpalai, procesas užtrunka ilgai – iki 24 h. Oda po pirmųjų apdorojimo procesų gali turėti pažeidimų, kurie neleistų tolygiai skverbtis fermentams į odos audinį ir plaukai būtų prastai pašalinami. Dėl šių veiksnių apdorota oda praranda atsparumą bakterijoms [6, 49, 50].
- Minkštinimas – šio etapo metu gali būti pritaikomi chimotripsinogeno, tripsino ir karboksipeptidazės fermentiniai preparatai. Efektyvesniam apdorojimui gali būti naudojami šių preparatų mišiniai. Šio proceso metu siekiama galutinai iš odos pluošto pašalinti nekolagenines medžiagas – globuliną, albuminą ir gleives. Proteazės fermentiniai preparatai naudojami kartu natrio chloridu pašalina proteoglikaną ir minkština odą. Papildomai suteikti odai minkštumo galima naudoti elastolitinius fermentus, kurie apdoroja elastiną. Šis procesas gali būti atliekamas esant tiek šarminei, tiek rūgštinei terpei. Norint paruošti procesus tolimesniam apdorojimui ekonomiškiau plovimą atlikti esant rūgštinei terpei.

Rūgštinė proteazė ir lipazė suteikia dažymo proceso metu didesnę dažymosi tolygumą. Taip pat šis mišinys gali pašalinti riebalus nuo apdorojamos odos. Fermentai suardo riebalų sluoksnį ir jį emulsifikuoja. Nors šis procesas yra ekologiškesnis lyginant su įprastu tradiciniu riebalų šalinimu, tačiau jis turi ir trūkumų. Fermentai negali taip efektyviai pašalinti riebalų, kaip specialūs plovikliai. Turi būti naudojamas didelis kiekis fermentų, bet tai išaugina proceso kainą [6].

1.3.2. Fermentų įtaka tanidinimui ir šlapios apdailos procesams

Tanidinimas yra svarbiausias odos išdirbimo procesas, nes jo metu neišdirbta oda yra paverčiama išdirbta oda. Apdorojamoje odoje yra sudaroma naujų skersinių ryšių, kurie ir lemia geresnes odos fizikines ir mechanines savybes: atsparumą terminiam apdorojimui, stiprų tempiant. Taip pat oda tampa atspari biologiniam poveikiui – bakterijoms, pelėsiams, grybeliams [6].

Derma prieš tanidinimą turi būti išpurenta – pašalinti visi nekolageniniai baltymai, todėl fermentinis apdorojimas yra atliekamas prieš tanidinimo procesą. Idealus fermentų integravimo tikslas į tanidinimo procesus būtų pasiektas neatliekant pikeliavimo [6].

Teigiama, kad proteolitinių fermentų taikymas išdirbant odas prieš tanidinimą lemia didesnę tanidų absorbciją – iki 10 %, lyginant su oda kuriai nebuvo atliktas fermentinis apdorojimas prieš tanidinimą. Fermentiniais preparatais apdorota oda prieš chrominimą įgauna geresnes fizikines ir mechanines savybes nei oda, kuri buvo neapdorota [6].

Fermentinis apdorojimas neutralizavimo proceso metu turi teigiamą efektą kitiems apdorojimo procesams po tanidinimo – įriebinimui, dažymui, apdailai, nes įsisavinama daugiau cheminių medžiagų. Dėl didesnės dažų sorbcijos oda įgauna tamsesnę ir tolygesnę atspalvį. Šie privalumai sumažina taršą, pagerina odos kokybinius rodiklius ir daro odos išdirbimą ekonomišką [6].

1.4. Literatūros duomenų apibendrinimas

Apžvelgus literatūros duomenis galima teigti, kad odų pramonė susiduria su rimtais iššūkiais technologijų modernizavimo srityje dėl palyginti didelės aplinkos taršos. Atitinkamai, aplinkai nekenksmingų medžiagų inkorporavimas į išdirbimo technologijas yra būtinas ir perspektyvus.

Matyti, kad labai aktyviai tiriamas fermentu taikymas bene visiems odos išdirbimo procesams. Jei anksčiau daugiausia dėmesio buvo skiriama fermentams procesuose iki tanidinimo, kadangi po tanidinimo oda pasidaro pakankamai atspari fermentų poveikiui, tai pastaruoju metu tyrimai atliekami ir su oda po tanidinimo, kadangi kuriami nauji fermentai ir jų preparatai, kuriais galima veikti ir tanidintą odą.

Šio darbo tikslas nustatyti, kokią įtaką fermentų panaudojimas turi odos tanidinimui vien augaliniais tanidais ar mišriam tanidinimui, kai naudojama šiek tiek chromo junginių kartu su augaliniais tanidais – kaip tai keičia patį tanidinimo procesą, tanidintos ir išdirbtos odos savybes. Bus siekiama išsiaiškinti kaip ir kiek toks apdorojimas yra naudingas technologiniu požiūriu.

2. Medžiagos ir tyrimų metodai

2.1. Tyrimo objektas

Eksperimentuose naudota konservuota – sūdyta karvės oda. Odos bandiniai buvo pjaunami iš trijų odos dalių: krupono, sprando ir šonų ir iš jų formuojamos eksperimentinės serijos.

2.2. Naudotos medžiagos

Eksperimentuose naudotos medžiagos ir jų savybės yra pateiktos 2.1 ir 2.2 lentelėse.

2.1 lentelė. Tyrimuose naudotos cheminės medžiagos ir jų savybės

Medžiaga	Cheminė formulė	Medžiagos grynumas
Acto rūgštis	CH ₃ COOH	p.a./G.R. 99 %
Orto fosforo rūgštis	H ₃ PO ₄	p.a./G.R. 85,0 %
Boro rūgštis	H ₃ BO ₃	p.a./G.R. 99 %
Natrio šarmas	NaOH	Chemiškai švarus, 99,0 %
Natrio kazeinatas	-	Chemiškai švarus
Trichloracto rūgštis	C ₂ HCl ₃ O ₂	p.a./G.R. 99 %
Aktyvuota anglis	C	-
Druskos rūgštis	HCl	p.a./G.R. 36,5 %
Vario sulfatas	CuSO ₄	p.a./G.R. 99,0 %
Vandenilio peroksido	H ₂ O ₂	p.a./G.R. 30 %
Karbamidas	CH ₄ N ₂ O	p.a./G.R. 99,5 %
Sieros rūgštis	H ₂ SO ₄	p.a./G.R. 85,0 %
p-dimetilaminobenzaldehidas	(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄ CHO	p.a./G.R. 99,0 %
Natrio karbonatas	Na ₂ CO ₃	p. a./G. R. 99,0 %
Natrio silicio heksafluoridas	Na ₂ SiF ₆	p.a./G.R. 99 %
Kalcio hidroksidas	Ca(OH) ₂	99,0 %
Natrio sulfidas	Na ₂ S	p. a./G. R. 60 %
Amonio sulfatas	(NH ₄) ₂ SO ₄	Chemiškai grynas, 99,9 %
Natrio chloridas	NaCl	p. a./G.R. 99,0 %
Skrudžių rūgštis	CH ₂ O ₂	p.a./G.R. 85,0 %

2.2 lentelė. Tyrimuose naudoti techniniai produktai

Medžiagos pavadinimas	Gamintojai
1	2
Fermentinis preparatas Lithudac L	FGL International, Italija
Fermentinis preparatas Oropon WB	TFL, Vokietija
Fermentinis preparatas Codeymac	Codeyco, Italija
Riebinanti medžiaga Oleal 146	Codeyco, Italija
Riebinanti medžiaga Oleal 1946	Codeyco, Italija

2.2 lentelės tęsinys

1	2
Riebinanti medžiaga Phospholicker 661	Codeyco, Italija
Riebinanti medžiaga Phospholicker 6146	Codeyco, Italija
Eglės tanidai	Gamintojas nežinomas
Kaštono tanidai	Silvachimica, Italija
Kvebracho tanidai	Tanac S.A., Brazilija
Mimozos tanidai	Tanac S.A., Brazilija
Žibalas	Eurochemicals, Lietuva
Chromo ekstraktas Chromal (bazingumas 33 %, pagal Cr_2O_3 – 25 %)	Boruta, Lenkija

2.3. Bandinių paruošimas

Odos bandiniams buvo atlikti skirtingi apdorojimo procesai, kurie yra išskirstyti į keturias dalis: A, B, C ir D.

Tanidinimo procesas buvo pertraukiamas kas 24 h odos bandiniams išpjauti, bendra šio proceso trukmė yra: 72 h.

2.3 ir 2.4 lentelėse pateikti odos bandinių apdorojimo procesai, jų parametrai ir eiga.

2.3 lentelė. Odos bandinių apdorojimo procesai ir jų parametrai

Proceso dalis	Proceso pavadinimas	Parametrai		
		Medžiagos pavadinimas ir kiekis, % odos masės (o. m.)	Proceso temperatūra, °C	Trukmė
1	2	3	4	5
A	Plovimas	H ₂ O – 200; H ₂ O – 200;	19-21 19-21	25 min 25 min
	Atmirkymas	H ₂ O – 160, Na ₂ CO ₃ (100 %) – 1,4, Na ₂ SiF ₆ – 0,1;	19-21	8,5 h
	Plovimas	H ₂ O – 200; H ₂ O – 200;	19-21 19-21	25 min 25 min
	Plikinimas – kalkinimas	H ₂ O – 100, Ca(OH) ₂ (100 %) – 2,3, Na ₂ S (60%) – 2,0; Ca(OH) ₂ (100 %) – 2,3; H ₂ O – 100;	20-22 20-22 20-22	2 h 1 h 22 h
	Plovimas	H ₂ O – 200; H ₂ O – 200;	37 37	25 min 25 min
	Nukalkinimas - minkštinimas	H ₂ O – 40, (NH ₄) ₂ SO ₄ (100 %) – 2,0; (NH ₄) ₂ SO ₄ (100 %) – 2,0; H ₂ O – 100, FP Codeymac – 0,05;	35-37 35-37 35-37	30 min 1 h 30 min

2.3 lentelės tęsinys

1	2	3	4	5
	Plovimas	H ₂ O – 200; H ₂ O – 200;	20 20	20 min 20 min
	Pikeliavimas	H ₂ O – 80, NaCl – 8, H ₂ SO ₄ – 1,1;	20-22	8 h
B	Fermentinis apdorojimas	FP Lithudac L – 3;	20-22	5 h
C	Chrominimas	Na ₂ SO ₃ – 2, Chromal – 3,2;	20-22	18 h
D	Tanidinimas	H ₂ O – 120, tanidai – 40.	40-45	72 h

2.4 lentelė. Odos bandiniams atlikti procesai

Odos bandiniai	Atliktos proceso dalys			
	A	B	C	D
Pikeliuota plikė (kontrolinė)	X			
Pikeliuota plikė apdorota fermentu	X	X		
Pikeliuota plikė po tanidinimo augaliniais tanidais (kontrolinė)	X		X	
Pikeliuota plikė apdorota fermentu ir po tanidinimo augaliniais tanidais	X	X		X
Pikeliuota plikė chrominta (kontrolinė)	X		X	
Pikeliuota plikė apdorota fermentu ir chrominta	X	X	X	
Pikeliuota plikė chrominta ir po tanidinimo augaliniais tanidais (kontrolinė)	X		X	X
Pikeliuota plikė apdorota fermentu, chrominta ir po tanidinimo augaliniais tanidais	X	X	X	X

2.4. Šlapios apdailos procesai

2.5 lentelė. Odos bandinių šlapios apdailos procesai ir jų parametrai

Proceso pavadinimas	Parametrai		
	Medžiagos pavadinimas ir kiekis, % odos masės (o. m.)	Proceso temperatūra, °C	Trukmė ir sąlygos
1	2	3	4
Plovimas	H ₂ O – 200; H ₂ O – 200;	40	25 min 25 min
Neutralizavimas	H ₂ O – 100, NaHCO ₃ – 1,5; NaHCOOH – 2.	40 40	30 min 90 min
Plovimas	H ₂ O – 200;	40	25 min

2.5 lentelės tęsinys

1	2	3	4
Riebinimas	H ₂ O – 100; Oleal 146 – 2, Oleal 1946 – 4, Phospholicker 661 – 3, Phospholicker 6146 – 4; HCOOH – 2.	40 40 40	30 min 90 min 30 min
Plovimas	H ₂ O – 200;	40	20 min
Džiovinimas laisvoje būklėje ant lygaus paviršiaus	-	20-23 °C (kambario temperatūroje)	Ne mažiau 72 val.

2.5. Fermentų kazeinolitinio aktyvumo nustatymas

Fermentinių preparatų kazeinolitinio aktyvumas nustatomas Ansono metodu [52].

Pasiruošiamas universalus buferio tirpalas 0,1 mol/l koncentracijos. Buferio tirpalas gaminamas vienodu santykiu sumaišant acto rūgšties (0,1 mol/l), orto fosforo rūgšties (0,1 mol/l) ir boro rūgšties (0,1 mol/l) kiekius. Gauta buferio tirpalo pH yra apie 1,8. Pridedant skirtingus natrio šarmo (1 mol/l) tirpalo kiekius, gaunami buferiniai tirpalai, kurių pH vertės gali būti nuo 2,5 iki 10.

Fermentinio preparato tirpalas ruošiamas 0,1-1,0 g (0,001 g tikslumu) tiriamo fermentinio preparato ištirpinant nedideliame kiekyje universalaus buferio tirpalo (0,1 mol/l koncentracijos). Pasiruošiami fermentinio preparato tirpalai su skirtingomis pH vertėmis. Fermentinio preparato tirpalų pH privedami naudojant skirtingus kiekius natrio šarmą (1 mol/l) tirpalo.

Substrato tirpalas gaminamas 2 g (0,01 g tikslumu) orausio natrio kazeinato ištirpinant 90 ml universalaus buferio tirpalo (0,1 mol/l koncentracijos) šildant iki 70±1 °C ir maišant magnetine maišykle. Pasiruošiami substrato tirpalai su skirtingomis pH vertėmis, kurie privedami naudojant natrio šarmo (1 mol/l) tirpalo. Tirpalas praskiedžiamas iki 100 ml universaliu buferio tirpalu (1 mol/l). Tirpalas gali būti laikomas šaldytuve iki 2 dienų.

Tyrimas atliekamas į 2 mėgintuvėlius įpylus po 2 ml substrato ir patalpinus į termostatą (30,0 °C). Maždaug po 10 min į kiekvieną mėgintuvėlį įpilama po 2 ml fermento tirpalo, mėgintuvėliai supurtomi ir paliekami hidrolizei 10 min, 30,0 °C temperatūroje. 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 greit supurtomas ir 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, laikoma termostate 30 °C, 10 min, tada pridedama 2 ml substrato. Po 20 min termostate filtruojama.

Kolorimetrinė analizė atliekama 1 cm pločio kiuvetėse, nustačius bangos ilgį 280 nm.

Proteolitinis aktyvumas (vnt/g) apskaičiuojama pagal 2.1 formulę.

$$PA = \frac{D \cdot 4}{TE \cdot 10 \cdot m} \cdot 1000;$$

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.

Tirozino gradavimo kreivė pateikta 1 priede.

2.6. Kolageninių baltymų kiekio nustatymas

Kolageninių baltymų kiekis nustatomas pagal R. Zaides modifikuotą R. Neiman ir M. Logan metodiką [53].

Į porcelianines lėkšteles įpilama po 10 ml tiriamojo pikeliavimo tirpalo ir garinama vandens vonioje iki sauso likučio susidarymo. Likutis suplaunamas su 10 ml druskos rūgšties tirpalo (6 mol/l) ir supilamas į kaitinimui atsparius mėgintuvėlius. Mėgintuvėlių galai užlydomi taip, kad būtų gaunamos ampulės. Ampulės dedamos į džiovinimo spintą ir bandinių hidrolizė vykdoma 120 °C temperatūroje 6-10 val.

Po hidrolizės ampulės atidaromos, į jas įberiama aktyvuotos anglies ir supurtoma. Hidrolizatai palaikomi apie 15 min. Ramybės būsenoje ir filtruojamas į porcelianines lėkšteles. Mėgintuvėliai skalaujami distiliuotu vandeniu, kuris per filtrą surenkamas į porcelianines lėkšteles. Lėkštelių turinys išgarinamas virš vandens vonios iki sauso likučio. Likutis suplaunamas distiliuotu vandeniu ir praskiedžiamas iki 25 ml. Gautas tirpalas filtruojamas ir naudojamas tolimesnei analizei.

Į du mėgintuvėlius įpilama po 1 ml tiriamo tirpalo, o į kitus du po 1 ml distiliuoto vandens. Į visus mėgintuvėlius įpilama po 0,5 ml (0,05 mol/l) vario sulfato, po 0,5 ml natrio šarmo tirpalo ir po 0,2 (2,5 mol/l) ml vandenilio peroksido (4 % koncentracijos) tirpalo. Mėgintuvėliai 5 min. purtomi, po to 5 min. laikomi ramiai. Vėliau 10 min. laikomi 70±1 °C temperatūros vandens vonioje, retkarčiais supurtant. Išėmus iš vandens vonios mėgintuvėliai atvėsunami ir į juos įpilama po 0,5 ml (0,01 mol/l) karbamido tirpalo, jie supurtomi ir paliekami 5-10 min. ramybėje. Po to įpilama po 0,8 ml sieros rūgšties (4 mol/l) tirpalo bei po 2,5 ml p–dimetilaminobenzaldehido (5 % koncentracijos) tirpalo izopropilo alkoholyje. Mėgintuvėliai 22 min. laikomi 70 °C temperatūros vandens vonioje, vėliau atvėsunami iki 20 °C ir fotokolorimetruojami.

Optinis tankis matuojamas nustačius bangos ilgį 558 nm fotokolorimetru GENESYS 8 (Spectronic, JAV).

Kolageninių baltymų kiekis (g/(kg odos)) apskaičiuojamas pagal 2.2 formulę.

$$KB = \frac{a \cdot b \cdot c \cdot 1000 \cdot f}{d \cdot e}; \quad (2.2)$$

čia a – hidroksiprolino kiekis hidrolizate, g/ml; b – praskiedimo kiekis, ml; c – po odos apdorojimo likusio tirpalo tūris, ml; d – po odos apdorojimo likusio tirpalo tūris, supiltas į porcelianinę lėkštelę, ml; e – odos bandinio masė, g; f – pervedimo koeficientas, kuris odos kolageniui lygus 7,8.

Hidroksiprolino kiekis apskaičiuojamas pagal kalibravimo kreivę, kuri sudaroma kolorimetruojant žinomų koncentracijų hidroksiprolino tirpalus (hidroksiprolino gradavimo kreivė pateikta 2 priede).

2.7. Kolagenolitinio fermentinių preparatų aktyvumo nustatymas

Atmirkyta ir kokybiškai išplauta oda yra liofilizuojama, susmulkinama iki mažų gabalėlių ir homogenizuojama iki odos plaušelių, naudojant homogenizatorių taip gaunant kolageno substratą Į plokščiadugnes kolbas yra pasveriami po 0,3 g (0,001 g tikslumu) liofilizuotos odos pluošto ir įpilama 9 ml atitinkamo pH universalus buferio. Kolbutės termostatuojamos 40 °C 10 min nepertraukiamai maišant. Tada į kolbas įpilama po 1 ml fermento tirpalo ir vykdoma hidrolizės reakcija pastoviai maišant 40 °C 30 min. Šios reakcijos metu fermentas hidrolizuoja kolageninius baltymus iki tirpių polipeptidų. Stabdant fermentinę reakciją įpilama 4 ml trichloracto rūgšties (0,3 mol/l), gerai supurtoma ir į termostatuojama 40 °C temperatūroje 10 min. Gautas tirpalas nufiltruojamas. 4 ml filtrato įpilama į karščiui atsparius mėgintuvėlius, filtrate esančių tirpių kolageno polipeptidų hidrolizės reakcijai vykdyti įpilama 8 ml (6 mol/l) druskos rūgšties ir mėgintuvėliai yra užlydomi taip, kad būtų gaunama ampulė, kuri kaitinama 120±2 °C temperatūroje nuo 6-12 valandų. Įvykus hidrolizei ampulės atidaromos, jei matoma, kad gautas tirpalas yra drumstas, dedamas nedidelis kiekis aktyvuotos anglies, jei tirpalo spalva nepakitusi, jis iškart išgarinamas porcelianinėse lėkštelėse virš verdančio vandens vonios. Sausas likutis yra suplaunamas distiliuotu vandeniu į 10 ml matavimo kolbutę. Gautas tirpalas filtruojamas ir toliau naudojamas tyrimuose jame nustatant hidroksiprolino kiekį.

Hidroksiprolino kiekis nustatomas pagal 2.5 poskyryje pateiktą metodiką. Pagal nustatytą hidroksiprolino kiekį apskaičiuojamas kolagenolitinio fermentinio preparato aktyvumas.

2.8. Suvirimo temperatūros iki 100 °C nustatymas

Odos suvirimo temperatūra – nustatoma naudojant standartinį metodą [54].

Iš odos bandinio atpjaunami trys juostelės, kurios yra apie 5 cm ilgio ir 3 mm pločio. Šios juostelės yra įtvirtinamos specialiaame įrenginyje skirtame nustatyti suvirimo temperatūrai. Vienas juostelės praveriamas ant adatos, kitas galas pritvirtinamas prie gnybtų. Indas esantis po pritvirtintais odos bandiniais yra pripildomas vandeniu, juostelės panardinamos į jį ir įjungiamas kaitinimas. Vanduo kaitinamas 3-4 °C/min greičiu. Pasiėkus tam tikrą temperatūrą užgęsta indikacinė lemputė ir užrašoma temperatūros vertė. Tokiu metodu užrašomos visos trys suvirimo temperatūros vertės ir apskaičiuojamas jų aritmetinis vidurkis.

2.9. Suvirimo temperatūros virš 100 °C nustatymas

Suvirimo temperatūros virš 100 °C nustatymo metodika yra analogiška kaip ir nustatant suvirimo temperatūrą iki 100 °C. Skiriasi tik tuo, kad odos bandiniai yra panardinami specialiaame įrenginyje ne į vandenį, bet į glicerolį [54].

2.10. Odos bandinių fiksavimas

Odos bandiniai skirti poringumui nustatyti, FTIR spektroskopijai ir diferencinės skenuojamajai analizei buvo fiksuojami (dehidratuojami) acetonu. Tai buvo atliekama taip:

Odos bandiniai įdedami į skirtingas stiklines, užpilami 4 kartus didesniu acetono kiekiu, taip, kad būtų visiškai apsemti ir uždengiami. Laikomi 3 paras traukos spintoje. Kas 24 valandas acetonas yra užpilamas nauju. Po 3 parų acetonas yra nupilamas ir odos bandiniai ištraukiami iš stiklinių, ištiesiami traukos spintoje esant kambario temperatūrai ir paliekami džiuoti tol, kol išgaruos

acetonas. Odos bandiniai dedami į eksikatorių su kalio bichromato tirpalu ir 24 valandas kondicionuojami.

2.11. Odos poringumo nustatymas

Odos poringumas nustatomas po tokių odos išdirbimo procesų, kaip: pikeliavimas, fermentinis apdorojimas, chrominimas ir tanidinimas. Naudojami odos bandiniai po fiksavimo ir kondicionavimo. Iš jų išpjaunami 4,0x4,0 cm dydžio gabalėliai, išmatuojamas gabalėlių storis (atliekama 10 storio matavimų skirtingose bandinio vietose), apskaičiuojamas jų tūris ir bandiniai pasveriami analitinėmis svarstyklėmis.

Bandinys dedamas į stiklinę plačiu dugnu ir užpilamas žibalu taip, kad žibalo aukštis stiklinėje būtų 3 kartus didesnis nei ištiesto ant stiklinės dugno odos bandinio aukštis. Paruošta stiklinė įstatoma į eksikatorių, kuriame galima sudaryti vakuumą. Po 5 min vakuumavimo odos bandinys yra ištraukiamas iš žibalo ir filtriniu popieriumi atsargiai pašalinamas neabsorbuoto žibalo perteklius. Odos bandinio svoris užfiksuojamas analitinėmis svarstyklėmis. Toks poringumo nustatymo procesas atliekamas kiekvienam bandiniui atskirai.

Gautas masių skirtumas yra lygus žibalo masei, kuris, esant vakuumui, įsiskverbė į odos poras. Naudojant apskaičiuotą bandinio tūrį ir žibalo tankį ($0,798 \text{ g/cm}^3$) paskaičiuojamas vidutinis odos poringumas (%) pagal 2.3 formulę.

$$P = \frac{V_z}{V_{ob}} \cdot 100; \quad (2.3)$$

čia V_z – sorbuoto žibalo tūris, ml; V_{ob} – apskaičiuotas bandinio tūris, ml.

2.12. Drėgnio nustatymas

Metodo principas – odoje esantys lakieji junginiai išgaruoja džiovinant odą džiovinimo spintoje 105 °C temperatūroje [55].

Odos bandiniai yra susmulkinami į mažus gabalėlius ir pasveriami analitinėmis svarstyklėmis (0,0001 g tikslumu). Taip paruošiami du lygiagretūs odos bandiniai ir sudedami į biuksus (absoliučiai sausų biuksų masė yra užfiksuota). Atidengti biuksai su oda yra kaitinami 105 °C temperatūroje džiovinimo spintoje 1 valandą, tada 30 min uždengti biuksai vėsunami eksikatoriuje ir pasveriami. Džiovinimo, vėsavimo ir svėrimo operacijos kartojamos kas 1 valandą tol, kol svėrimo masė sumažėja ne daugiau kaip 3 mg.

Įvertinus absoliučiai sauso biukso svorį, odos masę prieš ir po džiovinimo paskaičiuojamas drėgmės kiekis odoje (%) pagal 2.4 formulę.

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100; \quad (2.4)$$

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

2.13. Sauso likučio nustatymas ir tanidų sunaudojimo apskaičiavimas

Naudoti tanidų tirpalai filtruojami pro retą filtrą netirpioms dalelėms pašalinti. Tiksliai išmatuoti 25 ml filtruoti tanidų tirpalai supilami į biuksus (absoliučiai sauso biukso masė yra užfiksuota). Taip paruošiami du lygiagretūs bandiniai. Biuksai su oda yra kaitinami 105 °C temperatūroje džiovinimo

spintoje kol visiškai išdžiūva, tada 30 min uždengti biuksai vėsunami eksikatoriuje ir pasveriami. Džiovinimo, vėsavimo ir svėrimo operacijos kartojamos kas 1 valandą tol, kol svėrimo masė sumažėja ne daugiau kaip 3 mg. Po to apskaičiuojama sauso likučio masė m_2 . Natrio chlorido kiekis (m_3), kuris buvo naudojamas pikeliavimo metu, ir kuris lieka naudotame tanidų tirpale turi būti eliminuojamas.

Žinant naudotą pagal proceso parametrus tanidų kiekį, apskaičiuojama tanidų masė 25 ml šviežio tirpalo (m_1). Tanidų sunaudojimas (%) apskaičiuojamas pagal 2.5 formulę.

$$SM = \frac{m_1 - (m_2 - m_3)}{m_1} \cdot 100; \quad (2.5)$$

čia: SM – sausos medžiagos kiekis, %; m_1 – tanidų masė prieš džiovinimą, g; m_2 – tanidų masė po džiovinimo, g; m_3 – natrio chlorido masė, g.

2.14. Odos pH nustatymas

Odos pH nustatomas pagal standartą [56].

Odos bandiniai supjaustomi į mažus gabalėlius ir pasveriami 5 g (0,1 g tikslumu). Pasverti bandiniai sudedami į 250 ml kolbą ir įpilama 100 ml distiliuoto vandens. Paruošiami 2 lygiagretūs bandymai. Pirmiausiai kolbos su bandiniais yra sukratomos rankomis apie 30 s, kad odos bandiniai tolygiai sušlaptų. Po to maišymas atliekamas maišyklėje 6 valandas.

Odos ištraukų tirpalas yra perpilamas į kitą stiklinę, jog atskirti nuo odos bandinių. pH matavimai atliekami su sukalibruotu pH matuokliu. Matavimai atliekami tol, kol vertė pH matuoklyje nekinta.

2.15. Tirpalų pH nustatymas

Po tanidinimo proceso odos bandiniai yra atskiriami nuo tanidinimo tirpalo. Tirpalas perpilamas į stiklines ir atliekami 2 lygiagretūs pH matavimai su sukalibruotu pH matuokliu. Matavimai atliekami tol, kol vertė pH matuoklyje nekinta.

2.16. Trivalenčio chromo oksido kiekio tirpale nustatymas

Trivalenčio chromo oksido kiekis odos bandiniuose pagal standartą [57].

Odos bandiniai supjaustomi 2x2 mm dydžio gabalėlius, pasveriami 0,5-0,6 g ir sudedami į kūginę kolbą, kurios tūris 500 ml. Į ją supilama 10 ml koncentruotos azoto rūgšties (~ 70 %) ir paliekama stovėti 5 min. Po to supilama 15 ml koncentruotos sieros (~96 %) ir perchlorato (60-70 %) rūgščių mišinio ir kolbos uždengiamos piltuvėliais ir dedamos ant kaitinimo plytelės. Kaitinama kol reakcijos mišinio spalva pasikeičia iš žalsvos į oranžinę.

Po to kaitinimas šiek tiek susilpninamas ir dar kaitinama 2 min. Kolba nuimama nuo plytelės ir vėsinama oro sąlygomis apie 10 min. Į kolbą įpilama apie 200 ml distiliuoto vandens ir ji vėl dedama ant kaitinimo plytelės. Kaitinama kol užverda ir leidžiama švelniai virti apie 10 min. kol iš tirpalo pasišalina visas susidaręs chloras.

Kolbos atvėsintos šaltame vandenyje. Po to įpilama 5 ml ortofosfato rūgšties (~90 %) geležies jonams maskuoti. Analizuojama jodometriškai. Į kolbą įpilama 20 ml kalio jodido tirpalo (100 g/l), kolba uždengiama piltuvėliu ir paliekama stovėti tamsoje 10 min.

Kaip indikatorius naudojamas 1 % koncentracijos krakmolo tirpalas. Titruojama 0,1 mol/l koncentracijos natrio tiosulfato tirpalu tol, kol kolboje esančio tirpalo spalva tampa šviesiai žalsva.

Užrašomas titravimui sunaudoto 0,1 mol/l koncentracijos natrio tiosulfato kiekis (ml). Trivalenčio chromo oksido kiekis (%) apskaičiuojamas pagal 2.6 formulę.

$$Cr_2O_3 = \frac{V \cdot 0,00253 \cdot 100}{m_o}; \quad (2.6)$$

čia: V – titravimui sunaudoto 0,1 mol/l koncentracijos natrio tiosulfato kiekis, ml; 0,00253 – trivalenčio chromo oksido kiekis atitinkantis 1 ml 0,1 mol/l koncentracijos natrio tiosulfato tirpalo, g/ml; m_o – odos bandinio kiekis, g.

2.17. Odos fizikinės ir mechaninės savybės

Standartinis odos storio nustatymo metodas taikomas visų tipų odoms [58].

Metodo principas – oda dedama į matuoklį po nurodyta apkrova, nurodytam laikui ir tiesiogiai nuskaityta storio vertė. Atliekami 5 matavimai skirtinguose bandinio taškuose. Matavimų rezultatų aritmetinis vidurkis išreiškiamas 0,01 mm tikslumu.

Tempiamasis stipris ir santykinė ištįsa pasiekus numatytą įtempį nustatyta pagal standartą [59]. Metodo principas – bandinys yra tempiamas nustatytu greičiu tol, kol pasiekiamas numatyto dydžio įtempis.

Metodas gali būti taikomas visų tipų išdirbtoms odoms. Iš vieno bandinio gabalėlio iškertami 4 bandiniai: 2 bandiniai, kurių ilgesnis kraštas lygiagretus su stuburo linija ir 2 bandiniai, kurių ilgesnis kraštas statmenas stuburo linijai. Išmatuojami bandinių storiai kaip nurodyta standarte. Bandiniai laikomi eksikatoriuje su kalio bichromatu 24 h. Tempiamasis stipris nustatomas bandinį įtvirtinus gnybtuose ir paleidus mašiną – bandinys tempiamas tol, kol nutrūksta, o tuomet pasiekta didžiausia įtempio jėga užrašoma kaip trūkio jėga. Santykinė ištįsa, pasiekus numatytą įtempį nustatoma kai įtempis pasiekia numatytą dydį – pažymimas atstumas tarp nutolusių gnybtų ar jutiklių poros. Šis atstumas užrašomas kaip bandinio ilgis, esant šiam įtempiui.

Tempiamasis stipris (N/mm²) apskaičiuojamas pagal 2.7 formulę.

$$T = \frac{F}{w \cdot t}; \quad (2.7)$$

čia: F – trūkio jėga Niutonais; w – vidutinis bandinio plotis, mm; t – vidutinis bandinio storis, mm. Santykinė ištįsa pasiekus numatytą įtempį E apskaičiuojama pagal 2.8 formulę.

$$E = \frac{L_1 - L_0}{L_0} \cdot 100; \quad (2.8)$$

čia L_1 – atstumas tarp nutolusių gnybtų pasiekus numatytą įtempį, mm; L_0 – pradinis atstumas tarp gnybtų, mm.

2.18. Dichlormetane tirpių medžiagų kiekio nustatymas

Po įriebinimo proceso šių medžiagų kiekis odoje nustatomas pagal galiojantį standartą [60].

Odos bandiniai yra susmulkinami į mažus gabalėlius ir sudedami į biuksus ir išdžiovinami iki absoliučiai sausos masės. Po to 4-5 g odos bandinių pasveriami 0,001 g tikslumu ir jie

suspaudžiama į filtravimo popieriaus tūta. Taip paruošiami du lygiagretūs bandiniai. Ekstrakcija vykdoma naudojant Soksleto ekstraktorių. Paruošta tūta su bandiniu dedama į ekstrakcijos aparatą ir pradedamas nepertraukiamas ekstrahavimas dichlormetanu. Baigus ekstrakciją tirpalas džiovinamas džiovinimo spintoje 105 °C temperatūroje 4 valandas, tada 30 minučių vėsinama eksikatoriuje ir pasverinama. Džiovinimo, vėsimo ir svėrimo procesai atliekami kas 1 valandą tol, kol paskutinio svėrimo masė sumažėja ne daugiau kaip 0,01 g.

Dichlormetane ekstrahuojamoji medžiaga (%) apskaičiuojama pagal 2.9 formulę.

$$M = \frac{m_1}{m_0} \cdot 100; \quad (2.9)$$

čia: m_0 – bandinio masė, g; m_1 – ekstrakto masė, g.

2.19. Termogravimetrinė analizė

Termogravimetrinės analizės (TGA) veikimo principas pagrįstas tiksliai temperatūros kėlimu, o tuo pačiu metu stebimi medžiagos svorio pokyčiai. Kaitinant mėginį jo svoris, priklausomai nuo fizikinių savybių, mažėja arba didėja.

Temperatūros kėlimo greitis – 10 °C/min. Tiriamos medžiagos bandiniai dedami į tiglius, kurie talpinami į kaitinimo krosnį. Joje yra termoporos, fiksuojančios bandinių temperatūrą. Vienos pagrindinių TGA sudedamųjų dalių yra jautrios svarstyklės su padėklu, jos viso eksperimento metu fiksuoja mėginio masės pokyčius. Nustatymo metu temperatūra kelta nuo 30 °C iki 800 °C.

2.20. Infraraudonoji spektroskopinė analizė

Odos bandinių struktūros pokyčiai nustatyti infraraudonosios (IR) spektroskopijos analizės metu.

Odos bandiniai šiai analizei paruošiami taip, kaip ruošiami bandiniai akytumo nustatymui – po fiksacijos acetonu ir 24 valandų kondicionavime eksikatoriuje su kalio bichromatu. Iš odos bandinių yra išpjunami 10x10 mm dydžio gabalėliai. Nuo jo yra atskiriamas apie 1 mm storio viršutinis odos sluoksnis.

3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

3.1. Fermentinių preparatų Lithudac L ir Oropon WP aktyvumo nustatymas

Nustatant odų išdirbimo procesuose naudojamų fermentinių preparatų aktyvumą paprastai remiamasi kazeinolitinio aktyvumo nustatymo metodika. Antra vertus, plečiantis fermentų taikymui svarbu žinoti ne tik minėtą aktyvumą, kuris nusako šį parametą pakankamai abstrakčiai, o aktyvumą konkrečiam baltymui – keratinui (jei plikinas) bei kolagenui (čia svarbu beveik bet kuriam procesui).

Tyrimo tikslas buvo nustatyti fermentinių preparatų kazeinolitinį ir kolagenolitinį aktyvumą pikeliavimo procesui tinkamomis sąlygomis. Tyrimams pasirinkti du fermentiniai preparatai: Lithudac L ir Oropon WB. Pirmasis yra plataus veikimo spektro fermentinis preparatas, kuris gali būti taikomas esant rūgščiai aplinkai. Antrasis naudojamas chromintam pusgaminiui apdoroti – jam suminkštinti.

Kazeinolitinis aktyvumas buvo atliekamas įvertinant šiuos parametrus:

1. pH – odos apdorojimo procesas. Pikeliavimas yra vykdomas rūgštinėje terpėje, todėl fermentinis preparatas turi būti pakankamai aktyvus šioje terpėje.
2. Temperatūra – pikeliavimas atliekamas kambario temperatūroje (t.y. 20-22 °C), todėl svarbu žinoti fermentinio preparato aktyvumą skirtingose temperatūrose.

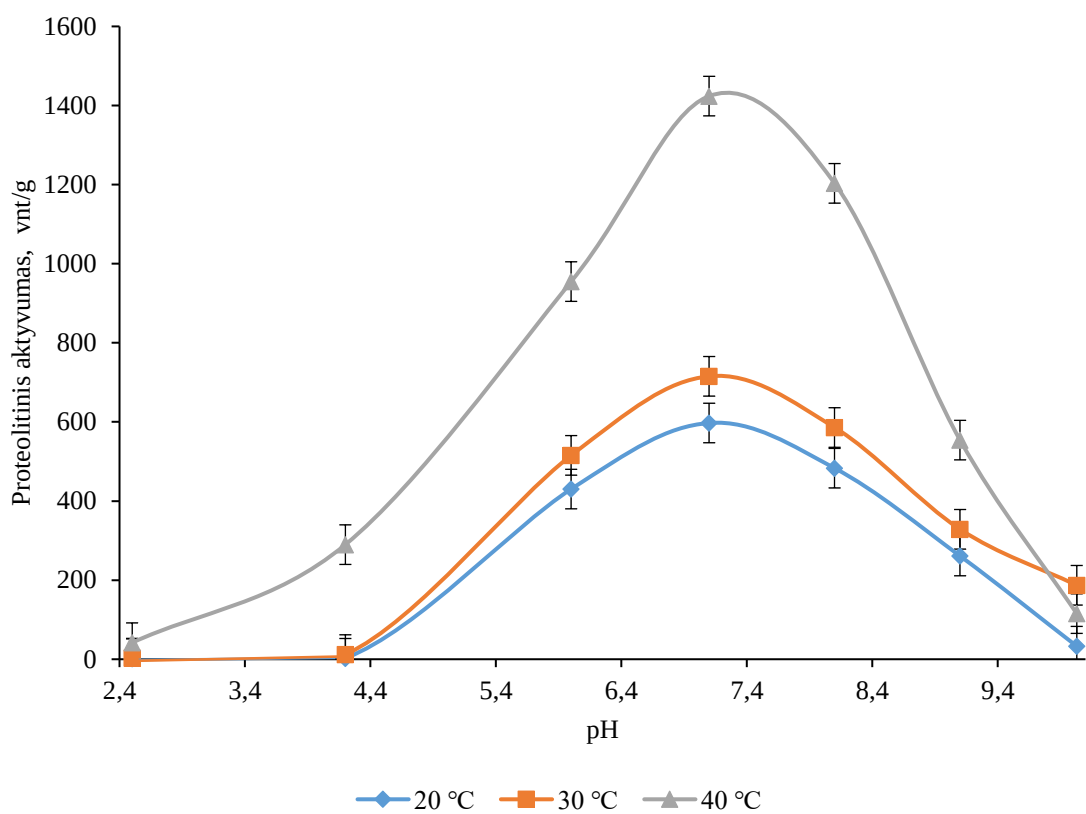
Fermentinių preparatų Lithudac L ir Oropon WB kazeinolitinis aktyvumas buvo nustatytas Ansono metodu. Abu fermentiniai preparatai tirti 20 °C, 30 °C ir 40 °C temperatūrose. Fermentinis preparatas Lithudac L tirtas esant pH vertėms nuo 2,5 iki 10. Oropon WB tirtas pH intervale nuo 4 iki 10.

Abejų preparatų proteolitinių aktyvumų priklausomybės nuo pH ir nuo temperatūros pateikti 3.1 ir 3.2 paveiksluose. Matyti, kad abiejų preparatų aktyvumas priklauso nuo šių parametrų. Lithudac L ir Oropon WB proteolitinis aktyvumas 20 °C ir 30 °C temperatūroje yra artimas. Abeji preparatai pasižymi didžiausiu aktyvumu esant 40 °C temperatūroje.

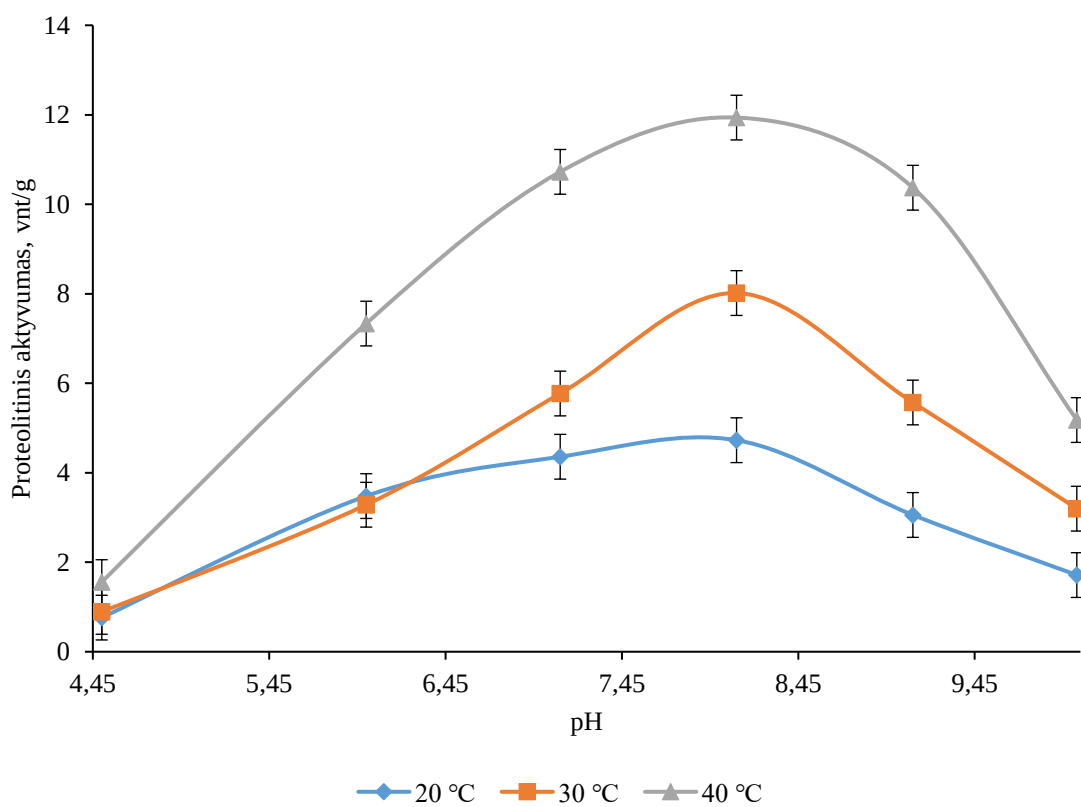
Didėjant pH vertėms atitinkamai kinta ir abiejų preparatų aktyvumas – pradžioje didėja, po to mažėja. Lithudac L aktyviausias yra, kai pH yra 7,1, o Oropon WB, kai pH yra 8,1. Po to abiejų preparatų aktyvumas didėjant pH mažėja.

Pastebėta, kad FP Lithudac L atveju esant aukštesnei temperatūrai, aktyvumo mažėjimas didėjant pH yra staigesnis nei žemesnėje temperatūroje. Lithudac L aktyvumas 30 °C temperatūroje esant pH 10,03 buvo didesnis nei 40 °C temperatūroje.

Nors abeji FP panašiose sąlygose aktyvumo požiūriu elgiasi panašiai, tačiau pH intervale 5-9, FP Oropon WB aktyvumas yra beveik 1000 kartų mažesnis nei Lithudac L.



3.1 pav. Lithudac L proteolitinio aktyvumo priklausomybė nuo terpės pH ir temperatūros



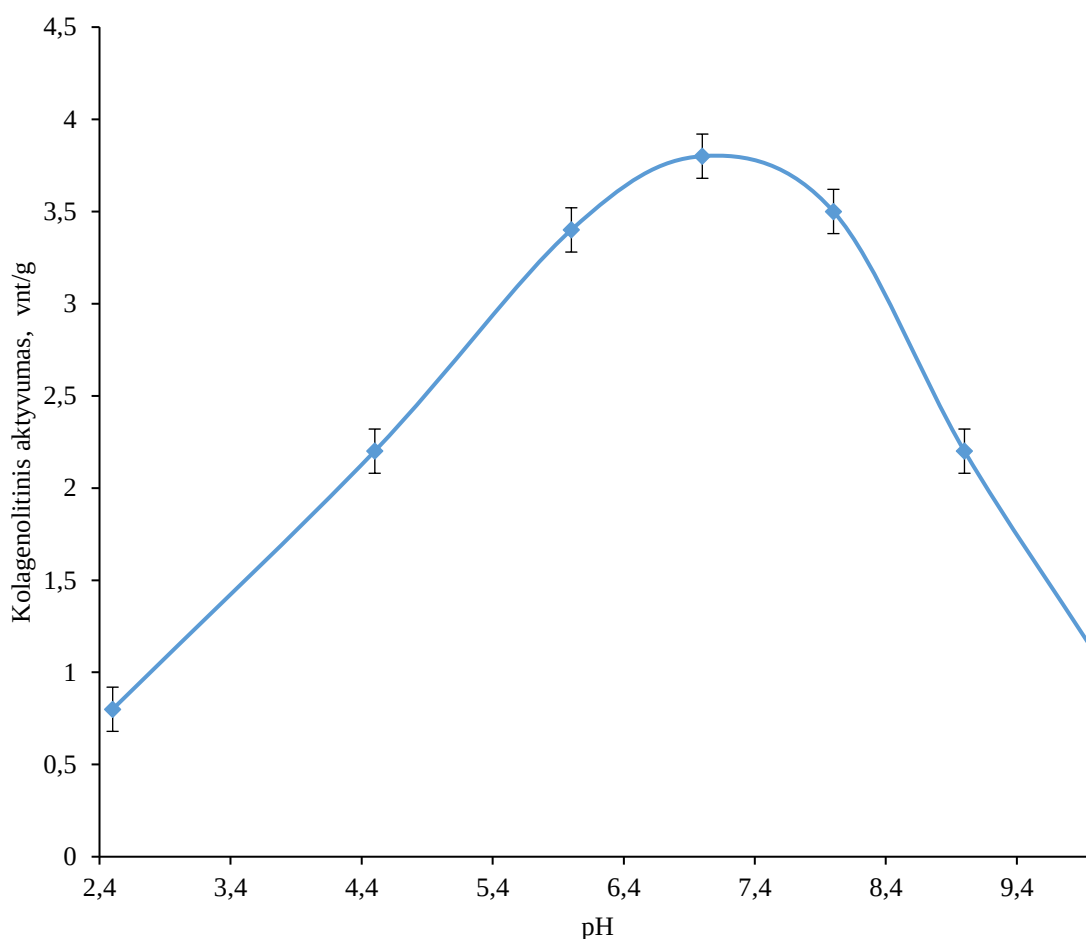
3.2 pav. Oropion WB proteolitinio aktyvumo priklausomybė nuo terpės pH ir temperatūros

3.2. Kolagenolitinis fermentinių preparatų aktyvumas

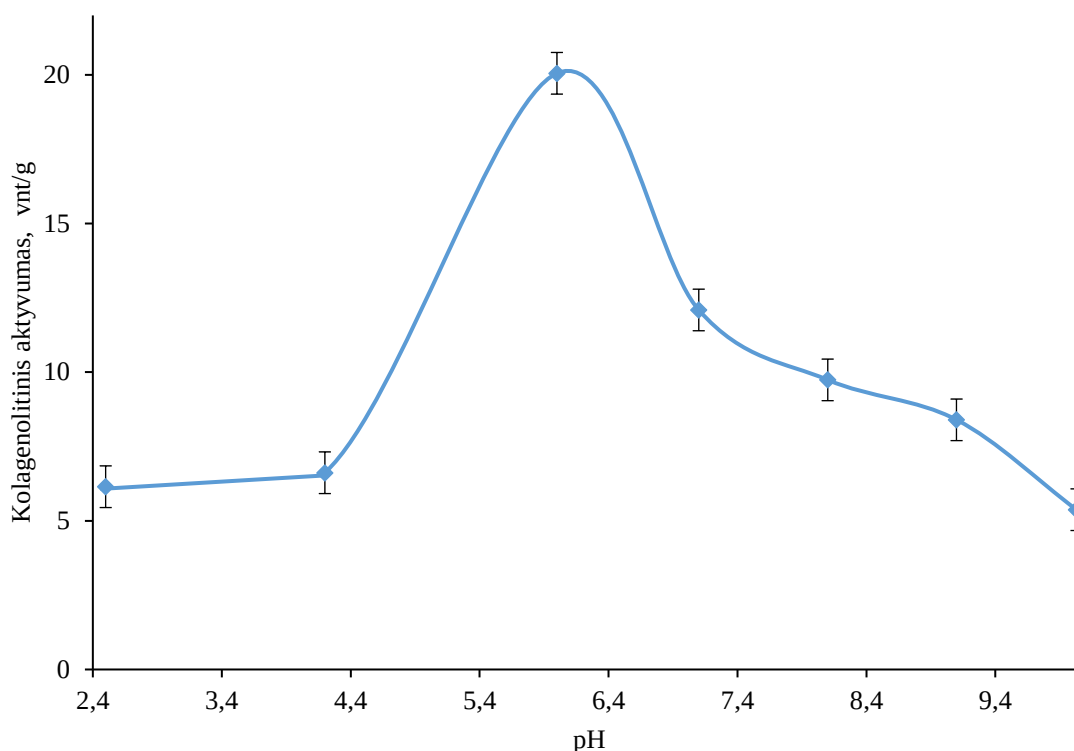
Pikeliuojant odą, ši tampa pralaidi įvairioms cheminėms medžiagoms bei, tuo pačiu, joms ir jautri. Kadangi išdirbimo procesų metu yra svarbu stengtis, kuo mažiau paveikti kolageną, reikia žinoti bandomų naudoti fermentų galimą poveikį kolageniniams baltymams. Taigi, svarbų žinoti ne tik proteolitinį aktyvumą, kaip įprastą fermentų aktyvumo rodiklį, bet ir kolagenolitinį aktyvumą, t.y. fermento sugebėjimą paveikti konkrečius baltymus – kolageninius. Dėl šios priežasties buvo nustatomas fermentinių preparatų Lithudac L ir Oropon WB kolageninis aktyvumas.

Gauti FP kolagenolitinių aktyvumų nustatymo rezultatai parodė, kad FP Oropon WB kolagenolitinis aktyvumas yra didesnis nei FP Lithudac L, nors kazeinolitinis yra mažesnis. Žinant, kad FP Oropon WB yra skirtas chromintam pusgaminiui (angl. wet – blue) minkštinti nestebina jo santykinai didelis kolagenolitinis aktyvumas, nes, pagal paskirtį, jis turi veikti termiškai ir fermentams atsparų chromintą kolageną.

Įvertinus abiejų rūšių FP kazeinolitinį ir kolagenolitinį aktyvumus, tolesniems tyrimams buvo pasirinktas FP Lithudac L, tikintis, kad jis reikšmingai paveiks pikeliuotos odos derma neardydamas kolageno.



3.3 pav. Lithudac L kolagenolitinio aktyvumo priklausomybė nuo terpės pH esant 20 °C temperatūrai



3.4 pav. Oropon WB kolagenolitinio aktyvumo priklausomybė nuo terpės pH esant 20 °C temperatūrai

3.3. Pikeliavimo tyrimas

3.3.1. Fermentinio apdorojimo įtaka pikeliavimui

Pikeliavimo procesas yra ypatingai svarbus odos apdorojimo etapas, nes jo metu iš plikės toliau šalinami nekolageniniai baltymai, kolagenas purenamas ir tampa pralaidus cheminėms medžiagoms, naudojamoms kituose išdirbimo procesuose. Pikeliavimo metu paveikiama ir pašalinama šiek tiek kolageninių baltymų.

Šio tyrimo metu plikės bandiniai buvo padalinti į dvi grupes:

1. Kontrolinė – bandiniams atliktas įprastas pikeliavimas.
2. Tiriamoji – bandiniai pikeliuoti ir po jo, papildomai apdoroti FP Lithudac L.

Po procesų abiejų grupių bandiniams buvo nustatyta:

- Suvirimo temperatūra – vienas iš svarbiausių odos kokybinių rodiklių, kurio vertė parodo maksimalią odos atsparumo šilumai temperatūrą.
- Pašalintų iš plikės kolageninių baltymų kiekis – galima įvertinti pikeliavimo etapo efektyvumą. Svarbu kuo mažiau paveikti kolageninius baltymus.
- Odos poringumas – po pikeliavimo, šalinant nekolagenines medžiagas, keičiasi erdvės odos bandinyje. Esant didesniai poringumui, derma darosi pralaidesnė cheminėms medžiagoms.

Gauti rezultatai pateikti 3.1 lentelėje.

Įvertinus pateiktus duomenis galima matyti, kad pikeliuotos plikės papildomas apdorojimas fermentu turėjo įtakos jos kokybinėms rodikliams. Pakilo suvirimo temperatūra. Taip gali būti

todėl, purenant dermos struktūrinius elementus ir šalinant nekolageninius baltymus, pirmieji suartėja, susidaro papildomų ryšių ir suvirimo temperatūra pakyla. Beje, tai patvirtina ir poringumo nustatymo rezultatai – po apdorojimo fermentais, plikės poringumas yra mažesnis nei be tokio apdorojimo.

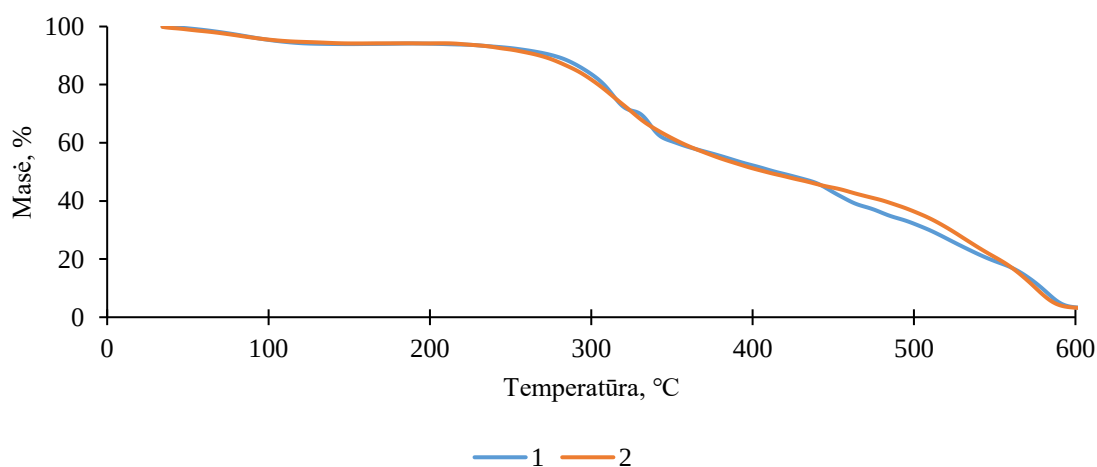
Veikiant papildomai fermentais, iš plikės buvo pašalinta daugiau kolageninių baltymų. Antra vertus pats pašalintų kolageninių baltymų kiekis nors ir yra didesnis, bet apskritai jis yra nedidelis ir neturėtų turėti ženklios įtakos išdirbtos odos kokybei.

3.1 lentelė. Plikės kokybiniai rodikliai po pikeliavimo

Rodikliai	Pikeliuota plikė	
	Kontrolinė	Apdorota fermentu
Suvirimo temperatūra, °C	49±1	52±1
Pašalintų iš plikės kolageninių baltymų kiekis, g/kg odos	0,130±0,004	0,220±0,007
Odos poringumas, %	67,2±2	56,3±1,7

Susidariusius skirtumus demonstruoja termogravimetrinės analizės rezultatai (3.5 paveikslas). Kaitinant tik pikeliuotą plikę, ši, pasiekus apie 120 °C temperatūrą, šiek tiek greičiau netenka masės, matyt dėl spartesnio kapiliarinio ir hidratacinio vandens netekimo, nei pikeliuota ir papildomai apdorota FP plikė. Pasiėkus maždaug 250 °C temperatūrą prasideda odos baltymų destrukcija ir sparčiau destruguoja FP apdorota plikė. Taigi, nors atrodytų, kad fermento poveikis plikei yra pakankamai neženklius, visgi spartesnė destrukcija rodo, kad odos baltymai buvo paveikti ir tai atspindi šis rodiklis.

Apibendrinant galima teigti, kad papildomas apdorojimas rūgštinės proteazės tipo FP Lithudac L keičia plikės kokybinius rodiklius, o tų pokyčių įtaką bus bandoma išsiaiškinti atliekant kitus apdorojimo procesus.

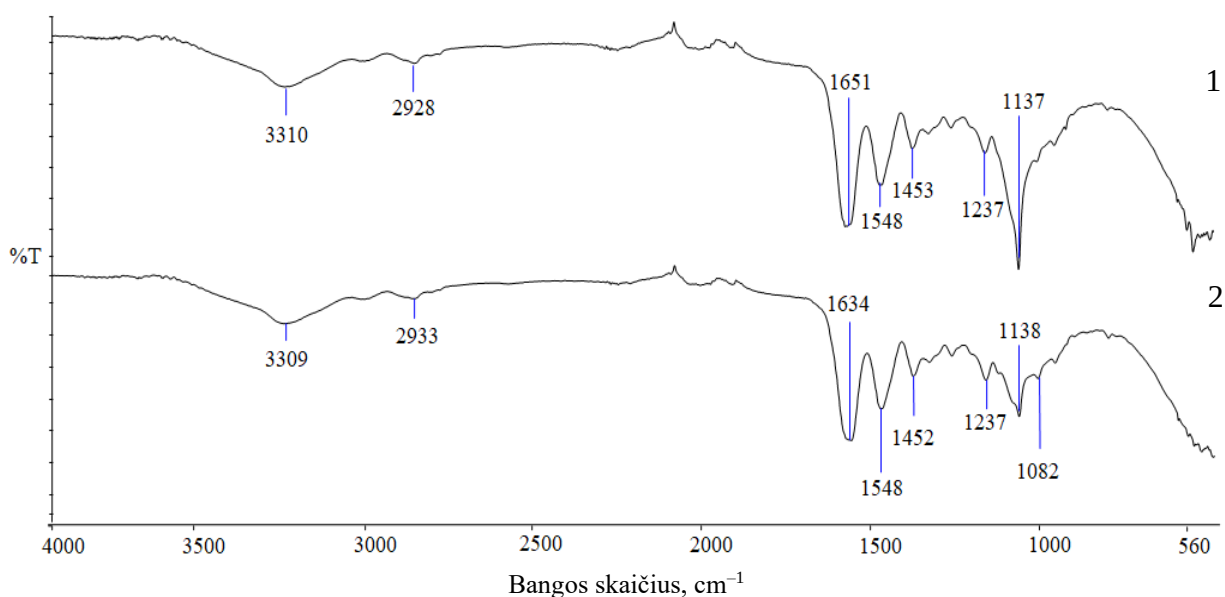


3.5 pav. Pikeliuotos plikės bandinių termogravimetrinės kreivės: 1 – pikeliuota plikė (kontrolinė); 2 – pikeliuota ir apdorota fermentu plikė

Gauti bandiniai buvo analizuoti IR spektroskopijos metodu. Plikių spektrai pateikti 3.6 paveiksle. Spektrams būdingos smailės ir jų bangų skaičiai pateikti 3.2 lentelėje. Spektre prie 3310 cm^{-1} matomos plačios smailės, kurios yra priskiriamos vandeniliniams ryšiams (N–H, O–H). Šiek tiek mažesnės smailės 2928 cm^{-1} būdingos C–H ryšiams. Smailės ties 1651 cm^{-1} , 1548 cm^{-1} ir 1237 cm^{-1} būdingos amidų funkcinėms grupėms. 1453 cm^{-1} atitinka –OH ir R–COO[–] grupes. Smailės esančios intervale 1208–1036 cm^{-1} atitinka SO₄^{2–}, R–SO₃[–], R–SO₃H jonus. Po abiejų paruošimo metodų gautų bandinių spektrų kreivės yra panašios. Plikės, apdorotos FP, spektre smailės 1208–1036 cm^{-1} intervale turi šiek tiek mažesnę intensyvumą, o pagal tai galima teigti, kad fermentinio pikeliavimo metu odos bandinys buvo labiau paveiktas.

3.2 lentelė. Pikeliuotų plikių IR spektroskopijos analizė

Funkcinė grupė arba ryšys, kuriam priskiriami svyravimai	Smailės yra intervale, cm^{-1}		Smailės maksimumas, cm^{-1}	
	nuo	iki	Pikeliuota plikė (kontrolinė)	Pikeliuota ir apdorota fermentu plikė
N-H; O-H	4000	3268	3310	3309
C-H	2986	2340	2928	2933
"I amidų juosta"	1850	1580	1651	1634
"II amidų juosta"	1580	1477	1548	1548
-OH; R-COO [–]	1477	1347	1453	1452
"III amidų juosta"	1297	1208	1237	1237
SO ₄ ^{2–} ; R-SO ₃ [–] ; R-SO ₃ H	1208	1036	1137	1138; 1082



3.6 pav. Pikeliuotų plikės bandinių IR spektrai: 1 – pikeliuota plikė (kontrolinė); 2 – pikeliuota ir apdorota fermentu plikė

3.4. Paruošimo tanidinti įtaka augaliniam tanidinimui

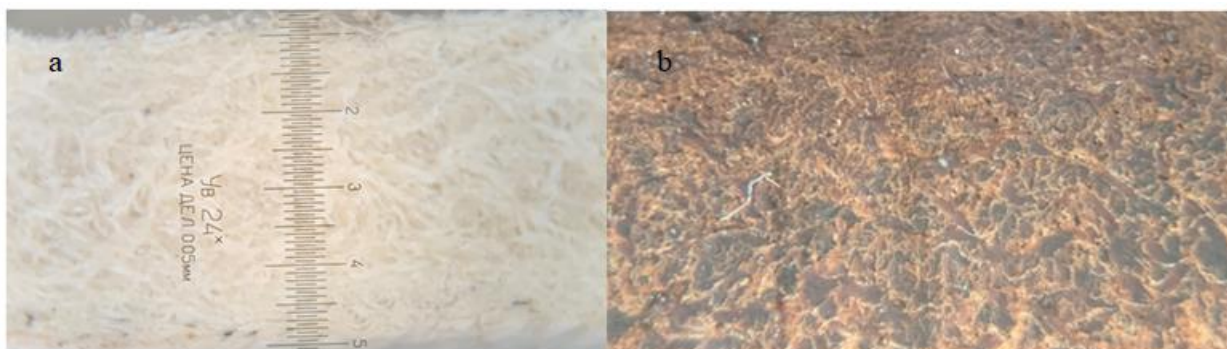
Tanidinimo procesas buvo atliekamas vienodai skirtingais būdais pikeliuotoms plikėms. Šio proceso metu naudoti trijų skirtingų rūšių augaliniai tanidai: mimozos, kaštono ir kvebracho.

Šio tyrimo metu buvo siekiama nustatyti pikeliavimo būdo bei tanidinančių medžiagų rūšies įtaką tanidinimo procesui ir tanidintos odos kokybiniais rodikliais. Tanidinimui įvertinti, jo metu ir jam pasibaigus buvo nustatoma tanidų skverbtis į plikę ir plikės suvirimo temperatūra. Pabaigus procesą nustatyti tanidinimo tirpalo, tanidintos odos ištraukos pH, tanidų sunaudojimas, tanidintos odos poringumas.

Tanidų skverbties rezultatai pateikti 3.8 paveiksle. Skverbtis buvo matuojama esant skirtingai tanidinimo trukmei: 24 h, 48 h ir 72 h, o ir suvirimo temperatūra pakartotinai buvo nustatyta dar po 2 savaičių atsigulėjimo.

Abejais plikės paruošimo tanidinimui būdais tanidų skverbtis ilgėjant tanidinimo proceso trukmei didėjo. Per pikeliuotą plikę, papildomai apdorotą fermentiniu preparatu, tanidai skverbėsi šiek tiek greičiau nepriklausomai nuo augalinių tanidų rūšies. Blogiausiai pro ją skverbėsi kaštono tanidai, kurio skverbtis buvo tik apie 40 % net po 72 h. Geriau skverbėsi mimozos tanidai, kurie per 72 h pilnai prasiskverbė pro šią plikę. Išskirtiniu skvarbumu pasižymėjo kvebracho tanidai, kurie jau per 24 h pilnai prasiskverbė pro abejais būdais paruoštą plikę.

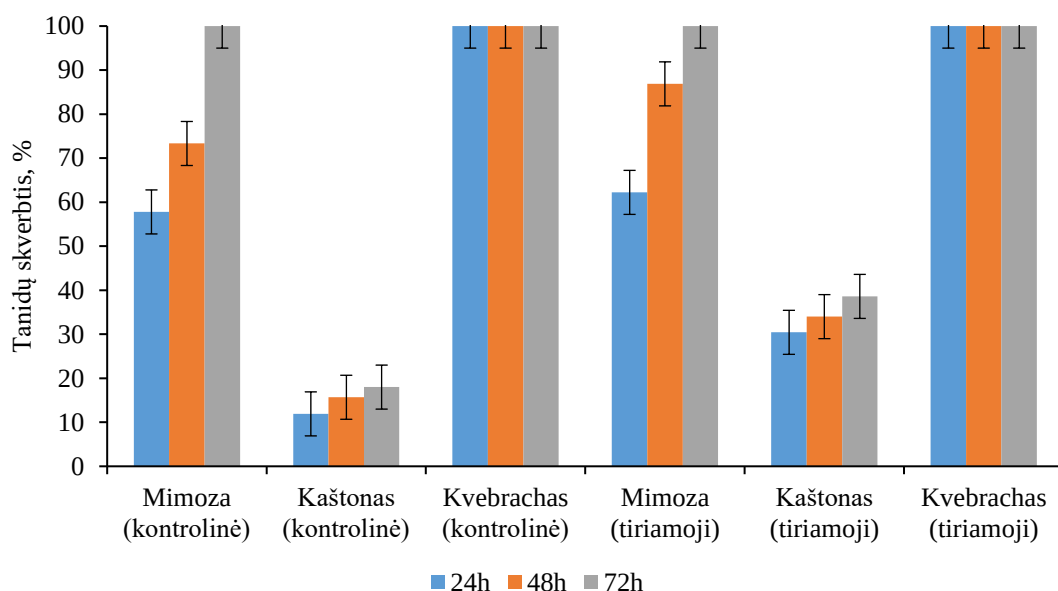
Tanidų skverbimuisi įtakos turėjo plikės paruošimas tanidinimui: per įprastai pikeliuotą plikę tanidai skverbėsi lėčiau, nepriklausomai nuo tanidų rūšies.



3.7 pav. Pikeliuota ir apdorota FP plikė (a), pikeliuota plikė po apdorojimo kvebracho tanidais (b); didinimas – 24 kartai.

Suvirimo temperatūros (3.3 lentelėje) kitimo stebėjimas parodė, kad suvirimo temperatūra ženkliai didėjo ilgėjant tanidinimo proceso trukmei, išskyrus pikeliuotos plikės apdorojimą su kaštono tanidu, kurios suvirimo temperatūra per 72 val. padidėjo tik 10-15 °C lyginant su plikės suvirimo temperatūra prieš tanidinimą. Taip pat pikeliavimo būdas turėjo įtakos suvirimo temperatūros vertėms po tanidinimo proceso. Suvirimo temperatūra pikeliuotos plikės apdorotos fermentu ir augaliniais tanidais beveik visais atvejais buvo didesnė. Po 2 savaičių atsigulėjimo suvirimo temperatūra arba liko tokia pati kaip ir po 72 h tanidinimo proceso trukmės, arba padidėjo keliais laipsniais. Suvirimo temperatūrai ženklios įtakos turi tanidų rūšis nepriklausomai nuo plikės paruošimo tanidinti būdo. Plikė tanidinta kaštono tanidais turi mažiausią suvirimo temperatūrą, mimozos tanidais – aukštesnę, o kvebracho – aukščiausią.

Akivaizdu, kad yra koreliacija tarp suvirimo temperatūros ir tanidų skverbties. Suvirimo temperatūros ir skverbties didėjimą ilgėjant tanidinimo proceso trukmei galima paaiškinti tuo, kad kuo ilgiau pikeliuota plikė išbūna koloidiniame tanidų tirpale, tuo daugiau tanidinančių medžiagų ji absorbuoja, jos sudaro daugiau skersinių ryšių ir didina plikės suvirimo temperatūrą. Atsigulėjimo metu (2 savaitės) tanidintoje plikėje vyksta papildomų naujų ryšių susidarymas ir suvirimo temperatūra dar šiek tiek pakyla.



3.8 pav. Tanidų skverbties per plikę priklausomybė nuo plikės paruošimo tanidinti būdo ir tanidinimo augaliniais tanidais trukmės

3.3 lentelė. Plikės po tanidinimo suvirimo temperatūra

Tanidinimo trukmė, h	Pikeliuota plikė po tanidinimo augaliniais tanidais (kontrolinė)			Pikeliuota, apdorota fermentu plikė po tanidinimo augaliniais tanidais		
	Mimozos	Kaštono	Kvebracho	Mimozos	Kaštono	Kvebracho
	Suvirimo temperatūra, °C					
24	61±1	56±1	60±1	62±1	59±1	69±1
48	72±1	55±1	74±1	71±1	61±1	78±1
72	79±1	62±1	81±1	79±1	63±1	82±1
Po atsigulėjimo (2 savaitės)	79±1	64±1	83±1	80±1	63±1	83±1

Atitinkamai, po tanidinimo augaliniais tanidais buvo išmatuotos tanidų tirpalų ir tanidintos odos ištraukų pH vertės, rezultatai pateikti 3.4 lentelėje. Matyti, kad paruošimo tanidinti būdas įtakos nei tirpalų, nei tanidintos odos pH neturėjo. Antra vertus, tirpalo ir odos pH vertėms įtakos turėjo naudoti tanidai. Akivaizdu, kad kaštono tanidų tirpalas pasižymėjo mažu pH ir galbūt šis rodiklis nulėmė tiek prastą tanidų skverbtį, tiek žemą tanidintos odos suvirimo temperatūrą. Plikės, apdorotos abejais pikeliavimo būdais ir augaliniais tanidais, odos ištraukų ir tanidinimo procesų tirpalų pH reikšmingai nesiskyrė.

3.4 lentelė. Tanidintos odos ištraukų ir tanidinimo tirpalų pH proceso pabaigoje

Rodikliai	Pikeliuota plikė po tanidinimo augaliniais tanidais (kontrolinė)			Pikeliuota, apdorota fermentu ir po tanidinimo augaliniais tanidais		
	Mimozos	Kaštono	Kvebracho	Mimozos	Kaštono	Kvebracho
Odos ištraukos pH	3,5±0,1	2,6±0,1	3,9±0,1	3,4±0,1	2,6±0,1	3,9±0,1
Tanidinimo proceso tirpalų pH	3,9±0,1	2,9±0,1	4,0±0,1	3,9±0,1	2,9±0,1	4,0±0,1

Tanidinimo pabaigoje taip pat buvo nustatytas tanidintos odos poringumas ir tanidų bendras sunaudojimas. Rodikliai pateikti 3.5 lentelėje.

Lyginant rezultatus prieš tanidinimo procesą (3.1 lentelė) ir po tanidinimo (3.5 lentelė) matyti, kad poringumas daugiau ar mažiau sumažėjo (ar liko praktiškai toks pats). Tokį sumažėjimą nulėmė į plikę patekę tanidai.

Gauti įdomūs tanidų sunaudojimo rezultatai. Matyti, kad tanidų sunaudojimas priklauso nuo naudotų tanidų rūšies, mažiausiai sunaudojama mimozos tanidų, daugiausiai – kaštono. Vėlgi, blogesnę kaštono tanidų sunaudojimą galėjo lemti mažas tanidų tirpalo pH, dėl ko tanidai į plikę skverbėsi blogai. Pastebėta tendencija, kad geriau tanidai buvo sunaudoti apdorojant įprastai pikeliuotą plikę ir blogiau – po pikeliavimo fermentais apdorotą plikę. Apibendrinant skverbties ir sunaudojimo rezultatus matyti, kad nors į po pikeliavimo fermentais apdorotą plikę tanidai skverbėsi greičiau ir giliau, jų sunaudota mažiau ir atvirkščiai. Galima spėti, kad apdorojant fermentais yra blokuojamos kažkokios aktyvios grupės, prie kurių jungiasi tanidai, todėl tanidai skverbiasi nesijungdami giliau.

3.5 lentelė. Plikės kokybiniai rodikliai po tanidinimo

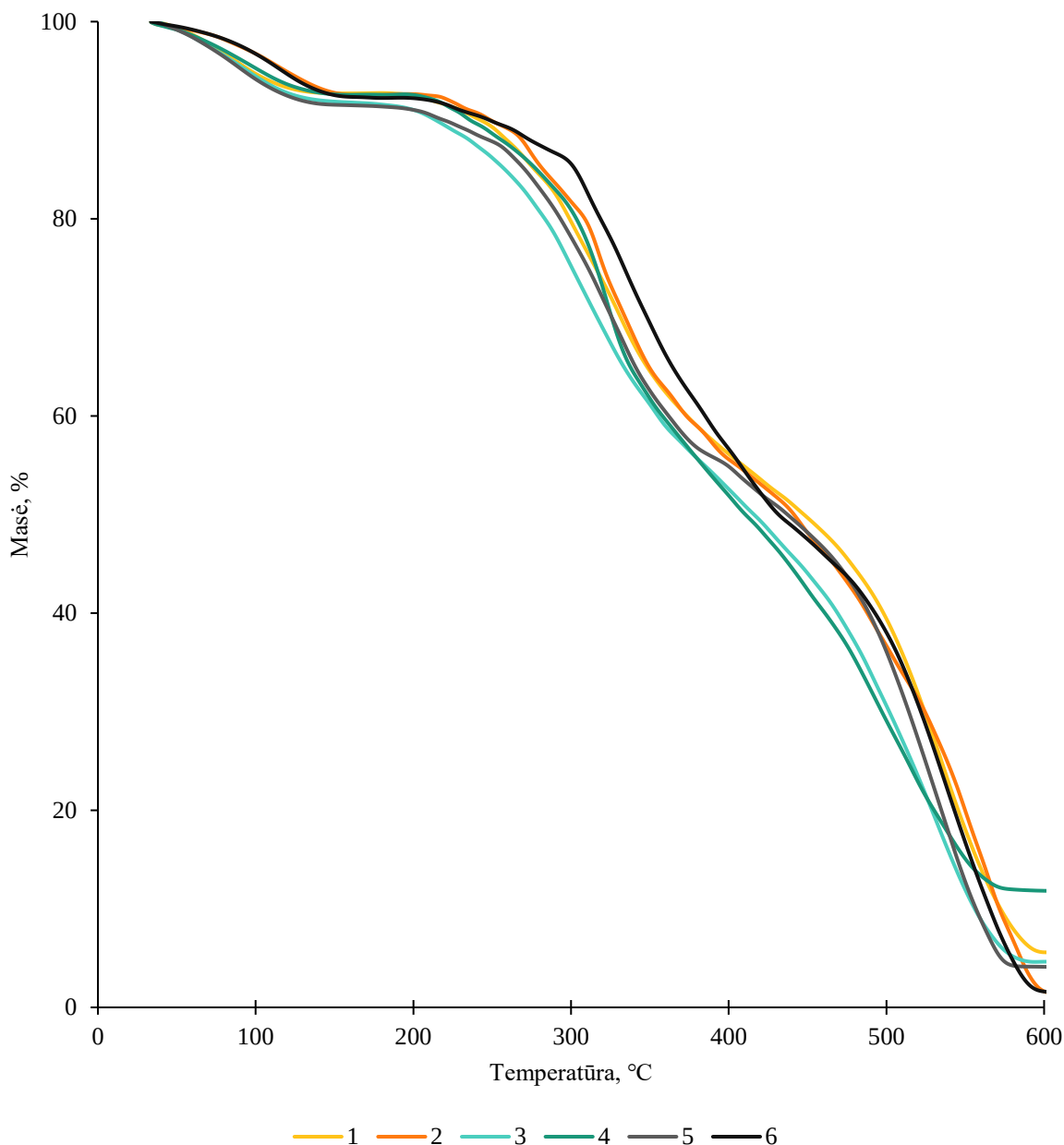
Rodikliai	Pikeliuota plikė po tanidinimo augaliniais tanidais (kontrolinė)			Pikeliuota, apdorota fermentu plikė po tanidinimo augaliniais tanidais		
	Mimozos	Kaštono	Kvebracho	Mimozos	Kaštono	Kvebracho
Odos poringumas, %	52,3±1,6	56,7±1,7	50,4±1,5	56,2±1,7	52,5±1,6	53,6±1,6
Tanidų sunaudojimas, %	68,6±2,1	73,2±2,2	69,0±2,1	63,7±1,9	68,9±2,1	67,4±2,0

3.4.1. Odos bandinių TGA analizė

Plikės bandinių po tanidinimo termogravimetrinės analizės rezultatai pateikti 3.9 pav.

Iki 150 °C temperatūros kontrolinių bandinių masės praradimas yra didesnis nei FP apdorotų plikių. Pasiekus 200-210 °C temperatūrą ir prasidėjus odos baltymų destrukcijai, tendencija išlieka tokia pati. Nepriklausomai nuo pikeliavimo būdo, augaliniai tanidai taip pat turi įtakos odos destrukcijai. Sparčiausiai masės netenka kaštono tanidais apdorotos plikės (kreivės 3 ir 4). Šiek tiek lėčiau destrukcija vyksta plikių, apdorotų kvebracho tanidais (kreivės 5 ir 6). Lėčiausia destrukcija yra mimozos tanidais apdorotų bandinių (kreivės 1 ir 2). Destrukcija koreliuoja su tanidų sunaudojimo

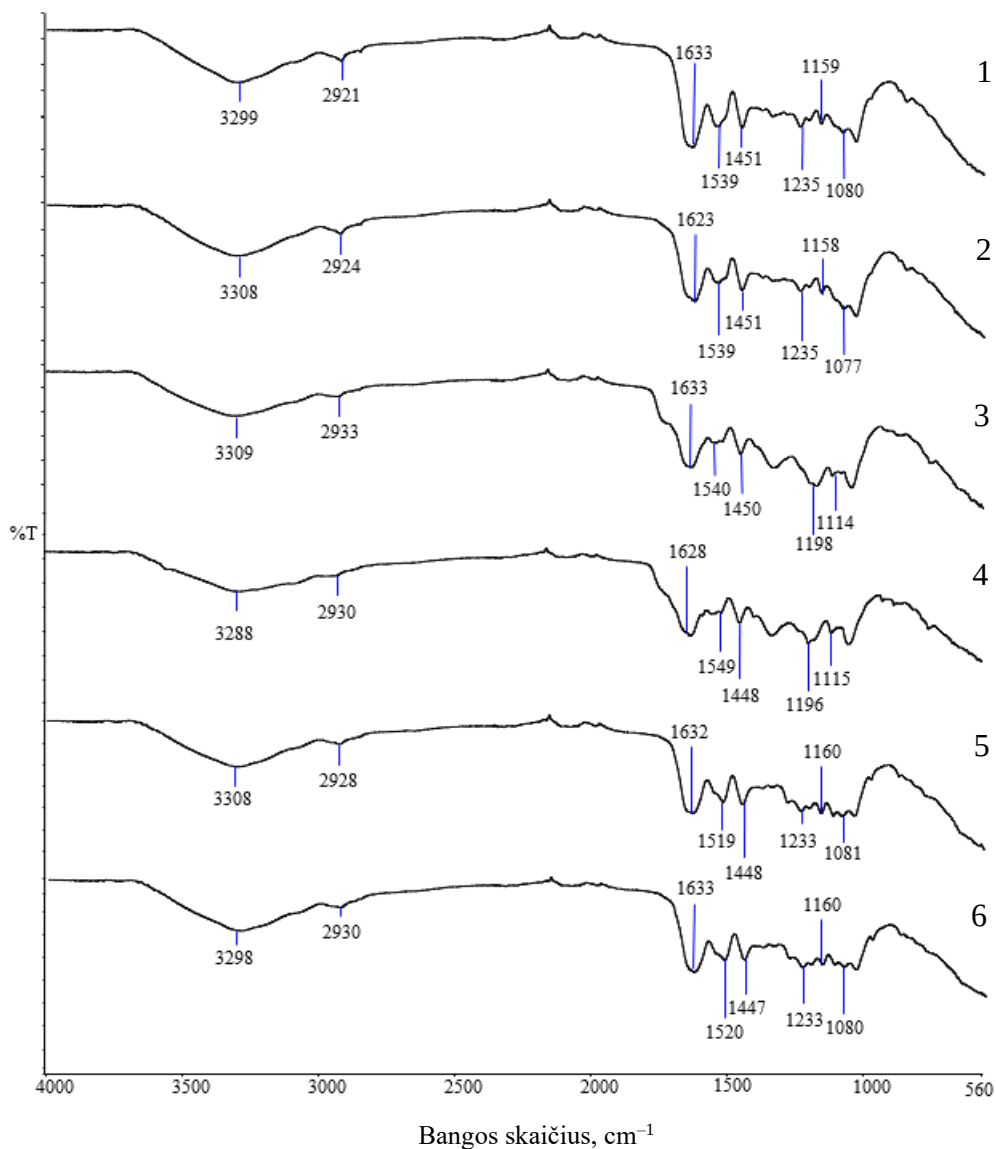
kiekiu (3.5 lentelė) ir su galimu jų prisijungimu sudarant ryšius lemiančius suvirimo temperatūrą. Bandiniai, kurie kylant temperatūrai pasižymėjo žemesne suvirimo temperatūra ir didesniu tanidų sunaudojimu destruguoja greičiau. Antra vertus, nors tanidų sunaudojimas yra ir didesnis, tačiau tanidai gali būti tik sorbuoti, bet nesureagavę su odoje esančiomis funkcinėmis grupėmis ir neprisijungia. Fermentinis apdorojimas galimai blokuoja funkcinės grupės, todėl tanidai negali prisijungti ir tokie bandiniai destruguoja greičiau nei kontroliniai. Tai reiškia, kad fermentinis apdorojimas tikrai turi įtakos kolageno struktūros pokyčiams.



3.9 pav. Plikės bandinių po tanidinimo termogravimetrinės kreivės: 1, 3, 5 – pikeliuotos plikės po tanidinimo augaliniais tanidais (1 – mimozos; 3 – kaštono; 5 – kvebracho); 2, 4, 6 – pikeliuotos, apdorotos fermentu plikės ir po tanidinimo augaliniais tanidais (2 – mimozos; 4 – kaštono; 6 – kvebracho)

3.4.2. IR spektroskopiniai tyrimai

Gauti bandiniai buvo analizuoti IR spektroskopijos metodu. Plikių spektrai pateikti 3.10 pav. Spektrams būdingos smailės ir jų bangų skaičiai pateikti 3.6 lentelėje. Pikeliuotos plikės po tanidinio augaliniais tanidais spektrai yra panašūs į pikeliuotos plikės spektrus (3.6 pav.) bei smailių maksimumus galima priskirti tokiems patiems ryšių ir funkcinių grupių svyravimams. Spektuose galima pastebėti skirtumus tarp augaliniais tanidais apdorotų bandinių. Čia išsiskiria plikės po apdorojimo kaštono augaliniais tanidais (spektrai 3 ir 4), kuriuose smailių maksimumai intervale $1362\text{--}1178\text{ cm}^{-1}$, kuris siejama su III amidų juosta yra pasislinkę mažesnių bangos skaičių kryptimi, jei kituose spektuose maksimumai yra prie $1233\text{--}1235\text{ cm}^{-1}$, tai šiuose prie 1196 cm^{-1} . Kas galėjo lemti tokį poslinkį, paaiškinti sunku. Galbūt, dėl blogesnio tanidų sunaudojimo bei blogesnio jų jungimosi su kolagenu (tai siejasi su žemesne bandinių suvirimo temperatūra (3.3 lentelė) ir tanidų sunaudojimu (3.5 lentelė), kurie įprastai jungiasi per amino grupes šių grupių lieka ženkliai daugiau laisvų ir tai nulemia minėtą spektro smailių poslinkį.



3.10 pav. Plikės bandinių po tanidinio IR spektrai: 1, 3, 5 – pikeliuotos plikės po tanidinio augaliniais tanidais (1 – mimozos; 3 – kaštono; 5 - kvebracho); 2, 4, 6 – pikeliuotos, apdorotos fermentu plikės ir po tanidinio augaliniais tanidais (2 – mimozos; 4 – kaštono; 6 – kvebracho)

3.6 lentelė. Plikės bandinių po tanidinimo IR spektroskopijos analizė

Funkcinė grupė arba ryšys, kuriam priskiriami svyravimai	Smailės yra intervale, cm ⁻¹		Smailės maksimumas, cm ⁻¹					
	nuo	iki	Pikeliuota plikė po tanidinimo augaliniais tanidais (kontrolinė)			Pikeliuota, apdorota fermentu plikė po tanidinimo augaliniais tanidais		
			Eglės	Kaštono	Kvebracho	Eglės	Kaštono	Kvebracho
N-H; O-H	3673	3244	3299	3309	3308	3308	3288	3298
C-H	3244	2856	2921	2933	2928	2924	2930	2930
"I amidų juosta"	1976	1620	1633	1633	1632	1623	1628	1633
"II amidų juosta"	1620	1485	1539	1540	1519	1539	1549	1520
-OH; R-COO ⁻	1485	1396	1451	1450	1448	1451	1448	1447
"III amidų juosta"	1362	1178	1235	1198	1233	1235	1196	1233
SO ₄ ²⁻ ; R-SO ₃ ⁻ ; R-SO ₃ H	1178	1025	1159; 1080	1114	1160; 1081	1158; 1077	1115	1160; 1080

3.5. Paruošimo tanidinimui įtaka chrominimui ir augaliniam tanidinimui

3.5.1. Pikeliavimo įtaka chrominimui

Atlikus odos tanidinimą tik augaliniais tanidais jos suvirimo temperatūra nebuvo pakankamai aukšta, todėl eksperimentas buvo kartojamas, prieš tanidinimą atliekant papildoma apdorojimą su chromo tanidinančiais junginiais.

Atliekant eksperimentus nukalkintos plikės bandiniai buvo padalinti į dvi grupes:

1. Kontrolinė – bandiniams atliktas tik įprastas pikeliavimas.
2. Tiriamoji – bandiniai pikeliuoti ir papildomai apdoroti FP Lithudac L.

Abejų grupių bandiniai buvo papildomai apdoroti tanidinančiais chromo junginiais – chrominti.

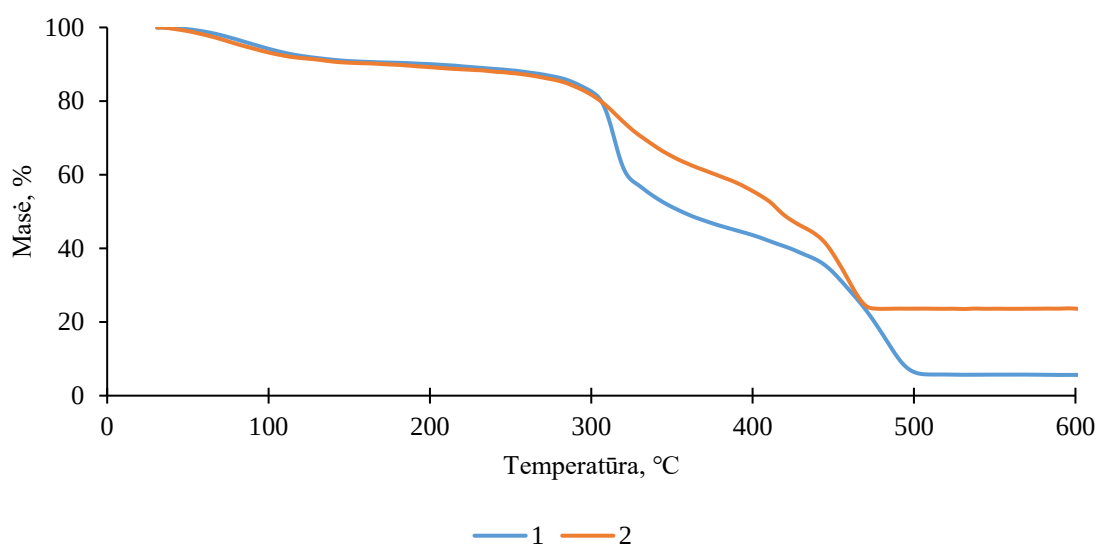
Po chrominimo bandiniams nustatyta suvirimo temperatūra ir poringumas. Rezultatai pateikti 3.7 lentelėje.

Iš šių rezultatų galima matyti, kad abejais pikeliavimo būdais apdorotos plikės suvirimo temperatūrų ir poringumų vertės po chrominimo etapo beveik susilygino. Lyginant su nechromintais bandiniais (3.1 lentelė) galima matyti, kad papildomas apdorojimas su chromo junginiais pakėlė abejais būdais pikeliuotos plikės suvirimo temperatūrą daugiau nei 30 °C. Tai galima paaiškinti papildomu skersinių ryšių susidarymu odos kolagene. Odos poringumas sumažėjo, nes ertmės užpildė chromo junginiai.

Chromintų bandinių termogravimetrinė analizė (3.11 pav.) parodė, kad iki destrukcijos bandiniai elgiasi labai panašiai, destrukcija prasideda taip pat labai panašioje temperatūroje (apie 280 °C), tačiau įprastai pikeliuota ir chrominta plikė destruguoja ženkliai sparčiau, nei tiriamoji. Paaiškinimo šitam reiškiniui kol kas nėra.

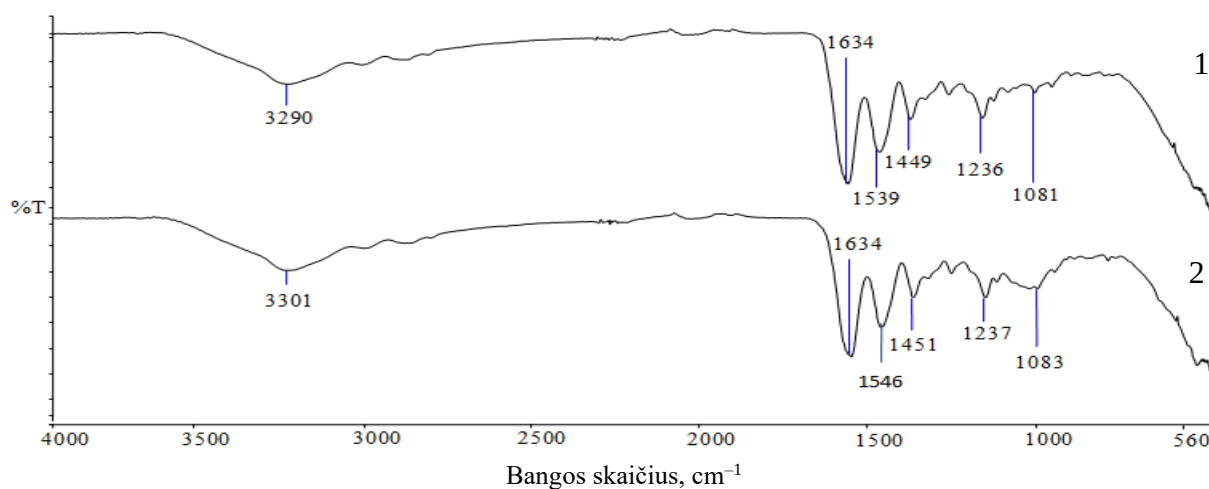
3.7 lentelė. Chromintos plikės kokybiniai rodikliai

Rodikliai	Chrominta plikė	
	Kontrolinė	Apdorota fermentu
Suvirimo temperatūra, °C	85±1	84±1
Odos poringumas, %	52,1±1,6	54,4±1,6



3.11 pav. Chromintos plikės termogravimetris kreivės: 1 – pikeliuota ir chrominta plikė (kontrolinė); 2 – pikeliuota, apdorota fermentu ir chrominta plikė

IR spektrinė analizė parodė, kad chromintos plikės spektruose nėra C–H ryšiams būdingų smailių, kokios stebimos pikeliuotos plikės (3.2 lentelė) spektruose. Taip pat nėra intensyvių smailių prie 1137 cm^{-1} srityje. Pikeliuota, apdorota FP ir chrominta plikė turi intensyvesnę smailę prie 1083 cm^{-1} nei kontrolinė plikė.



3.12 pav. Chromintos plikės IR spektrai: 1 – pikeliuota ir chrominta plikė (kontrolinė); 2 – pikeliuota, apdorota fermentu ir chrominta plikė

3.8 lentelė. Chromintos plikės IR spektroskopijos analizė

Funkcinė grupė arba ryšys, kuriam priskiriami svyravimai	Smailės yra intervale, cm ⁻¹		Smailės maksimumas, cm ⁻¹	
	nuo	iki	Pikeliuota ir chrominta plikė (kontrolinė)	Pikeliuota, apdorota fermentu ir chrominta plikė
N–H; O–H	3795	3255	3290	3301
"I amidų juosta"	1875	1589	1634	1634
"II amidų juosta"	1589	1474	1539	1546
-OH; R-COO ⁻	1474	1342	1449	1451
"III amidų juosta"	1289	1210	1236	1237
SO ₄ ²⁻ ; R-SO ₃ ; R-SO ₃ H	1196	1040	1081	1083

3.5.2. Fermentinio apdorojimo įtaka chrominto pusgaminio savybėms

Tanidinimas augaliniais tanidais po apdorojimo chromo junginiais buvo atliekamas analogiškai, kaip ankstesniame eksperimente nechromintiems bandiniams. Šio proceso metu buvo naudojami tokie augaliniai tanidai: eglės, kaštono ir kvebracho, t.y. mimozos tanidai buvo pakeisti eglės tanidais

Šio eksperimento metu buvo siekiama nustatyti pikeliavimo būdo bei tanidinančių medžiagų rūšies įtaką chromintos odos augalinio tanidavimo procesui ir tanidintos odos kokybiniais rodikliais. Tanidinimui įvertinti, jo metu ir jam pasibaigus buvo nustatoma tanidų skverbtis į chromintą odą ir jos suvirimo temperatūra. Pabaigus procesą nustatyti tanidavimo tirpalo, tanidintos odos ištraukos pH, tanidų sunaudojimas, tanidintos odos poringumas, drėgnis ir chromo oksidų kiekis.

Tanidų skverbties tanidinant po chrominimo ir tanidintos odos suvirimo temperatūros kitimo proceso metu ir jo pabaigoje rezultatai pateikti 3.13 paveiksle ir 3.9 lentelėje.

Tanidų skverbtis ir suvirimo temperatūra buvo matuojama esant skirtingai tanidavimo tokiai pačiai proceso trukmei: po 24 h, 48 h ir 72 h, o ir suvirimo temperatūra pakartotinai buvo nustatyta dar po 2 savaičių atsigulėjimo.

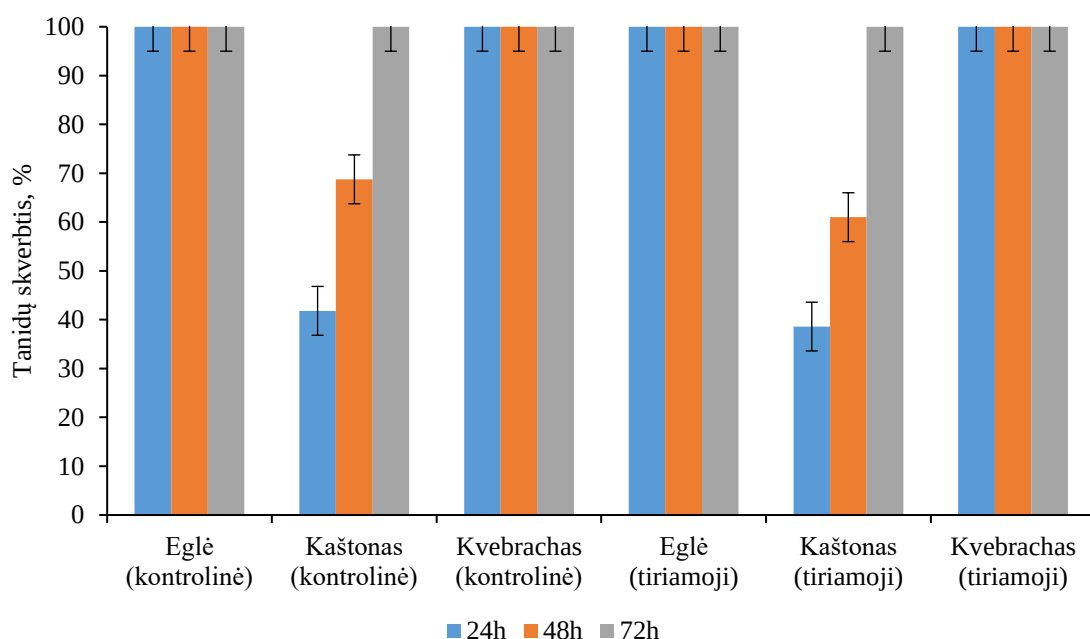
Abiem plikės pikeliavimo (be ir su papildomu fermentiniu apdorojimu) atvejais atlikus papildomai apdorojimą chromo junginiais, po to tanidai greičiau skverbiasi lyginant su tanidinimu be chrominimo (3.1 pav.). Abejais plikės pikeliavimo atvejais eglės ir kvebracho tanidai pilnai prasiskverbė jau per 24 h tanidavimo. Kaštono tanidai pasižymėjo geresne skverbtimi per plikę, apdorotą abejais pikeliavimo būdais ir chromo junginiais, nei per plikę be chrominimo.

Atitinkamai, papildomas apdorojimas chromo junginiais turi įtakos bandinių suvirimo temperatūrai. Jau po 24 h bandinių suvirimo temperatūra pasiekė daugiau nei 80 °C, išskyrus po apdorojimo kaštono tanidais, kai bandinių temperatūra buvo 79 °C. Šiuo atveju, tanidavimo proceso trukmė turėjo mažiau įtakos suvirimo temperatūrai. Bandinius apdorojant abejais pikeliavimo metodais ir eglės tanidais, per visą tanidinimą suvirimo temperatūra padidėjo tik 2 °C. Pikeliuota plikė po apdorojimo fermentais ir chrominimo, ir tanidavimo kvebracho tanidais, turėjo 4 °C didesnę suvirimo temperatūrą nei plikė neapdorota fermentais, kurios suvirimo temperatūra padidėjo tik 2

°C . Bandiniai apdoroti kaštono tanidais turėjo mažiausią suvirimo temperatūrą, jos vertės panašios į bandinių tanidintų eglės tanidais.

Netikėti rezultatai gauti apdorojant kaštono tanidais kontrolinę plikę – suvirimo temperatūra proceso pradžioje netgi buvo žemesnė, nei iškart po tanidinimo, o vėliau viso proceso metu taip pat pakilo neženkliai.

Greitą suvirimo temperatūros nusistovėjimą galima palyginti su tanidų skverbimi. Eglės ir kvebracho tanidai pro odą pilnai prasiskverbė jau per 24 h, todėl suvirimo temperatūra mažai padidėjo po ilgesnės tanidinimo trukmės. Kaštonų tanidų skverbis didėjo ilgėjant tanidinimo proceso trukmei, todėl atitinkamai suvirimo temperatūra irgi šiek tiek kilo. Beje, visais šiais atvejais atsigulėjimai beveik neturėjo jokios įtakos suvirimo temperatūros pokyčiams.



3.13 pav. Tanidų skverbis per chromintą plikę priklausomai nuo paruošimo tanidinti būdo

3.9 lentelė. Chromintos ir tanidintos augaliniais tanidais odos suvirimo temperatūros priklausomybė nuo tanidinimo trukmės ir paruošimo tanidinti būdo

Tanidinimo trukmė, h	Pikeliuota ir chrominta plikė po tanidinimo augaliniais tanidais (kontrolinė)			Pikeliuota, apdorota fermentu ir chrominta plikė po tanidinimo augaliniais tanidais		
	Eglės	Kaštono	Kvebracho	Eglės	Kaštono	Kvebracho
	Suvirimo temperatūra, °C					
24	84±1	79±1	92±1	85±1	85±1	94±1
48	84±1	81±1	93±1	87±1	86±1	96±1
72	86±1	84±1	93±1	87±1	87±1	96±1
Po atsigulėjimo (2 savaitės)	86±1	83±1	94±1	87±1	88±1	98±1

Plikės ištraukų ir tanidinimo procesų ištraukų pH rezultatai pateikti 3.10 lentelėje. Matyti, kad visais atvejais, lyginant su pirmojo eksperimento rezultatais, kai chrominimas nebuvo atliekamas, tiek tirpalų, tiek odos ištraukų pH yra mažesni. Tai lėmė tai, kad augaliniai tanidai buvo dedami į naudotą chrominimo tirpalą, o pirmuoju atveju buvo ruošiamas naujas vandeninis tanidų tirpalas. Atitinkamai, naudotas chromo junginių tirpalas stabdė pH pakilimą ir jis liko mažesnis. Antra vertus, ir šį kartą, pH vertėms įtakos turėjo naudotų tanidų rūšis – mažiausias pH buvo naudojant kaštono tanidus.

3.10 lentelė. Tanidintos odos ištraukų ir tanidinimo tirpalų pH proceso pabaigoje kai tanidinama chrominta plikė

Rodikliai	Pikeliuota ir chrominta plikė po tanidinimo augaliniais tanidais (kontrolinė)			Pikeliuota, apdorota fermentu ir chrominta plikė po tanidinimo augaliniais tanidais		
	Eglės	Kaštono	Kvebracho	Eglės	Kaštono	Kvebracho
Odos ištraukos pH	3,4±0,1	2,5±0,1	3,1±0,1	3,1±0,1	2,4±0,1	3,2±0,1
Tanidinimo proceso tirpalų pH	3,5±0,1	2,2±0,1	3,3±0,1	3,5±0,1	2,3±0,1	3,3±0,1

Chromintos ir tanidintos odos poringumo bei tanidų sunaudojimo nustatymo rezultatai pateikti 3.11 lentelėje.

Lyginant rezultatus prieš tanidinimo procesą (3.7 lentelė) ir po tanidinimo (3.11 lentelė) pikeliuotos plikės apdorotos fermentu poringumas padidėjo ar liko praktiškai toks pats (kvebracho tanidų atveju gautas sumažėjimas, bet pokytis yra paklaidos ribose). Atitinkamai pikeliuota plikė apdorota fermentais sunaudojo daugiau tanidų, išskyrus kvebracho tanidų naudojimo atvejį, kai gauti labai artimi sunaudojimo rezultatai.

Nepriklausomai nuo paruošimo tanidinti būdo daugiausiai sunaudota kaštono tanidų, mažiausiai - eglės tanidų.

3.11 lentelė. Tanidintos po chrominimo plikės kokybiniai rodikliai

Rodikliai	Pikeliuota ir chrominta plikė po tanidinimo augaliniais tanidais (kontrolinė)			Pikeliuota, apdorota fermentu ir chrominta plikė po tanidinimo augaliniais tanidais		
	Eglės	Kaštono	Kvebracho	Eglės	Kaštono	Kvebracho
Odos poringumas, %	52,3±1,6	48,6±1,5	54,2±1,6	58,0±1,7	53,2±1,6	50,5±1,5
Tanidų sunaudojimas, %	49,3±1,5	62,4±1,9	59,8±1,8	51,3±1,5	66,2±2,0	58,7±1,8

Matyti, kad tanidų sunaudojimas visais atvejais buvo mažesnis lyginant su nechrominto pusgaminio tanidinimo atvejais. Matyt, chromo junginiai, esantys kolagene trukdo jungtis tanidams ir pastarieji, tiesiog, skverbiasi prisijungiant jų mažesniai kiekiui. Beje, net ir šiuo atveju išlieka anksčiau pastebėta tendencija, kad atlikus papildomą pikeliuotos plikės apdorojimą fermentais ir chrominimą, augaliniai tanidai skverbiasi greičiau, bet jungiasi blogiau.

3.5.3. Fermentais apdoroto chrominto pusgaminio savybės

Pagrindinės chrominto pusgaminio savybės yra pateiktos 3.12 lentelėje.

3.12 lentelė. Tanidintos po chrominimo ir išdžiovintos plikės savybės

Rodiklis	Pikeliuota ir chrominta plikė po tanidinimo augaliniais tanidais (kontrolinė)			Pikeliuota, apdorota fermentu ir chrominta plikė po tanidinimo augaliniais tanidais		
	Eglės	Kaštono	Kvebracho	Eglės	Kaštono	Kvebracho
Drėgnis, %	60,9±1,8	53,6±1,6	52,9±1,6	56,2±1,7	52,2±1,6	56,3±1,7
Cr ₂ O ₃ kiekis odoje, %	2,49±0,06	2,61±0,08	2,49±0,05	2,47±0,07	2,57±0,08	2,52±0,08

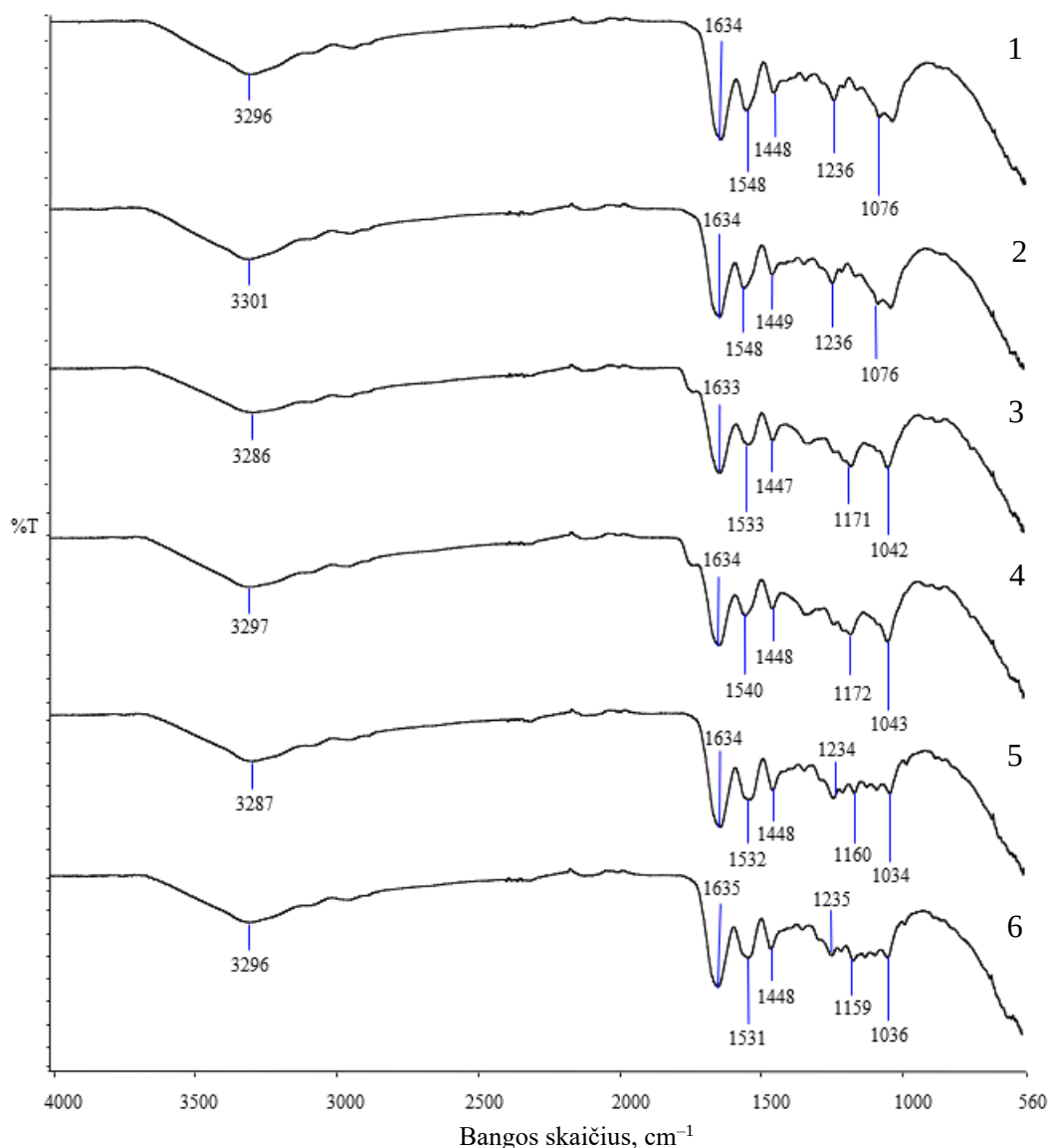
3.5.4. IR spektroskopiniai tyrimai

Gauti bandiniai buvo analizuoti IR spektroskopijos metodu. Plikių spektrai pateikti 3.14 paveiksle. Spektrams būdingos smailės ir jų bangų skaičiai pateikti 3.13 lentelėje.

Čia odos bandiniai neturi C–H svyravimų lyginant su plikėmis po apdorojimo augaliniais tanidais (3.14 pav.). Taip pat šiuose spektruose galima pastebėti pasikartojančią kaštono augalinių tanidų tendenciją. Spektrai 3 ir 4 neturi smailių maksimumų intervale 1296-1176 cm⁻¹, kurios siejamos su amidiniais ryšiais.

3.13 lentelė. Chromintos plikės IR spektroskopijos analizė

Funkcinė grupė arba ryšys, kuriam priskiriami svyravimai	Smailės yra intervale, cm ⁻¹		Smailės maksimumas, cm ⁻¹					
	nuo	iki	Pikeliuota ir chrominta plikė po tanidinimo augaliniais tanidais (kontrolinė)			Pikeliuota, apdorota fermentu ir chrominta plikė po tanidinimo augaliniais tanidais		
			Eglės	Kaštono	Kvebracho	Eglės	Kaštono	Kvebracho
N-H; O-H	3796	3244	3296	3286	3287	3301	3297	3296
"I amidų juosta"	1879	1620	1634	1633	1634	1634	1634	1635
"II amidų juosta"	1620	1521	1548	1533	1532	1548	1540	1531
-OH; R-COO ⁻	1485	1349	1448	1447	1448	1449	1448	1448
"III amidų juosta"	1296	1176	1236	—	1234	1236	—	1235
SO ₄ ²⁻ ; R-SO ₃ ⁻ ; R-SO ₃ H	1176	1022	1076	1171; 1042	1160; 1034	1076	1172; 1043	1159; 1036

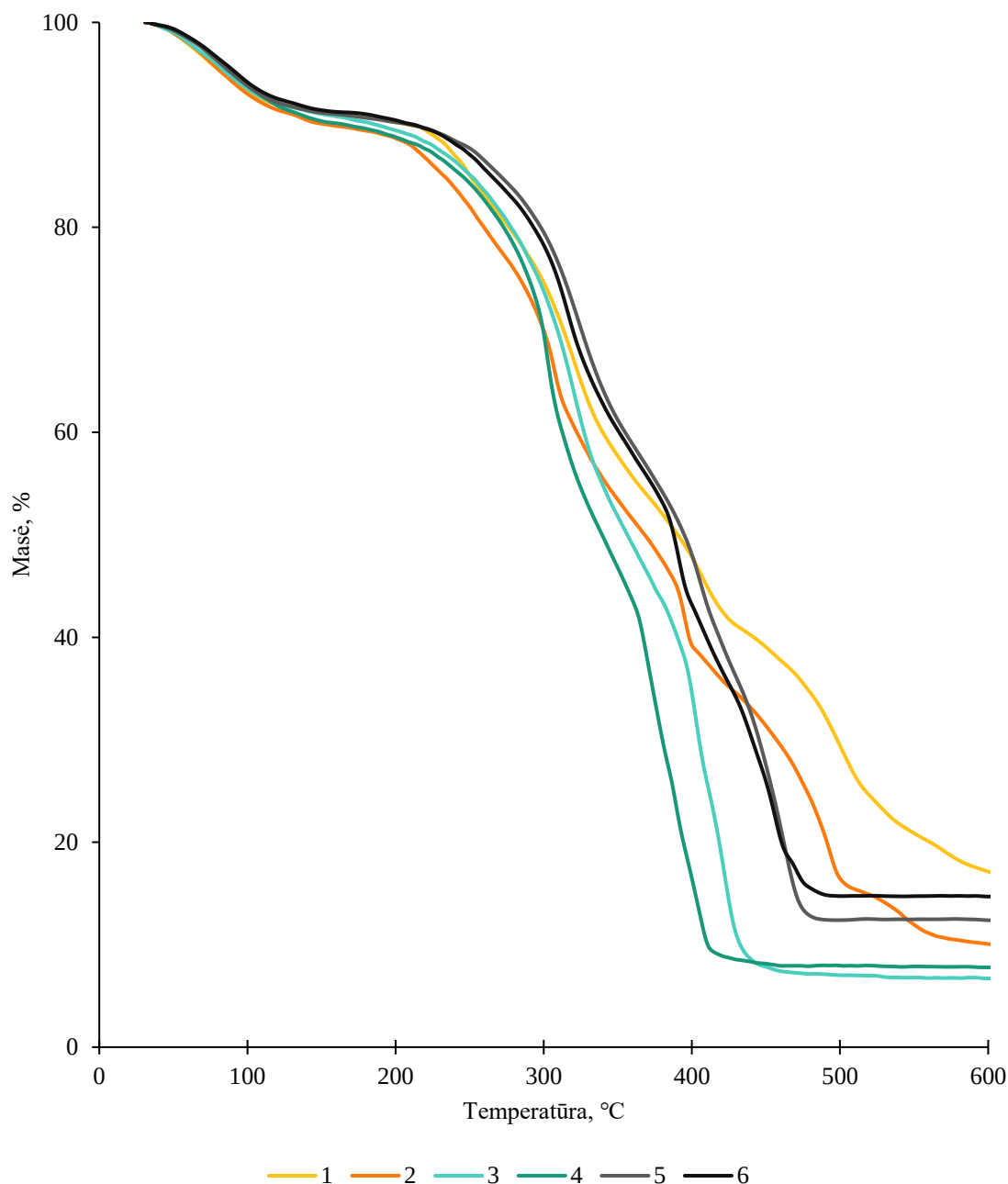


3.14 pav. Plikės bandinių po chrominimo ir tanidinimo IR spektrai: 1, 3, 5 – pikeliuotos ir chromintos plikės po tanidinimo augaliniais tanidais (1 – eglės; 3 – kaštono; 5 kvebracho); 2, 4, 6 – pikeliuotos, apdorotos fermentu ir chromintos plikės po tanidinimo augaliniais tanidais (2 – eglės; 4 – kaštono; 6 – kvebracho)

3.5.5. Chromintų ir tanidintų augaliniais tanidais bandinių TGA analizė

Plikės bandinių po chrominimo ir tanidinimo augaliniais tanidais termogravimetrinės analizės rezultatai pateikti 3.15 paveiksle.

Chromintų bandinių masės kitimo tendencija yra kitokia lyginant su nechromintais bandiniais (3.9 pav.). Šiuo atveju, pirmajame masės mažėjimo etape, susijusiame su drėgmės (kapiliarinės ir hidratacinės) netekimu visi bandiniai elgiasi labai panašiai, t.y. chrominimas tarsi suvienodina bandinių masės kitimą šiame temperatūrų intervale. Kolageno destrukcija prasideda aukštesnėje temperatūroje nei nechromintiems bandiniams – maždaug nuo 220 °C temperatūros. Reikia pastebėti, kad tiriamųjų bandinių masės mažėjimas vyksta sparčiau, nei kontrolinių. Lėtesnę destrukciją pasižymi kvebracho tanidais apdoroti bandiniai. Apskritai, galima teigti, kad fermentinis apdorojimas turi įtakos chromintos ir augaliniais tanidais tanidintos odos destrukcijos tempui, bet ši įtaka nėra labai ženkli.

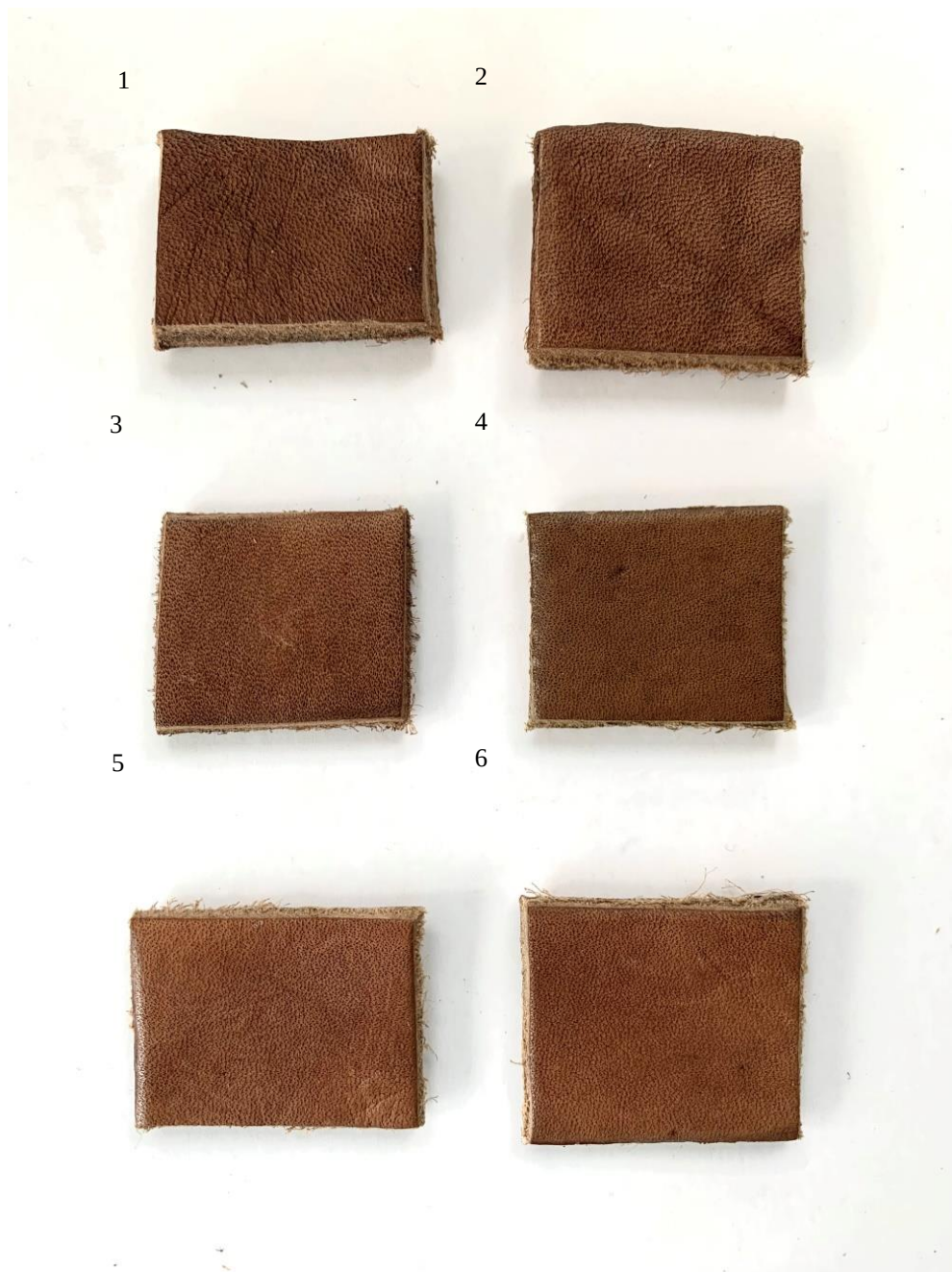


3.15 pav. Plikės bandinių po chrominimo ir tanidinimo augaliniais tanidais termogravimetrinės kreivės: 1, 3, 5 – pikeliuotos, chromintos plikės po tanidinimo augaliniais tanidais (1 – eglės; 3 – kaštono; 5 kvebracho); 2, 4, 6 – pikeliuotos, apdorotos fermentu ir chromintos plikės po tanidinimo augaliniais tanidais (2 – eglės; 4 – kaštono; 6 – kvebracho)

3.6. Neutralizavimo ir įriebinimo įtaka odos mechaninėms ir fizikinėms savybėms

Įvertinti paruošimo tanidinti ir tanidinimo įtaką gatavos odos savybėms, anksčiau eksperimentuose naudotiems bandiniams (t.y. pikeliuotiems, apdorotiems ar neapdorotiems FP, chromintiems ir tanidintiems įvairiais tanidais) buvo atlikti neutralizavimas ir įriebinimas (2.5 lentelė). Šie procesai skirti tam, kad išdirbta oda būtų minkšta ir tinkama naudoti.

Atlikus šiuos procesus, visi bandiniai buvo 72 val. džiovinti kambario temperatūroje laisvoje būklėje ištiesus ant lygaus paviršiaus. Išdirbtų odų bandinių nuotraukos pateiktos 3.16 paveiksle.



3.16 pav. Išdirbtos odos bandiniai: 1, 3, 5 – išdirbant po pikeliavimo neapdorota fermentu (tanidinta: 1 – eglės; 3 – kaštono; 5 kvebracho tanidais); 2, 4, 6 – išdirbant po pikeliavimo apdorotos fermentu (tanidinta: 2 – eglės; 4 – kaštono; 6 – kvebracho tanidai)

Po to bandiniams buvo nustatytos fizikinės ir mechaninės savybės ir dichlormetane tirpių medžiagų kiekis. Gauti rezultatai pateikti 3.14 lentelėje.

Iš rezultatų matyti, kad bandiniai, kurie nebuvo apdoroti fermentais, pasižymi didesniu stipriu tempiant ir santykinu pailgėjimu trūkio metu.

Po įriebinimo dichlormetane tirpių medžiagų buvo daugiau odoje, kurią ruošiant atliktas papildomas fermentinis apdorojimas, o tai reiškia, kad toks fermentinis apdorojimas lėmė geresnę įriebinančių medžiagų sorbciją.

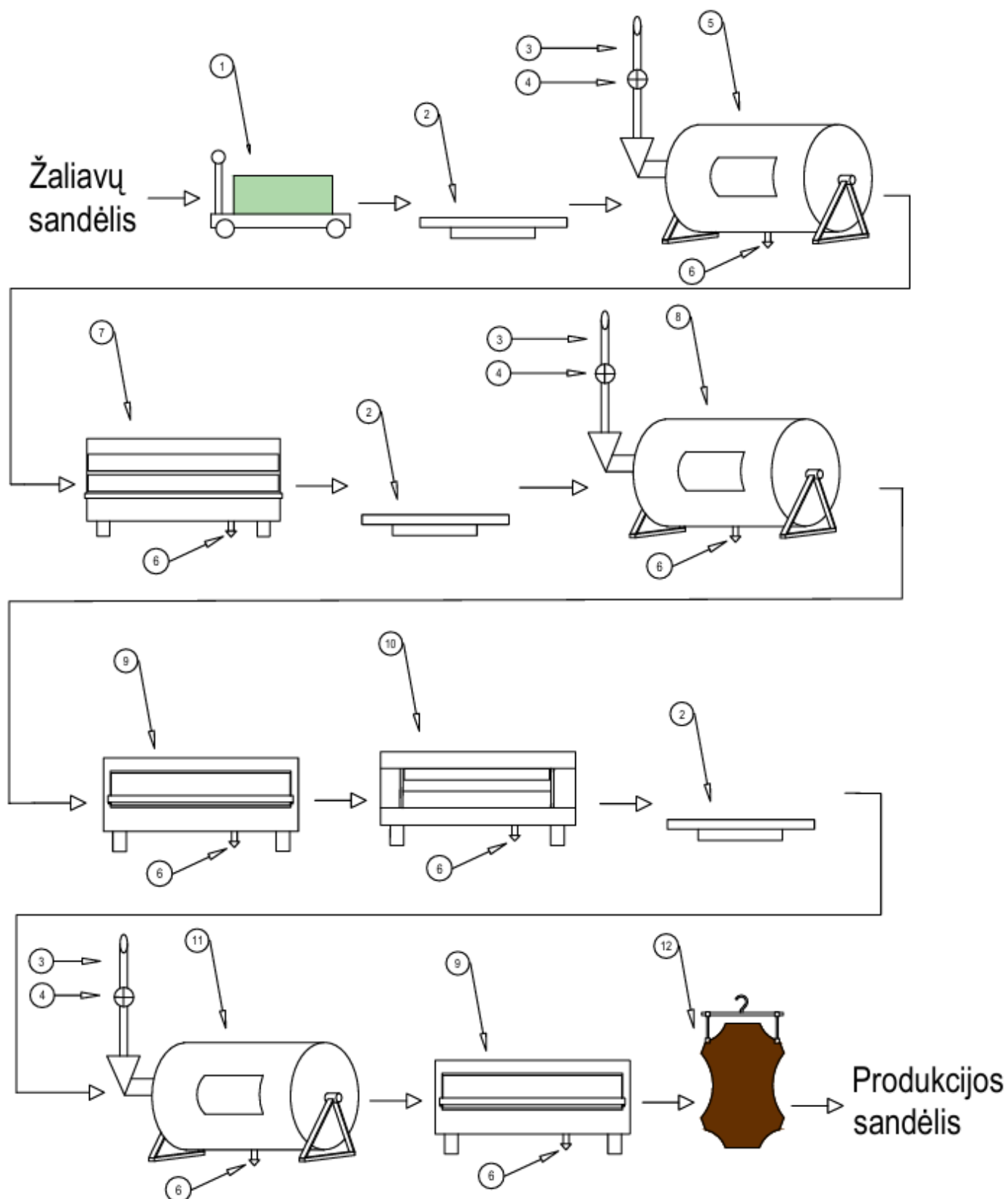
3.14 lentelė. Išdirbtos odos fizikinės ir mechaninės savybės

Rodikliai	Pikeliuota ir chrominta plikė po tanidinimo augaliniais tanidais ir įriebinimo (kontrolinė)			Pikeliuota, apdorota fermentu ir chrominta plikė po tanidinimo augaliniais tanidais ir įriebinimo		
	Eglės	Kaštono	Kvebracho	Eglės	Kaštono	Kvebracho
Stipris tempiant, N/mm ²	28,8±0.9	18,22±0.5	15,8±0,5	14,1±0,4	16,1±0,5	18,1±0,5
Santykinis pailgėjimas esant apkrovai 10 N/mm ² , %	48,0±1,4	41,5±1,2	46,6±1,4	40,2±1,2	48,6±1,5	41,9±1,3
Santykinis pailgėjimas trūkio metu, %	92,2±2,8	66,4±2,0	68,3±2,0	54,6±1,6	67,8±2,0	64,4±1,9
Dichlormetane tirpių medžiagų kiekis odoje, %	10,3±0,3	6,5±0,2	7,6±0,2	10,4±0,3	9,4±0,3	12,1±0,4

4. Rekomendacijų dalis

Augalinių tanidų skverbimuisi į odą tanidinimo metu pagerinti rekomenduojama po 8 val., pikeliavimo procesą pratęsti tokiose sąlygose: fermentinis preparatas Lithudac L – 3 % plikės masės, temperatūra – 20-22 °C; trukmė – 5 val.

Odų apdorojimo gamybos technologinė schema pateikta 4.1 pav. Konservuotos odos yra laikomos žaliavų sandėlyje. Odos yra transportuojama vežimėliu (1) (vežimėliai naudojami visais atvejais, kai reikia odų pusgaminius transportuoti nuo vieno įrenginio iki kito) iki svarstyklių (2). Po to odos pakraunamos į būgną (5), kur atliekamas atmirkymas ir plovimas procesas. Į būgną vandentiekio (3) yra tiekiamas vanduo, kurio temperatūra ir kiekis matuojami (4). Po apdorojimo procesų nuotėkos (6) pašalinamos iš įrenginio ir nukreipiamos į valymo įrenginius. Toliau tame pačiame būgne atliekami kalkinimas ir plikimas bei plovimas, plikės iškraunamos. Nuo plikių pašalinami pamėsiai (7) ir jos pasveriamos (2). Tada būgne (8) atliekami nukalkinimas, minkštinimas, pikeliavimas, fermentinis apdorojimas, chrominimas ir tanidinimas. Odos iškraunamos, nuspaudžiamas drėgmės perteklius (9) ir esant reikalui atliekamas odos skėlimas (10) bei drožimas. Tanidintas pusgaminis pasveriamas (2) ir pakraunamas į būgną (11), kur atliekamas neutralizavimas ir įriebinimas bei plovimas. Pašalinamas drėgmės perteklius nuspaudimo mašina (9), Išdirbtos odos džiovinamos laisvoje būklėje rėminėje džiovykloje (12) ir transportuojama į produkcijos sandėlį.



4.1 pav. Odos apdorojimo technologinė schema augaliniais tanidais tanidintai odai išdirbti

1 – vežimėlis; 2 - svarstyklės; 3 – vandentiekis; 4 – vandens kiekio ir temperatūros reguliatorius; 5, 8, 11 – būgnai; 6 – nuotėkos; 7 – mėzdroyimo įrenginys; 9 – vandens nuspaudimo įrenginys; 10 – skėlimo mašina; 12 – rėminė džiovykla.

Išvados

1. Fermentinių preparatų (FP) Lithudac L ir Oropon WB kazeinolitinis ir kolagenolitinis aktyvumas priklauso nuo temperatūros ir pH. Didžiausią kazeinolitinį ir mažiausią kolagenolitinį aktyvumą 20 °C temperatūroje esant pH 7,1 turi FP Lithudac L.
2. Fermentinis apdorojimas turi įtakos baltymų pokyčiams. Pikeliuotą plikę apdorojant FP Lithudac L pašalinama daugiau kolageninių baltymų – iki 0,19 g/iš kg odos, poringumas sumažėja 11 %. Papildomas apdorojimas minėtu FP chrominimui ir chromintų odų savybėms ženklios įtakos neturi.
3. Apdorojimas fermentiniu preparatu turi įtakos tanidų skvarbai ir jų sunaudojimui. Tanidai skverbiasi greičiau pro pikeliuotą plikę apdorotą fermentu. Tanidų skverbimosi greičiui turi įtakos tanidų rūšis. Lėčiausiai skverbiasi kaštono tanidai, geriau – mimozos tanidai ir greičiausiai - kvebracho tanidai. Į chromintą odą tanidai skverbiasi greičiau nei į nechromintą, beje fermentinis apdorojimas tanidų skvarbai į tokią odą pastebimos įtakos neturi. Kaštono tanidai pasižymi prastesne, eglės ir kvebracho – geresne skvarba. Po apdorojimo fermentiniu preparatu tanidų sunaudojama mažiau nei neapdorojus.
4. Apdorojimas fermentais pakelia tanidintos odos suvirimo temperatūrą 1-9 °C laipsniais. Fermentais apdorotos ir tanidintos odos suvirimo temperatūrai turi įtakos tanidų rūšis. Plikė tanidinta kaštono tanidais turi žemiausią suvirimo temperatūrą, o kvebracho tanidais – aukščiausią. Papildomas apdorojimas fermentu pakelia ir chromintos odos suvirimo temperatūrą 1-6 °C. Išdirbtos apdorojant fermentais odos, pasižymi prastesniu stipriu tempiant ir mažesniu santykinu pailgėjimu trūkio metu. Papildomas fermentinis apdorojimas lemia geresnę įriebinančių medžiagų sorbciją iki 4,5 %.
5. Termogravimetrinės analizės rezultatai parodė, kad odos bandinių baltymai buvo paveikti papildomo fermentinio apdorojimo, nes greičiau masės netenka dėl odos dehidratacijos ir baltymo destrukcijos pikeliuota plikė papildomai apdorota fermentu. Naudotų apdoroti tanidų rūšis turi įtakos masės kitimui. Greičiausiai masės netenka kaštono tanidais apdoroti bandiniai, lėčiau kvebracho tanidais ir lėčiausiai – eglės tanidais. Infraraudonosios spektroskopijos analizės rezultatai leidžia teigti, kad fermentais apdorotų ir neapdorotų bandinių spektrai yra panašūs ir išdirbimo procesų poveikiai neatsispindi baltymo supermolekulinės struktūros pokyčiais.

Literatūros sąrašas

1. DIXIT, S., YADAV, A., DWIVEDI, P.D. and DAS, M. Toxic Hazards of Leather Industry and Technologies to Combat Threat: A Review. *Journal of Cleaner Production*, 2015, vol. 87 [žiūrėta 2024-05-09]. pp. 39-49. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652614010580>. ISSN 0959-6526. doi: 10.1016/j.jclepro.2014.10.017.
2. JIN, X., et al. Current Advances in Polyurethane Biodegradation, 2022, vol. 71, no. 12 [žiūrėta 2024-05-09]. pp. 1384-1392. Prieiga per: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pi.6360>. ISSN 1097-0126. doi: 10.1002/pi.6360.
3. OTAKE, Y., et al. Biodegradation of Low-Density Polyethylene, Polystyrene, Polyvinyl Chloride, and Urea Formaldehyde Resin Buried Under Soil for Over 32 Years, 1995, vol. 56, no. 13 [žiūrėta 2024-05-09]. pp. 1789-1796. Prieiga per: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.1995.070561309>. ISSN 1097-4628. doi: 10.1002/app.1995.070561309.
4. BRYSZEWSKA, M.A., et al. SCOPY Cellulose Modified with Apple Powder-Biomaterial with Functional Characteristics, 2023, vol. 24, no. 2 ISSN 1422-0067. doi: 10.3390/ijms24021005.
5. *Leather Goods Market Size & Share Analysis Report*, 2030. [žiūrėta 2024-05-09]. Prieiga per: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/leather-goods-market>.
6. KHAMBHATY, Y. Applications of Enzymes in Leather Processing. *Environ Chem Lett*, 2020, vol. 18, no. 3 [žiūrėta 2024-05-09]. pp. 747-769. Prieiga per: <https://doi.org/10.1007/s10311-020-00971-5>. ISSN 1610-3661. doi: 10.1007/s10311-020-00971-5.
7. ARIRAM, N. and MADHAN, B. Development of Bio-Acceptable Leather using Bagasse. *Journal of Cleaner Production*, 2020, vol. 250 [žiūrėta 2024-05-09]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652619343112>. ISSN 0959-6526. doi: 10.1016/j.jclepro.2019.119441.
8. BAQUERO, G., et al. Analysis of the Environmental Impacts of Waterproofing Versus Conventional Vegetable Tanning Process - A Life Cycle Analysis Study. *Journal of Cleaner Production*, 2021, vol. 325 [žiūrėta 2024-05-09]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652621035289>. ISSN 0959-6526. doi: 10.1016/j.jclepro.2021.129344.
9. WU, J., et al. Recent Progress in Cleaner Preservation of Hides and Skins. *Journal of Cleaner Production*, 2017, vol. 148 [žiūrėta 2024-03-24]. pp. 158-173. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652617301282>. ISSN 0959-6526. doi: 10.1016/j.jclepro.2017.01.113.
10. HASAN, M.J., HAQUE, P. and RAHMAN, M.M. Protease Enzyme Based Cleaner Leather Processing: A Review. *Journal of Cleaner Production*, 2022, vol. 365 [žiūrėta 2024-03-24]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652622024210>. ISSN 0959-6526. doi: 10.1016/j.jclepro.2022.132826.
11. *Mosconi Spa: Do You Know about the New SM XII Fleshing Machine?* [žiūrėta 2024-03-24]. Prieiga per: <https://www.mosconispa.it/en/fleshing-machine-mosconi-smxii.html>.
12. CASSANO, A. Encyclopedia of Membranes E. DRIOLI and L. GIORNO eds., Berlin, Heidelberg: Springer, 2016 [žiūrėta 2024-03-24]. *Leather Industry, Unhairing-Liming*, pp. 1095-1096. Prieiga per: https://doi.org/10.1007/978-3-662-44324-8_1349. ISBN 978-3-662-44324-8.
13. DETTMER, A., CAVALLI, É, AYUB, M.A.Z. and GUTTERRES, M. Environmentally Friendly Hide Unhairing: Enzymatic Hide Processing for the Replacement of Sodium Sulfide and Delimig. *Journal of Cleaner Production*, 2013, vol. 47 [žiūrėta 2024-03-24]. pp. 11-18. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652612002119>. ISSN 0959-6526. doi: 10.1016/j.jclepro.2012.04.024.

14. FRENDRUP, W. Hair-Save Unhairing Methods in Leather Processing.
15. SIMION, D., GAIDĂU, C., PĂUN, G. and BERECHET, D. Applications of Enzymes as Ecologic Alternatives in the Leather Industry. *Lfj*, 2023, vol. 23, no. 2 [žiūrėta 2024-03-24]. pp. 107-114. Prieiga per: https://www.revistapielarieincaltaminte.ro/revistapielarieincaltaminteresurse/en/fisiere/full/vol23-nr2/article4_vol23_issue2.pdf. ISSN 15834433. doi: 10.24264/lfj.23.2.4.
16. *Textile Finishing | READ Online*. [žiūrėta 2024-03-24]. Prieiga per: https://read.oecd-ilibrary.org/environment/textile-finishing_9789264221185-en.
17. *Leather Factory Tannery Soaking Liming Tanning Dyeing Wooden Drum - 3.0x2.8m - Shensen (China Manufacturer) - Leather Processs Machinery* -. [žiūrėta 2024-04-14]. Prieiga per: https://www.diytrade.com/china/pd/20876854/http%3A%2F%2Fwww.diytrade.com%2Fchina%2Fpd%2F20876854%2FLeather_Factory_Tannery_Soaking_Liming_Tanning_Dyeing_Wooden_Drum.html.
18. JIANG, Z., et al. A 'Trojan Horse Strategy' for the Development of a Renewable Leather Tanning Agent Produced Via an AlCl₃-Catalyzed Cellulose Depolymerization. *Green Chemistry*, 2020, vol. 22, no. 2 [žiūrėta 2024-03-24]. pp. 316-321. Prieiga per: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C9GC03538A> ISSN 1463-9262, 1463-9270. doi: 10.1039/C9GC03538A.
19. *Leather Splitting - what is Split Leather?* , 2021 [žiūrėta 2024-04-14]. Prieiga per: <https://steelhorseleather.com/blogs/the-journal/leather-splitting-comprehensive-guide-split-leather>.
20. ADALBERT, P. and ERWIN, Q. *Process of and Composition for Neutralizing Chrome-Tanned Leather*. United States ed., Schill and Seilacher AG. , 1961 [žiūrėta 2024-04-09]. Prieiga per: <https://patents.google.com/patent/US3013858A/en>. ISBN US3013858A.
21. Wikipedia, 2024 [žiūrėta 2024-04-09]. *Leather Production Processes*. Prieiga per: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Leather_production_processes&oldid=1215930365.
22. *ISTT - pH Control in the Tannery*. [žiūrėta 2024-04-09].
23. JANKAUSKAITE, V., et al. Comparable Evaluation of Leather Waterproofing Behaviour upon Hide Quality. I. Influence of Retanning and Fatliquoring Agents on Leather Structure and Properties, 2012, vol. 18, no. 2 [žiūrėta 2024-04-09]. pp. 150-157. Prieiga per: <https://matsc.ktu.lt/index.php/MatSc/article/view/1918>. ISSN 2029-7289. doi: 10.5755/j01.ms.18.2.1918.
24. Colorants for Non-Textile Applications Elsevier Science, 2000 [žiūrėta 2024-04-09]. *Leather Dyes*, pp. 478-557. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com.ezproxy.ktu.edu/science/article/pii/B9780444828880500428>.
25. *Publication : USDA ARS*. [žiūrėta 2024-04-14]. Prieiga per: <https://www.ars.usda.gov/research/publications/publication/?seqNo115=154695>.
26. NASR, A. Influence of some Mechanical Finishing Processes on Manufactured Leather Properties. *Majalah Kulit, Karet, Dan Plastik*, 2017, vol. 33. Prieiga per: https://www.researchgate.net/profile/Ahmed-Nasr-26/publication/321943817_Influence_of_some_mechanical_finishing_processes_on_manufactured_leather_properties/links/5a797c810f7e9b41dbd4a4e8/Influence-of-some-mechanical-finishing-processes-on-manufactured-leather-properties.pdf. doi: 10.20543/mkvp.v33i2.3139.
27. LIU, C.K., LATONA, N., DIMAIO, G. and COOKE, P. Milling Effects on Mechanical Behaviors of Leather, 2007, vol. 102, no. 06 [žiūrėta 2024-04-10]. pp. 191-197. Prieiga per: <https://journals.uc.edu/index.php/JALCA/article/view/1690>. ISSN 0002-9726.
28. KAZANAVIČIUS, K. and TRIČYS, V. Method and Device for Leather Softening /, 2011, no. 4 [žiūrėta 2024/04/14/17:01:34]. pp. 168-172. Prieiga per: <https://epublications.vu.lt/object/elaba:6102029/>. ISSN 1648-8776.
29. BONDARYEVA, A, ZHALDAK, M., MOKROUSOVA, O and OKHMAT, O. *Nanopigments for Leather Finishing Coatings*. INC DTP - Leather and Footwear Research Institute (ICPI),

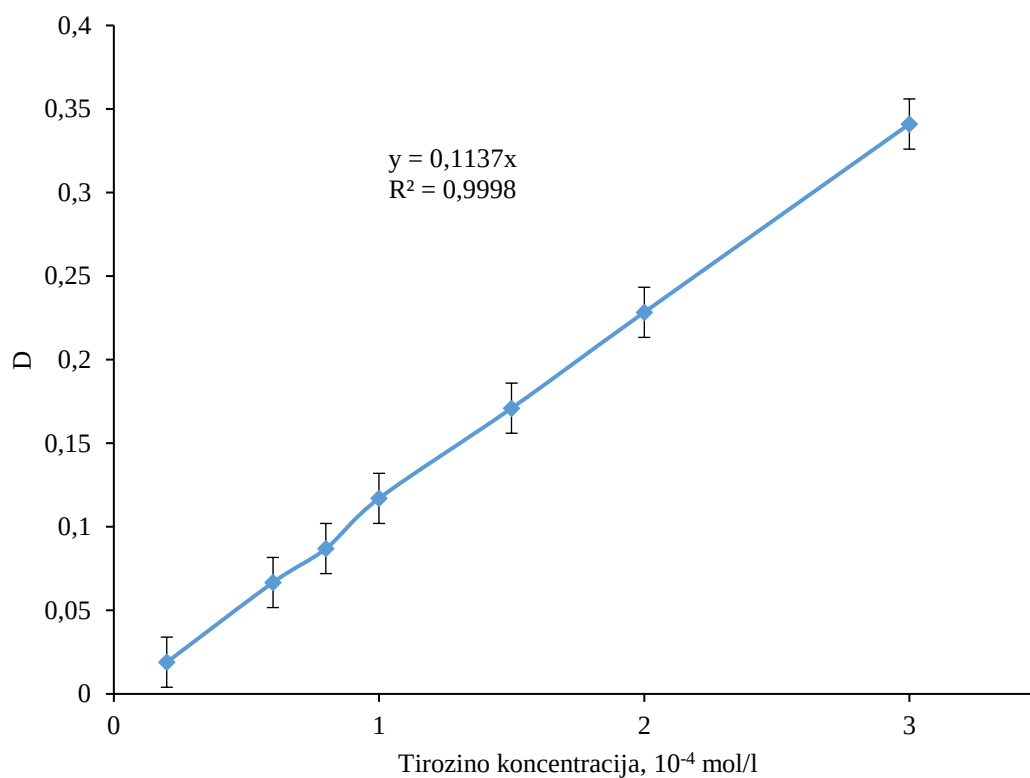
- Bucharest, Romania, 2022-11-15, 2022 [žiūrēta 2024-04-10]. Prieiga per:
http://icams.ro/icamsresurse/2022/files/lucrari/I_advanced_materials_nanomaterials_04.pdf.
 doi: 10.24264/icams-2022.I.4.
30. CHAPTER 8 - the Chemistry of Mineral Tannage - Kauno Technologijos Universitetas. [žiūrēta 2024-03-24]. Prieiga per: https://vb.ktu.edu/primo-explore/fulldisplay?docid=TN_cdi_elsevier_sciencedirect_doi_10_1016_B978_0_08_011185_8_50012_X&context=PC&vid=KTU&lang=lt_LT&search_scope=KTU&adaptor=primo_central_multiple_fe&tab=default_tab&query=any,contains,The%20Chemistry%20of%20Mineral%20Tannage&offset=0.
 31. YORGANCIOGLU, A., ONEM, E., YILMAZ, O. and KARAVANA, H.A. Interactions between Collagen and Alternative Leather Tanning Systems to Chromium Salts by Comparative Thermal Analysis Methods: Thermal Stabilisation of Collagen by Tanning Process, 2022, vol. 66, no. 2 [žiūrēta 2024-04-13]. pp. 215-226. Prieiga per: <https://technology.matthey.com/content/journals/10.1595/205651322X16225583463559>. ISSN 2056-5135. doi: 10.1595/205651322X16225583463559.
 32. Regulation (EC) no 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 Concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), Establishing a European Chemicals Agency, Amending Directive 1999/45/EC and Repealing Council Regulation (EEC) no 793/93 and Commission Regulation (EC) no 1488/94 as Well as Council Directive 76/769/EEC and Commission Directives 91/155/EEC, 93/67/EEC, 93/105/EC and 2000/21/EC (Text with EEA Relevance)Text with EEA Relevance. , 2023 [žiūrēta 2024-04-06]. Prieiga per: <http://data.europa.eu/eli/reg/2006/1907/2023-12-01/eng>.
 33. CHEN, J., MA, J., FAN, Q. and ZHANG, W. An Eco-Friendly Metal-Less Tanning Process: Zr-Based Metal-Organic Frameworks as Novel Chrome-Free Tanning Agent. *Journal of Cleaner Production*, 2023, vol. 382 [žiūrēta 2024-04-14]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652622048375>. ISSN 0959-6526. doi: 10.1016/j.jclepro.2022.135263.
 34. BACARDIT, A., VANDERBURGH, S., ARMENGOL, J. and OLLE, L. New Challenges in Chrome-Free Leathers: Development of Wet-Bright Process, 2014, vol. 109, no. 04 [žiūrēta 2024-04-13]. pp. 117-124. Prieiga per: <https://journals.uc.edu/index.php/JALCA/article/view/3534>. ISSN 0002-9726.
 35. FATHIMA, N., et al. Iron-Phosphonium Combination Tanning: Towards a Win-Win Approach. *Journal of the American Leather Chemists Association*, 2005, vol. 100. pp. 273-281. Prieiga per: https://www.researchgate.net/profile/Nishad-Fathima/publication/289026320_Iron-phosphonium_combination_tanning_Towards_a_win-win_approach/links/56932e1308aed0aed816b73a/Iron-phosphonium-combination-tanning-Towards-a-win-win-approach.pdf.
 36. GAO, D., et al. A Green Tanning Method Based on POSS-COONa and Zirconium: Achieving Cleaner Leather Production. *Progress in Organic Coatings*, 2023, vol. 183 [žiūrēta 2024-04-14]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944023003144>. ISSN 0300-9440. doi: 10.1016/j.porgcoat.2023.107718.
 37. CAO, S., et al. Mechanisms of Zn(II) Binded to Collagen and its Effect on the Capacity of Eco-Friendly Zn-Cr Combination Tanning System. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, vol. 321 [žiūrēta 2024-04-13]. pp. 203-209. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389416308196>. ISSN 0304-3894. doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.09.016.
 38. ADIGUZEL ZENGİN, A.C., et al. Eco-Leather: Chromium-Free Leather Production using Titanium, Oligomeric Melamine-Formaldehyde Resin, and Resorcinol Tanning Agents and the Properties of the Resulting Leathers. *Ekoloji*, 2012, vol. 21, no. 82 [žiūrēta 2024-04-11]. pp. 17-25. Prieiga per: <http://www.ekoloji.com.tr/resimler/82-3.pdf>. ISSN 13001361. doi: 10.5053/ekoloji.2011.823.

39. SEGGIANI, M., et al. Eco-Friendly Titanium Tanning for the Manufacture of Bovine Upper Leathers: Pilot-Scale Studies. *Clean Techn Environ Policy*, 2014, vol. 16, no. 8 [žiūrėta 2024-04-14]. pp. 1795-1803. Prieiga per: <https://doi.org/10.1007/s10098-014-0722-y>. ISSN 1618-9558. doi: 10.1007/s10098-014-0722-y.
40. NAVIGLIO, B., et al. Stazione Sperimentale Per L'industria Delle Pelli E Delle Materie Concianti.
41. AMMENN, J., HUEBSCH, C., SCHILLING, E. and DANNHEIM, B. Chemistry of Syntans and their Influence on Leather Quality. *Journal- American Leather Chemists Association*, 2015, vol. 110. pp. 349-354. Prieiga per: https://www.researchgate.net/publication/289629872_Chemistry_of_syntans_and_their_influence_on_leather_quality.
42. *Commission Regulation (EU) 2023/1464 of 14 July 2023 Amending Annex XVII to Regulation (EC) no 1907/2006 of the European Parliament and of the Council as Regards Formaldehyde and Formaldehyde Releasers (Text with EEA Relevance)*. , 2023 [žiūrėta 2024-04-06]. Prieiga per: <http://data.europa.eu/eli/reg/2023/1464/oj/eng>.
43. SONG, Y., ZENG, Y. and SHI, B. Effect of Histological Feature of Leather on Acrylic Resin Retanning. *Journal- Society of Leather Technologists and Chemists*, 2018, vol. 102. Prieiga per: https://www.researchgate.net/profile/Yunhang-Zeng-2/publication/326260963_Effect_of_Histological_Feature_of_Leather_on_Acrylic_Resin_Retanning/links/5b42204d0f7e9bb59b157532/Effect-of-Histological-Feature-of-Leather-on-Acrylic-Resin-Retanning.pdf.
44. DAS, A., et al. Review on Tannins: Extraction Processes, Applications and Possibilities. *South African Journal of Botany*, 2020, vol. 135. pp. 58-70. Prieiga per: https://www.researchgate.net/publication/344100678_Review_on_tannins_Extraction_processes_applications_and_possibilities. doi: 10.1016/j.sajb.2020.08.008.
45. PIZZI, A. Tannins Medical / Pharmacological and Related Applications: A Critical Review. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2021, vol. 22 [žiūrėta 2024-04-12]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S235255412100108X>. ISSN 2352-5541. doi: 10.1016/j.scp.2021.100481.
46. AUAD, P., SPIER, F. and GUTTERRES, M. Vegetable Tannin Composition and its Association with the Leather Tanning Effect, 2020, vol. 207, no. 5 [žiūrėta 2024-04-12]. pp. 722-732. Prieiga per: <https://doi.org/10.1080/00986445.2019.1618843>. ISSN 0098-6445. doi: 10.1080/00986445.2019.1618843.
47. Science for Students of Leather TechnologyElsevier Ltd, 1966 *CHAPTER 9 - Vegetable Tannins and Syntans*, pp. 218-239 ISBN 978-0-08-011185-8.
48. REDWOOD, M. Vegetable Tannins and their Colouring Effect with Leather, 2020. Prieiga per: https://www.researchgate.net/publication/342510722_Vegetable_tannins_and_their_colouring_effect_with_leather#fullTextFileContent.
49. *Trends and Advancements in Sustainable Leather Processing: Future Directions and challenges—A Review - Kauno Technologijos Universitetas*. [žiūrėta 2024-03-25]. Prieiga per: https://vb.ktu.edu/primo-explore/fulldisplay?docid=TN_cdi_openaire_primary_doi_70459a8cd73cb1b0cb4ab7e7a2deade&context=PC&vid=KTU&lang=lt_LT&search_scope=KTU&adaptor=primo_central_multiple_fe&tab=default_tab&query=any,contains,Trends%20and%20advancements%20in%20sustainable%20leather%20processing:%20Future%20directions%20and%20challenges&offset=0.
50. BELEŠKA, K., et al. Investigation of the use of Enzyme Preparations in Leather Manufacture, 2016, vol. 67, no. 1 [žiūrėta 2024-03-26]. pp. 66-72. Prieiga per: <https://chemtech.ktu.lt/index.php/Chem/article/view/15826>. ISSN 1392-1231. doi: 10.5755/j01.ct.67.1.15826.
51. European Commission. Joint Research Centre. Institute for Prospective Technological Studies. *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Tanning of Hides and Skins*:

- Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control)*. LU: Publications Office, 2013 [žiūrėta 2024-03-26]. Prieiga per: <https://data.europa.eu/doi/10.2788/13548>.
52. ГОЛОВТЕЕВА Б., А, КУЦИДИ, АБ and САНКИН, АЛ. *Легкая И Пищевая Промышленность*. , 1982.
 53. NEUMAN, R.E. and LOGAN, M.A. The Determination of Hydroxyproline. *Journal of Biological Chemistry*, 1950, vol. 184, no. 1 [žiūrėta 2024-04-01]. pp. 299-306. Prieiga per: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021925819511498> ISSN 00219258. doi: 10.1016/S0021-9258(19)51149-8.
 54. *Leather -- Physical and Mechanical Tests -- Determination of Shrinkage Temperature Up to 100 °C* / / Lietuvos Standartizacijos Departamentas. - Kauno Technologijos Universitetas. [žiūrėta 2024-04-01]. Prieiga per: https://vb.ktu.edu/primo-explore/fulldisplay?docid=LSDPRIMO660211&context=L&vid=KTU&lang=lt_LT&search_scope=KTU&adaptor=Local%20Search%20Engine&tab=default_tab&query=any,contains,Leather%20%E2%80%94%20Physical%20and%20mechanical%20tests%20%E2%80%94%20Determination%20of%20shrinkage%20temperature%20up%20to%20100%20%C2%B0&offset=0.
 55. [LST EN ISO 4684:2006]. *Oda. Cheminiai Tyrimai. Lakiųjų Medžiagų Nustatymas (ISO 4684:2005) : Europos Standartas EN ISO 4684:2005 Turi Lietuvos Standarto Statusą = Leather - Chemical Tests - Determination of Volatile Matter / Lietuvos Standartizacijos Departamentas*. Lietuvos standartizacijos departamentas, 2006.
 56. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS. [LST EN ISO 4045:2018] *Oda. Cheminiai Tyrimai. pH Nustatymas Ir Skirtumo Skaičius (ISO 4045:2008) = Leather — Chemical Tests — Determination of pH and Difference Figure (EN ISO 4045:2018)*. Lietuvos standartizacijos departamentas, 2018.
 57. *Oda. Cheminis Chromo Oksido Kiekio Nustatymas. 1 Dalis. Kiekybinis Įvertinimas Titravimo Būdu (ISO 5398-1:2018)* / / Lietuvos Standartizacijos Departamentas. - Kauno Technologijos Universitetas. [žiūrėta 2024-04-01]. Prieiga per: https://vb.ktu.edu/primo-explore/fulldisplay?docid=LSDPRIMO663994&context=L&vid=KTU&lang=lt_LT&search_scope=KTU&adaptor=Local%20Search%20Engine&tab=default_tab&query=any,contains,Cheminis%20chromo%20oksido%20kiekio%20nustatymas.&offset=0.
 58. *Oda. Fizikiniai Ir Mechaniniai Bandymai. Storio Nustatymas (ISO 2589:2016)* / / Lietuvos Standartizacijos Departamentas. - Kauno Technologijos Universitetas. [žiūrėta 2024-04-01]. Prieiga per: https://vb.ktu.edu/primo-explore/fulldisplay?docid=LSDPRIMO650726&context=L&vid=KTU&lang=lt_LT&search_scope=KTU&adaptor=Local%20Search%20Engine&tab=default_tab&query=any,contains,Oda.%20Fizikiniai%20ir%20mechaniniai%20bandymai.%20Storio%20nustatymas.&offset=0.
 59. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS [LST EN ISO 3376:2002]. *Išdirbta Oda. Fizikiniai Ir Mechaniniai Bandymai. Tempiamojo Stiprio Ir Santykinės Išties Nustatymas*. Lietuvos standartizacijos departamentas, 2002.
 60. *Oda. Cheminiai Bandymai. Dichlormetane Tirpios Medžiagos Ir Laisvųjų Riebalų Rūgščių Kiekio Nustatymas (ISO 4048:2018)* / / Lietuvos Standartizacijos Departamentas. Lietuvos standartizacijos departamentas, 2018 [žiūrėta 2024-05-06]. Prieiga per: https://view.elaba.lt/standartai/view?search_from=primo&id=1290101.

Priedai

1 priedas. Tirozino gradavimo kreivė



2 priedas. Hidroksiprolino gradavimo kreivė

