



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

# **Fermentų priedo įtaka odų plikimui natrio aluminato ir natrio sulfido aplinkoje**

Baigiamasis magistro projektas

---

**Monika Botyriūtė**

Projekto autorė

**Prof. dr. Virgilijus Valeika**

Vadovas

---

**Kaunas, 2019**



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

# **Fermentų priedo įtaka odų plikimui natrio aluminato ir natrio sulfido aplinkoje**

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

---

**Monika Botyriūtė**

Projekto autorė

**Prof. dr. Virgilijus Valeika**

Vadovas

**Doc. Rasa Alaburdaitė**

Recenzentė

---

**Kaunas, 2019**



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

Monika Botyriūtė

## **Fermentų priedo įtaka odų plikimui natrio aluminato ir natrio sulfido aplinkoje**

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Monikos Botyriūtės, baigiamasis projektas tema „Fermentų priedo įtaka odų plikimui natrio aluminato ir natrio sulfido aplinkoje“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

---

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

---

(parašas)



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:  
Cheminės technologijos fakulteto dekanas  
prof. K. Baltakys  
Dekano įsakymas Nr. ST18-F-02-03  
2019 m. 04 mėn. 24 d.

Suderinta:  
Fizikinės ir neorganinės chemijos katedros  
vedėja prof. dr. I. Ancutienė  
2019 m. 05 mėn. 29 d.

## Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema	Fermentų priedo įtaka odų plikimui natrio aluminato ir natrio sulfido aplinkoje
Darbo tikslas ir uždaviniai	<p>Šio darbo tikslas yra nustatyti fermentinio preparato Vilzim PRO ALK pritaikymo galimybes fermentinio plikimo procesui natrio aluminato ir natrio sulfido aplinkoje ir tokio plikimo įtaką kitiems išdirbimo procesams bei chrominto pusgaminių savybėms.</p> <p>Uždaviniai:</p> <ol style="list-style-type: none"><li>1. nustatyti fermentinio preparato Vilzim PRO ALK aktyvumą <math>\text{NaAlO}_2</math> ir <math>\text{Na}_2\text{S}</math> aplinkoje.</li><li>2. įvertinti fermentinio plikimo parametrų įtaką plikimo kokybei.</li><li>3. nustatyti optimalias fermentinio plikimo sąlygas.</li><li>4. iširti tiriamuoju ir tradiciniu būdais išdirbtos odos struktūrinius skirtumus infraraudonųjų spindulių spektroskopijos ir terminės gravimetrinės analizės metodais.</li><li>5. nustatyti chrominto pusgaminių savybes ir chrominimo efektyvumą.</li></ol>
Reikalavimai ir sąlygos	Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanu 2019 m. kovo 28 d. potvarkiu Nr. V25-02-02 patvirtintuose „Pirmosios pakopos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos Chemijos inžinerija studijų programų baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.
Vadovas	<hr/> <p>(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas) (data)</p>

Užduotį gavau: \_\_\_\_\_  
(studento vardas, pavardė)

\_\_\_\_\_  
(parašas, data)

Botyriūtė, Monika. Fermentų priedo įtaka odų plikimui natrio aluminato ir natrio sulfido aplinkoje. Magistro baigiamasis projektas, vadovas prof. dr. Virgilijus Valeika; Kauno technologijos universitetas, cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypties grupė): inžinerijos mokslai, chemijos inžinerija.

Reikšminiai žodžiai: plikimas, oda, fermentai, natrio sulfidas, chrominimas.

Kaunas, 2019. 68 p.

## **Santrauka**

Siekiant sumažinti odų išdirbimo pramonėje naudojamų kenksmingų cheminių medžiagų kiekį, pritaikomi fermentai. Jie naudojami kaip alternatyva cheminėms medžiagoms. Lietuvoje veikianti įmonė UAB „Baltijos Enzimai“ patiekė į rinką fermentinį preparatą Vilzim PRO ALK. Tai šarminė proteazė, gaminama iš genetiškai nemodifikuotų *Bacillus licheniformis* bakterijų, kurios gali veikti šarminėje terpėje. Dėl šios savybės fermentinis preparatas gali būti naudojamas odos išdirbimo procesuose.

Šiame darbe aprašyta fermentinio plikimo įtaka tolimesniems odų išdirbimo procesams. Plikimo procese naudotas fermentinis preparatas Vilzim PRO ALK natrio aluminato ir natrio sulfido aplinkoje. Tyrimų metu nustatyta įvairių plikimo parametrų įtaka odos struktūrai ir savybėms, kurios palygintos su įprastu būdu išdirbtos odos savybėmis. Nustatyta palankiausios sąlygos ir tinkamiausi fermentinio preparato, natrio sulfido ir natrio aluminato kiekiai, plikimo procesui. Taip pat, nustatyta plikimo įtaka tolimesniems išdirbimo procesams bei chrominto pusgaminių savybėms. Šiame darbe nustatyta, kad fermentiniu preparatu apdoroti bandiniai pasižymi efektyvesniu chrominimo procesu ir chrominto pusgaminių savybės yra geresnės, nei tradiciniu kalkinimo būdu plikintų bandinių. Gauti rezultatai parodė, kad naudotas fermentinis preparatas pasižymi geromis plikinančiomis savybėmis veikiant natrio aluminato ir natrio sulfido aplinkoje.

Botyriūtė, Monika. Influence of enzyme addition on unhairing of hides in medium of sodium aluminate and sodium sulphide. Master's Final Degree, supervisor prof. dr. Virgilijus Valeika; The Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Engineering Sciences, Chemical Engineering.

Keywords: unhairing, leather, enzymes, sodium sulfide, chroming.

Kaunas, 2019. 68 p.

### **Summary**

The replacement of chemicals by enzymes, is an alternative for the reduction of the environmental impact in leather manufacturing. UAB „Baltijos Enzimai“ recently released new enzyme preparation Vilzim PRO ALK. It is a bacterial alkaline protease produced from a non- genetically modified *Bacillus licheniformis*. It is used under alkaline conditions.

This work analyzes the leather processes, when enzymes are used for the unhairing of hide. In enzymatic unhairing process it is used enzyme preparation Vilzim PRO ALK, sodium sulfide and sodium aluminate. This investigation shows how various unhairing parameters influence hides structure and properties. They were compared to hide properties obtained conventionally. Optimal conditions and the most appropriate amount of enzyme preparation were identified. Herewith, pre-tanning processes were tested and chromed leathers properties were evaluated. Enzymatic process show better results in comparison to chemical process, moreover, chromed leathers properties were improved, when such leathers are produced while using enzymatic unhairing process. The results allow conclusion that used enzyme preparation characterizes by good unhairing features.

## Turinys

<b>Lentelių sąrašas .....</b>	<b>9</b>
<b>Paveikslų sąrašas .....</b>	<b>10</b>
<b>Santrumpų ir terminų sąrašas .....</b>	<b>11</b>
<b>Įvadas.....</b>	<b>12</b>
<b>1. Literatūros apžvalga .....</b>	<b>13</b>
1.1. Odos sandara ir sudėtis .....	13
1.1.1. Epidermis.....	13
1.1.2. Derma .....	15
1.1.3. Kolagenas .....	16
1.1.4. Plaukų danga .....	18
1.1.5. Keratinas.....	19
1.2. Plikinimo ir dermos purenimo būdai.....	20
1.2.1. Plikinimas suardant plaukus .....	20
1.2.2. Plikinimas naudojant kalcio junginius ir natrio sulfidą ir/ar natrio hidrosulfidą.....	21
1.2.3. Oksidacinis plikinimas .....	21
1.2.4. Plikinimas nesuardant plaukų.....	22
1.2.5. Fermentinis plikinimas .....	23
1.2.6. Plaukų imunizavimas.....	23
1.2.7. Bekalkis plikinimas .....	25
<b>2. Medžiagos ir metodai .....</b>	<b>27</b>
2.1. Tyrimo objektas, naudotos medžiagos ir apdorojimo metodikos.....	27
2.2. Fermentų aktyvumo nustatymas Ansono metodu .....	29
2.3. Kolageninių baltymų kiekio nustatymas .....	30
2.4. Suvirimo temperatūros iki 100 °C nustatymas .....	31
2.5. Suvirimo temperatūros virš 100 °C nustatymas .....	32
2.6. Plikinimo kokybės įvertinimas .....	32
2.7. Aktyvumo nustatymas .....	32
2.8. Chromo junginių nustatymas tirpale ir odoje .....	33
2.8.1. Cr (III) oksido kiekio tirpale nustatymas.....	33
2.8.2. Cr (III) oksido kiekio odoje nustatymas .....	33
2.9. Natrio sulfido kiekio tirpaluose nustatymas .....	34
2.10. Išdirbtos odos kokybiniai rodikliai .....	35
2.10.1. Drėgno nustatymas .....	35
2.10.2. Dichlormetane tirpių medžiagų kiekio nustatymas .....	35
2.10.3. Fizikinių odos savybių nustatymas.....	35
2.10.4. Infraraudonoji spektroskopija.....	36
2.10.5. Termogravimetrinė analizė.....	36
<b>3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas.....</b>	<b>38</b>
3.1. Fermentinio preparato Vilzim PRO ALK aktyvumo NaAlO <sub>2</sub> ir Na <sub>2</sub> S aplinkoje nustatymas ..	38
3.2. Optimalių fermentinio plikimo sąlygų nustatymas .....	41
3.3. Fermentinio plikimo parametrų įtaka proceso eigai ir plikės savybėms .....	43
3.3.1. Sulfidų kiekio kitimas plikimo metu .....	44

3.3.2. Fermentinio plikavimo įtaka įprastu būdu atliekamiems tolesniems išdirbimo procesams ir chrominto pusgaminių savybėms .....	46
3.4. Pikelio proceso parametrų įtaka chrominto pusgaminių savybėms .....	48
3.4.1. Chrominto pusgaminių savybės .....	49
3.5. Chrominto pusgaminių organoleptinis įvertinimas .....	50
3.6. Riebio chrominto pusgaminių analizė .....	51
3.7. Odos bandinių infraraudonoji spektroskopinė analizė .....	53
3.8. Odos bandinių termogravimetrinė analizė.....	56
<b>4. Rekomendacijos .....</b>	<b>58</b>
<b>5. Darbuotojų sauga ir sveikata .....</b>	<b>60</b>
5.1. Darbo aplinkoje esantys ar galintys pasireikšti kenksmingi ir pavojingi profesinės rizikos veiksniai.....	60
5.2. Parenkamos kolektyvinės ir asmeninės apsaugos priemonės.....	61
5.3. Tiriamajame darbe naudotos pavojingos cheminės medžiagos.....	61
5.3.1. Natrio sulfidas .....	61
5.3.2. Sieros rūgštis .....	62
<b>Išvados .....</b>	<b>64</b>
<b>Literatūros sąrašas .....</b>	<b>65</b>
<b>Priedai.....</b>	<b>69</b>
1 priedas. Fermentinio preparato Vilzim PRO ALK aprašas .....	69
2 priedas. Tirozino gradavimo kreivė.....	70
3 priedas. Hidroksiprolino gradavimo kreivė .....	70



## Lentelių sąrašas

<b>1.1 lentelė.</b> Kolageno tipai, priklausantys fibriles formuojančiai kolageno šeimai .....	17
<b>2.1 lentelė.</b> Chrominto pusgaminių išdirbimo metodika .....	27
<b>2.2 lentelė.</b> Tyrimams naudotos medžiagos ir jų charakteristikos .....	28
<b>2.3 lentelė.</b> Tyrimams naudoti techniniai produktai.....	29
<b>3.1 lentelė.</b> FP Vilzim PRO ALK proteolitinio aktyvumo priklausomybė nuo terpės pH ir natrio aliuminato koncentracijos.....	38
<b>3.2 lentelė.</b> FP Vilzim PRO ALK proteolitinio aktyvumo priklausomybė nuo temperatūros .....	40
<b>3.3 lentelė.</b> Fermentinio plikimo efektyvumo vertinimas .....	41
<b>3.4 lentelė.</b> Pašalintų iš odos kolageninių baltymų kiekiai po fermentinio plikimo .....	42
<b>3.5 lentelė.</b> Efektyvumo vertinimas po fermentinio plikimo .....	42
<b>3.6 lentelė.</b> Po plikimo proceso iš odos pašalintų kolageninių baltymų kiekiai .....	42
<b>3.7 lentelė.</b> Suvirimo temperatūros duomenys po plikimo proceso .....	43
<b>3.8 lentelė.</b> Sulfidų nustatymo duomenys po plikimo proceso .....	43
<b>3.9 lentelė.</b> Plikimo tyrimų duomenys .....	44
<b>3.10 lentelė.</b> Sulfidų sunaudojimas plikimo procese.....	46
<b>3.11 lentelė.</b> Minkštinimo tyrimų duomenys .....	46
<b>3.12 lentelė.</b> Pikelio tyrimų duomenys.....	47
<b>3.13 lentelė.</b> Chromintų bandinių suvirimo temperatūra .....	47
<b>3.14 lentelė.</b> Chrominimo tyrimo duomenys .....	48
<b>3.15 lentelė.</b> Koreguoto pikelio tyrimų duomenys .....	49
<b>3.16 lentelė.</b> Chromintų bandinių suvirimo temperatūra, koregavus pikelio procesą.....	49
<b>3.17 lentelė.</b> Chrominimo tyrimo duomenys, koregavus pikelio procesą.....	50
<b>3.18 lentelė.</b> Odos bandinių drėgnis, suvirimo temperatūra ir dichlormetane tirpių medžiagų kiekis odoje po riebinimo.....	51
<b>3.19 lentelė.</b> Fizikinės riebiųjų chromintų odos pusgaminių savybės.....	52
<b>3.20 lentelė.</b> IR spektroskopijos kiekybinė analizė .....	53
<b>5.1 lentelė.</b> Fizikinių veiksnių sukeltų pavojų, galinčių pakenkti sveikatai, identifikavimas. ....	60
<b>5.2 lentelė.</b> Fizinių veiksnių sukeltų pavojų, galinčių pakenkti sveikatai, identifikavimas. ....	60
<b>5.3 lentelė.</b> Cheminių veiksnių sukeltų pavojų, galinčių pakenkti sveikatai, identifikavimas.....	60

## Paveikslų sąrašas

<b>1.1 pav.</b> Odos struktūra .....	13
<b>1.2 pav.</b> Epidermio struktūra .....	14
<b>1.3 pav.</b> Kolageno triguba spiralinė struktūra .....	16
<b>1.4 pav.</b> Kolageninių plaušelių struktūra.....	17
<b>1.5 pav.</b> Plauko maišelio sandara .....	18
<b>1.6 pav.</b> $\alpha$ -keratino tarpinė gijų struktūra .....	20
<b>1.7 pav.</b> Disulfidinės jungties skilimas .....	24
<b>1.8 pav.</b> Lantijoninis ryšys .....	24
<b>3.1 pav.</b> FP Vilzim PRO ALK proteolitinio aktyvumo priklausomybė nuo terpės pH ir temperatūros .....	39
<b>3.2 pav.</b> FP Vilzim PRO ALK proteolitinio aktyvumo priklausomybė nuo natrio sulfido koncentracijos.....	40
<b>3.3 pav.</b> Natrio sulfido koncentracijos priklausomybė nuo plikavimo proceso trukmės.....	45
<b>3.4 pav.</b> Chromintų pusgaminių nuotraukos: a) fermentinis plikavimas b) tradicinis plikavimas.....	51
<b>3.5 pav.</b> Tradicinio plikavimo odos bandinių IR spektrai po riebinimo proceso.....	54
<b>3.6 pav.</b> Odos bandinių plikintų FP Vilzim PRO ALK (0,1 % o.m.) IR spektrai po riebinimo proceso .....	55
<b>3.7 pav.</b> Odos bandinių masės priklausomybė nuo temperatūros .....	57
<b>4.1 pav.</b> Įprastinio chrominto pusgamino išdirbimo procesų principinė aparatūrinė schema. 1 – būgnas, 2 – mėzdrojimo mašina, 3 – atsigulėjimo vėžimėlis.....	58
<b>5.1 pav.</b> Cheminių medžiagų simboliai: a) ėdžioji medžiaga b) nuodinga medžiaga c) pavojinga aplinkai .....	61
<b>5.2 pav.</b> Ėdžioji medžiaga .....	62

## Santrumpų sąrašas

**FP** – fermentinis preparatas.

**IR** – infraraudonoji spektroskopija.

**o. m.** – odos masė.

**TGA** – termogravimetrinės analizės.

## Įvadas

Šiuolaikiniame pasaulyje viena iš opiausių problemų – aplinkos tarša. Susirūpinimas taršos problemomis skatina daugelį įmonių naudoti ekologiškesnius gamybos metodus. Draugiškų aplinkai gamybos metodų ieško ir odų išdirbimo pramonės įmonės.

Tradiciniais metodais išdirbant odas naudojamos įvairios cheminės medžiagos, kurių dalis yra kenksmingos aplinkai. Šioms medžiagoms patekus į nuotekas teršiama aplinka. Siekiant sumažinti žalą gamtai pastaraisiais metais ieškoma švaresnių odų išdirbimo metodų. Kaip alternatyvą tradiciniuose odų išdirbimo procesuose bandoma pritaikyti fermentus. Manoma, kad naudojant šiuos biologinius katalizatorius galima sumažinti sulfidų ir kalkių naudojimą. Pagal pastaraisiais metais atliktus tyrimus nuskatyta, kad fermentai gali būti naudojami tokiuose odų išdirbimo etapuose: atmirkymo, plikavimo, minkštinimo, dažymo ir riebinimo.

Plikinimas yra vienas iš labiausiai aplinkai teršiančių odų išdirbimo procesų, kadangi tradicinio plikavimo metu naudojama kalkės ir natrio sulfidas. Nuo kokybiško odos plikavimo priklauso sekančių operacijų eiga ir galutinio produkto kokybė, todėl svarbu kuo plačiau iširti fermentinių preparatų pritaikymą šiame procese.

Pramonėje nuolat ieškoma naujų odų išdirbimo metodų, kurie efektyviai veiktų būtinomis procesui sąlygomis. Proteazės yra vienos plačiausiai naudojamų pramoninių fermentų. Jos hidrolizuoja peptidinius ryšius, jungiančius aminorūgštis polipeptidinėje baltymo grandinėje. Lietuvoje veikiančiai UAB „Baltijos Enzimai“ įmonei patekus į rinką šarminėje terpėje stabilius fermentinius preparatus, odų išdirbimo procesuose atsirado naujų, dar neištirtų galimybių.

Šio darbo tikslas yra nustatyti fermentinio preparato Vilzim PRO ALK pritaikymo galimybes fermentinio plikavimo procesui natrio aluminato ir natrio sulfido aplinkoje ir tokio plikavimo įtaką kitiems išdirbimo procesams bei chrominto pusgaminio savybėms.

Siekiant įvykdyti iškeltą tikslą būtina išspręsti šiuos uždavinius:

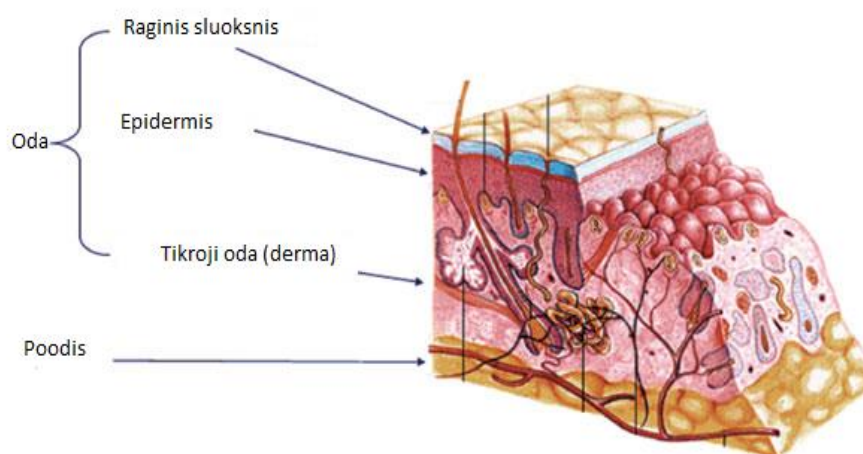
1. nustatyti fermentinio preparato Vilzim PRO ALK aktyvumą  $\text{NaAlO}_2$  ir  $\text{Na}_2\text{S}$  aplinkoje.
2. nustatyti fermentinio plikavimo parametrų įtaką plikavimo kokybei.
3. nustatyti optimalias fermentinio plikavimo sąlygas.
4. iširti tiriamuoju ir tradiciniu būdais išdirbtos odos struktūrinius skirtumus infraraudonųjų spindulių spektroskopijos ir terminės gravimetrinės analizės metodais.
5. nustatyti chrominto pusgaminio savybes ir chromavimo efektyvumą.

## 1. Literatūros apžvalga

### 1.1. Odos sandara ir sudėtis

Oda yra didžiausias žinduolių kūno organas, kuris atlieka organizmui svarbias funkcijas. Visų pirma veikia kaip apsauginis barjeras nuo išorinių aplinkos veiksnių, taip pat apsaugo organizmą nuo gyvybinių medžiagų praradimo. Oda dalyvauja gyvūno medžiagų apykaitoje, padeda reguliuoti kūno temperatūrą. Tai sudėtinga struktūra, kurioje išsidėsčiusios nervų galūnės lemia šio organo savybę reaguoti į aplinkos dirginimus [1, 2].

Oda susideda iš trijų pagrindinių sluoksnių ir plaukų dangos, pastaroji betarpiškai siejasi su epidermiu. Jis yra išorinis odos sluoksnis, kuris stipriai prisitvirtinęs ir palaikomas jungiamojo audinio yra virš dermos sluoksnio. Derma yra pagrindinis odos sluoksnis, dar vadinamas – tikroji oda. Šis sluoksnis yra pats storiausias ir tvirčiausias. Po derma išsidėstęs vidinis odos sluoksnis – poodis. Jis yra silpnai surištas su derma bei po juo esančiais organais (žr. 1.1 pav.) [3, 4].



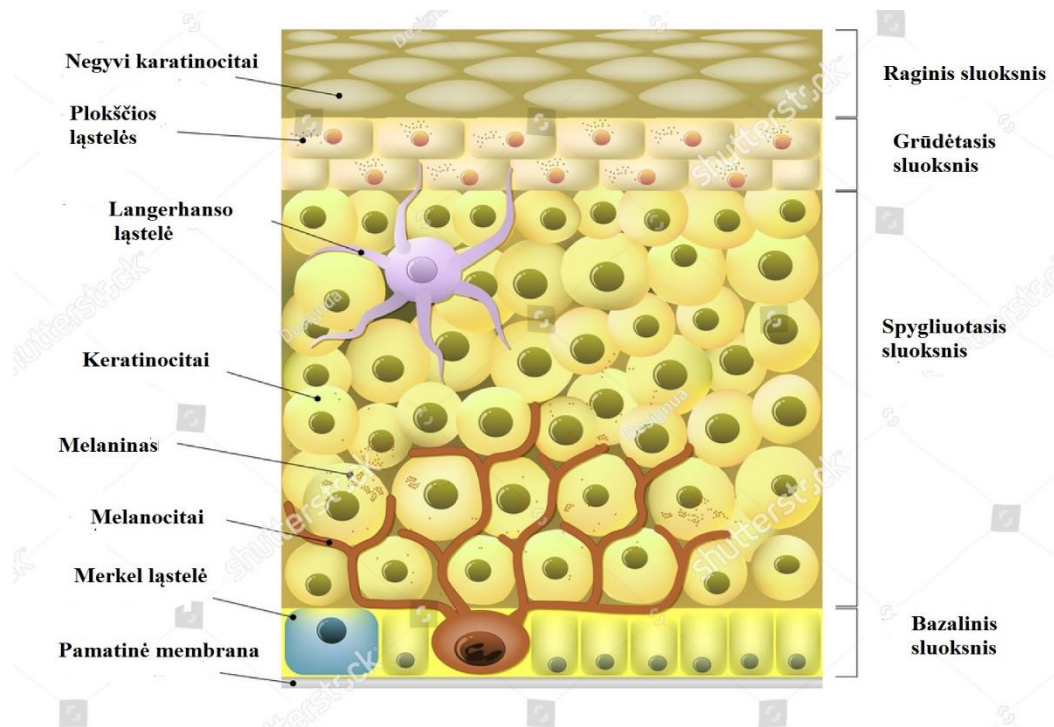
1.1 pav. Odos struktūra

Gaminant šikšnas, pagrindinis dėmesys skiriamas dermos kokybei, nes šikšnų gamybai panaudojama tik odos derma, o gaminant kailius panaudojama derma, epidermis ir plaukų danga. Gaminant kailius svarbu išsaugoti epidermį, nes suardžius epidermio sluoksnį, plaukai iškrenta. Skirtingose žinduolių kūno vietose būdingas tam tikras odos sluoksnio storis, vietos, kuriose silpnai išsivysčiusi plaukų danga turi storesnį epidermio sluoksnį [2].

#### 1.1.1. Epidermis

Epidermio sluoksnis siejasi su plaukų danga, taip sudarydamas barjerą tarp organizmo ir aplinkos. Epidermio sluoksnį daugiausia sudaro keratinocitai, net 95 % visų epidermio ląstelių. Keratinocitas yra ląstelė, kuri gamina ir saugo baltymų keratiną. Keratinas yra vidinis ląstelinis baltymas, kuris suteikia plaukams, nagams ir odai kietumo ir atsparumo savybes. Likusius 5 % sudaro melanocitai: Langerhanso ir Merkelio ląstelės. Epidermyje nėra kraujotakos, todėl gyvosios ląstelės maitinasi limfa, kuri prateka iš dermos [5, 6].

Epidermis sudarytas iš 4 pagrindinių sluoksnių: viršutinio ragino, grūdėtojo, dygliuotojo bei pamatinio sluoksnių (žr. 1.2 pav.). Grūdėtasis ir raginis sluoksniai suformuoja išorinį raginį sluoksnį, kuris veikia kaip pagrindinis odos barjero elementas [2].



1.2 pav. Epidermio struktūra

Raginis sluoksnis yra išorinis odos sluoksnis. Jį sudaro viena ant kitos išsidėsčiusio plonos, plokščios ir negyvos ląstelės, kurių protoplazma pakeista į raginę medžiagą, vadinamą keratinu. Toks sluoksnis suteikia barjerą, kuris apsaugo organizmą nuo vandens netekimo, infekcinių agentų ar kenksmingų medžiagų patekimo. Šio sluoksnio ląstelės visiškai prarado branduolius ir organeles, todėl jos lengvai atsiskiria nuo epidermio ir sudaro pleiskaną [3, 7].

Grūdėtasis sluoksnis yra plonas ląstelių sluoksnis išsidėstęs po raginiu. Čia esantys keratinocitai yra plokštesni ir tampa žinomi kaip granuliuotos ląstelės. Taip pat ląstelėse pastebimi grūdėliai – suragėjimo užuomazgos. Tai tarpinis sluoksnis, kurį sudaro gyvos ląstelės, bet pastebima keratino pėdsakų [5, 8].

Spygliuotojo sluoksnio pagrindą sudaro keletas eilių dygliuoto paviršiaus ląstelių, dažniausiai kubinės formos. Šios ląstelės sintetina keratinus, palaikančius jų struktūrą. Dėl keratinocitų ląstelių brandimo ir migravimo į išorinį raginį sluoksnį, jos geba pasiruošti branduolio ir kitų organelių suskaidymui [3].

Bazalinis sluoksnis – tai giliausias epidermio sluoksnis, kuriame ląstelės susideda iš 1–2 eilių. Šis sluoksnis iš dalies sudarytas iš greitai besidalinančių ląstelių, kurių dalis palieka šį sluoksnį ir pereina į išorinius sluoksnius, kita dalis žūva. Šis sluoksnis daugiausia sudarytas iš keratinocitų, tačiau turi ir kitos rūšies ląstelių. Pigmentus gaminančios ląstelės – melanocitai, Langerhanso ląstelės, kurios atsakingos už imuninę sistemą bei Merkel ląstelės, kurios palaiko odos struktūrą spaudimo metu. Bazalinis sluoksnis jungiasi su derma per kolageno pluoštus, vadinamus pamatine membrana. Ji yra svarbi epidermio ir dermos sąveikai, nes padidina kontakto tarp jų plotą [3, 6, 8].

### 1.1.2. Derma

Po epidermiu esantis storas pluoštinis ir elastiškas jungiamojo audinio sluoksnis vadinamas derma. Ji apsaugo organizmą nuo mechaninių sužalojimų, veikia kaip termoregulatorius, suteikia maistinę paramą, joje yra jutimo stimuliatorių receptorių. Šių funkcijų veikimą lemia tai, kad tarp dermos plaušelių yra liaukos, kraujotaka, nervai, raumenys, plaukų krepšeliai ir tarpplaušinė medžiaga. Pastaroji sudaryta iš globulinių baltymų, mucinų, proteoglikanų, polischaridų. Derma yra skirstoma į liaukinę dermą, kuri yra po epidermiu ir tinklinę dermą, kuri siejasi su poodžiu. Odos derma sudaryta iš sudėtingos kolageno ir elastino plaušelių pynės. Tačiau pagrindiniai odos dermą sudarantys plaušeliai yra kolageniniai plaušeliai [3, 6].

Pagrindinis dermos komponentas yra kolagenas, kuris priklauso pluoštinei baltymų šeimai, turintis bent 18 genetiškai skirtingų tipų žmogaus odoje. Kolageno baltymas yra struktūrinis dermos elementas, kuris suteikia odai tvirtumą. Pagrindinė dermos sudedamoji dalis yra I tipo kolagenas. Kolagenas sudaro 70 % sausosios odos masės. Šis baltymas randamas visame organizme: sausgyslėse, raiščiuose, kaulų gleivinėje ir dermoje [3]. Kolageno sudėtyje dominuoja trys aminorūgštys: glicinas, prolinas, hidroksiprolinas, taip pat yra nedidelis kiekis arginino, asparagino, gliutamino, lizino ir kitų [6].

Elastino plaušeliai sudaryti iš baltymo – elastino, kuris palaiko odos lankstumą. Elastininis pluoštas struktūriniu ir cheminiu požiūriu skiriasi nuo kolageno. Elastinas yra sudarytas iš polipeptidų, sujungtų į mikrofibrilių komponentus. Fibroblastai sujungia elastingą skaidulą mikrofibrilę su dermos tarpląsteline matrica, kurią sudaro glikozaminoglikanai. Mikrofibrilės suteikia elastingumą ir tamprumą elastiniam audiniui [7].

Derma sudaro du pagrindiniai sluoksniai: liaukinis ir tinklinis. Liaukinė derma ribojasi su epidermiu. Liaukiniame sluoksnyje yra susitelkę plaukų krepšeliai, riebalų liaukos bei prakaito liaukos. Šiame sluoksnyje laisvai išdėsčiusių kolageno plaušelių puokštės plonesnės negu tinkliniame sluoksnyje [3]. Tinklinę dermą sudaro storesni ir įvairiais būdais susipynę kolageno plaušelių ryšuliai, o storesni išsidėstę dermos viduryje. Šis sluoksnis randamas po liaukine derma ir ribojasi su poodiniu sluoksniu [7]. Tinklinė derma pats stipriausias ir tankiausias odos sluoksnis, kurio tolygumas turi įtakos šikšnių ir kailių mechaninėms savybėms. Šiame sluoksnyje plaušelių paviršiaus plotas yra didžiausias, todėl cheminių medžiagų, naudojamų odoms išdirbti, adsorbuojama daugiausiai. Išdirbant odas dėl skirtingo dermos plaušelių storio, vyksta skirtingas cheminių medžiagų pasisavinimas visame odos storyje [1].

Dermos sluoksnyje gausu specializuotų ląstelių. Kraujas ir limfiniai indai atlieka svarbias homeostatines funkcijas, pavyzdžiui, suteikia maistinių medžiagų odai ir reguliuoja imunologinius procesus. Dermoje kraujagyslės suskirstytos į gilių ir paviršinių pluoštų raizginius [3]. Oda yra svarbus jutimo organas, kuris yra pagrindinė sąsaja su aplinka. Jutimo nervų tinklas leidžia suvokti lietimą, temperatūrą, skausmą ir niežulį. Autonominė nervų sistema yra labai svarbi palaikant odos homeostazę, kontroliuojant vazomotorines funkcijas ir liaukų sekreciją [7].

Poodinis sluoksnis išsidėstęs po derma ir virš raumenų. Šis sluoksnis daugiausia susideda iš riebalų ląstelių – adipocitų. Poodis izoliuoja nuo šalčio, saugo giliuosius audinius nuo smurtinių traumų, suteikia plūdrumą, yra energijos saugykla ir net veikia kaip endokrininis organas.

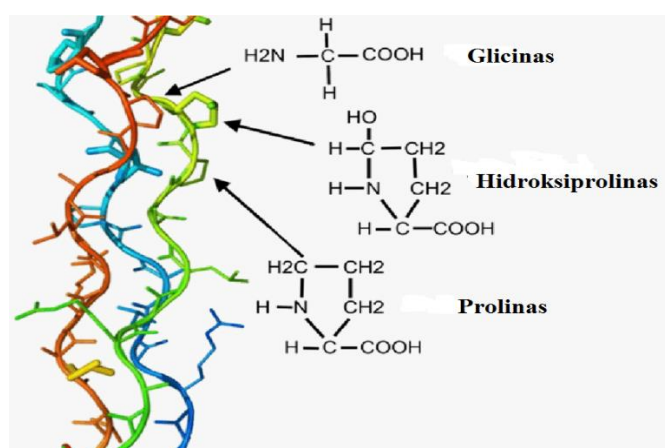
Adipocituose yra riebalų skiltelių, kurias atskiria pluoštinė septa. Pastarojoje išsidėsčiusios arterijos, venos ir nervai, kurių gausus tinklas vykdo deguonies tiekimo ir maistinių medžiagų mainus. Septos tinklas palaiko riebalų skilteles, tuo pat metu palaikydamas poodžio struktūrą [5].

### 1.1.3. Kolagenas

Kolagenas yra pagrindinis visų jungiamųjų audinių elementas, jis palaiko audinių ir organų struktūrinį vientisumą. Kolagenas yra gausiausias baltymas stuburiniuose gyvūnuose, jo gausu odoje, sausgyslėse, arterijose, kremzlėse ir kauluose [8].

Kolagenas sudarytas iš aminorūgščių, kurios baltymus sujungia į polipeptidines grandines. Pagal kolageno aminorūgštinę sudėtį galima nustatyti kolageno pagrindinių elementų struktūrą šonines grandines, jame esančias aktyvias grupes, galinčias dalyvauti sudarant tarpmolekulinius ryšius bei apibūdinti kolageno savybes [9].

Kolagenas yra sudarytas iš trijų kairiojo sukimo polipeptidinių grandinių. Kolageno spiralinė grandinė vandenilniais ryšiais jungiasi su kita identiška grandine, o ši su trečiaja, besiskiriančia nuo pirmųjų tik kitokiu aminorūgščių išsidėstymu. Šios grandinės susisukdamos tarpusavyje formuoja dešiniojo sukimo kolageno trigubą spiralinę struktūrą, sudarytą iš trijų  $\alpha$ -grandinių [10].



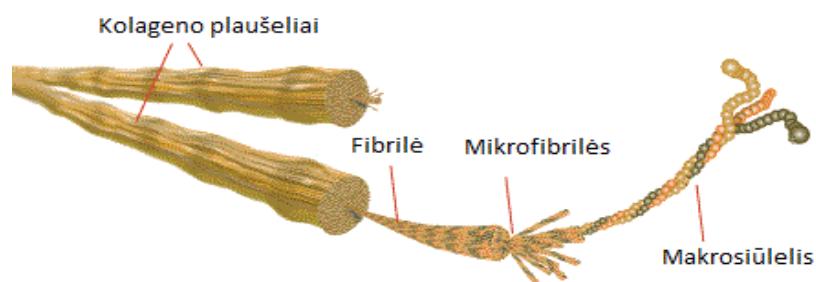
1.3 pav. Kolageno triguba spiralinė struktūra

Kolageno triguba spiralinė struktūra yra bendras visų kolageno tipų struktūrinis motyvas, kuris susideda iš pasikartojančios (Gly-Xaa-Yaa) n aminorūgščių sekos (žr. 1.3 pav.). Pastarojoje Xaa ir Yaa pozicijas dažnai užima prolinas ir hidroksiprolinas. 4-hidroksiprolino kiekis yra būtinas intramolekulinių vandenilio jungčių susidarymui ir prisideda prie trigubosios spiralinės konformacijos stabilumo. Glicinas yra reikalingas kiekvienoje trečiojoje polipeptido vietoje, nes jis yra vienintelė aminorūgštis, galinti prisitaikyti prie trigubosios spiralės šerdies [8]. Polipeptidinės  $\alpha$ -grandinės susitelkę aplink centrinę ašį taip, kad visos glicino liekanos būtų išdėstytos trigubosios spiralės centre, tuo tarpu kitų aminorūgščių masyvos šoninės grandinės užima išorines pozicijas. Tai leidžia glaudžiai pakuotis išilgai molekulės centrinės ašies. Kiekviena polipeptidų grandinė turi skirtingas funkcines grupes jų šoninėse grandinėse, kurios dalyvauja įvairiose cheminėse baltymų struktūros modifikacijose [9].

Priklausomai nuo kolageno pluošto struktūrinių elementų matmenų, jie sąlyginai vadinami: plaušelių puokštė, plaušelis, fibrilė. Pastarosios turi tik fibrilėms būtiną skersinį ruožumą. Fibrilių



struktūrinis vienetas mikrofibrilės, o jų –makrosiūlelis. Pastarasis sudarytas iš trijų, tvirtai susisukusių polipeptidinių grandinių. Kolageno struktūriniai elementai tarpusavyje susijungia išsiraizgydami ir susipindami (žr. 1.4 pav.) [2].



**1.4 pav.** Kolageninių plaušelių struktūra

Pagal kolageno struktūrą ir tarpmolekulinę padėtį jie gali būti suskirstyti: į fibriles formuojančius kolagenus; su fibrilėmis besijungiančius kolagenus; tinklus formuojančius kolagenus, įtvirtinančius fibriles; transmembraninius kolagenus; pamatinės membranos kolagenus ir kitus, pasižyminčius išskirtinėmis funkcijomis. Labiausiai paplitęs kolageno tipas, kuriame yra apie 90 % viso kolageno, yra fibriles formuojantys kolagenai (žr. 1.1 lentelę). Skirtingi kolageno tipai pasižymi dideliu jų struktūros sudėtingumu, įvairove bei jų sujungimo variantais [9].

**1.1 lentelė.** Kolageno tipai, priklausantys fibriles formuojančiai kolageno šeimai [9]

Tipas	Struktūrinė sudėtis	Pasiskirstymas audiniuose
I	$[\alpha 1(\text{I})]_2\alpha 2(\text{I})$	Kaulai, derma, sausgyslės, raiščiai, ragenos
II	$[\alpha 1(\text{II})]_3$	Kremzlės, akies stiklakūnis, baranduolių ląstelės
III	$[\alpha 1(\text{III})]_3$	Oda, kraujagyslių sienelės, retikuliniai pluoštai
V	$\alpha 1(\text{V}),\alpha 2(\text{V}),\alpha 3(\text{V})$	Plaučiai, ragenos, kaulai, vaisiaus membranos
XI	$\alpha 1(\text{XI})\alpha 2(\text{XI})\alpha 3(\text{XI})$	Kremzlės, akies stiklakūnis

Žmonių organizme randama iki 28 kolageno tipų, tarp kurių I tipas yra labiausiai paplitęs. I tipo kolagenas yra natūraliai heterotrimerinis ir susideda iš dviejų  $\alpha 1$  (I) grandinių ir vienos  $\alpha 2$  (I) grandinės, susisukusios į kolagenui būdingą trigubą spiralę. I tipo kolagenas yra gausiausias kaulų ekstraląstelinis baltymas, kuris yra būtinas jų stiprumui [11].

I ir V tipo kolagenas prisideda prie struktūrinio kaulų pagrindo, o II ir XI tipo kolagenai daugiausia pasiskirstę sąnarių kremzlės fibrilių matricoje. Jų sukimo ir tempimo stiprumas lemia šių audinių stabilumą ir vientisumą. II tipo kolageno triguba spiralė susideda iš trijų  $\alpha 1$  (II) grandinių, sudarančių homotrimerinę molekulę, kurios dydis ir biomechaninės savybės yra panašios į I tipo kolageno savybes.

III tipo kolagenas yra trijų  $\alpha 1$  (III) grandinių homotrimeras ir yra plačiai paplitęs kolageno I turinčiuose audiniuose, išskyrus kaulus. Jis yra svarbus retikulinų pluoštų komponentas plaučių,

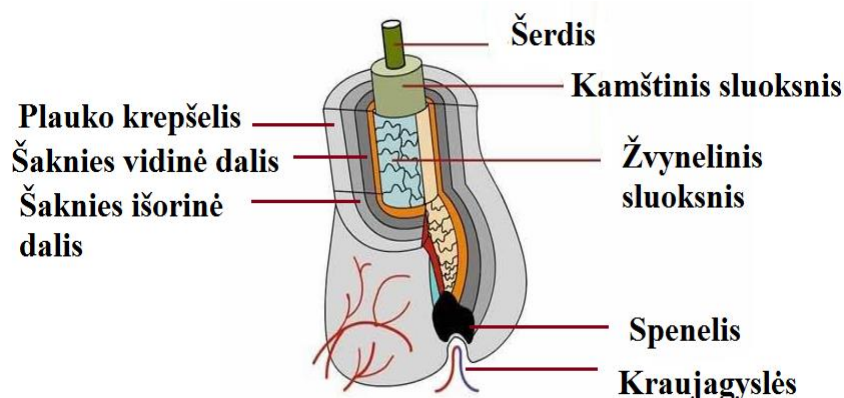
kepenų, dermos, blužnies ir kraujagyslių audiniuose. Ši homotrimerinė molekulė dažnai nustatoma su I tipo kolageno fibrilėmis [9].

XI tipo kolagenas turi struktūrinę homologiją su kolagenu V, jie formuojami kaip trijų skirtingų  $\alpha$ -grandinių heterotrimeriai ( $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$ ). XI tipo kolagenas kartu su II tipo kolagenu sudaro sąnario kremzlės fibriles [6].

#### 1.1.4. Plaukų danga

Plaukų danga yra plaukų stiebelių visuma esanti ant odos paviršiaus. Pagrindinis plaukus sudarantis baltymas – keratinas. Plaukai turi dvi atskiras struktūras: stiebėlį, kuris matomas ant odos paviršiaus ir šaknį - stieblio tąsą plauko maišelyje, užsibaigiančią svogūnėliu - apatine šaknies dalimi [2]. Odos paviršiuje plaukai yra ploni, lankstūs, negyvų ir visiškai keratinizuotų epitelio ląstelių, o odos viduje jie yra atskirų gyvų plaukų folikulų dalis. Cilindro formos plauko epitelio ląstelės užsimezga ir vystosi dermoje [12].

Subrendusio plauko stieblio pjūvyje matosi trys koncentriniai sluoksniai: žvynelinis, kamštinis bei centrinėje dalyje esanti šerdis (žr. 1.5 pav.). Žinduolių plaukų pluoštai turi bendrą struktūrą ir yra sudaryti iš ląstelių, kuriose išorinės plokščios persidengiančios žvynelinės ląstelės sudaro apsauginį apvalkalą aplink pailgai plauko ašies išsidėsčiusias kamštines ląsteles. Kamštinės ląstelės savo ruožtu supa centrinės šerdis ląsteles [13].



1.5 pav. Plauko maišelio sandara

Plauko šerdis yra jo centrinė dalis, kurios pagrindą sudaro retas aktytas audinys. Šią plauko dalį sudarantys baltymai priklauso minkšto keratino klasei. Ląstelių viduje galime aptikti pigmentų grūdelių. Subrendusio plauko stiebelyje ir šaknies dalyje šerdis neaptinkama [2, 13].

Visą plauko stiebėlį dengia žvynelinis sluoksnis. Jis yra sudarytas iš plokščių persidengiančių ląstelių, kurių vientisumas ir savybės yra svarbios apsaugant vidinius plauko sluoksnius nuo fizinių ir cheminių veiksnių [12]. Žvynelinio sluoksnio ląstelių storis labai skiriasi tarp įvairių žinduolių rūšių. Pavyzdžiui, Merino vilnos pluoštų žvynelinis sluoksnis paprastai yra vienos ląstelės storio, o žmogaus plaukuose gali būti nuo 10 ląstelių iki 30 ląstelių sluoksnių. Ant žvynelinių ląstelių paviršiaus yra plona proteolipidinė membraninė struktūra, kuri sudaro hidrofobinį barjerą. Paviršiaus hidrofobinį pobūdį galima paaiškinti kovalentiniu lipidinės medžiagos prisijungimu prie paviršiaus pagrindinių baltymų. Taip pat, žvynelinis sluoksnis apima svarbų vaidmenį padedant reguliuoti vandens įleidimą ir pašalinimą iš pluošto [13].

Kamštinis sluoksnis sudarytas iš šeivos pavidalo ląstelių, kurios išsidėstę išilgai plauko ašies. Ląstelės vidus susideda iš kietų  $\alpha$ -keratino tarpinių gijų – fibrilių, panirusių į turtingą sieros junginių tarpfibrilinę medžiagą ir apsuptų ląsteline membrama. Daugelyje skaidulų fibrilės struktūra yra išdėstyta į atskiras struktūras, žinomas kaip makrofibrilės. Kamštinis sluoksnis sudaro didžiąją dalį plaukų pluošto sudėties ir atlieka svarbų vaidmenį fizikinėms ir mechaninėms plaukų savybėms. Šį sluoksnį galima paveikti tik stipriomis rūgštimis, šarmais ir oksiduojančiomis medžiagomis. Tai paaiškina, kodėl plaukai pakankamai atsparūs įvairiems technologiniams procesams [2, 12, 13].

Žvynelinės ir kamštinės ląstelės yra susietos su membranomis, kurias jungia tarpląstelinė medžiaga. Kai kuriais atvejais ląstelių membraninės jungtys gali būti stebimos tarp šerdies ir kamštinių ląstelių. Ši membraninė sistema dažnai vadinama ląstelių membranos kompleksu. Tarpląstelinė medžiaga yra nepertraukiama visame pluošte, todėl vaidina svarbų vaidmenį vandens ir reagentų prasiskverbime tarp sluoksnių [13].

Plauko maišelis susideda iš dviejų pagrindinių apvaskalų: išorinio jungiamojo audinio, kuris vadinamas plauko krepšeliu ir vidinio – epitelinio. Plaukų folikulas yra gyvų epitelio ląstelių struktūra, kuri skatina plaukų augimą. Folikulas yra sudarytas iš: išorinio šaknies apvaskalo, vidinio šaknies apvaskalo ir spenelio, kurį iš visų pusių apglėbia svogūnelis. Išorinio plaukų šaknies apvaskalas padeda apsaugoti augančius plaukus ir vidinį plaukų šaknų apvaskalą, kuris gaube plaukų stiebelį. Išorinis šaknų apvaskalas identifikuojamas kaip rezervuaras keratinocitų ir melanocitų ląstelių. Vidinis šaknų sluoksnis pritvirtina plauko stiebelį prie folikulo. Šio sluoksnio ląstelės tarnauja kaip „cementas“, suteikiantis stiprumo, kad palaikytų ir formuotų augantį plauko stiebelį [12].

Plaukų folikulo svarbiausia dalis yra spenelis. Jame yra kraujo ir limfos indai bei nervų galūnės. Spenelis yra pagrindinė plauko ir organizmo jungtis, kuri aprūpina plauko ląsteles maistinėmis medžiagomis. Todėl manoma, kad spenelis yra viena iš svarbiausių dalių, kuri lemia plaukų augimą ir melanogenezę. Plaukų spenelis yra šaknies apatiniame sustorėjime, kuris vadimanas svogūneliu. Tai šaknies dalis, kurioje auga plaukai ir plauko spenelis prisitvirtina prie lygiųjų raumėnų [12, 14].

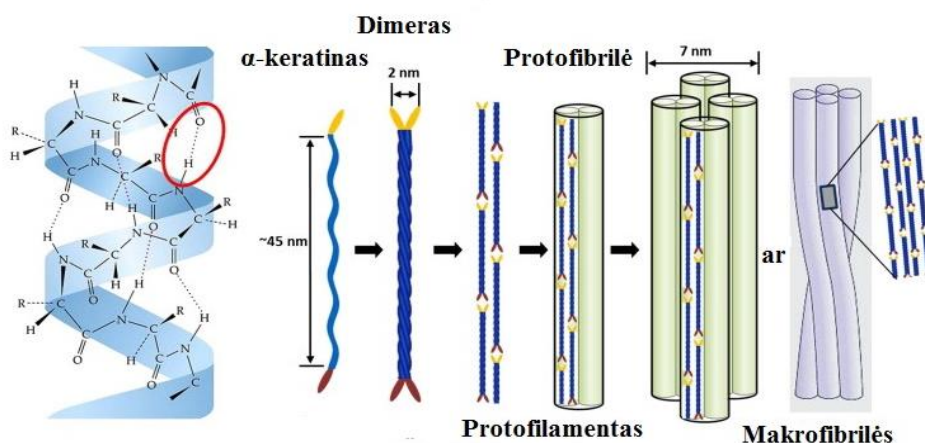
### 1.1.5. Keratinas

Keratinas priskiriamas netirpių ir gijas formuojančių baltymų grupei. Jis sudaro didžiąją dalį epidermio sluoksnio ir epidermyje esančių struktūrų, tokių kaip plaukai, nagai, ragai ir plunksnos. Keratino pluoštai turi didelį cisteino kiekį, kuris jį išskiria iš kitų baltymų. Paprastai jis yra patvarios, kietos ir nereaguojančios į aplinkos dirginių būsenos. Tokia keratino struktūra suteikia mechaninę atramą ir įvairias apsaugos funkcijas stuburinių gyvūnų prisitaikymui prie išorinės aplinkos [15].

Atsižvelgiant į sieros kryžminių jungčių kiekį, keratinas gali būti klasifikuojamas kaip minkštas ir kietasis keratinas. Minkštasis paprastai yra silpnai sutvirtintas, mažiau patvarus cheminiams apdorojimams, pasižymintis mažesniu kiekiu sieros ir lipidų, negu kietasis keratinas. Pastarasis aptinkamas plaukuose, naguose, snapuose, turi darnesnę struktūrą ir didesnį sieros kiekį.

Remiantis rengenografiniais tyrimais buvo nustatyta, kad keratinas gali būti  $\alpha$ - ir  $\beta$ - struktūrų. Abu keratino tipai yra panašios struktūros ir yra įterpti į amorfinę keratino matricą. Mechaninis  $\alpha$ -keratino atsakas rodo didelį grįžtamąjį elastingumą deformacijai. Tuo tarpu,  $\beta$ -keratinas yra jautrus deformacijai [16].

Molekulinės struktūros ir gijų formavimo skirtumai yra svarbiausios ypatybės, išskiriančios  $\alpha$ - ir  $\beta$ -keratinus.  $\alpha$ -keratino baltymams būdinga spiralinė konfigūracija (žr. 1.6 pav.). Dvi polipeptidinės grandinės  $\alpha$ -struktūroje susietos spiraliniu būdu. Spiralinė struktūra stabilizuojama vandenilinėmis jungtimis, todėl grandinės sukasi ir turi spiralinę formą. Dvi atskiros dešinio sukinio  $\alpha$ -struktūros grandinės sudaro kairiojo sukinio spiralę. Minėta struktūra sudaro protofibriles, kurių puokštės sudaro makrofibriles [16, 17].



1.6 pav.  $\alpha$ -keratino tarpinė gijų struktūra

$\beta$ -keratino struktūrai būdinga klostinė konfigūracija. Klostės gali būti lygiagrečios ir orientuotos ta pačia kryptimi arba gali būti lygiagrečios ir orientuotos skirtingomis kryptimis. Grandinės kartu laikomos tarpmolekulinėmis vandenilio jungtimis. Klostinę lakštų struktūrą stabilizuoja vandenilio jungtys tarp beta klosčių ir peptidinės jungtys, kurios verčia  $\beta$ -lakštus klostuotis [16].

## 1.2. Plikinimo ir dermos purenimo būdai

Gaminant šikšnas, odoms būtina atlikti plikinimą, kurio metu nuo dermos pašalinami plaukai ir epidermio sluoksnis. Plikinimo metu vyksta ir dermos purenimas, kurio metu pašalinami nekolageniniai baltymai, šiek tiek paveikiami kolageniniai baltymai ir keičiasi dermos struktūra. Plikinimo procesas gali būti atliekamas dviem būdais: išsaugant ir neišsaugant plaukų. Plikinimo, nesuardant plaukų, tikslas - susilpninti plaukų ir epidermio ryšį su derma, suardant ar kitaip susilpninant epidermio struktūrą. Nepažeisti plaukai lengvai pašalinami nuo dermos mechaniškai. Plikinimo, suardant plaukus, metu plaukai veikiami cheminėmis medžiagomis, kurios suardo plauko keratiną. Pirmiausia suardomi epidermio ir plauko šaknies keratininiai baltymai. Tuo tarpu plauko stiebelio keratinas gana atsparus cheminiam reagentams ir sunkiau suardomas [2].

### 1.2.1. Plikinimas suardant plaukus

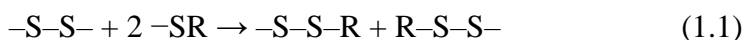
Atliekant įprastą kalkių-sulfidų plikinimo procesą plaukai yra suardomi. To pasekoje nuotekose padidėja cheminis ir biocheminis deguonies sunaudojimas, ištirpusių medžiagų kiekiai ir kiti taršos rodikliai. Tradicinio plikinimo metu plaukai suardomi veikiant kalcio junginiais ir natrio sulfidu ir/ar natrio hidrosulfidu. Šiame plikinime naudojami cheminiai reagentai visų pirma veikia plaukų baltymų keratiną. Plaukų ryšys su oda susilpninamas paveikiant minkštajame keratine esančius disulfidinius ryšius. Ekologiškesnis plikinimas suardant plaukus - oksidacinis plikinimas. Vandenilio peroksidas naudojamas kaip pagrindinis reaguojantis agentas vietoj natrio sulfido ir/ar hidrosulfido.

### 1.2.2. Plikinimas naudojant kalcio junginius ir natrio sulfidą ir/ar natrio hidrosulfidą

Gerai žinoma, kad plikinimas yra svarbus ir būtinas procesas odos pramonėje. Plikinimas turi du pagrindinius tikslus. Vienas iš jų yra plaukų šalinimas, o kitas - kolageno pluoštinės struktūros atvėrimas tolimesniems procesams. Deja, plikinimas yra didelę taršą sukeliantis procesas. Gamybos proceso metu naudojant kalkes ir sulfidus lieka didelis kiekis sulfido, kuris yra toksiškas ir sunkiai pašalinamas. Taip pat, po įprasto kalkių ir sulfidų plikavimo tirpale lieka plaukų irimo produktai, tokias nuotekas sunkiau išvalyti [18, 19].

Visų pirma plikavimo apdorojimo proceso metu plaukai kartu su epidermiu, nekolageniniais baltymais ir kitomis jungiančiomis medžiagomis pašalinami iš odos. Paprastai tai pasiekama naudojant kalkes ir redukuojančią medžiagą, pavyzdžiui, natrio sulfidą arba natrio hidrosulfidą. Tradicinis odos plikavimo mechanizmas kartu su kalkių ir sulfido poveikiu jau seniai žinomas. Cistino disulfidinis ryšys yra pagrindinis stabilizuojantis ryšys keratine, kuris plikavimo metu stipriai veikiamas sulfidais. Kalkės, kurios yra šarmas, prisideda prie odos išsipūtimo, pašalindamos elektrinį krūvį iš pagrindinių grupių kolagene ir keičia jos struktūros matmenis. Kalkės taip pat atveria kolageno pluošto puokštes, kurios gausiai pasiskirstę dermoje, pašalindamos daug proteoglikanų [20].

Kitas svarbus siekis plikavimo metu – plaukų pašalinimas nuo odos. Reagentai, kurie įprastai naudojami šioje operacijoje, yra natrio sulfidas arba natrio hidrosulfidas ir kalkės. Po redukcinės reakcijos, hidrosulfido (HS-) ir hidrokso (OH-) jonai veikia plaukų cistino disulfidinius tiltelius, keisdami jų struktūrą. Tokiu būdu cistiną paverčiant cisteinu ir vyksta tolesnė plaukų baltymo, keratino hidrolizė. Reakcija 1.1 rodo vieną iš galimų šios sąveikos mechanizmų.



Keratino hidrolizė daro neigiamą įtaką nuotekoms po plikavimo proceso. Dėl minėto proceso pastebimas cheminis deguonies sunaudojimas ir azoto junginių padaugėjimas. Hidrosulfido ir sulfido jonų buvimas nuotekose taip pat yra didelis iššūkis, ypač dėl galimo vandenilio sulfido susidarymo. Be to, sulfido ir hidrosulfido jonai nėra visiškai pašalinami iš odų, o tai gali apsunkinti tolimesnes odų išdirbimo operacijas [21].

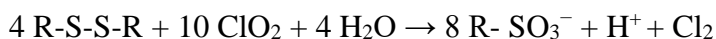
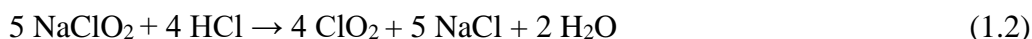
Tradiciniai plikavimo procesai, kuriuose naudojama kalkės ir sulfidai, yra priežastis 60 % visų odų išdirbimo procesų sukeltoms taršoms. Nuotekos vertinamos atsižvelgiant į biocheminį deguonies poreikį, cheminį deguonies poreikį, visas ištirpusias kietąsias medžiagas ir visas suspenduotas kietąsias medžiagas bei šarmingumą. Įrodyta, kad vandenilio sulfidas, atsirandantis iš plikavimo proceso nuotekų gali pasiekti net mirtinas (200 ppm) koncentracijos normas. Platus pavojingų sulfidų naudojimas sudaro ne tik nepalankias aplinkos sąlygas, bet ir mažina nuotekų valymo įrenginių veiksmingumą. Todėl reikia ieškoti alternatyvių plikavimo proceso pritaikymų norint jį padaryti ekologiškesniu. Tai nulemtų gerokai sumažintą nuotekų kiekį ir toksiškumą [22].

### 1.2.3. Oksidacinis plikinimas

Odos apdorojimo metu naudojamos cheminės medžiagos sukelia aplinkosaugos problemų, dėl didelio teršalų kiekio nuotekose. Tiriamos kelios strategijos, siekiant sumažinti aplinkosaugos problemas. Viena iš plikavimo proceso alternatyvų – oksidacinis plikinimas. Šio proceso veikimas pagrįstas tuo,

kad vietoj natrio sulfido ir kalkių gali būti naudojama: natrio chloritas, peracto rūgštis ar vandenilio peroksidas [2].

Natrio chloritas plikinime naudojamas suskaidyti disulfidinius (-S-S-) ryšius. Plikinama išsiskiriančiu chloro dioksidu, kuris reaguoja su keratinu (cistinu), susidaro keratinsulfo rūgštis ir laisvas chloras, šis procesas pavaizduotas 1.2 reakcijoje. Ši reakcija vyksta rūgščioje aplinkoje ir trunka apie 24 valandas. Plikinant tokiu metodu plaukai visiškai ištirpsta bei emulguojami ir pašalinami odoje esantys riebalai. Svarbu tai, kad tokiam plikinimui reikalinga hermetiška aparatūra, nes po proceso išsiskiria laisvas chloras [23, 24].



Plikinimo metu skylant peracto rūgščiai išsiskiria daug aktyvaus deguonies, kuris ardo keratine esančius disulfidinius ryšius. Visų pirma susidaro sulfoksidai, kurie po to oksidunami iki sulforūgščių. 1.3 reakcija vaizduoja kaip susidaro deguonis skylant peracto rūgščiai [2].



Dar viena mokslinių tyrimų kryptis remiasi vandenilio peroksido naudojimu kaip reaguojančiu agentu plikinime vietoj natrio sulfido. Vandenilio peroksidas, kai pH vertė yra artima 13, gali hidrolizuoti plaukus oksidacinės reakcijos būdu. Oksidacinėje S-S ryšio atakoje dalyvauja peroksido anijonas susidaręs iš vandenilio peroksido (žr. 1.4 reakciją).



Tyrimai, siekiant pritaikyti vandenilio peroksidą šarminėje proceso terpėje, davė teigiamų rezultatų - sukurtas efektyvus plikinimo metodas. Taikant šį plaukų šalinimo metodą gauti rezultatai yra teigiami dėl švarios odos ir švaresnių nuotekų. Kita vertus, oksidacinio plikinimo metu vis tik vyksta plaukų suardymas, todėl jais teršiamos nuotekos ir būtina naudoti papildomus valymo įrenginius [21, 25].

Ištyrus nuotekų sudėtį po plikinimo proceso galima teigti, kad oksidacinis plikimas gali būti alternatyva tradiciniam plikinimo procesui. Atrodo, kad oksidacinis metodas yra efektyvi ir pigesnė plikinimo metodika. Kita vertus, oksidacinio apdorojimo nuotekos dėl oksidacinių medžiagų likučių turi mažą panaudojimą [26].

#### 1.2.4. Plikinimas nesuardant plaukų

Tradicinio plikinimo metu plaukai yra suardomi, to pasekoje, apsunkinamas nuotekų išvalymas. Siekiant išvengti panašių problemų, odos pramonei vis svarbesnis tampa švirių technologijų naudojimas plikinimo procese. Vienas iš pavyzdžių, kai išsaugomi nesuardyti plaukai yra imunizacinis plikimas. Plaukai apdorojami šarminiais reagentais, kurie sukelia padidėjusį plauko atsparumą, tokiu būdu išlaikoma plauko struktūra vėliau veikiant natrio sulfidu. Taip pat, kaip alternatyvą tradiciniam kalkių ir sulfidų procesui galima laikyti fermentinį plikinimą. Šiame procese vietoj tradiciniame plikinime naudojamų kalkių ir sulfidų pritaikomi fermentai [19].

### 1.2.5. Fermentinis plikinimas

Siekiant sumažinti didelę odos pramonės taršą, norima sukurti ir taikyti švaresnes technologijas. Visų pirma, siekiant sumažinti kalkių ir sulfidų plikimo proceso tiek ekonomines, tiek aplinkosaugines sąnaudas, buvo pasiūlyta perdirbti kalkių ir sulfidų tirpalus. Taip pat, buvo pasiūlytas plaukus išsaugantis metodas vietoj plaukų ardymo proceso, siekiant sumažinti taršą. Plikime pasiūlyta panaudoti oksidatorius vietoj toksiško sulfido: natrio chloritą, peracto rūgštį ar vandenilio peroksidą. Vis dėlto, fermentinis plikimas pripažintas perspektyviausiu metodu pakeisti toksišią sulfidą plikimo procese [19].

Fermentinis plikimas tai procesas, kurio metu dažniausiai naudojamos proteazės, siekiant išvengti kalkių ir sulfido naudojimo. Nustatyta, kad šarminė proteazė yra stiprus plikimo fermentas, kuris mažina taršą ir pagerina odos stiprumines savybes [27]. Kadangi naudojamas fermentas paprastai neturi keratinolizinio aktyvumo, plaukai pašalinami nepažeisti, kitaip nei tradicinio plikimo atveju. Gupta ir kt. CSIR-CLRI ataskaitose buvo pasiūlyta sistema be kalkių ir natrio sulfido, naudojant šarminę proteazę, gautą iš MTCC 7514 *Bacillus pumilus*. Panaudojus neapdorotą fermentą buvo visiškai pašalinti plaukai, jų nesuardant. Po proceso nuotekose likusius plaukus buvo galima lengvai pašalinti filtruojant [28].

Proteoglikanai yra cementuojančios medžiagos ir vaidina svarbų vaidmenį fibrilių ir viso kolageno pluošto struktūros stabilumo atžvilgiu. Proteoglikanų pašalinimas yra pagindinis veiksnys, dėl kurio plaukai atsiskiria nuo odos ir atveria pluošto struktūrą išdirbimo procesams. Proteoglikanai susideda iš polisacharidų susijungusių su baltymais. Fermentinio plikimo metu baltymai ir sacharidai patenka į fermentų tirpalą. Todėl jų koncentracija tirpale gali būti naudojama fermentiniam plikimui įvertinti. Tuo pačiu metu proteazės veikia kolageną ir gali pabloginti odos savybes. Kuo didesnė kolageno baltymų koncentracija fermentų vonioje, tuo labiau oda paveikiama. Taigi, kolageno baltymų koncentraciją fermentų vonioje galima laikyti ir pluošto struktūros purenimo rodikliu [19].

Hidroksiprolinas yra svarbus kolageno komponentas, kurio kituose odos baltymuose beveik nėra. Dėl šios priežasties hidroksiprolino kiekis naudojamas kaip indikatorius, parodantis kolageno kiekį odoje. Pagal hidroksiprolino kiekį odų išdirbimo tirpaluose galima nustatyti kolageno nuostolius odų išdirbimo procesų metu [29].

Fermentinis plikimas laikomas viena iš geriausių alternatyvų tradiciniam plikimo procesui. Kita vertus, yra du pagrindiniai trūkumai, susiję su fermentiniu plikimu. Pirma, fermentai yra ženkliai brangesni nei kalkės ir sulfidai. Antra, fermentinė plikimo sistema reikalauja didelio tikslumo valdant procesą. Todėl labai svarbu sumažinti fermentų sąnaudas ir plėtoti fermentų pagrindu veikiančią procesą, kuris nereikalauja griežtos kontrolės. Suprasti fermentinės plikimo sistemos mechanizmą yra labai svarbu, norint išskirti tinkamus fermentus ir plačiai pritaikomą fermentinę sistemą [27].

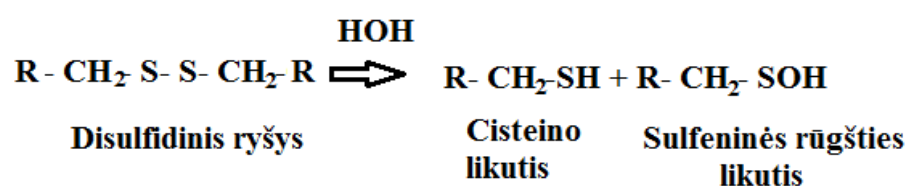
### 1.2.6. Plaukų imunizavimas

Pastaraisiais dešimtmečiais buvo atlikta nemažai tyrimų siekiant kuo labiau sumažinti neigiamą plikimo proceso poveikį aplinkai. Viena iš sistemų, skirtų teršalų kiekio mažinimui ir likusių skendinčių dalelių šalinimui palengvinti, yra plaukų išsaugojimo proceso įgyvendinimas. Vienas iš pramonėje žinomų plikimo būdų, kai išsaugomi nesuardyti plaukai yra imunizacinis plikimas. Visų pirma oda apdorojama medžiagomis, kurios keičia plauko cheminę sudėtį, padarydamos jį

atsparų šarmų poveikiui. Toks procesas vadinamas plauko imunizacija. Paveikus natrio sulfidu suardomas plaukų ryšys su odos sluoksniais, o plaukai išlieka tik nežymiai paveikti [30].

Kai keratino baltymas plaukuose negali būti chemiškai tirpinamas, t.y. paveikiamas natrio sulfido tirpalu, sakoma, kad plaukas yra imunizuotas ir kad toks atsparumas atsiranda dėl imunizacijos reiškinio. Šarminis plaukų apdorojimas sukelia padidėjusį plauko atsparumą, tokiu būdu išlaikant didelį struktūros stiprumą. Tai rodo, kad yra naujų ir stabilesnių skersinių ryšių tarp disulfidinių tiltelių [31].

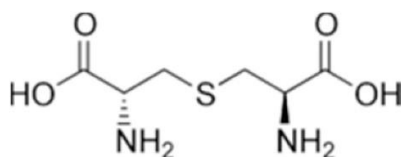
Pagrindinis plauko baltymas keratinas stabilizuojamas disulfidiniais ryšiais (-S-S-). Visiškai išsivystęs keratinas plaukuose, naguose ir viršutinėje epidermio sluoksnio dalyje yra gana atsparus cheminiams ar biologiniams reagentams, išskyrus sulfidą, kuris suskaido disulfidinius ryšius (žr. 1.7 pav).



1.7 pav. Disulfidinės jungties skilimas

Keratino atsparumas cheminiam skaidymui gali būti žymiai padidintas imunizacijos būdu: apdorojimas šarmu, bet be sulfido. Šarmai skersinius ryšius paverčia labai atspariais tioeterio ryšiais. [32].

Būtina paminėti, kad imunizacija įtakoja lantijoninį ryšį turinčių junginių susidarymą (žr. 1.8 pav.). Lantijoninis ryšys yra labai patvarus, dėl jo susidarymo suardyti plaukus tampa ypatingai sunku. Dėl šios priežasties tik plaukų šaknis dalyvauja hidrolizėje, o plaukų stiebas atskiriamas nuo odos be hidrolizės. To pasekoje, nuotekose gerokai sumažėja cheminis deguonies sunaudojimas ir azoto junginių. Vėliau plaukai galutinai hidrolizuojami pridodant daugiau natrio sulfido. Ši sistema naudojama pramoniniu mastu, o pagrindinė problema yra sulfidų buvimas atliekose ir odoje [21].



1.8 pav. Lantijoninis ryšys

Dažniausiai pramoninė imunizacija pasiekama naudojant natrio ar kalcio hidroksidą, jais apdorojant odas 1,5 valandos prieš sudedant natrio sulfidą. Daug komercinių plaukų išsaugojimo pliklinime sistemų yra paremtos imunizacija. Šis procesas turi būti kruopščiai subalansuotas, išlaikoma pusiausvyra tarp nepakankamos imunizacijos ir pernelyg stiprios imunizacijos. Per didelės imunizacijos atveju plaukai negali būti patenkinamai atsipalaiduoti iš odos [32].



### 1.2.7. Bekalkis plikininimas

Aplinkosaugos reikalavimai, taikomi odos gamybai tampa vis griežtesni, atliekami tyrimai ieškant plikininimo proceso sąlygų leidžiančių išsaugoti nesuardytus plaukus. Tradicinio plikininimo metu naudojant kalkes ir natrio sulfidą plaukai suardomi. Nemažiau svarbi problema yra ta, kad nesunaudotos procese kalkės sudaro didelį kiekį kalkių dumblo, užteršto sulfidais ir baltymų skilimo produktais. Pradėta ieškoti medžiagų, kurios galėtų pakeisti kalcio junginius į ekologiškesnius reagentus.

Kalkės gali būti pakeičiamos kitais stipriais šarmais. Buvo bandoma pakeisti kalkes įvairiais hidroksidais, tarp kurių, perspektyviausiu pritaikymu pasižymėjo natrio hidroksidas. Sukurtas plikininimo metodas be kalkių leidžia sumažinti sulfidų vartojimą ir pasiekti, kad odos savybės būtų ne blogesnės, nei įprastu būdu pagamintos odos savybės [33].

Vis dėlto, natrio hidroksido naudojimas plikininimo procese yra ribotas, nes jo poveikis dermai skiriasi nuo kalkių poveikio. Atliekant procesą kai pH toks pats kaip ir kalkinant, naudojant natrio hidroksidą, dermos struktūra stipriau paveikiama, nei naudojant kalkes. Norint išspręsti šią pritaikymo problemą, buvo sukurtas plikininimo procesas, kuriame natrio hidroksidas naudojamas kartu su natrio sulfidu bei druska, pavyzdžiui, natrio chloridu arba natrio hidrofosfatu. Naudojant natrio sulfidą plikininime pašalinamas epidermis ir plaukų ryšys su derma susilpnėja, tačiau padidėja poveikis kolagenui. Plikininimo metu labai svarbu ne tik pašalinti plaukus ir epidermį, bet ir silpniau veikti kolageną. Odos kokybė blogėja, jei kolageno struktūra stipriai paveikiama. Norint to išvengti naudojamos druskos, kurios gali sumažinti šarmų poveikį kolagenui. Jų stabilizuojantis poveikis pasireiškia daugiausia dėl druskų dehidratacijos savybių [34].

Kita vertus, šis plikininimo metodas turi esminį trūkumą – plaukai suardomi. Galimas būdas, išvengti plaukų ardymo plikininimo procese, pritaikant fermentus. Fermentai gali būti naudojami išsaugoti plaukams, nes jie paveikia dermos ir plaukų ryšį, taip plaukai atsilaisvina nepažeisti. Veikiami fermentų plaukai pašalinami iš odos nepažeidžiant dermoje esančio pluoštinio kolageno struktūros [19].

Fermentinių preparatų poteolitinio aktyvumo tyrimai parodė, kad kai kurie preparatai yra pakankamai stabilūs stiprių šarmų tirpaluose. To pasėkoje, šie preparatai gali būti naudojami plikininimo procese išsaugant nesuardytus plaukus. Thanikaivelan ir kt. sukūrė plikininimo metodą, kuriame naudojamas fermentinis preparatas, natrio hidroksidas, natrio sulfidas ir natrio hidrofosfatas. Naudojant šį metodą oda gaunama aukštos kokybės, galima sumažinti natrio sulfido bei plaukų irimo produktų kiekį nuotekose. Pagrindinis šio metodo privalumas yra kalcio hidroksido keitimas natrio hidroksidu ir žymiai sumažėjęs natrio sulfido vartojimas, kuris yra viena iš labiausiai kenksmingų cheminių medžiagų odų išdirbimo nuotekose.

Plaukai, gauti po plikininimo proceso, gali būti naudojami kaip žaliava įvairiems tikslams. Dvi plačiausios plaukų panaudojimo sritys: žemės ūkio trąšos ir pašarai. Vis dėlto pagrindinė priežastis, dėl kurios odos pramonėje norima išsaugoti nesuardytus plaukus - sumažinti aplinkos teršimą plaukų irimo produktais, ir kartu sumažinti nuotekose sulfidų ir kalkių [34].

Pasiūlyta ir kitų plikininimo metodų, kai vietoj kalkių naudojamas natrio silikatas. Šiame procese sumažėja nuotekų dumblo kiekis ir taip sumažėja nuotekų valymo apkrova. Dar vienas tirtas plikininimo metodas pagrįstas natrio silikato, fermentinio preparato ir karbamido sistema. Taip pat,

tirtas procesas, be kalkių ir sulfidų, naudojant fermentinį preparatą ir aktyvinant procesą natrio metasilikatu. Nuotekose sumažėjo biocheminio deguonies poreikis, bendras kietųjų medžiagų ir sulfidų kiekis [33].

Remiantis atliktais tyrimais daroma prielaida, kad natrio aluminatas gali būti naudojamas kaip alternatyva kalcio hidroksidui plikinyje. Dėl to, kad kalcio junginiai nenaudojami plikinyje, vykstant sekantį odos išdirbimo procesą, neutralizaciją, galima naudoti mažiau amonio sulfato, o odos savybės išlieka panašios į tradicinio plikinyje odos savybes. Natrio aluminatas yra medžiaga, turinti šarmines savybes, gerai tirpstantis vandenyje ir palyginus su kalkėmis yra nebrangus. Taip pat, ši medžiaga yra svarbus komercinis neorganinis chemikalas įvairioms pramonės techninėms reikmėms [33, 35].

Apibendrinus literatūros duomenis, buvo nuspręsta šiame darbe tirti plikinyje metodą naudojant fermentinį preparatą, natrio sulfidą ir natrio aluminatą. Šarminėi terpei gauti planuojama dėti natrio aluminatą, kadangi įprastai naudojamas kalcio hidroksidas užteršia nuotekas sudarydamas kalkių dumblą. Tuo tarpu, vietoj kalcio hidroksido naudojant natrio hidroksidą dermos struktūra gali būti per stipriai paveikta, o tai sukelia odos kokybės blogėjimą. Natrio sulfidas plikinyje procese naudojamas kaip redukuojanti medžiaga. Jis veikia susilpnindamas epidermio ir plaukų ryšys su derma. Tačiau natrio sulfidas gali įtakoti padidėjusį poveikį kolagenui. Galimas būdas, sumažinti natrio sulfido poveikį naudojant jo mažiau ir sumažinti plaukų ardymą plikinyje procese – pritaikyti fermentus. Fermentai veikia plauko šaknies keratininius baltymus, taip paveikdami dermos ir plaukų ryšį ir plaukai atsilaisvina nepažeisti. Taip pat, išsaugoma dermoje esančio pluoštinio kolageno struktūra. Tyrimuose nutarta panaudoti naują fermentinį preparatą Vilzim PRO ALK, kuris gali veikti šarminėje plikinyje terpėje. Vykdamas tyrimą bus siekiama nustatyti efektyviausias plikinyje proceso sąlygas ir ištyti odos kokybę.

## 2. Medžiagos ir metodai

### 2.1. Tyrimo objektas, naudotos medžiagos ir apdorojimo metodikos

Tyrimams naudota sūdytu konservuota stambių galvijų oda. Atliekant tyrimus laboratorijoje oda buvo supjaustyta į 15 x 15 cm dydžio bandinius. Jie buvo apdorojami pagal 2.1 lentelėje pateiktas metodikas. Tyrimams naudotas FP Vilzim PRO ALK (Baltijos enzimai, Lietuva). Tai šarminė proteazė gaminama iš genetiškai nemodifikuotų *Bacillus licheniformis* bakterijų, kurios, pagal FP tiekėjo pateiktą informaciją, veikia šarminėje terpėje nuo 9 iki 12 (žr. 1 priedą). Darbe naudotos medžiagos ir jų charakteristikos pateiktos 2.2 ir 2.3 lentelėse.

2.1 lentelė. Chrominto pusgaminio išdirbimo metodika

Proceso parametrai	Medžiagos pavadinimas ir kiekis, % o.m.	Temperatūra, °C	Trukmė	Pastabos
A dalis				
Plovimas	H <sub>2</sub> O – 200	20 ± 2	30 min	Nepertraukiamai maišoma
Plovimas	H <sub>2</sub> O – 200	20 ± 2	30 min	Nepertraukiamai maišoma
Atmirkymas	H <sub>2</sub> O – 150; Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (100 %) – 1; Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> – 0,2	20 ± 2	24 h	Nepertraukiamai maišoma
Plovimas	H <sub>2</sub> O – 200	20 ± 2	30 min	Nepertraukiamai maišoma
A) Tiriamasis plikininimas fermentais	H <sub>2</sub> O – 100; NaAlO <sub>2</sub> – 1; FP Vilzim PRO ALK – 0,1 ; Na <sub>2</sub> S – 12 g/l	25 ± 2	24 h	Nepertraukiamai maišoma
B) Kontrolinis plikininimas	a) H <sub>2</sub> O – 150, Ca(OH) <sub>2</sub> (100 %) – 1,5 b) Na <sub>2</sub> S – 12 g/l c) H <sub>2</sub> O – 50, Ca(OH) <sub>2</sub> (100 %) – 1,5	a) 25 ± 2 b) 25 ± 2 c) 25 ± 2	a) 1 h b) 2 h c) 21 h	Nepertraukiamai maišoma
Plovimas	H <sub>2</sub> O – 200	20 ± 2	1 h	Nepertraukiamai maišoma
B dalis				
Plovimas	H <sub>2</sub> O – 100	36 – 38	20 min	Nepertraukiamai maišoma
Minkštinimas – neutralizavimas	a) H <sub>2</sub> O – 40, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (100 %) – 2,2 b) (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (100 %) – 1,5 c) FP Codymac 5.0 M – 0,05	a) 36 – 38 b) 36 – 38 c) 36 – 38	a) 30 min b) 30 min c) 45 min	Nepertraukiamai maišoma
Plovimas	H <sub>2</sub> O – 100	19 – 21	20 min	Nepertraukiamai maišoma
Plovimas	H <sub>2</sub> O – 100	19 – 21	20 min	Nepertraukiamai maišoma
A) Fermentinio plikininimo bandinių pikeliavimas	a) H <sub>2</sub> O – 60, NaCl (100 %) – 5,5 b) NaHCOO (100 %) – 1	a) 19 – 21 b) 19 – 21	a) 15 min b) 20 min	Nepertraukiamai maišoma

	c) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (98 %) – 0,5 d) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (98 %) – 0,5	c) 19 – 21 d) 19 – 21	c) 20 min d) 15 h	
B) Kontrolinio plikavimo bandinių pikeliavimas	a) H <sub>2</sub> O – 60, NaCl (100 %) – 5,5 b) NaHCO <sub>3</sub> (100 %) – 1 c) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (98 %) – 0,5 d) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (98 %) – 0,5 e) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (98 %) – 0,5	a) 19 – 21 b) 19 – 21 c) 19 – 21 d) 19 – 21 e) 19 – 21	a) 15 min b) 20 min c) 15 min d) 15 min e) 15 h	Nepertraukiamai maišoma
Chrominimas (pikeliavimo tirpale)	a) Chromo ekstraktas <i>Chromal</i> (33 % bazingumo) – 6 b) Neutragene MG – 120 – 0,25 c) Neutragene MG – 120 – 0,25	a) 19 – 21 b) 19 – 21 c) 19 – 21 d) 59 – 61	a) 18 h b) 2 h c) 2 h d) 2 h	Nepertraukiamai maišoma;  d) Proceso pabaigoje pakeliama temperatūra
Plovimas	H <sub>2</sub> O – 100	38 – 40	1h	Nepertraukiamai maišoma
C dalis				
Plovimas	H <sub>2</sub> O – 150	30 – 40	30 min	Nepertraukiamai maišoma
Neutralizacija	a) H <sub>2</sub> O – 150, NaHCO <sub>3</sub> – 1,5 b) HCOONa – 2	a) 35 – 40 b) 35 – 40	a) 30 min b) 1,5 h	
Plovimas	H <sub>2</sub> O – 150	30 – 40	30 min	Nepertraukiamai maišoma
Plovimas	H <sub>2</sub> O – 150	60	30 min	Nepertraukiamai maišoma
Riebinimas	a) H <sub>2</sub> O – 200 ( 70 °C), Oleal 146 – 2, Oleal 1946 – 4, Fospholiker 661 – 3, Fospholiker 6146 – 4, b) Skruzdžių rūgštis (1:10) - 0,5 c) Skruzdžių rūgštis (1:10) - 0,5	a) 60  b) 60 c) 60	a) 1,5 h  b) 15 min c) 15 min	Nepertraukiamai maišoma
Plovimas	H <sub>2</sub> O – 100	20	15 min	Nepertraukiamai maišoma
Džiovinimas kambario temperatūroje	-	20 – 22	96 h	Pusgaminiš ištiesintas ir lygiai išklotas

## 2.2 lentelė. Tyrimams naudotos medžiagos ir jų charakteristikos

Medžiagos pavadinimas	Formulė	Grynumas
Druskos rūgštis	HCl	p.a./G.R. 36,5 %
Vario sulfatas	CuSO <sub>4</sub>	p.a./G.R. 99,0 %
Vandenilio peroksidas	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	p.a./G.R. 30,0 %
Karbamidas	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO	p.a./G.R. 99,5 %
Sieros rūgštis	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	p.a./G.R. 98,0 %
p-dimetilaminobenzaldehidai	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHO	p.a./G.R. 99,0 %

Natrio chloridas	NaCl	p.a./G.R. 99,9 %
Natrio hidroksidas	NaOH	Chemiškai švarus, 98,5 %
Nikelio (II) sulfatas	NiSO <sub>4</sub>	p.a./G.R. 99,0 %
Kalio jodidas	KI	p.a./G.R. 99,5 %
Natrio tiosulfatas	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	p.a./G.R. 99,0 %
Perchlorato rūgštis	HClO <sub>4</sub>	p.a./G.R. 70 %
Ortofosfato rūgštis	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	p.a./G.R. 85 %
Natrio aluminatas	NaAlO <sub>2</sub>	p.a./G.R. 99,0 %
Natrio karbonatas	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	p.a./G.R. 99,0 %
Natrio formiatas	NaHCOO	p.a./G.R. 99,0 %
Amonio sulfatas	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Chemiškai grynas, 99,9 %
Kalcio hidroksidas	Ca(OH) <sub>2</sub>	Chemiškai švarus, 99,0 %
Natrio sulfidas	Na <sub>2</sub> S	p.a./G.R. 60 %
Izopropilo alkoholis	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	p.a./G.R. 99,7 %
Azoto rūgštis	HNO <sub>3</sub>	Analitiškai švari, 70,0 %

### 2.3 lentelė. Tyrimams naudoti techniniai produktai

Techninio produkto pavadinimas	Gamintojas
Chromo ekstraktas „Chromal“, bazingumas 33 %	Boruta, Lenkija
Neutragene MG – 120 (chromo junginių bazingumui padidinti)	Codeyeco, Italija
Žibalas	Eurochemicals, Lietuva
Skruzdžių rūgštis	Eurochemicals, Lietuva
FP Codeymac 5.0 M	Codeyeco, Italija
FP Vilzim PRO Alk	JSC „Baltijos enzimai“, Lietuva
Oleal 146	Codeyeco, Italija
Oleal 1946	Codeyeco, Italija
Fospholiker 661	Codeyeco, Italija
Fospholiker 6146	Codeyeco, Italija

### 2.2. Fermentų aktyvumo nustatymas Ansono metodu

Fermentų aktyvumas nustatytas naudojantis modifikuotu Ansono metodu šarminėms proteazėms (pH 9,5 ± 0,2) [36].

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

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

Fermento ar fermentinio preparato kiekis analizei parenkamas taip, kad susidarytų substrato perteklius, o optinio tankio vertė pamatavus spektrofotometru patektų į 0,2 – 0,6 absorbcinių vienetų intervalą (šarminėms proteazėms).

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

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

Kontrolinis bandinys: į 2 ml fermentinio tirpalo (to paties praskiedimo) pridedama 4 ml trichloracto rūgštis, laikoma termostate 30 °C, 10 min, tada pridedama 2 ml substrato. Po 20 min termostate filtruojama.

Kolorimetrinė analizė atlikta spektrofotometre (Spektrofotometras Genesis 8, Spectronic Unicam, JAV) nustacius 280 nm bangos ilgį, 1 cm pločio kiuvetėse.

Gradavimo grafikas sudaromas tirozino ekvivalentui (t.y. optinis tankis, kurį duotų 1 μmol tirozino 1 l standartinio tirpalo). Tirozino gradavimo grafikas pateikiamas 2 priede.

Proteolitinis aktyvumas (PA) vnt/g arba vnt/ml apskaičiuojamas pagal 2.1 formulę.

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

čia D – optinis tankis;

4 – mišinio santykis (fermento : substrato : trichloracto r.);

TE – tirozino ekvivalentas, nustatomas pagal gradavimo grafiką (koeficientas iš lygties);

10 – hidrolizės reakcijos laikas, min;

m – fermentinio preparato kiekis, paimtas proteolizei (mg/ml fermentinio tirpalo);

1000 – pervedimo koeficientas, gautų vienetų vienam g fermentinio preparato.

### 2.3. Kolageninių baltymų kiekio nustatymas

Kolageninių baltymų kiekis nustatytas pagal hidroksiprolino kiekį, susidariusį po tirpaluose esančių baltymų hidrolizės. Hidroksiprolino kiekis nustatytas pagal R. Zaides modifikuotą R. Naiman ir M. Logan metodiką [37]. Kolorimetrinis nustatymo metodas pagrįstas pagal hidroksiprolino oksidacijos produktų ir p – dimetilaminobenzaldehido spalvinę reakciją.

Nustatant hidroksiprolino kiekį, po odos apdorojimo procesų, buvo naudojama 10 ml tiriamo tirpalo. Jis supilamas į porcelianinę lėkštelę ir išgarinamas virš vandens vonios. Sausas likutis suplaunamas su 10 ml 6 mol/l druskos rūgštis ir supilamas į kaitinimui atsparius mėgintuvėlius. Šie mėgintuvėliai

užlydomi – gaunamos ampulės. Ampulės dedamos į džiovavimo spintą bandinių hidrolizei, kuri vykdoma 120 °C temperatūroje 6 – 10 val. (tikslinga palikti nakčiai).

Po hidrolizės ampulės atidaromos, į jas įberama apie pusė arbatinio šaukštelio aktyvuotos anglies, hidrolizatas supurtomas, tada palaikomas apie 15 min. ramybėje ir filtruojamas į porcelianinę lėkštelę. Ampulė kokybiškai praplaunama distiliuotu vandeniu, kuris per filtrą surenkamas į tą pačią lėkštelę.

Lėkštelių turinys išgarinamas virš vandens vonios. Sausas likutis suplaunamas distiliuotu vandeniu ir praskiedžiamas iki tam tikros talpos, priklausomai nuo tikėtino gauti rezultato. Gautas tirpalas filtruojamas ir naudojamas tolimesnei analizei.

Į du mėgintuvėlius įpilama po 1 ml nufiltruoto tiriamo tirpalo, o į kitus du – po 1 ml distiliuoto vandens. Į visus mėgintuvėlius įpilama po 0,5 ml 0,05 M vario sulfato, po 0,5 ml natrio šarmo tirpalo ir po 0,2 ml 4 % vandenilio peroksido 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 M karbamido tirpalo, jie supurtomi ir paliekami 5 – 10 min. ramybės būklėj. Po to įpilama po 0,8 ml 8 N sieros rūgšties tirpalo bei po 2,5 ml 5 % p – dimetilaminobenzaldehydo tirpalo izopropilo alkoholyje. Mėgintuvėliai 22 min. laikomi 70 °C temperatūros vandens vonioje, vėliau atvėsunami iki 20 °C ir fotokolorimetruojami. Optinis tankis matuotas fotokolorimetru GENESYS 8 (Spectronic, JAV), esant bangos ilgiui 558 nm.

Hidroksiprolino kiekis apskaičiuojamas pagal kalibravimo kreivę, kuri sudaroma kolorimetruojant žinomų koncentracijų hidroksiprolino tirpalus (hidroksiprolino gradavimo kreivė pateikta 3 priede). Kolagene yra 12,8 % hidroksiprolino, tad kolageninių baltymų kiekis apskaičiuojamas nustatyta hidroksiprolino kiekį padauginant iš koeficiento 7,8 (t.y. 100/12,8).

Kolageninių baltymų kiekis (B), g/(kg odos) apskaičiuojamas taip:

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

čia a – hidroksiprolino kiekis hidrolizate, g/ml;

b – praskiedimo kiekis, ml;

c – po odos apdoravimo likusio tirpalo tūris, ml;

d – po odos apdoravimo likusio tirpalo tūris, supiltas į porcelianinę lėkštelę, ml;

e – odos bandinio masė, g;

f – pervedimo koeficientas, kuris odos kolageniui lygus 7,8.

#### 2.4. Suvirimo temperatūros iki 100 °C nustatymas

Suvirimo temperatūra buvo nustatoma remiantis standartine procedūra [38]. Procedūros principas – į vandenį panardinamas bandinys, kuris kaitinamas nustatytu greičiu, kol staiga susitraukia.

Iš kiekvieno odos bandinio gabalėlio paruošiami trys lygiagretūs ėminiai – išpjunami stačiakampio formos 50 mm ± 2 mm x 3,0 mm ± 0,2 mm bandiniai.

Indas, pritaikytas kaitinti užpildomas distiliuotu ar dejonizuotu vandeniu, kad bandinio viršus būtų apsemtas ne mažiau kaip 30 mm. Indas pastatomas ant kaitintuvo, pajėgaus vandens indą kaitinti  $2\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  sparta.

Kas 30 s užrašoma temperatūros vertė ir ją atitinkantis rodyklės padėties rodmuo (naudotas elektroninis prietaisas). Stebėjimai tęsiami, kol bandinys pastebimai susitraukia arba vanduo stipriai verda, arba kol pasiekiami reikalinga temperatūra. Jei bandymas vyksta verdant vandeniui, tada fiksuojama tik temperatūra.

Patikrinami rezultatai ir surandama temperatūros vertė, atitinkanti rodyklės poslinkį, kuris yra ekvivalentiškas 0,3 % bandinio susitraukties, skaičiuojant pagal didžiausią jo ilgį. Ši temperatūra fiksuojama kaip suvirimo temperatūra.

## **2.5. Suvirimo temperatūros virš 100 °C nustatymas**

Chrominto pusgaminio suvirimo temperatūra nustatyta naudojant specialią įrangą bei glicerolį vietoje distiliuoto vandens [39]. Šis metodas naudojamas todėl, kad odos suvirimo temperatūra po chrominimo yra didesnė nei 100 °C. Bandiniai paruošiami iš kiekvieno tirto odos gabalėlio išpjauant po 3 lygiagrečias juosteles, kurių matmenys 60 mm  $\pm$  2 mm x 3,0 mm  $\pm$  0,2 mm. Bandiniai įtvirtinami prietaise, o prietaisas pritvirtinamas taip, kad juostelės būtų apsemtos gliceroliu. Glicerolis kaitinamas  $2\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  sparta.

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

## **2.6. Plikinimo kokybės įvertinimas**

Plikinimo proceso efektyvumas vertintas organoleptiškai, balų skalėje nuo 0 iki 4 [30]. Naudota tokia sistema:

- 0 – poveikio nėra. Plaukų danga nepakito.
- 1 – silpnas poveikis. Plaukų sumažėjo neženkliai, ryšys su derma gana stiprus.
- 2 – vidutinis poveikis. Vietomis ant odos yra plotelių be plaukų, jų ryšys su derma susilpnėjęs.
- 3 – ženklus poveikis. Vietomis ant odos yra plaukelių, bet ryšys su derma ženkliai susilpnėjęs.
- 4 – stiprus (pilnas) poveikis. Ant odos likę pavieniai plaukeliai, kurie mechaniškai lengvai pašalinami.

## **2.7. Akytumo nustatymas**

Akytumo nustatymui bandinys turi būti specialiai paruošiamas – jo struktūra turi būti užfiksuota acetonu, nes odos derma labai pasikeičia džiūdama, tačiau bandinio struktūra išlaikoma nepakitusi, jei džiovinami naudojami organiniai tirpikliai: etilo alkoholis arba acetonas. Odos gabalėliai po odos išdirbimo proceso įmerkami į 4 kartus didesnę acetono kiekį, taip, kad būtų visiškai apsemti ir laikomi 3 paras eksikatoriuje. Kas 24 valandas acetonas pakeičiamas nauju. Po 3 parų gabalėliai ištraukiami iš eksikatoriaus, ištiesiami ir acetonas išgarinamas esant kambario temperatūrai, traukos spintoje (trunka maždaug 3 – 4 valandas). Kai odos gabalėliai yra visiškai sausi (neskleidžia acetono kvapo), jie supjaustomi 4,0 x 4,0 cm dydžio gabalėliais (po tris gabalėlius iš vieno odos bandinio),



išmatuojamas gabalėlių storis ir paskaičiuojamas tūris. Taip paruošti odos gabalėliai dedami į eksikatorių su kalio bichromatu parai laiko.

Akytumui nustatyti imama po vieną odos gabalėlį iš eksikatoriaus. Bandinys pasveriamas analitinėmis svarstyklėmis, dedamas į stiklinėlę plačiu dugnu ir užpilamas žibalu taip, kad žibalo aukštis stiklinėlėje būtų 3 kartus aukštesnis nei ištiesto ant stiklinėlės dugno odos bandinio aukštis. Paruošta stiklinėlė įstatoma į eksikatorių, kuriame galima sudaryti vakuumą. Tada sudaromas vakuumas ir laikoma 5 minutes. Ištrauktas iš žibalo odos gabalėlis skubiai švelniai nusausinamas filtriniu popieriumi (nespaudžiant) ir iš karto pasveriamas. Gautas masių skirtumas yra lygus žibalo masei, kuri esant vakuumui įsiskverbė į odos poras. Naudojant bandinio tūrį ir žibalo tankį ( $0,794 \text{ g/cm}^3$ ) paskaičiuojamas vidutinis odos poringumas išreikštas procentais [2].

Poringumas (P), % apskaičiuojamas taip:

$$P = \frac{V_z}{V_b} \cdot 100, \quad (2.3)$$

čia  $V_z$  – sorbuoto žibalo tūris, ml;

$V_b$  – bandinio tūris, ml.

## 2.8. Chromo junginių nustatymas tirpale ir odoje

### 2.8.1. Cr (III) oksido kiekio tirpale nustatymas

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  kiekis chrominimo tirpaluose nustatytas pagal metodiką [37].

Naudojamos dvi kūginės kolbutės 250 ml, į jas įpilama po 5 ml tiriamo tirpalo, po 10 ml 1 M NaOH tirpalo ir po 4 ml 4 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  tirpalo. Kolbos uždedamos ant elektrinės plytelės ir tirpalai 3 min. virinami. Nuėmus mėginius nuo elektrinės plytelės įpilama po 5 ml 5 %  $\text{NiSO}_4$  tirpalo ir virinama dar 3 min. Baigus virinti į mėginius įpilama 20 % konc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tirpalo tiek, kad nuosėdos pilnai ištirptų. Galiausiai įpilti po 5ml 10 % KI tirpalo.

Bandiniai titruojami 0,1 N  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  tirpalu, naudojant 1 % krakmolo tirpalo indikatorių.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  tirpale, g/l apskaičiuojamas taip:

$$\text{Cr}_2\text{O}_3 = \frac{a \cdot 0,002533 \cdot 1000}{V}, \quad (2.4)$$

čia a – sunaudoto titruoti  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  tirpalo kiekis, ml;

V – paimto analizei tirpalo kiekis, ml;

0,002533 –  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  kiekis (g) atitinkantis 1ml 0,1 N  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  tirpalo.

### 2.8.2. Cr (III) oksido kiekio odoje nustatymas

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  kiekis odoje nustatytas pagal galiojantį standartą [40].

Tiksliai atsveriamas (užrašoma kaip  $m_0$ ) po 0,5 – 0,6 g išdirbtos odos (oda supjaustoma 2 x 2 mm gabalėliais) ar odos išdirbimo atliekų (drožlių, dulkių, nuopjovų) ir sudedama į dvi kūgines kolbas, kurių talpa 500 ml. Į jas supilama po 10 ml koncentruotos azoto rūgšties (~ 70 %) ir paliekama stovėti 4 – 5 min. Supilama 15 ml koncentruotų sieros (~ 96 %) ir perchlorato (60 – 70 %) rūgščių mišinio ir kolbos dedamos ant kaitinimo plytelės jas uždengus piltuvėliais. Kaitinama vidutiniškai kaitriai kol reakcijos mišinio spalva pasikeičia iš žalsvos į oranžinę.

Vyksta reakcija:  $14 \text{Cr}(\text{OH})_3 + 6 \text{HClO}_4 \rightarrow 3 \text{Cl}_2 + 14 \text{H}_2\text{CrO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O}$

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

Atvėsinama ir įpilama 5 ml ortofosfato rūgšties (~ 90 %) geležies jonams maskuoti.

Analizuojama jodometriškai. Į kolbas įpilama 20 ml kalio jodido tirpalo (100 g/l), kolba uždengiama piltuvėliu ir paliekama stovėti tamsoje 10 min.

Vyksta reakcija:  $2 \text{H}_2\text{CrO}_4 + 6 \text{KI} \rightarrow 3 \text{I}_2 + 2 \text{K}_3\text{CrO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$

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

Vyksta reakcija:  $2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2 \text{KI}$

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

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  kiekis, (%) apskaičiuojamas taip:

$$\text{Cr}_2\text{O}_3 = \frac{V \cdot 0,00253 \cdot 100}{m_o}, \quad (2.5)$$

čia V – titravimui sunaudoto 0,1 mol/l koncentracijos natrio tiosulfato kiekis, ml;  
0,00253 –  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  kiekis atitinkantis 1ml 0,1 mol/l koncentracijos natrio tiosulfato tirpalo, g/ml;  
 $m_o$  – išdirbtos odos kiekis, g.

## 2.9. Natrio sulfido kiekio tirpaluose nustatymas

$\text{Na}_2\text{S}$  kiekis tirpaluose nustatomas titrimetriniu metodu [36].

Bandiniui paruošti naudojamos dvi kūginės 250 ml kolbos. Į jas įpilama po 10 ml tiriamojo tirpalo, apie 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  ir 10 ml 0,1 M NaOH tirpalo. Bandiniai titruojami 0,1 N  $\text{C}_6\text{N}_6\text{FeK}_3$  tirpalu, naudojant 0,4 %  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$  tirpalą kaip indikatorių. Violetinė tiriamojo tirpalo spalva pereina į šiesiai geltoną.

$\text{Na}_2\text{S}$  kiekis (g/l) tirpale apskaičiuojamas pagal 2.6 formulę.

$$\frac{K \cdot a \cdot 0,0039 \cdot 1000}{V} \quad (2.6)$$

čia a – sunaudoto titruoti  $\text{C}_6\text{N}_6\text{FeK}_3$  tirpalo kiekis, ml;  
K – pataisos koeficientas;  
V – paimto analizei tirpalo kiekis, ml;  
0,0039 –  $\text{Na}_2\text{S}$  kiekis (g) atitinkantis 1 ml 0,1 N  $\text{C}_6\text{N}_6\text{FeK}_3$  tirpalo.

## 2.10. Išdirbtos odos kokybiniai rodikliai

### 2.10.1. Drėgnio nustatymas

Metodas paremtas tuo, kad odoje esantys lakieji junginiai išgaruoja džiovinant odą džiovinimo spintoje  $102 \pm 2$  °C temperatūroje [41]. Drėgnio nustatymui 3 g odos bandinio susmulkinti mažais 3,0 x 3,0 mm dydžio gabalėliais, pasverti analitinėmis svarstyklėmis ir sudėti į biuksus (kurių absoliučiai sauso biukso masė yra žinoma). Paruošiami du lygiagretūs odos bandiniai. Atidengti biuksai su oda kaitinami  $102 \pm 2$  °C temperatūroje 2 valandas, tada 30 min vėsinami eksikatoriuje ir pasveriami. Džiovinimo, vėsinimo ir svėrimo operacijos kartojamos kas 1 valandą, kol paskutinio svėrimo masė sumažėja ne daugiau kaip 3 mg (0,1 % bandinio masės). Įvertinus absoliučiai sauso biukso svorį, odos masę prieš ir po džiovinimo paskaičiuojamas drėgmės kiekis odoje (%) pagal 2.7 formulę.

$$w = \frac{100(m_1 - m_2)}{m_1}, \% \quad (2.7)$$

čia  $m_1$  – bandinio masė prieš džiovinimą, g;

$m_2$  – bandinio masė po džiovinimo, g.

### 2.10.2. Dichlormetane tirpių medžiagų kiekio nustatymas

Metodo principas – paruošta oda ekstrahuojama dichlormetanu, kuris vėliau išgarinamas iš ekstrakto (džiovinamas  $102$  °C temperatūroje) [42]. Kiekvienam bandiniui paruošiami du lygiagretūs bandiniai.

Oda susmulkinama, tiksliai pasveriami analitinėmis svarstyklėmis (po 4 – 5 g), suspaudžiama į filtravimo popieriaus tūtą ir uždengiama. Ekstrakcija vykdoma naudojant Soksleto ekstraktorių. Paruošta filtravimo popieriaus gilzė su odos bandiniu dedama į ekstrakcijos aparatą ir pradedamas nepertraukiamas ekstrahavimas dichlormetanu. Baigus ekstrakciją ekstraktas džiovinamas džiovinimo spintoje  $102 \pm 2$  °C temperatūroje 4 valandas, tada 30 min vėsinama eksikatoriuje ir pasveriami. Džiovinimo, vėsinimo ir svėrimo operacijos kartojamos kas 1 valandą, kol paskutinio svėrimo masė sumažėja ne daugiau kaip 0,01 g.

Dichlormetanu ekstrahuojamoji medžiaga, išreikšta sausosios medžiagos masės procentais, apskaičiuojama pagal 2.8 formulę.

$$\frac{m_1}{m_0} \cdot 100 \cdot F \quad (2.8)$$

čia  $m_0$  – bandinio masė gramais;

$m_1$  – ekstrakto masė gramais.

F apskaičiuojama pagal 2.9 formulę:

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

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

### 2.10.3. Fizikinių odos savybių nustatymas

Standartinis odos storio nustatymo metodas taikomas visų tipų bet kokio išdirbimo odoms [43]. Metodo principas – oda dedama į matuoklį po nurodyta apkrova, nurodytam laikui ir tiesiogiai

nuskaitoma 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 [44]. Metodo principas – bandinys yra tempiamas nustatytu greičiu tol, kol pasiekiamas numatyto dydžio įtempis ar kol bandinys nutrūksta. Metodas gali būti taikomas visų tipų išdirbtoms odoms. Iš vieno bandinio gabalėlio iškertami 6 bandiniai: 3 bandiniai, kurių ilgesnis kraštas lygiagretus su stuburo linija ir trys bandiniai, kurių ilgesnis kraštas statmenas stuburo linijai. Išmatuojamas bandinio storis 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 niutonais kvadratiniam milimetrui, apskaičiuojamas pagal 2.10 formulę.

$$T_n = \frac{F}{w \cdot t} \quad (2.10)$$

čia: F – trūkio jėga niutonais;

w – vidutinis bandinio plotis, mm;

t – vidutinis bandinio storis, mm.

Santykinė ištįsa pasiekus numatytą įtempį  $E_1$  apskaičiuojama pagal 2.11 formulę.

$$E_1 = \frac{L_1 - L_0}{L_0} \cdot 100 \quad (2.11)$$

čia  $L_1$  – atstumas tarp nutolusių gnybtų ar jutiklių pasiekus numatytą įtempį, mm;

$L_0$  – pradinis atstumas tarp gnybtų ar jutiklių, mm.

#### **2.10.4. Infraraudonoji spektroskopija**

Odos bandinių struktūros pokyčiai nustatyti infraraudonosios (IR) spektroskopijos analizės metu [45]. Odos bandiniai šiai analizei paruošiami taip, kaip ruošiami bandiniai akytumo nustatymui – po fiksacijos acetonu. IR atspindžio spektrai gauti naudojant Perkin-Elmer FTIR Spectrum GX (JAV) spektrofotometrą. Paruošti bandiniai perpjauti perpus (pašalinamas viršutinis odos sluoksnis), tada spektras užrašomas nuo atverto paviršiaus.

Programoje „Spectrum 5.0.1“ analizei pasirinkti parametrai: skiriamoji geba  $1 \text{ cm}^{-1}$ , skenavimo greitis  $0,2 \text{ cm/s}$ , skenavimų skaičius – 16 kartų.

#### **2.10.5. Termogravimetrinė analizė**

Termogravimetrinės analizės (TGA) veikimo principas pagrįstas tiksliu temperatūros kėlimu, o tuo pačiu metu stebimi medžiagos svorio pokyčiai. Kaitinant mėginį jo svoris, priklausomai nuo fizikinių savybių, mažėja arba didėja, o priverstinis oro maišymas leidžia sutrumpinti tyrimo laiką [46].

Kaitinimo krosnies temperatūra yra kontroliuojama pagal pasirenkamus parametrus. Minimalus temperatūros kėlimo greitis – 0,1 °C/min, didžiausias 50 °C/min. TGA analizatoriuje naudojama keraminė krosnis, kuri yra atspari korozijai, dėl to plačiai galima tirti įvairius junginius.

Etalono ir 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 padėklų, jos viso eksperimento metu fiksuoja mėginio masės pokyčius. Eksperimento metu temperatūra keliama nuo 33 – 35 °C iki 597 °C.

### 3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

Šiame darbe yra aprašomi tirti odų išdirbimo procesai, kai plikavimo procese naudojamas FP Vilzim PRO ALK. Siekta nustatyti palankiausias apdorojimo sąlygas ir tinkamiausią FP kiekį, fermentinio plikavimo procesui. Šarminėi terpei gauti dedamas natrio aluminatas ( $\text{NaAlO}_2$ ), o kaip redukuojanti medžiaga naudojamas natrio sulfidas ( $\text{Na}_2\text{S}$ ). Naudojant skirtingus FP, natrio aluminato ir natrio sulfido kiekius tirta įvairių parametrų įtaka odos savybėms. Gauti rezultatai lyginti su tradiciniu plikavimo procesu išdirbtų odų savybėmis.

#### 3.1. Fermentinio preparato Vilzim PRO ALK aktyvumo $\text{NaAlO}_2$ ir $\text{Na}_2\text{S}$ aplinkoje nustatymas

Atliktame tyrime naudotas FP Vilzim PRO ALK. Pirmiausia nustatyta jo proteolitinio aktyvumo priklausomybė nuo terpės pH ir temperatūros (žr. 3.1 pav.), naudojantis Ansono metodu šarminėms proteazėms ( $\text{pH } 9,5 \pm 0,2$ ).

Tiriant FP proteolitinį aktyvumą skirtingose temperatūrose buvo pastebėta, kad FP didžiausiu aktyvumu pasižymi, kai pH reikšmė – 9,5. Kylant proceso temperatūrai nuo 20 °C iki 40 °C, bendras proteolitinis aktyvumas didėjo. Taip pat nustatyta, kad FP aktyvumas labai priklauso nuo terpės pH. Didėjant pH vertėms tirtose temperatūrose proteolitinis aktyvumas didėja iki 9,5 ir vėliau mažėja.

Tolimesniuose tyrimuose, plikavimo procese, naudota tokia sistema: FP,  $\text{Na}_2\text{S}$  ir  $\text{NaAlO}_2$ . Norint nustatyti tinkamus minėtų medžiagų naudojimo kiekius, pirmiausia buvo ištirtas FP aktyvumas, jam esant šių medžiagų aplinkoje. Visų pirma tyrimuose naudotas FP Vilzim PRO ALK kartu su  $\text{NaAlO}_2$ , esant 25 °C temperatūrai. Norint sužinoti FP aktyvumą minėtomis sąlygomis, tyrimai buvo atlikti skirtingose  $\text{NaAlO}_2$  koncentracijose (žr. 3.1 lentelę).

**3.1 lentelė.** FP Vilzim PRO ALK proteolitinio aktyvumo priklausomybė nuo terpės pH ir natrio aluminato koncentracijos

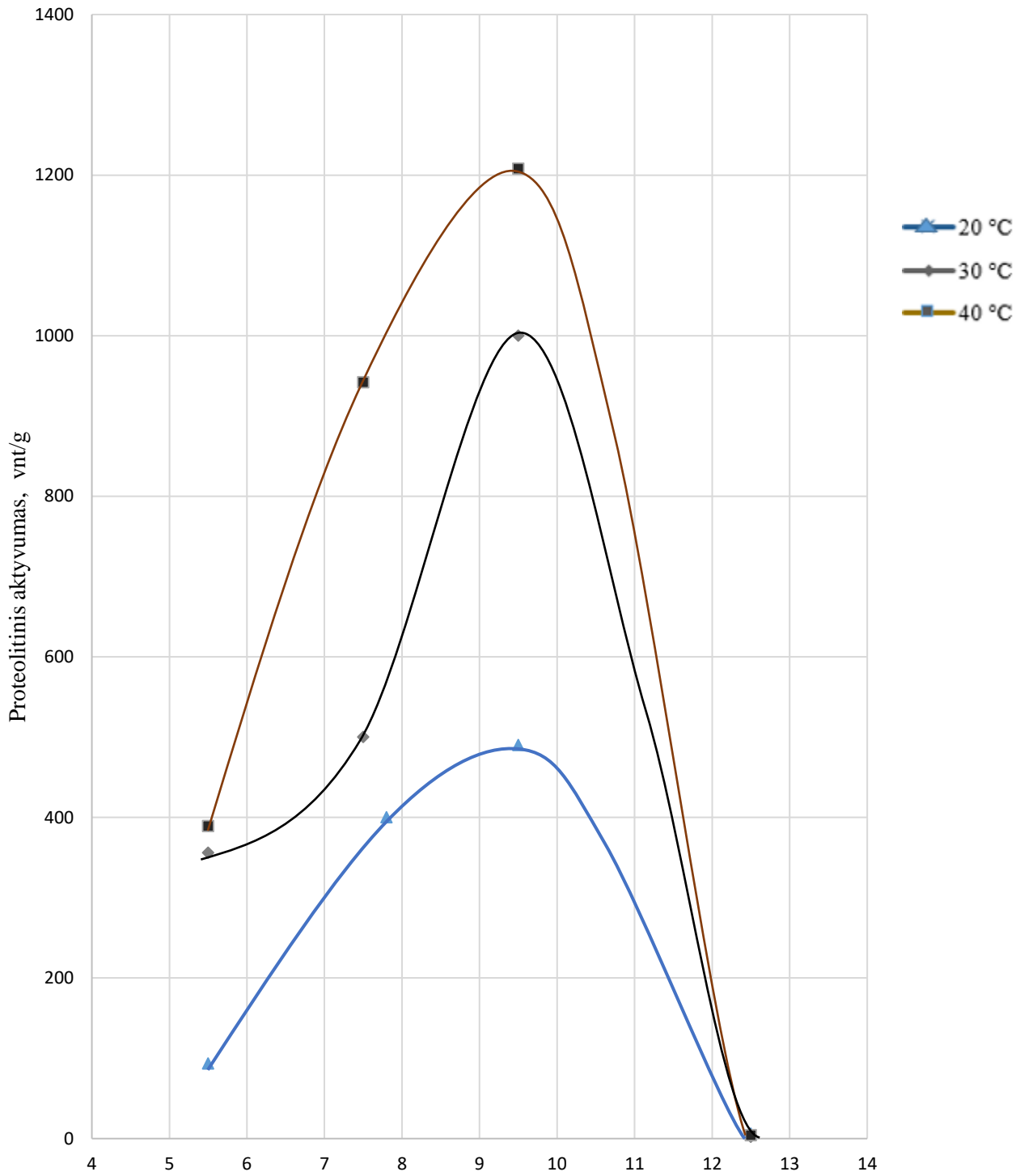
<b>NaAlO<sub>2</sub> koncentracija, %</b>	0,5	1	1,5
<b>pH</b>	5,5	9,5	12,8
<b>Proteolitinis aktyvumas, vnt/g</b>	1198	869	234

Didėjant  $\text{NaAlO}_2$  koncentracijai ir, atitinkamai, tirpalo pH vertėms, FP proteolitinis aktyvumas mažėja. Lyginant FP proteolitinį aktyvumą, kai buvo naudotas 1 %  $\text{NaAlO}_2$  tirpalas su 1,5 %  $\text{NaAlO}_2$  tirpalu, aktyvumas sumažėja beveik 4 kartus. Taip pat, anksčiau atliktais tyrimais nustatyta, kad FP aktyviausias esant pH vertei – 9,5. Būtent tokia aplinkos pH vertė yra 1 % koncentracijos  $\text{NaAlO}_2$  tirpale, todėl tolimesniuose tyrimuose pasirinkta naudoti 1 %  $\text{NaAlO}_2$  tirpalo koncentraciją.

Norint sužinoti FP proteolitinį aktyvumą  $\text{Na}_2\text{S}$  aplinkoje, tyrimai buvo atlikti esant skirtingoms  $\text{Na}_2\text{S}$  tirpalų koncentracijoms (žr. 3.2 pav.). Galima pastebėti, kad natrio sulfido tirpaluose bendras proteolitinis aktyvumas mažesnis lyginant su FP aktyvumu nustatytu buferiniuose tirpaluose. Matyti, kad didėjant naudojamai  $\text{Na}_2\text{S}$  tirpalo koncentracijai, FP proteolitinis aktyvumas mažėja. Esant 5 g/l  $\text{Na}_2\text{S}$  koncentracijai, FP aktyvumas ženkliai mažėja, o nuo 8 g/l mažėjimas sulėtėjo.

Remiantis gautais rezultatais buvo nuspręsta plikimą vykdyti tirpale naudojant  $\text{NaAlO}_2$  – 1 % o.m.;  $\text{Na}_2\text{S}$  – 12 g/l.

FP Vilzim PRO ALK proteolitinio aktyvumo priklausomybė nuo terpės pH ir temperatūros



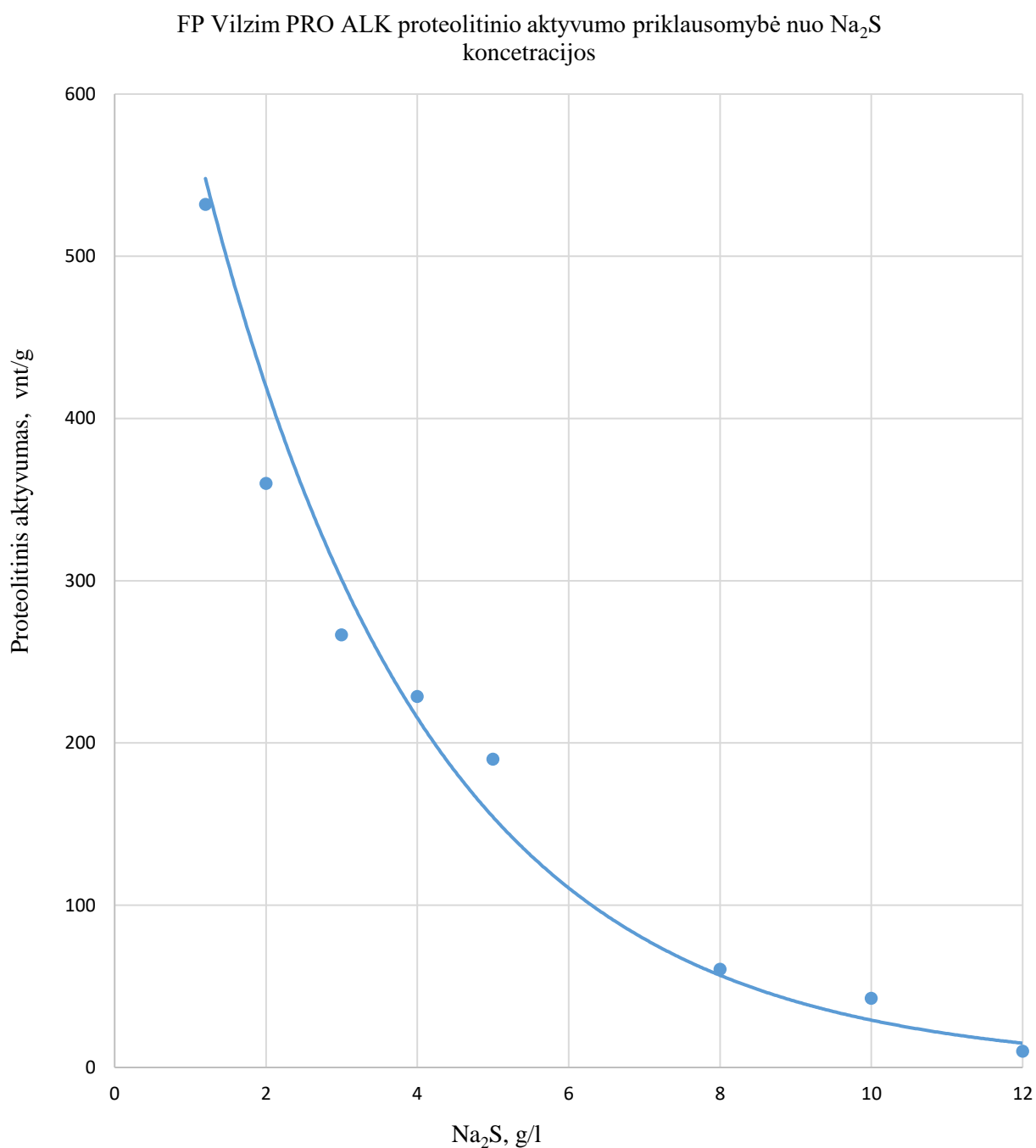
3.1 pav. FP Vilzim PRO ALK proteolitinio aktyvumo priklausomybė nuo terpės pH ir temperatūros

Toliau tirta temperatūros įtaka FP proteolitiniam aktyvumui, tokioje pačioje aplinkoje, kurioje būtų vykdomas plikimas (žr. 3.2 lentelę).

**3.2 lentelė.** FP Vilzim PRO ALK proteolitinio aktyvumo priklausomybė nuo temperatūros

Termopartūra, °C	20	30	40
Proteolitinis aktyvumas, vnt/g	57	283	108

Temperatūra keista nuo 20 °C iki 40 °C. Nustatyta, kad FP didžiausiu aktyvumu pasižymėjo 30 °C. Taigi, matyti, kad FP tokioje sistemoje aktyviausias kai temperatūra 30 °C.



**3.2 pav.** FP Vilzim PRO ALK proteolitinio aktyvumo priklausomybė nuo natrio sulfido koncentracijos



### 3.2. Optimalių fermentinio plikavimo sąlygų nustatymas

Siekiant nustatyti plikavimo proceso poveikį odai, atsižvelgus į gautus proteolitinio aktyvumo rezultatus odos išdirbimui parinkti skirtingi FP Vilzim PRO ALK kiekiai (procentais nuo odos masės) kartu dedant  $\text{NaAlO}_2$  – 1 % o.m.;  $\text{Na}_2\text{S}$  – 9 g/l. Procesas vykdomas 25 ( $\pm$  2) °C temperatūroje, plikavimui naudoti odos bandiniai, iki plikavimo proceso apdoroti pagal įprastinę chrominto pusgaminio išdirbimo metodiką. Iki plikavimo proceso visi bandiniai apdoroti kartu. Po to bandiniai buvo išskirstyti į keturias dalis ir plikavimo proceso metu apdoroti atskirai. Tirta skirtingų FP kiekių įtaka odos bandiniams bei nenaudojant FP. Organoleptiškai nustatytas plikavimo poveikis odos bandiniams, sulfidų kiekis plikavimo procesų tirpaluose. Atlikus plikavimą nustatytas kolageninių baltymų kiekis po proceso surinktuose tirpaluose.

### 3.3 lentelė. Fermentinio plikavimo efektyvumo vertinimas

Plikinant naudoto FP kiekis, % o.m.	Plikavimo kokybė, balais	
	Po 4 h	Po 24 h
0	2	3
0,1	3	3
0,3	4	4
0,5	4	4

Vienas iš plikavimo vertinimo būdų nustatyti plikavimo efektyvumą yra odos bandinių įvertinimas vizualiai (žr. 3.3 lentelę). Odos bandiniai buvo vertinami jau po 4 plikavimo proceso valandų. Mažiausiu efektyvumu pasižymėjo plikavimas, kuriame nebuvo naudojamas FP. Tuo tarpu, naudojant 0,3 % ir 0,5 % o.m. FP pasiekiamas pilno plikavimo efektas, kai ant odos likę pavieniai plaukeliai, kurie mechaniškai lengvai pašalinami. Tai reiškia, kad pasirinkti odai apdoroti 0,3 % ir 0,5 % o.m. FP kiekiai yra galimai per dideli. Norint sužinoti skirtingų FP kiekių poveikį odos bandiniams plikavimą ilgesnį laiką, procesas vykdytas iki 24 valandų. Po 24 valandų visuose odos bandiniuose pastebimas efektyvesnis plikavimas, tačiau bandiniuose, kai nenaudojamas FP ir naudojamas 0,1 % o.m., vietomis ant odos yra pavienių plaukelių.

Siekiant nustatyti tinkamą  $\text{Na}_2\text{S}$  koncentraciją plikavimo procese iš plikavimo tirpalo imami mėginiai nustatyti sulfidų sunaudojimui. Nustatant sulfidų kiekį po 4 plikavimo valandų, visuose tirpaluose sulfidų neaptikta. Tolimesniems plikavimo tyrimams pasirinkta naudoti didesnę  $\text{Na}_2\text{S}$  koncentraciją.

Nustačius kolageninių baltymų kiekį tirpaluose po proceso (žr. 3.4 lentelę) gauta, kad naudojant FP 0,5 % o.m. gautas didžiausias suirusių baltymų kiekis. Naudojant Vilzim PRO ALK (0,1 % o.m.) ir FP Vilzim PRO ALK (0,3 % o.m.) suardyta beveik tiek pat kolageninių baltymų, ir, beje, tai yra ženkliai daugiau, nei plikavimą be FP. Galima teigti, kad veikiant FP oda buvo stipriau paveikta, todėl iš odos buvo pašalinta žymiai daugiau kolageninių baltymų. Tolimesniems tyrimams naudojami mažesni FP kiekiai.

Siekiant nustatyti tinkamiausius plikavimui naudojamų medžiagų kiekius atliktas dar vienas analogiškas bandymas, kurio metu dėta mažiau FP;  $\text{NaAlO}_2$  – 1 % o.m.;  $\text{Na}_2\text{S}$  – 12 g/l. Kaip kontrolinis, atliktas įprastas tradicinis plikavimas, kuriame naudojamos kalkės ir  $\text{Na}_2\text{S}$  – 12 g/l. Norint

geriau ištirti poveikį odos bandiniams kai plikinama skirtingais metodais, vis tik naudotas vienodas Na<sub>2</sub>S kiekis.

#### 3.4 lentelė. Pašalintų iš odos kolageninių baltymų kiekiai po fermentinio plikavimo

Plikinant naudoto FP kiekis, % o.m.	Pašalintų iš odos kolageninių baltymų kiekis, g/(kg odos)
0	0,14
0,1	0,29
0,3	0,21
0,5	0,38

Visi bandiniai iki plikavimo proceso buvo apdoroti pagal įprastinę chrominto pusgaminio išdirbimo metodiką. Bandymo metu nustatytas plikavimo efektyvumas, odos suvirimo temperatūra ir kolageninių baltymų kiekis plikavimo tirpaluose po proceso.

#### 3.5 lentelė. Efektyvumo vertinimas po fermentinio plikavimo

Plikinant naudoto FP kiekis, % o.m.	Plikavimo kokybė, balais	
	Po 4 h	Po 24 h
0	2	3
0,05	3	3
0,1	3	4
Tradicinis plikavimas (kalkėmis)	3	4

Vertinant plikavimo kokybę (žr. 3.5 lentelę) po 4 valandų nustatyta, kad kontrolinio plikavimo ir plikavimo su FP efektyvumas panašus, bet plikavimo efektas šiais atvejais nebuvo visiškai patenkinamas. Po 24 valandų nustatyta, kad naudojant plikavime FP (0,1 % o.m.) ir vykdant tradicinį plikavimą pasiekiamas geriausias plikavimo efektas. Šiuo atveju plaukai visiškai atsilaisvinę iš dermos.

#### 3.6 lentelė. Po plikavimo proceso iš odos pašalintų kolageninių baltymų kiekiai

Plikinant naudoto FP kiekis, % o.m.	Pašalintų iš odos kolageninių baltymų kiekis, g/(kg odos)
0	0,06
0,05	0,11
0,1	0,18
Tradicinis plikavimas (kalkėmis)	0,38

Nustačius kolageninių baltymų kiekį po proceso plikavimo tirpaluose gauti duomenys pateikti 3.6 lentelėje. Kaip ir anksčiau atliktuose tyrimuose pastebima, kad odą apdorojus be FP iš odos pašalinamas žymiai mažesnis kolageninių baltymų kiekis, nei iš bandinių, apdorotų dedant FP. Antra vertus, tradicinio plikavimo metu suiro didesnis baltymų kiekis, nei naudojant FP. Manoma, kad optimaliausia plikinti dedant 0,1 % FP, todėl, tolimesniems tyrimams buvo naudojamas būtent toks FP kiekis - 0,1 % o.m.

**3.7 lentelė.** Suvirimo temperatūros duomenys po plikimo proceso

Plikiant naudoto FP kiekis, % o.m.	Plikės suvirimo temperatūra, °C
0	57,0
0,05	56,7
0,1	57,0
Tradicinis plikimas (kalkėmis)	52,6

Išanalizavus 3.7 lentelėje pateiktus duomenis matomi artimi rezultatai bandiniams, kurie apdoroti įvairiomis FP koncentracijomis. Odos suvirimo temperatūra po plikimo proceso buvo žemesnė bandinio, kuris apdorotas tradiciniu plikimu. Šiame plikime odos baltymų struktūroje suardyta didesnė peptidinių ryšių dalis, negu naudojant FP, todėl suvirimo temperatūra žemesnė. Tuo tarpu, lyginant fermentinį plikinimą ir plikinimą, kuriame nenaudojamas FP, matoti artimi rezultatai, tai rodo, kad odos struktūros poveikimo laipsnis panašus.

**3.8 lentelė.** Sulfidų nustatymo duomenys po plikimo proceso

Plikiant naudoto FP kiekis, % o.m.	Sulfidų koncentracija, g/l	Sunaudotų sulfidų kiekis, %
0	0,16	96,7
0,05	0,99	79,0
0,1	1,23	72,7
Tradicinis plikimas (kalkėmis)	2,75	56,3

Plikimo būdai buvo vertinami ir pagal sulfidų kiekį plikimo tirpaluose (žr. 3.8 lentelę). Yra svarbu, kad proceso pabaigoje liktų kuo mažiau sulfidų, kurie yra laikomi labai toksiškais teršalais. Tirpalai buvo analizuojami pasibaigus plikimo procesui, t.y. po 24 valandų apdoravimo. Plikime, kuriame nebuvo naudojamas FP, sulfidų sunaudojimas geriausias ir siekia 96,8 %. Šiame plikimo procese pagrindinis disulfidinių ryšių keratine ardytojas yra Na<sub>2</sub>S, todėl jo sunaudotas didžiausias kiekis. Naudojant FP Vilzim PRO ALK (0,1 % o.m.) pasiektas didesnis sulfidų sunaudojimas, negu naudojant FP Vilzim PRO ALK (0,05 % o.m.). Galima daryti prielaidą, kad naudojant daugiau FP, kuris veikia plauko šaknies keratininius baltymus, galima naudoti mažiau sulfidų. Tradicinio plikimo tirpale liko didžiausia sulfidų koncentracija (2,75 g/l). Atliekant įprastą kalkių-sulfidų plikimo procesą plaukai yra suardomi visiškai. Vertinant bendrą natrio sulfido sunaudojimą fermentinio plikimo procese, galima teigti, kad naudojant pradinę 12 g/l Na<sub>2</sub>S koncentraciją pasiekiamas aukštas sulfidų sunaudojimas.

**3.3. Fermentinio plikimo parametrų įtaka proceso eigai ir plikės savybėms**

Atsižvelgiant į ankščiau atliktus plikimo bandymus nustatytos optimalios plikimo medžiagų koncentracijos vykdant procesą 25 °C temperatūroje: FP – 0,1 % o.m.; NaAlO<sub>2</sub> – 1 % o.m.; Na<sub>2</sub>S – 12 g/l. Tačiau plikimo proceso tinkamumą galima įvertinti tik įvertinus visiškai išdirbtą ar bent jau chromintą odą. Tam išsiaiškinti buvo atliktas eksperimentas, kurio metu buvo išdirbtas chromintas pusgaminis. Eksperimento pradžioje bandiniai iki plikimo proceso buvo apdoroti pagal įprastinę chrominto pusgaminio išdirbimo metodiką. Iki plikimo proceso visi odos bandiniai apdoroti kartu, o vėliau bandiniai padalinti į dvi dalis. Viena dalis odos bandinių plikinta nustatytu fermentiniu, o kita – tradiciniu kalkių-sulfidų plikimo būdu. Eksperimento metu nustatytas eksperimentinio ir kontrolinio plikimo poveikis odos bandiniams, tirtas sulfidų ir kolageninių baltymų kiekis po proceso surinktuose tirpaluose. Nustatyta odos bandinių suvirimo temperatūra ir akytumas.

**3.9 lentelė.** Plikinimo tyrimų duomenys

Rodikliai	Odų plikinimo būdas	
	Fermentinis plikinimas	Tradicinis (kalkėmis)
Plikinimo kokybė, balais	4	4
Pašalintų iš odos kolageninių baltymų kiekis, g/(kg odos)	0,34	0,21
Odos suvirimo temperatūra, °C	56,5	56,0
Sunaudotų sulfidų kiekis, %	70,8	61,3
Odos akytumas, %	67,4	58,4

Po plikinimo proceso gauti tyrimų rezultatai pateikti 3.9 lentelėje. Vertinant odos bandinių išdirbimą organoleptiškai, nustatyta, kad abiem atvejais pasiektas pilnas plikinimo proceso efektyvumas. Plaukų ryšys su derma buvo visiškai susilpnėjęs, ant odos buvo likusių pavienių plaukelių, kurie buvo lengvai pašalinami mechaniškai.

3.9 lentelėje pateikta bandinių suvirimo temperatūra po plikinimo proceso. Gautos suvirimo temperatūrų vertės yra labai artimos. Šiek tiek aukštesnė suvirimo temperatūra nustatyta odos bandiniui, kuris buvo plikintas dedant FP Vilzim PRO ALK (0,1 % o.m.) – ji siekė 56,5 °C.

Nustačius kolageninių baltymų kiekį tirpaluose po proceso gauta, kad plikinimui dedant FP 0,1 % o.m. suiro didesnis kiekis kolageninių baltymų, negu plikinant su kalkėmis. Anksčiau atliktuose tyrimuose daugiau kolageninių baltymų suirdavo plikinant tradiciniu būdu. Skirtingiems tyrimų rezultatams įtakos galėjo turėti nežymūs temperatūros kitimai ar maišymo proceso netolygumas.

Po plikinimo proceso surinktuose tirpaluose tirtas sulfidų kiekis. Kaip ir ankstesniuose tyrimuose, plikinimui dedant FP Vilzim PRO ALK (0,1 % o.m.) pasiektas didesnis sulfidų sunaudojimas (70,8 %), negu naudojant tradicinį plikinimą (61,25 %).

Plikinimo procesą galima charakterizuoti dermos tūrio formavimu, kurį apibūdina odos akytumas. Didesniu kolageno plaušelių išsiskirstymo laipsniu pasižymėjo fermentinio plikinimo bandiniai (67,4 %), negu apdoroti kalkėmis.

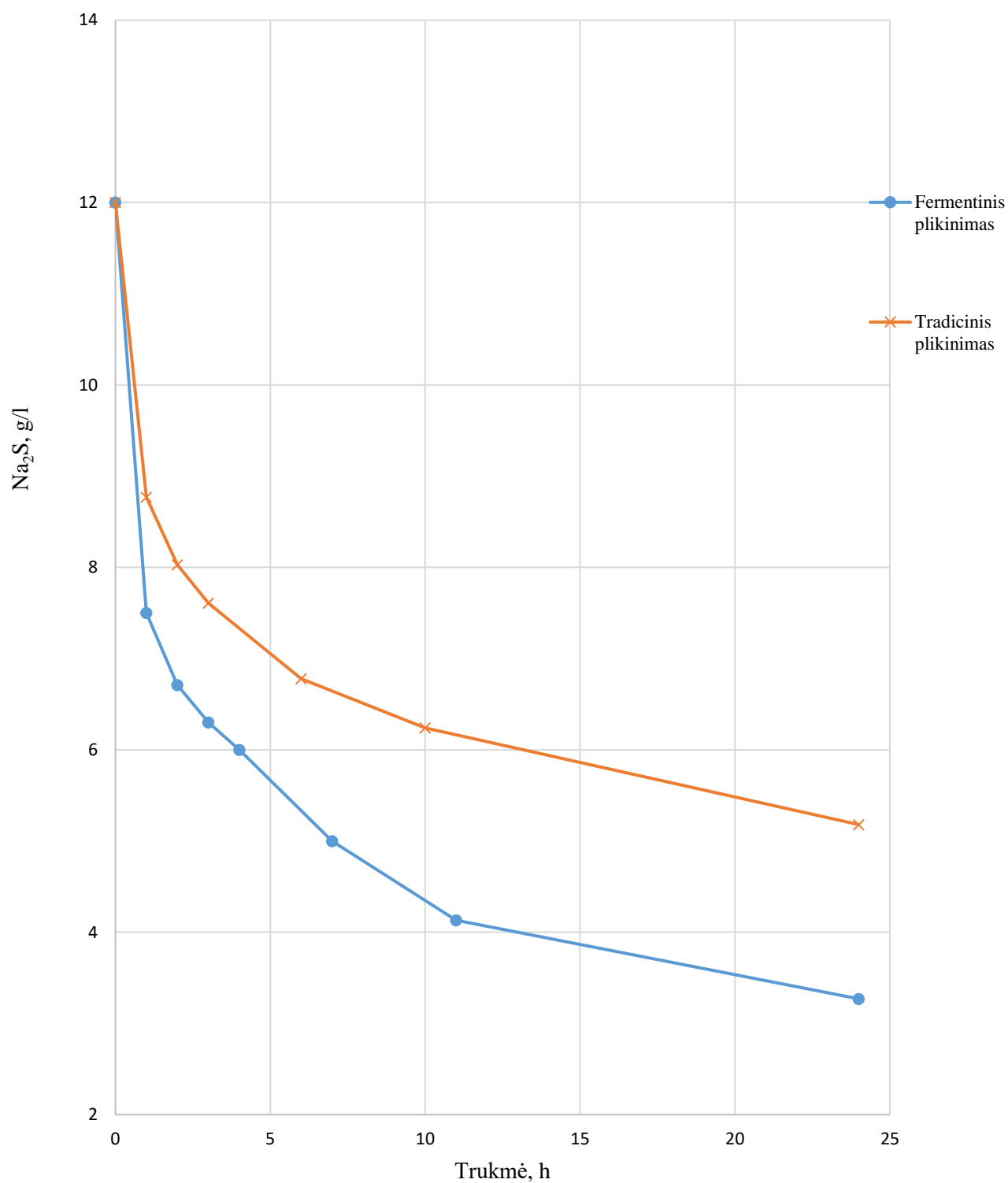
Remiantis atliktais tyrimais, po plikinimo procesų, galime teigti, kad nustatytos optimalios fermentinio plikinimo sąlygos, kurių metu pasiekiamas pakankamas odos bandinių apdorojimas.

### 3.3.1. Sulfidų kiekio kitimas plikinimo metu

Norint geriau suprasti Na<sub>2</sub>S koncentracijos kitimus plikinimo metu plikinant skirtingais metodais, kai pradinė sulfidų koncentracija yra tokia pati – 12 g/l, atliktas koncentracijos kinetikos tyrimas. Tradicinio plikinimo metu Na<sub>2</sub>S veikia kartu su kalkėmis, o fermentinio plikinimo metu su FP Vilzim PRO ALK (0,1 % o. m.).

Vertinant sulfidų koncentracijos kitimą matyti, kad jis priklauso nuo plikinimo būdo – daugiau sulfidų susinaudoja fermentinio plikinimo metu (žr. 3.3 pav.). Per pirmą valandą pastebimas ženklus sulfidų koncentracijos sumažėjimas abiem plikinimo atvejais. Per pirmas 5 val koncentracija mažėjo taip pat gana ženkliai, po to mažėjimas sulėtėjo – lyginant sulfidų koncentraciją tirpale po 11 ir 24 valandų, matomas tik nežymus koncentracijos mažėjimas.

### Natrio sulfido koncentracijos kitimas



**3.3 pav.** Natrio sulfido koncentracijos priklausomybė nuo plikimo proceso trukmės

Po 24 valandas trukusio plikimo proceso surinktuose tirpaluose nustatytas sulfidų kiekis (žr. 3.10 lentelę). Tyrimuose nustatyta, kad naudojant FP Vilzim PRO ALK (0,1 % o.m.) pasiektas didesnis sulfidų sunaudojimas (72,7 %), negu naudojant tradicinį plikinimą (57,0 %).

### 3.10 lentelė. Sulfidų sunaudojimas plikavimo procese

Rodiklis	Odų plikavimo būdas	
	Fermentinis plikavimas	Tradicinis (kalkėmis)
Sulfidų sunaudojimas, %	72,7	57,0

Galima teigti, kad vykdant fermentinį plikavimą pasiekiamas efektyvus  $\text{Na}_2\text{S}$  panaudojimas ir naudoti tirpalai mažiau terš aplinką kenksmingais sulfidais.

### 3.3.2. Fermentinio plikavimo įtaka įprastu būdu atliekamiems tolesniems išdirbimo procesams ir chrominto pusgaminio savybėms

Pasibaigus plikavimo procesui, buvo vykdytos kitos odos paruošiamosios operacijos – odos mėginiai neutralizuoti, minkštinti, pikeliuoti ir chrominti. Tirta plikavimo proceso įtaka tolesniems odos išdirbimo procesams, kurie buvo atlikti vienodomis sąlygomis tiek fermentinio plikavimo, tiek tradicinio plikavimo bandiniams.

Minkštinimo ir neutralizavimo metu vyksta trumpalaikis plikės apdorojimas fermentais, kurio metu pašalinami baltymų irimo likučiai. Minkštinimo metu oda tampa elastingesnė ir tasesnė. Pikeliavimo metu odos bandiniai apdorojami rūgšties ir neutralios druskos tirpalu. Šio proceso tikslas - suteikti odai reikiamą pH prieš chrominimo procesą. Chrominimo metu oda veikiama chromo junginiais, kurie prasiskverbia į dermą ir sąveikauja su baltymų funkcinėmis grupėmis. Odos struktūra pasikeičia negrįžtamai, susidarant skersiniams ryšiams tarp gretimų baltymo polipeptidinių grandinių. Šis procesas iš esmės pakeičia dermos savybes, ji tampa šikšna [2].

Atlikus neutralizavimo–minkštinimo procesą nustatyta bandinių suvirimo temperatūra ir kolageninių baltymų kiekis po proceso surinktuose tirpaluose. Fermentinio plikavimo paveiktoje odoje suiro šiek tiek didesnis kolageninių baltymų kiekis, nei bandiniuose po tradicinio proceso (žr. 3.11 lentelę), bet apskritai, rezultatai labai artimi. Minkštinimo proceso metu iš odos struktūros pašalinami kolageno, keratino ir tarplaušinių baltymų irimo produktai.

### 3.11 lentelė. Minkštinimo tyrimų duomenys

Rodikliai	Odų plikavimo būdas	
	Fermentinis plikavimas	Tradicinis plikavimas
Pašalintų iš odos kolageninių baltymų kiekis, g/(kg odos)	0,21	0,19
Odos suvirimo temperatūra, °C	65,0	65,5

Gautos odos suvirimo temperatūros po neutralizavimo–minkštinimo proceso yra taip pat labai artimos (žr. 3.11 lentelę). Šiek tiek aukštesnė suvirimo temperatūra nustatyta odos bandiniui, kuris buvo plikintas įprastai. Kita vertus, suvirimo temperatūra po minkštinimo beveik 10 laipsnių aukštesnė, nei po plikavimo. Apdorojant kolageną įvairiomis cheminėmis medžiagomis, jo suvirimo temperatūra kinta, pavyzdžiui, apdorojant visais tais reagentais, kurie ardo tarp molekulinis ryšius – suvirimo temperatūra mažėja, o tais reagentais, kurie skatina naujų tarp molekulinis ryšių susidarymą, suvirimo temperatūra padidėja.

### 3.12 lentelė. Pikeliavimo tyrimų duomenys

Rodikliai	Odų plikavimo būdas	
	Fermentinis plikavimas	Tradicinis plikavimas
Pašalintų iš odos kolageninių baltymų kiekis, g/(kg odos)	0,10	0,08
Suvirimo temperatūra, °C	52,8	58,3
Tirpalo pH po proceso	3,5	4,0

Atlikus pikeliavimą nustatyta bandinių suvirimo temperatūra, kolageninių baltymų kiekis po pikeliavimo surinktuose tirpaluose ir tirpalų pH vertės. Apdorojant kolageną rūgštimi, naudojama pikeliavime, nutraukiami vandeniliniai ryšiai tarp pagrindinių baltymų grandinių. Fermentinio plikavimo bandiniuose suiro šiek tiek daugiau kolageninių baltymų, negu tradicinio plikavimo bandiniuose (žr. 3.12 lentelę). Todėl galima teikti, kad po pikeliavimo fermentiniu plikavimu apdirbtų mėginių struktūra labiau paveikta, negu tradiciniu plikavimu paveiktų bandinių. Kadangi tradicinio plikavimo bandiniuose suiro daugiau kolageninių baltymų, kas reiškia, kad kolagenas labiau paveiktas, todėl atitinkamai ir suvirimo temperatūra buvo žemesnė, negu kalkinimu plikintų bandinių.

Pikeliavimo metu plikei suteikiamas reikiamas pH prieš chrominimą. Kaip matome 3.12 lentelėje, abiejų plikavimo metodų odos bandinių pH vertės apie 4, tačiau fermentinio plikavimo atveju pH vertė šiek tiek mažesnė (3,5). Pikeliavimui naudojome sieros rūgštį, kuri sorbuota į plikę pikeliavimo metu, pakeičia chromo šikšninančių junginių bazingumą ir reguliuoja chrominimo procesą.

Siekiant nustatyti plikavimo įtaką šikšnos savybėms, po minkštinimo ir pikeliavimo procesų odos bandiniai buvo chrominami. Eksperimento metu nustatyta chrominto pusgaminio suvirimo temperatūra, chrominimo tirpalo pH, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kiekis odoje bei chrominimo tirpale po proceso.

### 3.13 lentelė. Chromintų bandinių suvirimo temperatūra

Rodikliai	Odų plikavimo būdas	
	Fermentinis plikavimas	Tradicinis (kalkėmis)
Odos suvirimo temperatūra po chrominimo, °C	97,7	109,3
Odos suvirimo temperatūra po atsigulėjimo, °C	104,3	112,0

Vienas iš pagrindinių šikšninimo proceso kriterijų – suvirimo temperatūra. Po chrominimo proceso tirtų odos bandinių suvirimo temperatūra ženkliai padidėjo, lyginant su odos suvirimo temperatūra po anksčiau atliktų operacijų. Bandiniai po chrominimo proceso pasižymėjo geru termostabilumu, kadangi bandinių suvirimo temperatūros buvo apie 100 °C. Tokią aukštą suvirimo temperatūrą lemia chrominimo metu susidarę nauji, skersiniai ryšiai. To pasekoje, padidėja kolageno atsparumas tempiant, sumažėja išbrinkimas bei pakyla suvirimo temperatūra.

Lyginant fermentinio plikavimo ir tradicinio plikavimo kalkėmis bandinių suvirimo temperatūras pranašesnis chrominimo efektas pasiektas, kai bandiniai prieš chrominimą plikinti sulfidiniu kalkinimu. Tokių bandinių suvirimo temperatūra beveik 10 °C aukštesnė, nei plikintų fermentiniu būdu (žr. 3.13 lentelę). Tai reiškia, kad plikintų tradiciniu būdu bandinių dermos struktūroje chrominant susidaro didesnis kiekis skersinių ryšių.

Po chrominimo proceso odos bandiniai buvo palikti atsigulėti 24 valandoms. Šio proceso metu vyksta tolimesnė chromo junginių hidrolizė ir skersinių ryšių susidarymas. Fermentiniu būdu plikinti

bandiniai ir vėliau pasižymėjo žemesne temperatūra, nei tradicinio plikavimo bandiniai. Kita vertus, abiem būdai prieš chrominimą plikintų bandinių suvirimo temperatūra pakilo. Fermentinio plikavimo bandinių suvirimo temperatūra pakilo beveik 7 °C, o tradicinio plikavimo apie 3 °C. Galima teigti, kad atsigulėjimo procesas turėjo didesnę svarbą fermentinio plikavimo bandiniams.

### 3.14 lentelė. Chrominimo tyrimo duomenys

Rodikliai	Odų plikavimo būdas	
	Fermentinis plikavimas	Tradicinis (kalkėmis)
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kiekis odoje, %	2,9	3,3
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sunaudojimas, %	83,3	94,7
Tirpalo pH po proceso	3,8	4,8

Kitas svarbus chromintos odos parametras yra Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kiekis odoje. Atlikus analizę nustatyta, kad plikinti kalkinimu odos bandiniai prijungė daugiau chromo junginių, nei bandiniai plikinti fermentiniu būdu (žr. 3.14 lentelę). Galima pastebėti priklausomybę tarp bandinių suvirimo temperatūros ir Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kiekio odoje. Kuo daugiau odos struktūroje yra šikšninančių medžiagų, tuo aukštesnė suvirimo temperatūra.

Taip pat, analizavome po chrominimo proceso likusius tirpalus. Fermentiniu metodu plikinta oda sorbavo mažesnę Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kiekį (83,3 %), todėl tirpale chromo junginių kiekis liko didesnis, lyginant su chrominimu po tradicinio odų plikavimo, kai chromo junginių susinaudojo 94,7 %. Tyrimais nustatyta, kad chrominimo proceso didesnis efektyvumas pasiektas naudojant tradiciniu kalkinimu plikintą odą.

Taip pat, nustatėme tirpalų po chrominimo proceso pH vertes. Tradicinio plikavimo bandinių tirpalo pH vertė buvo 4,8, o fermentinio plikavimo buvo žemesnės – 3,8. Galima teigti, kad skirtumui tarp pH verčių įtakos turėjo skirtingi plikavimo metodai, kadangi kiti odos išdirbimo procesai buvo atliekami vienodomis sąlygomis. Svarbu tai, kad pikeliavimo proceso metu pasiekiamas tinkamas pH prieš chrominimo procesą. Anksčiau atliktuose tyrimuose nustatėme, kad po pikeliavimo pH vertės buvo žemesnės kai prieš tai plikinta fermentiniu būdu (pH= 3,5), kai tuo tarpu, pikeliuojant po kalkinimo pH – 4. Norint pasiekti tinkamą fermentinio plikavimo bandinių pH prieš chrominimo procesą, nustręsta tolimesnuose tyrimuose, pikeliavimo procese, naudoti mažesnę H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kiekį.

### 3.4. Pikeliavimo proceso parametrų įtaka chrominto pusgaminių savybėms

Remiantis anksčiau atliktais tyrimais, norint pritaikyti tiriamą fermentinio plikavimo metodą buvo atliktas dar vienas eksperimentas. Kaip ir ankčiau, fermentinio plikavimo sąlygos buvo tokios: H<sub>2</sub>O – 100 % o. m.; temperatūra 25 °C; nepertraukiamai maišoma; FP – 0,1 % o.m.; NaAlO<sub>2</sub> – 1 % o.m.; Na<sub>2</sub>S – 12 g/. Kaip kontrolinis atliktas plikavimas, naudojant kalkes ir natrio sulfidą – 12 g/l. Iki plikavimo proceso visi bandiniai apdoroti pagal įprastinę chrominto pusgaminių išdirbimo metodiką. Vėliau bandiniai padalinti į dvi dalis, viena dalis odos bandinių naudojama fermentiniam plikavimui, o kita tradiciniam plikavimui. Pasibaigus plikavimui buvo vykdyti toki procesai: odos bandinius neutralizavome, minkštinome, pikeliavome, chrominome ir riebinome. Tolimesnės odos išdirbimo operacijos buvo atliktos vienodomis sąlygomis tiek fermentinio plikavimo, tiek tradicinio plikavimo bandiniams. Tačiau vykdant pikeliavimo procesą fermentinio plikavimo bandiniams H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kiekis



sumažintas nuo 1,5 % o.m. iki 1 % o.m., norint pasiekti tinkamą bandinių pH prieš chrominimo procesą.

**3.15 lentelė.** Koreguoto pikeliavimo proceso tyrimų duomenys

Rodikliai	Odų plikavimo būdas	
	Fermentinis plikavimas	Tradicinis plikavimas
Pašalintų iš odos kolageninių baltymų kiekis, g/(kg odos)	0,09	0,08
Odos suvirimo temperatūra, °C	60,7	59,5
Tirpalo pH po proceso	4,0	3,7

Atlikus pikeliavimą nustatyta bandinių suvirimo temperatūra, kolageninių baltymų kiekis po pikeliavimo surinktuose tirpaluose ir tirpalų pH vertės. Vykdamas pikeliavimo procesą fermentinio plikavimo bandiniams naudojamas mažesnis H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kiekis, negu tradicinio plikavimo bandiniams.

Fermentinio plikavimo bandiniuose suiro daugiau kolageninių baltymų, negu tradicinio plikavimo bandiniuose (žr. 3.15 lentelę). Abiejų plikavimų suvirimo temperatūrų reikšmės artimos, tačiau fermentinio plikavimo bandinių reikšmė šiek tiek didesnė (60,7 °C). Maži suirusių baltymų kiekiai rodo, efektyvų anksčiau atliktų operacijų poveikį.

Pikeliavimo metu plikei suteikiamas reikiamas pH prieš chrominimą. Kaip matome 3.15 lentelėje, abiejų plikavimo metodų odos bandinių pH vertės apie 4. Galima pastebėti, kad naudojant mažesnę H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kiekį fermentinio plikavimo bandinių pH vertės padidėjo, lyginant su anksčiau atliktais tyrimais kai pH siekė 3,5 reikšmes. Šis pH pasikeitimas gali turėti teigiamos įtakos chrominto pusgaminio savybėms.

### 3.4.1. Chrominto pusgaminio savybės

Siekiant nustatyti fermentinio plikavimo įtaką šikšnos savybėms, po minkštinimo ir pikeliavimo procesų odos bandiniai buvo chrominami. Eksperimento metu nustatyta chrominto pusgaminio suvirimo temperatūra, chrominimo tirpalo pH, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kiekis odoje ir chrominimo tirpale po proceso bei akytumas.

**3.16 lentelė.** Chromintų bandinių suvirimo temperatūra, koregavus pikeliavimo procesą

Rodikliai	Odų plikavimo būdas	
	Fermentinis plikavimas	Tradicinis (kalkėmis)
Odos suvirimo temperatūra po chrominimo, °C	101	105
Odos suvirimo temperatūra po atsigulėjimo, °C	104	109,5

Po chrominimo proceso tirtų odos bandinių suvirimo temperatūra buvo ženkliai didesnė, lyginant su odos suvirimo temperatūromis po anksčiau atliktų operacijų. Tokią aukštą suvirimo temperatūrą lemia chrominimo metu susidarę skersiniai ryšiai. Tradicinio plikavimo bandiniai pasižymėjo 4 °C laipsniais aukštesne suvirimo temperatūra, negu fermentinio plikavimo bandiniai. Kita vertus, tarp abiejų plikavimo metodais gautų bandinių suvirimo temperatūrų buvo mažesnis skirtumas, negu anksčiau atliktuose tyrimuose, kai nebuvo koreguotas pikeliavimo procesas.

Po chrominimo proceso odos bandiniai buvo palikti atsigulėti 24 valandoms. Fermentiniu plikiniu gauti bandiniai ir vėliau pasižymėjo žemesne suvirimo temperatūra, nei tradicinio plikinio bandiniai. Kita vertus, abiejų plikinio variantų bandinių suvirimo temperatūra pakilo nežymiai. Tuo tarpu, aksčiau atliktuose tyrimuose po chrominių bandinių atsigulėjimo buvo matomas didesnis temperatūrų skirtumas tarp skirtingai plikintų bandinių. Galima teigti, kad atsigulėjimo procesas turėjo panašų poveikį abiejų plikinių bandiniams.

**3.17 lentelė.** Chrominimo tyrimo duomenys, koregavus plikeliavimo procesą

Rodikliai	Odų plikimo būdas	
	Fermentinis plikimas	Tradicinis (kalkėmis)
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kiekis odoje, %	4,8	3,8
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sunaudojimas, %	95,3	92,6
Odos akytumas, %	69,5	61,1
Tirpalo pH po proceso	4,8	4,5

Kitas svarbus chromintos odos parametras yra Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kiekis odoje. Atlikus tyrimą nustatyta, kad plikinti dedant FP odos bandiniai prijungė daugiau chromo junginių, nei bandiniai plikinti kalkinimo būdu (žr. 3.17 lentelę). Šio chrominimo proceso metu fermentinio plikimo bandiniai prijungė didesnę chromo junginių kiekį, nei anksčiau atliktuose tyrimuose, kai pikeliavimo procesas nebuvo koreguotas. Galima teigti, kad pikeliavimo metu sumažintas H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kiekis fermentinio plikimo bandiniams turėjo teigiamą poveikį šikšninančių medžiagų prijungimo procese.

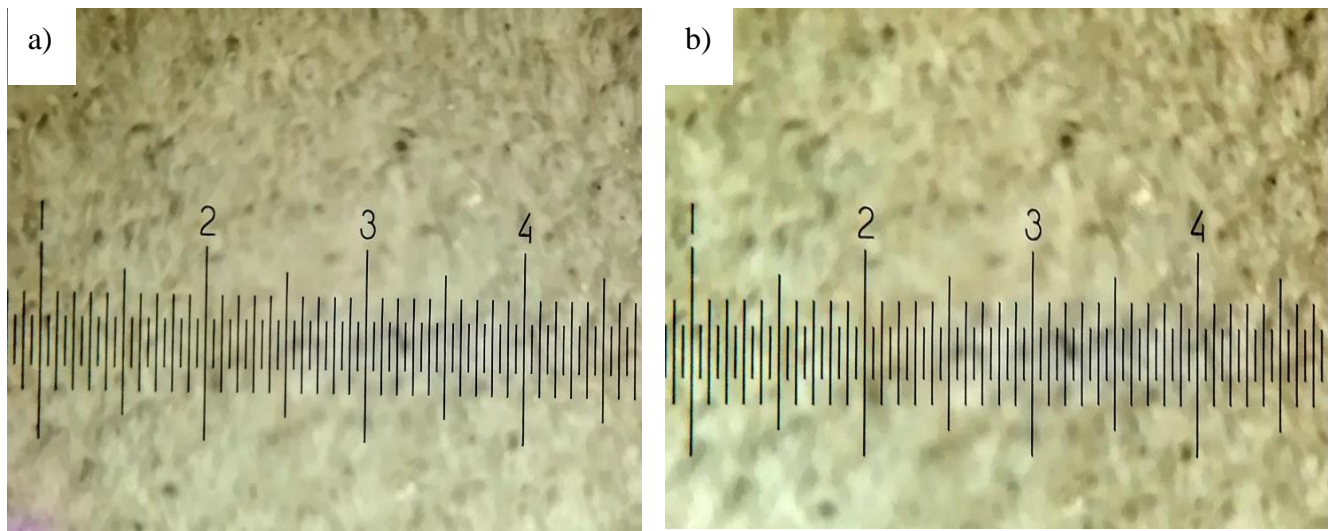
Taip pat, analizavome po chrominimo proceso likusius tirpalus. Fermentiniu metodu plikinta oda sorbavo didesnę Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kiekį (95,3 %), todėl tirpale chromo junginių kiekis liko mažesnis, lyginant su chrominimu po tradicinio odų plikimo. Pastaruoju atveju, chromo junginių susinaudojo 92,6 %. Chrominant fermentinio plikimo bandiniai sorbavo didesnę chromo junginių kiekį, negu chromuojant tokius pat bandinius po nekoreguoto pikeliavimo. Nustatyta, kad chrominimo proceso didesnis efektyvumas pasiektas naudojant FP plikintą odą.

Taip pat, nustatėme tirpalų po chrominimo proceso pH vertes. Chrominimo tirpalai tiek su bandiniais apdorotais kalkėmis, tiek FP Vilzim PRO ALK (0,1 % o.m.) pasižymėjo labai artima viena kitai pH verte, atitinkamai 4,5 ir 4,8. Anksčiau atliktų tyrimų fermentinio plikimo bandinių pH vertės po chrominimo proceso buvo mažesnės, nei po šio chrominimo, kai pikeliavimo procese buvo sumažintas H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kiekis.

Taigi, galima teigti, kad norint gauti efektyvesnę chrominimą, pikeliavimo procese H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kiekį reikia sumažinti nuo 1,5 % o.m. iki 1 % o.m. Išanalizavus po chrominimo gautus tyrimų rezultatus galima teigti, kad plikimo FP Vilzim PRO ALK paveikti bandiniai buvo tinkamai išchromuoti.

### 3.5. Chrominto pusgaminio organoleptinis įvertinimas

Atlikus chrominimo procesą nustatyta vizuali chrominto pusgaminio kokybė. Tirtas pusgaminio elastingumas, spalva ir išviršinio odos sluoksnio atšokimas. Šios savybės yra svarbios norint nustatyti, kokių papildomų apdirbimo procesų reikės norint odą pritaikyti pramonėje.



**3.4 pav.** Chromintų pusgaminių nuotraukos: a) fermentinis plikinimas b) tradicinis plikinimas

Vizualiai stebint chromintus odos pusgaminius matoma, kad plikinti FP odos bandiniai pasižymi ryškesne spalva, nei kalkinti odos bandiniai. Tai gali paaiškinti anksčiau atlikti tyrimai, kuriais nustatyta, kad fermentinio plikavimo bandiniai sorbavo didesnę chromo junginių kiekį.

Odos elastingumas buvo nustatomas, ją spaudžiant ir lenkiant. Didesniu elastingumu pasižymėjo FP plikinti odos bandiniai, nei tradiciniu plikavimu apdoroti bandiniai. Elastingumas priklauso nuo odos struktūros išpurenimo, anksčiau atliktuose išdirbimo procesuose bei chromavimo metu susidariusių skersinių ryšių kiekio [20].

Išviršiniu sluoksnio atšokimu pasižymi šikšna, kurią sulenkus išviršiniu paviršiumi į vidų, jame susidaro raukšlės, neišnykstančios šikšną ištiesinus [2]. Šis odų defektas nepastebėtas nei viename skirtingai plikintame bandinyje.

### 3.6. Riebinto chrominto pusgaminių analizė

Plikavimo proceso tinkamumą galutinai galima įvertinti tik įvertinus visiškai išdirbtą ar bent jau chromintą odą. Todėl buvo atliktas eksperimentas, kurio metu buvo išdirbtas įriebintas pusgaminis. Po chromavimo pusgaminiais vykdyta neutralizacijos ir riebinimo procesai (žr. 2.1 lentelę Metodinėje dalyje). Nuo riebinimo proceso labai priklauso šikšnų atsparumas ir pailgėjimas tempiant. Norint nustatyti procesų efektyvumą buvo tiriamas odos bandinių drėgnis, suvirimo temperatūra, dichlormetane tirpių medžiagų kiekis odoje po riebinimo ir fizikinės įriebintų chromintų odos pusgaminių savybės.

**3.18 lentelė.** Odos bandinių drėgnis, suvirimo temperatūra ir dichlormetane tirpių medžiagų kiekis odoje po riebinimo

Rodikliai	Odų plikavimo būdas	
	Fermentinis plikavimas	Tradicinis (kalkėmis)
Drėgnis, %	13,6	14,1
Dichlormetane tirpių medžiagų kiekis odoje, %	12,1	14,3
Odos suvirimo temperatūra, °C	109	109

Po riebinimo buvo nustatyta bandinių suvirimo temperatūra (žr. 3.18 lentelę). Nustatyta, kad abiejų plikinių bandinių suvirimo temperatūra - 109 °C. Matyti, kad po riebinimo plikintų naudojant FP bandinių suvirimo temperatūra pakilo, o kalkinimu plikintų bandinių nežymiai sumažėjo.

Po riebinimo ir džiovinimo nustatyti bandinių drėgnis ir dichlormetane tirpių medžiagų kiekis pateikti 3.18 lentelėje. Šikšna gali sorbuoti daug vandens garų, o tai svarbu norint pusgaminį panaudoti avalynės pramonėje. Literatūroje teigiama, kad riebinančių medžiagų kiekis šikšnoje iki 12 % absoliučiai sausos masės nesumažina garų pralaidumo. Didesnis riebinančių medžiagų kiekis sumažina oro ir garo pralaidumą [2]. Didesniu drėgniu pasižymėjo bandiniai, apdoroti FP Vilzim PRO ALK (0,1 % o.m.), negu tradicinio plikavimo bandiniai, atitinkamai 13,6 ir 14,1.

Chromintų pusgamininių atsparumas tempiant priklauso nuo riebalų kiekio šikšnoje. Esant efektyviam riebalų pasisavinimui, fizikiniai odos bandinių atsparumai apkrovos metu padidėja [2].

Fermentiniu plikimu apdoroti pusgaminiai pasisavino mažesnę dichlormetane tirpių medžiagų kiekį, nei tradiciniu plikimu apdoroti bandiniai. Kita vertus, bendrai vertinant abu plikavimo metodus nustatyta, kad plikimuose pasiektas efektyvus riebinančių medžiagų įsisavinimas, nusakantis riebinančių medžiagų sorbciją.

Riebinančios medžiagos užpildo ertmes tarp dermos struktūrinių elementų, to pasekoje, susilpėja odos makromolekulių traukos jėgos ir tarp jų esanti trintis. Be to, riebalai palengvina dermos struktūrinių elementų orientaciją jėgos veikimo kryptimi, padidina atsparumą tempiant bei pailgėjimą [5].

**3.19 lentelė.** Fizikinės riebinčių chromintų odos pusgamininių savybės

Rodikliai	Odų plikavimo būdas	
	Fermentinis plikavimas	Tradicinis (kalkėmis)
Pailgėjimas, kai apkrova 10 N	75	61
Santykinis pailgėjimas esant aprovai 10 N/mm <sup>2</sup> , %	38	31
Apkrovimas visiško tūrio metu, %	117	101
Atsparumas visiško trūkio metu, N/ mm <sup>2</sup>	29	26

Fizikinės riebinčių chromintų odos pusgamininių savybės priklauso nuo ankstesniuose odos išdirbimo procesuose odos išpurenimo lygio. Esant pakankamam odos struktūros purenimo procesui gaunami elastingi ir atsaprūs tempimui pusgaminiai.

3.19 lentelėje pateiktos mechaninės riebinčių chromintų odos pusgamininių savybės. Galima teigti, kad abiem atvejais oda pasižymėjo geromis mechaninėmis savybėmis, kurios visiškai atitinka reikalavimus, keliamus tokio tipo neskeltai odai. Šiek tiek geresnėmis mechaninėmis savybėmis pasižymėjo FP Vilzim PRO ALK (0,1 % o.m.) plikinti odos bandiniai.

Apibendrinus atliktus plikavimo ir paruošiamųjų odų išdirbimo operacijų tyrimus matyti, kad naudojant plikinti FP Vilzim PRO ALK, jo dedant 0,1 % o.m., poveikis chrominto pusgaminio savybėms buvo labai artimas kalkėmis plikintam pusgaminiumi. Antra vertus, galima teigti, kad naudojant tiriamąjį FP poveikis bandiniui jį plikinant buvo šiek tiek stipresnis. Pastebimi šie neženkliai didesni rodikliai: suirusių baltymų kiekis po plikavimo ir pikeliavimo, odos akytumas po pikeliavimo ir chrominimo ir chromo junginių kiekis odoje po chrominimo.

### 3.7. Odos bandinių infraraudonoji spektroskopinė analizė

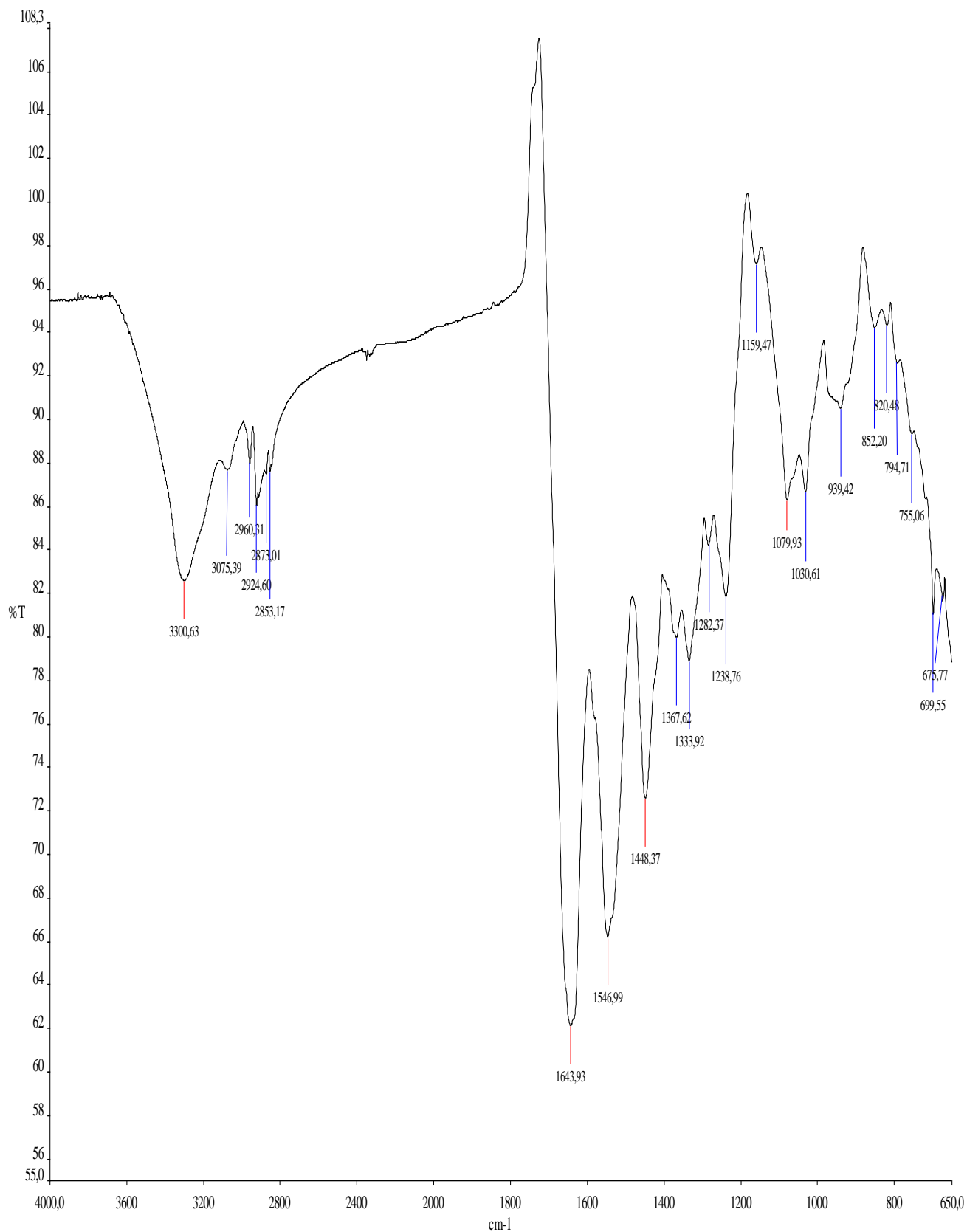
Siekiant išsiaiškinti galimus fermentinio plikavimo bandinių struktūros pokyčius atlikta jų infraraudonoji (IR) spektroskopinė analizė. Chromuoto pusgaminio analizės rezultatai pateikti 3.5 ir 3.6 paveiksluose bei 3.20 lentelėje. Struktūriniai pokyčiai IR spektruose atsispindi smailių padėties poslinkiais ir intensyvumu.

Spektras palyginti pasirinktos abiejų plikinimų bandiniams būdingos spektrų smailės. Vibracijos intervale  $3400 - 2500 \text{ cm}^{-1}$  yra būdingos vandeniliniams ryšiams (O-H, N-H ir C-H grupėms). Šiame intervale smailių intensyvumai ir jų padėtys spektruose yra panašūs tiek plikinant su FP priedu, tiek kalkėmis. Tai reiškia, kad vandenilinių ryšių kiekis yra panašus. Smailės, intervaluose  $1712 - 1589$ ,  $1589 - 1468$ ,  $1482 - 1410 \text{ cm}^{-1}$ , priskirtinos atitinkamai pirmai, antrai ir trečiai amidų juostai. Abiejų plikinimo metodų bandinių spektras būdingos panašaus intensyvumo ir padėties smailės. Kitos smailės, taip pat, pasižymėjo panašiu intensyvumu ir padėtimi.

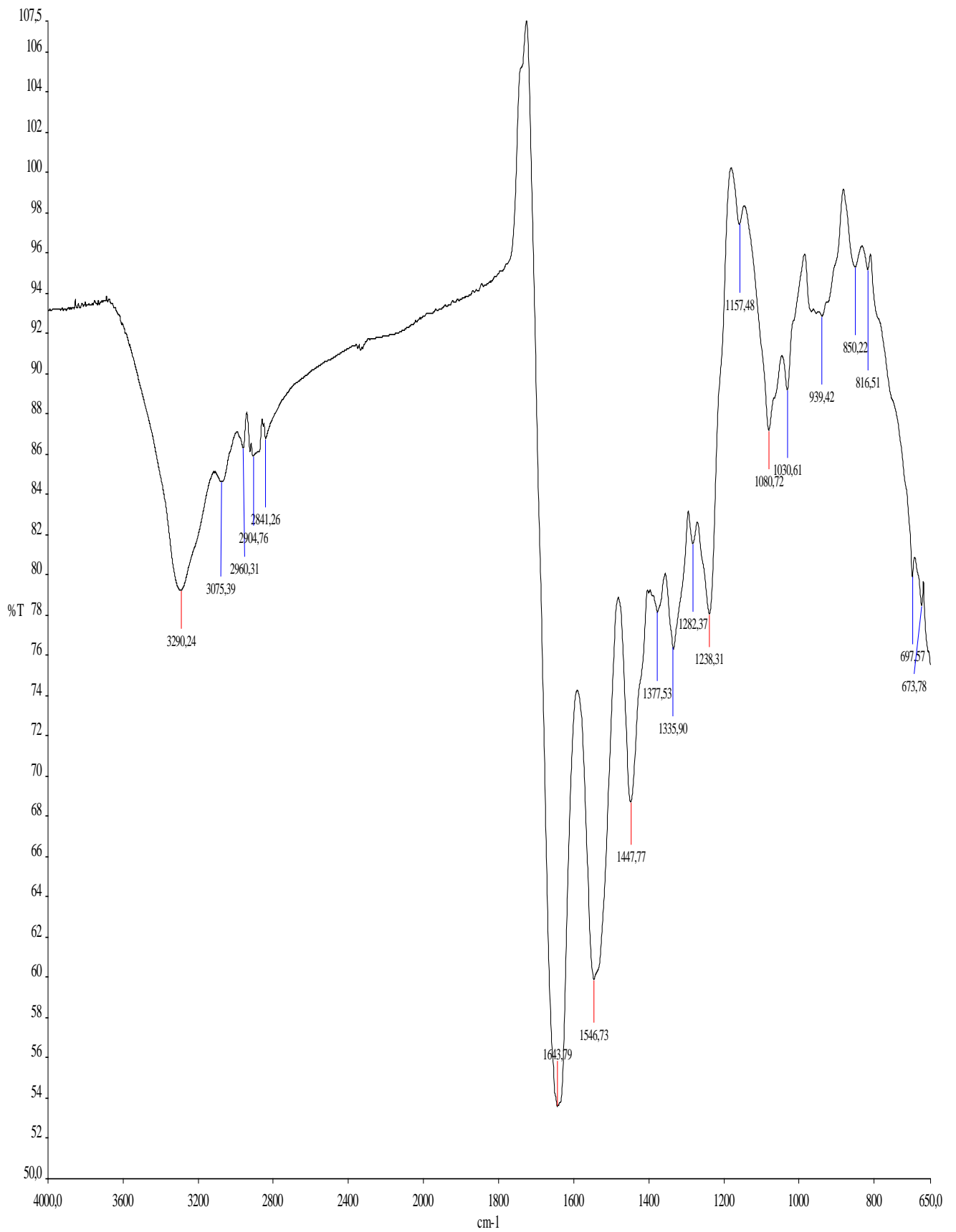
IR analizės metu nustatyta, kad FP apdorotų bandinių struktūra yra panaši tradiciniu plikinimu apdorotų bandinių struktūrai. Be to, visų bandinių spektras būdingos tos pačios smailės, o tai leidžia daryti išvadą, kad esminių pokyčių odos struktūroje apdorojus FP neįvyko.

3.20 lentelė. IR spektroskopijos kiekybinė analizė

Funkcinė grupė ar ryšys, kuriam priskiriami svyravimai	Smailės intervalas, $\text{cm}^{-1}$		Smailės maksimumo pozicija, $\text{cm}^{-1}$	
			Odų plikinimo būdas	
	Nuo	Iki	Fermentinis plikimas	Tradicinis plikimas
<b>N - H; O - H</b>	4000	3002	3290,24	3300,63
<b>C - H</b>	3002	2786	2904,76	2924,60
<b>N - H Pirma amidų juosta</b>	1712	1589	1643,79	1643,93
<b>Antra amidų juosta</b>	1589	1468	1546,73	1546,99
<b>Trečia amidų juosta</b>	1482	1410	1447,77	1448,37
<b>- NO<sub>2</sub></b>	1410	1305	1335,90	1333,92
<b>C - O</b>	1305	1174	1238,31	1238,76
<b>S = O</b>	1174	994	1080,72	1079,93
<b>C - H deformaciniai</b>	994	869	939,42	939,42



**3.5 pav.** Tradicinio plikimo odos bandinių IR spektrai po riebinimo proceso



**3.6 pav.** Odos bandinių plikintų FP Vilzim PRO ALK (0,1 % o.m.) IR spektrai po riebinimo proceso

### **3.8. Odos bandinių termogravimetrinė analizė**

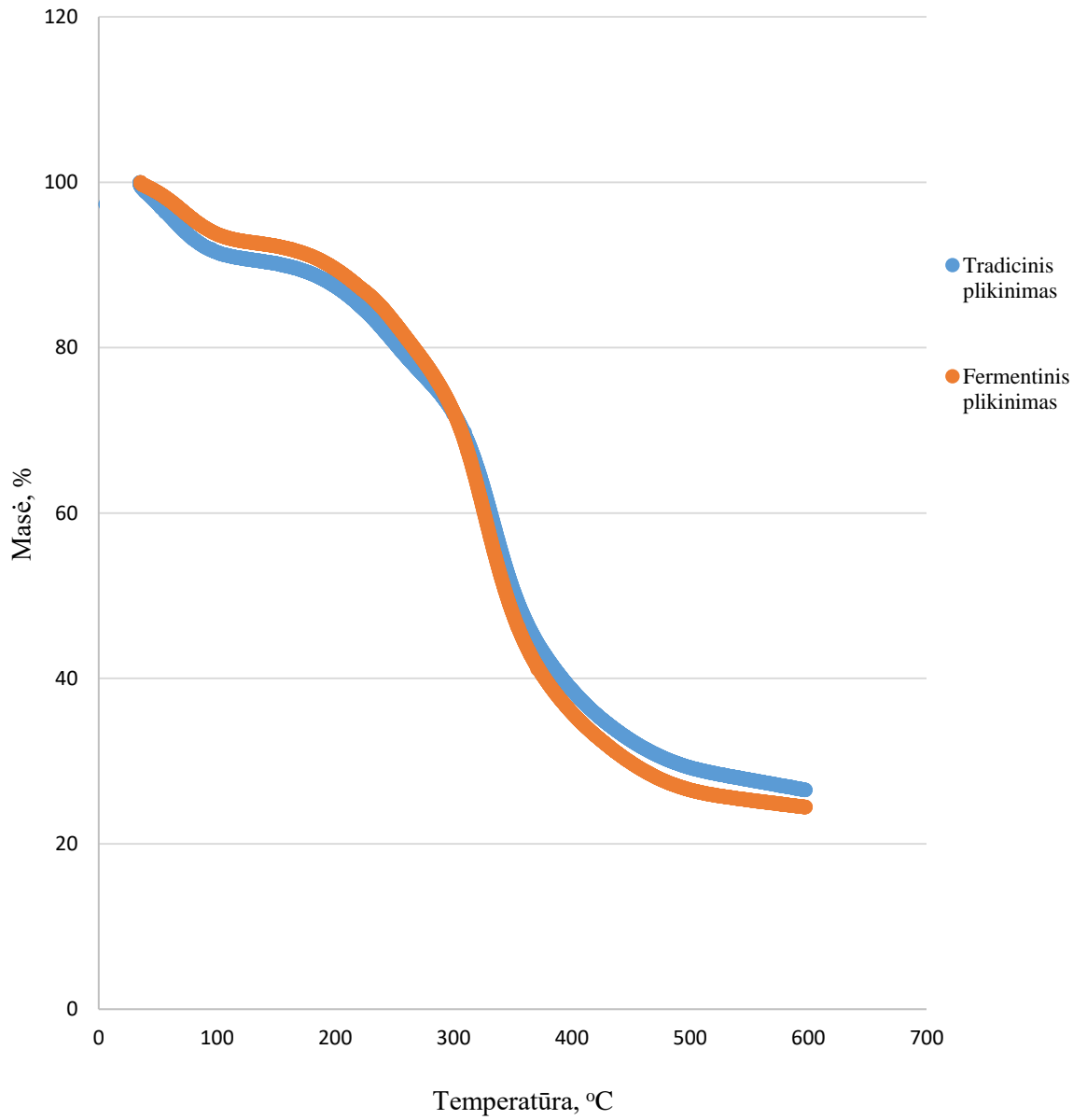
Siekiant įvertinti chrominto pūsgaminio bandinių savybes keliant aplinkos temperatūrą, buvo atlikta termogravimetrinė analizė. Tolygiai keliant temperatūrą buvo stebima fermentinio ir tradicinio plikimo bandinių masės kitimas.

Stebint skirtingų plikimų bandinių svorio praradimą, pastebimas panašus bandinių svorio mažėjimas. Keliant temperatūrą iki 320 °C didesniu masės praradimu pasižymėjo fermentinio plikimo bandiniai, nei apdoroti kalkėmis. Aukštesnėje temperatūroje didesniu masės praradimu pasižymėjo tradiciškai plikinti bandiniai. Vykdam termogravimetrinę bandinių analizę nuo 200 °C iki 400 °C, stebimas staigus bandinių masės mažėjimas.

Pasiekus aukščiausę eksperimento temperatūrą (597 °C) didesnė odos masė liko apdorotų tradiciniu plikimu - 26,5 %, negu fermentiniu plikimu paveiktų bandinių (24,5 %). Vertinant bendrą bandinių masės praradimą eksperimento metu, galima teigti, kad tiek plikinant fermentais, tiek kalkėmis gaunamas labai panašus temperatūros poveikis bandiniams. Tai, savo ruožtu, dar kartą patvirtina teiginį, kad abiem plikimo būdais gauti bandiniai yra panašūs savo savybėmis.



### Termogravimetrinė odos bandinių analizė

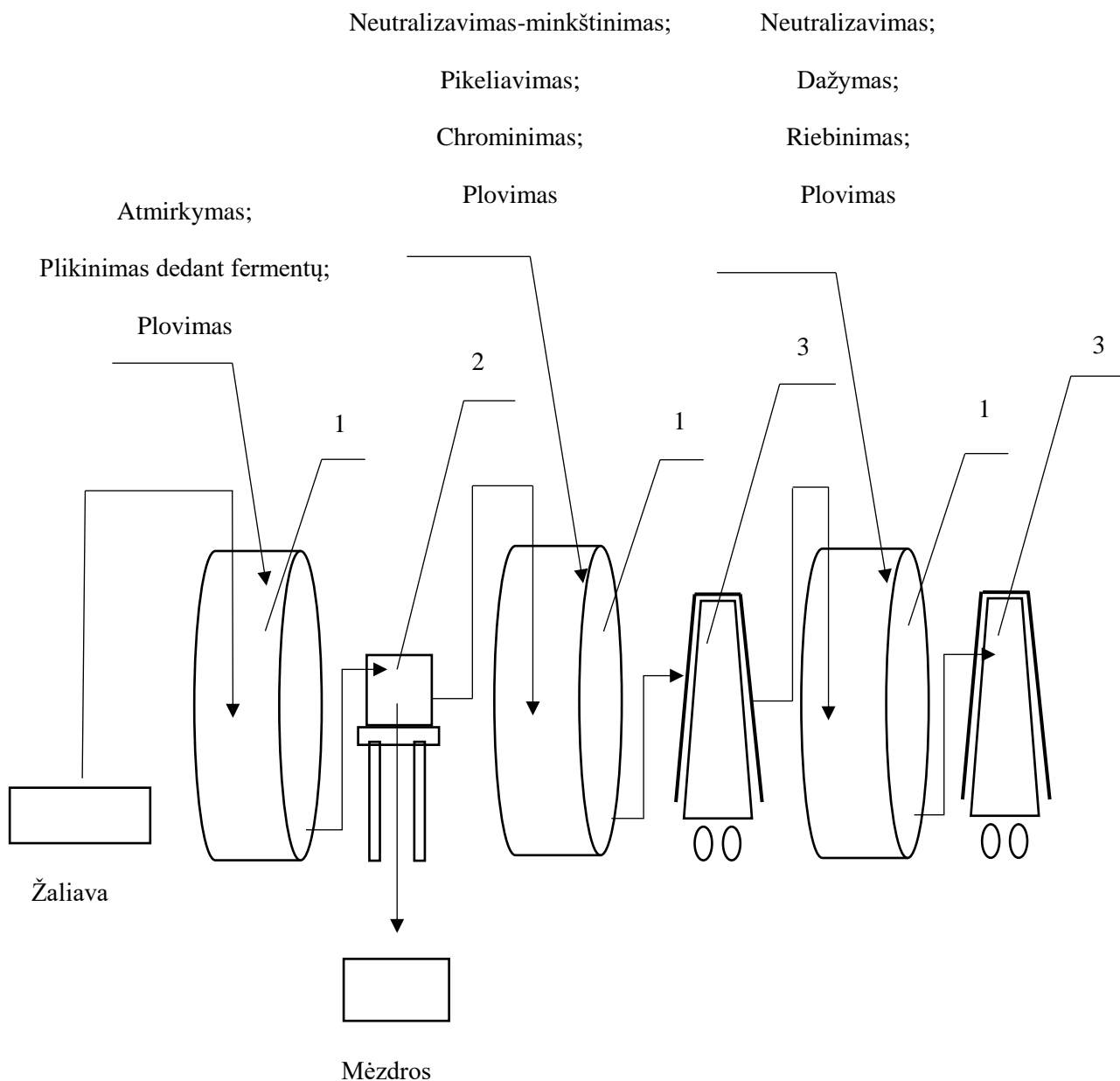


**3.7 pav.** Odos bandinių masės priklausomybė nuo temperatūros

#### 4. Rekomendacijos

Rekomenduojama plikinant, kai naudojamas natrio aluminatas ir natrio sulfidas, naudoti FP Vilzim PRO ALK. Patartina plikinimą dedant FP vykdyti šiomis sąlygomis: H<sub>2</sub>O – 100 % o. m.; temperatūra 25 °C; nepertraukiamai maišoma; FP – 0,1 % o.m.; NaAlO<sub>2</sub> – 1 % o.m.; Na<sub>2</sub>S – 12 g/. Procesui atlikti tinka įprastai išdirbant odas naudojama įranga.

Įprastinio chrominto pusgaminio išdirbimo procesų principinė aparatūrinė schema pavaizduota 4.1 paveiksle. Odos išdirbimo procesas pradamas sūdymu konservuotos odos (žaliavos) plovimu bei atmirkymu.



**4.1 pav.** Įprastinio chrominto pusgaminio išdirbimo procesų principinė aparatūrinė schema. 1 – būgnas, 2 – mėzdros, 3 – atsigulėjimo vėžimėlis.

Šio proceso metu odos mikrostruktūra priartinama prie šviežios odos mikrostruktūros ir drėgmės kiekio [2]. Tam naudojami  $20 \pm 2$  °C temperatūros vanduo ir atmirkymo tirpalai. Po proceso susidarę apdorojimo tirpalai nupilami, o oda lieka būgne.

Kitas odos išdirbimo procesas yra plikimas rekomenduojamomis sąlygomis. Po proceso apdorota oda vadinama plike. Susidarę apdorojimo tirpalai nupilami, o plikė mėzdrojama mėzdrojimo mašina. Nuo odos pašalinamos mėzdras siekiant geresnio cheminių medžiagų prasiskverbimo į plikę.

Plikės sukraunamos į kitą būgną, kuriame vykdomi plovimo ir neutralizavimo bei minkštinimo procesai. Minkštinimui naudojamas FP Codyemac 5.0 M. Efektyviam FP veikimui procesas vykdomas 36 – 38 °C temperatūroje. Po proceso susidarę apdorojimo tirpalai nupilami, o oda lieka būgne.

Kiti odos išdirbimo procesai yra pikeliavimas ir chrominimas. Minėtuose procesuose apdorojama 19 – 21 °C temperatūros tirpalais, tačiau dvi paskutines chromavimo valandas temperatūra pakeliama iki 59 – 61 °C, įpilant karšto vandens. Aukštoje temperatūroje fiksuojamos plikėje sorbuotos šikšninančios medžiagos. Po chrominimo gauti chrominti pusgaminiai ištiesiami ant atsigulėjimo vėžimėlio atsigulėjimui.

Galiausiai vykdomos plovimo, neutralizacijos, dažymo ir riebinimo operacijos. Pusgaminiai sukraunami į būgną. Neutralizacijos metu palaikoma 35 – 40 °C temperatūros tirpalai, o riebinimo metu 60 °C temperatūros tirpalai. Po proceso susidarę apdorojimo tirpalai nupilami, o pusgaminiai ištiesiami ant atsigulėjimo vėžimėlio atsigulėjimui.

## 5. Darbuotojų sauga ir sveikata

### 5.1. Darbo aplinkoje esantys ar galintys pasireikšti kenksmingi ir pavojingi profesinės rizikos veiksniai

Vykdamas odų išdirbimo technologija susiduriama su šiais fizikiniais rizikos veiksniais: triukšmas, vibracija, slidžios grindys (žr. 5.1 lentelę). Norint apsaugoti nuo triukšmo, kuris neviršija ribinės ekspozicijos vertės 87 dB, patartina naudoti ausines. Norint apsaugoti nuo paslydimo patartina vaikščioti nurodytais praėjimais, tačiau esant poreikiui dirbti ant slidžios dangos būtina naudoti neslystančią avalynę. Taip pat, reiktų vengti sąlyčio su vibruojančiais mechanizmais, tačiau prevencinių priemonių imtis nebūtina.

**5.1 lentelė.** Fizikinių veiksnių sukeltų pavojų, galinčių pakenkti sveikatai, identifikavimas.

Rizikos veiksnys keliantis pavojų profesinei saugai ir sveikatai	Rizikos veiksnio atsiradimo ar veikimo vieta	Rizikos veiksnio poveikio trukmė, dažnis	Prevencijos priemonių būtinumas
Triukšmas	Triukšmą keliančios mašinos	Poveikio trukmė 6 h	Patartina naudoti ausines
Vibracija	Vibraciją keliančios mašinos	Poveikio trukmė 2 h	Nebūtina
Slidžios grindys	Prie būgno, išėmus šlapią odą	Dažnis 3 - 4 kartai per darbo dieną	Neslystanti avalynė

Fizikiniai veiksniai galintys sukelti pavojų profesinei saugai ir sveikatai: karšti paviršiai ir judančios mašinų dalys (žr. 5.2 lentelę).

**5.2 lentelė.** Fizinių veiksnių sukeltų pavojų, galinčių pakenkti sveikatai, identifikavimas.

Rizikos veiksnys keliantis pavojų profesinei saugai ir sveikatai	Rizikos veiksnio atsiradimo ar veikimo vieta	Rizikos veiksnio poveikio trukmė, dažnis	Prevencijos priemonių būtinumas
Karštos medžiagos ir paviršiai	Įkaitę mašinų paviršiai	Dažnis 3 - 4 kartai per darbo dieną	Naudojamos pirštinės
Besisukančios ar judančios mašinų dalys	Besisukantis būgnas	Poveikio trukmė 8 h	Mašinų dalys uždengtos, atitinkamai paženklintos

Norint išvengti nudegimų dirbant prie įkaitusių paviršių būtina naudoti pirštines apsaugančias nuo karščio. Norint apsaugoti nuo susikirtimo su judančiomis mašinų dalimis būtina atkreipti dėmesį į geltona brūkšnine linija pažymėtas dalis [47].

**5.3 lentelė.** Cheminių veiksnių sukeltų pavojų, galinčių pakenkti sveikatai, identifikavimas.

Rizikos veiksnys keliantis pavojų profesinei saugai ir sveikatai	Rizikos veiksnio atsiradimo ar veikimo vieta	Rizikos veiksnio poveikio trukmė	Prevencijos priemonių būtinumas
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Technologinio proceso metu, naudojama būgne	Poveikio trukmė 10 - 15 min	Naudoti pirštines, respiratorius
Na <sub>2</sub> S	Technologinio proceso metu, naudojama būgne	Poveikio trukmė 10 - 15 min	Naudoti pirštines, respiratorius

Sieros rūgštis ir natrio sulfidas yra naudojamos kenksmingos medžiagos, kurių trumpalaikis poveikis labai kenksmingas, gali sukelti ūmius arba lėtinius profesinius susirgimus (žr. 5.3 lentelę). Norint apsisaugoti nuo šių medžiagų poveikio būtina naudoti pirštines ir respiratorius.

Biologinių, ergonominių ir psichosocialinių veiksnių sukelenčių pavojų sveikatai nepastebima.

## 5.2. Parenkamos kolektyvinės ir asmeninės apsaugos priemonės.

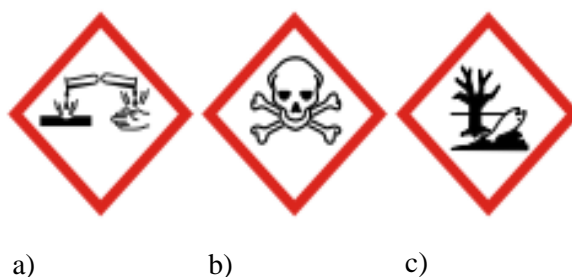
Norint užtikrinti daruotojų saugą ir sveikatą visų pirma darbo aplinkoje reikia įrengti kolektyvines apsaugas. Tokias kaip: atitinkamai paženklinti judančias mašinų dalis, prie būgno esantiems laiptams ir pakilimams įrengti turėklus, geltonomis linijomis paženklinti saugius pėsčiųjų praėjimus [48].

Atsižvelgiant į darbo aplinkoje veikiančius pavojingus profesinės rizikos veiksnius parenkamos šios asmeninės apsaugos priemonės: chalatas, ausinės, vienkartinės pirštinės, apsauginiai akiniai, neslystanti avalynė ir respiratoriai.

## 5.3. Tiriamajame darbe naudotos pavojingos cheminės medžiagos

### 5.3.1. Natrio sulfidas

Natrio sulfido ilgalaikio poveikio ribinis dydis -  $0,2 \text{ mg/m}^3$ .



5.1 pav. Cheminių medžiagų simboliai: a) ėdžioji medžiaga b) nuodinga medžiaga c) pavojinga aplinkai

### Pavojingumo frazės:

- H290 – gali ėsdinti metalus.
- H301+H311 – toksiška prarijus arba susilietus su oda.
- H314 – smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis.
- H400 – labai toksiška vandens organizmams.

### Atsargumo frazės – prevencinės:

- P273 – saugoti, kad nepatektų į aplinką.
- P280 – mėvėti apsaugines pirštines, dėvėti apsauginius drabužius, naudoti akių apsaugos priemones ar veido apsaugos priemones.

### Atsargumo frazės – atoveikis:

- P301+P330+P331 – prarijus išskalauti burną, neskatinėti vėmimo.
- P303+P361+P353 – patekus ant odos nusivilkti visus užterštus drabužius, nuplauti odą vandeniu ar po dušu.

P305+P351+P338 – patekus į akis kelias minutes atsargiai plauti vandeniu. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis.

P310 – skambinti į APSINUODIJIMŲ KONTROLĖS IR INFORMACIJOS BIURĄ arba kreiptis į gydytoją.

### **Pirmosios pagalbos priemonės**

Nedelsiant nusivilkti visus užterštus drabužius, pirmąją pagalbą suteikiančiojo apsaugai. Įkvėpus - į patalpą įleiskite gryno oro. Jei nukentėjas kvėpuoja netolygiai ar kvėpavimas sustoja, nedelsiant kviesti greitąją pagalbą ir suteikti pirmąją pagalbą. Patekus ant odos, nedelsiant gerai nuplauti dideliu kiekiu vandens. Reikia nedelsiant kreiptis į gydytoją, nes negydomų nudegimų vietose atsiras sunkiai gyjančios žaizdos. Po sąlyčio su akimis atmerktas akis nedelsinat 10 - 15 minučių skalauti tekančiu vandeniu bei kreiptis į gydytoją. Saugokite nesužeistą akį. Prarijus nedelsdami išskalaukite burną ir išgerkite daug vandens. Nurijus kyla stemplės ir skrandžio perforacijos pavojus (stiprus ėsdinantis poveikis). Nedelsiant kreiptis į gydytoją.

### **Priešgaisrinės priemonės**

Gesinimo priemonės pritaikyti prie gaisro aplinkos: vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas. Netinkama gesinimo priemonė yra vandens srovė. Gaisro metu gali susidaryti pavojingi degimo produktai - sieros oksidai.

#### **5.3.2. Sieros rūgštis**

Sieros rūgšties ilgalaikio poveikio ribinis dydis – 0,05 mg/m<sup>3</sup>, o trumpalaikio poveikio ribinis dydis 3 mg/m<sup>3</sup>.



5.2 pav. Ėdžioji medžiaga

### **Pavojingumo frazės:**

H290 – gali ėsdinti metalus

H314 – smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis

### **Atsargumo frazės – prevencinės:**

P280 – mūvėti apsaugines pirštines arba dėvėti apsauginius drabužius, naudoti akių (veido) apsaugos priemones.

### **Atsargumo frazės – atoveikis:**

P301+P330+P331 – prarijus išskalauti burną, neskatinėti vėmimo.

P303+P361+P353 – patekus ant odos nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius. Odą nuplauti vandeniu.

P305+P351+P338 – patekus į akis, jas atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis.

P310 – nedelsiant skambinti į APSINUODIJIMŲ KONTROLĖS IR INFORMACIJOS BIURĄ arba kreiptis į gydytoją.

### **Pirmosios pagalbos priemonės**

Nedelsiant nusivilkti visus užterštus drabužius, pirmąją pagalbą suteikiančiojo apsaugai. Įkvėpus - į patalpą įleiskite gryno oro. Abejotiniais atvejais arba neišnykstant simptomams kreipkitės medicininės pagalbos į gydytoją. Patekus ant odos, nedelsiant gerai nuplauti dideliu kiekiu vandens. Reikia nedelsiant kreiptis į gydytoją, nes negydomų nudegimų vietose atsiras sunkiai gyjančios žaizdos. Po sąlyčio su akimis atmerktas akis nedelsinat 10 - 15 minučių skalauti tekančiu vandeniu bei kreiptis į gydytoją. Prarijus nedelsdami išskalaukite burną ir išgerkite daug vandens. Nedelsiant kreiptis į gydytoją. Nurijus kyla stemplės ir skrandžio perforacijos pavojus (stiprus ėsdinantis poveikis).

### **Priešgaisrinės priemonės**

Gesinimo priemonės pritaikyti prie gaisro aplinkos: vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas. Netinkama gesinimo priemonė yra vandens srovė. Gaisro metu gali susidaryti pavojingi degimo produktai - sieros oksidai.

## Išvados

1. Fermentinis preparatas Vilzim PRO ALK aktyviausias esant pH vertei – 9,5. Didėjant  $\text{NaAlO}_2$  ir  $\text{Na}_2\text{S}$  koncentracijai tirpale fermentinio preparato proteolitinis aktyvumas mažėja.
2. Nustatyta, kad po 24 val. plikavimo 25 °C temperatūroje naudojant daugiau kaip 0,1 % plikės masės fermentinio preparato ir 12 g/l  $\text{Na}_2\text{S}$  koncentracijas pasiekiamas labai geras plikavimo efektyvumas, tačiau stipriai veikiamas kolagenas. Esant mažesniems minėtų medžiagų kiekiams blogėja plikavimo kokybė.
3. Optimalios plikavimo sąlygos yra tokios:  $\text{H}_2\text{O}$  – 100 % odos masės, temperatūra 25 °C, nepertraukiamai maišoma, fermentinis preparatas Vilzim PRO ALK – 0,1 % odos masės,  $\text{NaAlO}_2$  – 1 % odos masės,  $\text{Na}_2\text{S}$  – 12 g/, trukmė 24 valandos.
4. Infraraudonųjų spindulių spektroskopijos ir terminės gravimetrinės analizės metodais nustatyta, kad tiriamuoju ir tradiciniu būdais išdirbtos odos struktūra panaši. Kaitinant bandinius iki 597 °C temperatūros, bandinių apdorotų tradiciniu plikavimu liko 26,5 % pradinės odos masės, o bandinių paveiktų fermentiniu plikavimu – 24,5 %. Infraraudonosios spektroskopijos analizės metu nustatyta, kad visų bandinių spektrams būdingos tos pačios smailės, todėl esminių pokyčių odos struktūroje neįvyko.
5. Nustatyta, kad chromavimo proceso didesnis efektyvumas ir geresnių savybių pusgaminis gautas naudojant fermentiniu preparatu Vilzim PRO ALK plikintą odą – plikė sorbavo 95,3 % chromo junginių, lyginant su tradiciniu plikavimu, po kurio chrominant chromo junginių susinaudojo 92,6 %.



## Literatūros sąrašas

1. COVINGTON, Tony. *Tannig Chemistry*. Cambridge, 2009. ISBN: 978-0-85404-170-1
2. BALČIŪNIENĖ, Janina et al. *Šikšnų ir kailių technologijos pagrindai*. Kaunas: Technologija. 1999, p. 10 – 107.
3. PAUL, C. G., A. J. KOLARSICK, M. A. KOLARSICK. Anatomy and Physiology of the Skin. *Dermatology Nurses* [interaktyvus]. 2005, vol. 17, no. 1, p. 62 [žiūrėta 2019 m. kovo 14 d.]. Prieiga per: doi:10.1016/S0007-1226(78)90109-1
4. MAIBACH, Howard et al. Chapter 1 – Skin Structure and Function. *Applied Dermatotoxicology* [interaktyvus]. 2014, p. 1–10 [žiūrėta 2019 m. kovo 14 d.]. Prieiga per: doi:10.1016/B978-0-12-420130-9.00001-3
5. ALBANNA, Mohammad et al. Anatomy, Physiology, Histology, and Immunohistochemistry of Human Skin. *Skin Tissue Engineering and Regenerative Medicine* [interaktyvus]. 2016, p. 1–17 [žiūrėta 2019 m. kovo 15 d.]. ISBN: 978-0-12-801654-1. Prieiga per: doi:10.1016/B978-0-12-801654-1.00001-2
6. BOS, Kees Jan et al. Axial structure of the heterotypic collagen fibrils of vitreous humour and cartilage. *Journal of Molecular Biology* [interaktyvus]. 2011, vol. 306, no. 5, p. 1011–1022 [žiūrėta 2019 m. kovo 18 d.]. ISSN 0022-2836. Prieiga per: doi:10.1006/JMBI.2000.4429
7. GILABERTE, Y., L. PRIETO-TORRES, I. PASTUSHENKO, and A. JUARRANZ. Anatomy and Function of the Skin. *Nanoscience in Dermatology* [interaktyvus]. 2016 p. 1–14 [žiūrėta 2019 m. kovo 14 d.]. Prieiga per: doi:10.1016/B978-0-12-802926-8.00001-X
8. QIU, Yimin et al. Collagen Glycine missense mutations: Effect of residue identity on collagen structure and integrin binding. *Journal of Structural Biology* [interaktyvus]. 2018, vol. 203, no. 3, p. 255–262 [žiūrėta 2019 m. kovo 18 d.]. ISSN 1047-8477. Prieiga per: doi:10.1016/J.JSB.2018.05.003
9. GELSE, K., E. POSCHL, and T. AIGNER. Collagens—structure, function, and biosynthesis. *Advanced Drug Delivery Reviews* [interaktyvus]. 2003, vol. 55, no. 12, p. 1531–1546 [žiūrėta 2019 m. kovo 18 d.]. ISSN 0169-409X. Prieiga per: doi:10.1016/J.ADDR.2003.08.002
10. KADLER, Karl E., Adele HILL, and Elizabeth G. CANTY-LAIRD. Collagen fibrillogenesis: fibronectin, integrins, and minor collagens as organizers and nucleators. *Current Opinion in Cell Biology* [interaktyvus]. 2008, vol. 20, no. 5, p. 495–501 [žiūrėta 2019 m. kovo 23 d.]. ISSN 09550674. Prieiga per internetą: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceb.2008.06.008>
11. ROSSERT, Jerome and Benoit de CROMBRUGGHE. Type I Collagen: Structure, Synthesis, and Regulation. *Principles of Bone Biology* [interaktyvus]. 2002, p. 189–205 [žiūrėta 2019 m. kovo 18 d.]. ISBN 9780120986521. Prieiga per: doi:10.1016/B978-012098652-1.50114-1
12. RODELLA, Luigi F. et al. The human hair: from anatomy to physiology. *International Journal of Dermatology* [interaktyvus]. 2013, vol. 53, no. 3, p. 331–34 [žiūrėta 2019 m. kovo 20 d.]. Prieiga per: doi:10.1111/ijd.12362
13. JONES, Leslie N. Hair structure anatomy and comparative anatomy. *Clinics in Dermatology* [interaktyvus]. 2001, vol. 19, no. 2, p. 95–103 [žiūrėta 2019 m. kovo 24 d.]. ISSN 0738081X Prieiga per: doi:10.1016/S0738-081X(00)00120-6
14. LAI-CHEONG, Joey E. and John A. MCGRATH. Structure and function of skin, hair and nails. *Medicine* [interaktyvus]. Baltimore, 2017, vol. 45, no. 6, p. 347–351 [žiūrėta 2019 m. kovo 25 d.]. ISSN 13573039. Prieiga per: doi:10.1016/j.mpmed.2017.03.004

15. BRAGULLA, Hermann H. and Dominique G. HOMBERGER. Structure and functions of keratin proteins in simple, stratified, keratinized and cornified epithelia. *Journal of Anatomy* [interaktyvus]. 2009, vol. 214, no. 4, p. 516–559 [žiūrėta 2019 m. kovo 26 d.]. ISSN 00218782. Prieiga per: doi:10.1111/j.1469-7580.2009.01066.x
16. WANG, Bin et al. Keratin: Structure, mechanical properties, occurrence in biological organisms, and efforts at bioinspiration. *Progress in Materials Science* [interaktyvus]. 2016, vol. 76, p. 229–318 [žiūrėta 2019 m. kovo 26 d.]. ISSN 0079-6425. Prieiga per: doi:10.1016/J.PMATSCI.2015.06.001
17. KADIR, Murat et al. The structure of the ‘amorphous’ matrix of keratins. *Journal of Structural Biology* [interaktyvus]. 2017, vol. 198, no. 2, p. 116–123 [žiūrėta 2019 m. kovo 26 d.]. Prieiga per: doi:10.1016/J.PMATSCI.2015.06.001
18. JIAN, Song, Tao WENYI, and Chen WUYONG. Studies on the application of ultrasound in leather enzymatic unhairing. *Ultrasonics Sonochemistry* [interaktyvus]. 2010, vol. 17, no. 2, p. 376–382 [žiūrėta 2019 m. kovo 23 d.]. Prieiga per: doi:10.1016/J.ULTSONCH.2009.10.003
19. JIAN, Song, Tao WENYI, and Chen WUYONG. Kinetics of enzymatic unhairing by protease in leather industry. *Journal of Cleaner Production* [interaktyvus]. 2011, vol. 19, no. 4, p. 325–331 [žiūrėta 2019 m. kovo 23 d.]. ISSN 0959-6526. Prieiga per: doi:10.1016/J.JCLEPRO.2010.10.011
20. SIVASUBRAMANIAN, S., B. M. MANOHAR, and R. PUVANAKRISHNAN. Mechanism of enzymatic dehairing of skins using a bacterial alkaline protease. *Chemosphere* [interaktyvus]. 2008, vol. 70, no. 6, p. 1025–1034 [žiūrėta 2019 m. kovo 28 d.]. ISSN 0045-6535
21. MORERA, Josep M., Esther BARTOLI and Rosa M. GAVILANES. Hide unhairing: achieving lower pollution loads, decreased wastewater toxicity and solid waste reduction. *Journal of Cleaner Production* [interaktyvus]. 2016, vol. 112, p. 3040–3047 [žiūrėta 2019 m. kovo 28 d.]. ISSN 0959-6526. Prieiga per: doi:10.1016/J.JCLEPRO.2015.11.028
22. SIVASUBRAMANIAN, S., B. M. MANOHAR, A. RAJARAM, and R. PUVANAKRISHNAN. “Ecofriendly lime and sulfide free enzymatic dehairing of skins and hides using a bacterial alkaline protease. *Chemosphere* [interaktyvus]. 2008, vol. 70, no. 6, p. 1015–1024 [žiūrėta 2019 m. kovo 29 d.]. Prieiga per: doi:10.1016/J.CHEMOSPHERE.2007.09.036
23. HASHEM, ABUL Md, SAMSUL Md AREFIN, and Marjjuk AHMED. Estimation and Environmental Effect of Tannery Effluent from Wet Salted Goat Skin in Beam House Operations: Bangladesh Perspective. *International Journal of Environment* [interaktyvus]. 2014, vol. 4, no. 2, p. 39–45 [žiūrėta 2019 m. kovo 29 d.]. ISSN 2186-0009
24. HASHEM, Abul Md and Abu JOR. Gaseous Air Pollutants and its Environmental Effect-Emitted from the Tanning Industry at Hazaribagh, Bangladesh. *American Journal of Engineering Research* [interaktyvus]. 2015, vol. 04, no. 05, p. 138–144 [žiūrėta 2019 m. balandžio 2 d.]. ISSN 2320-0936
25. ANDRIOLI, E., L. PETRY, and M. GUTTERRES. Environmentally friendly hide unhairing: Enzymatic-oxidative unhairing as an alternative to use of lime and sodium sulfide. *Process Safety and Environmental Protection* [interaktyvus]. 2015, vol. 93, p. 9–17 [žiūrėta 2019 m. balandžio 2 d.]. Prieiga per: doi:10.1016/J.PSEP.2014.06.001
26. ANZANI, Cecilia et al. Towards environmentally friendly skin unhairing process: A comparison between enzymatic and oxidative methods and analysis of the protein fraction of the related wastewaters. *Journal of Cleaner Production* [interaktyvus]. October 2017, vol. 164, p. 1446–

- 1454 [žiūrėta 2019 m. balandžio 5 d.]. ISSN 0959-6526. Prieiga per: doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2017.07.071
27. SARAVANAN, P., T. SHINY RENITHA, M. K. GOWTHAMAN, and N. R. KAMINI. Understanding the chemical free enzyme based cleaner unhairing process in leather manufacturing. *Journal of Cleaner Production* [interaktyvus]. 2014, vol. 79, p. 258–264 [žiūrėta 2019 m. balandžio 5 d.]. Prieiga per: doi:1016/J.JCLEPRO.2014.05.022
  28. GUPTA, Rishikesh Kumar et al. Scale-up of an alkaline protease from *Bacillus pumilus* MTCC 7514 utilizing fish meal as a sole source of nutrients. *Journal of Microbiology and Biotechnology* [interaktyvus]. 2012, vol. 22, no. 9, p. 1230–1236 [žiūrėta 2019 m. balandžio 6 d.]. ISSN 10177825. Prieiga per: doi: 10.4014/jmb.1203.0302
  29. DETTMER, A. et al. Optimization of the Biotechnological Process for Hide Unhairing in Substitution of Toxic Sulfides. *Chemical Engineering and Technology* [interaktyvus]. 2012, vol. 35, no. 5, p. 803–810 [žiūrėta 2019 m. balandžio 6 d.]. ISSN 09307516. Prieiga per: doi: 10.1002/ceat.201100350
  30. VALEIKA, Virgilijus, Kęstutis BELEŠKA, Violeta VALEIKIENĖ and Vytautas KOLODZEISKIS. An approach to cleaner production: from hair burning to hair saving using a lime-free unhairing system. *Journal of Cleaner Production* [interaktyvus]. 2009, vol. 17, no. 2, p. 214–221 [žiūrėta 2019 m. kovo 25 d.]. ISSN 0959-6526. Prieiga per: doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2008.04.010
  31. GALARZA, B. C. et al. Alternative Technologies for Adding Value to Bovine Hair Waste. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists* [interaktyvus]. January, 2016, vol. 94, p. 24–32 [žiūrėta 2019 m. kovo 26 d.]. Prieiga per internetą: [https://www.researchgate.net/profile/Roque\\_Hours/publication/288595576\\_Alternative\\_technologies\\_for\\_adding\\_value\\_to\\_bovine\\_hair\\_waste/links/568abb708ae1975839da375/Alternative-technologies-for-adding-value-to-bovine-hair-waste.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Roque_Hours/publication/288595576_Alternative_technologies_for_adding_value_to_bovine_hair_waste/links/568abb708ae1975839da375/Alternative-technologies-for-adding-value-to-bovine-hair-waste.pdf)
  32. FRENDRUP, Willy. Hair-Save Methods in Leather Processing. *United Nations Industrial Development Organization* [interaktyvus]. September, 2000, p. 1-37 [žiūrėta 2019 m. balandžio 12 d.]. Prieiga per internetą: <https://leatherpanel.org/sites/default/files/publications-attachments/hairsavingfrendrup.pdf>
  33. BELESKA, Kęstutis, Virgilijus VALEIKA, Justa ŠIRVAITYTĖ, Rasa ALABURDAITĖ and Violeta VALEIKIENĖ. Peculiarities of Neutralization of Lime-Free Pelt Obtained Using Sodium Aluminate [interaktyvus]. October, 2017, p. 323–328 [žiūrėta 2019 m. balandžio 14 d.]. Prieiga per: doi:10.24264/icams-2016.iii.2
  34. VALEIKA, Virgilijus, Kęstutis BELEŠKA, Violeta VALEIKIENĖ, and Vytautas KOLODZEISKIS. An approach to cleaner production: from hair burning to hair saving using a lime-free unhairing system. *Journal of Cleaner Production* [interaktyvus]. 2009, vol. 17, no. 2, p. 214–221 [žiūrėta 2019 m. balandžio 15 d.]. ISSN 0959-6526. Prieiga per: doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2008.04.010
  35. ŠIRVAITYTĖ, Justa, Kęstutis BELEŠKA, Rasa ALABURDAITĖ, Ineta KOMIČIŪTĖ, and Virgilijus VALEIKA. Immunization effect of sodium aluminate on wool. *Fibres and Textiles in Eastern Europe* [interaktyvus]. 2017, vol. 25, no. 5, p. 42–46 [žiūrėta 2019 m. balandžio 16 d.]. ISSN 12303666. Prieiga per: doi:10.5604/01.3001.0010.4626
  36. ГОЛОВТЕЕВА Б. А., А. Б. КУЦИДИ, А. Л. САНКИН. *Легкая и пищевая промышленность*. Москва, 1982.

37. PUVANAKRISHNAN R., and S. DHAR. Enzyme Technology in Beamhouse Practice. *Niclai Publication* [interaktyvus]. Indija, 1988, p. 178 – 180 [žiūrėta 2019 m. balandžio 18 d.]. Prieiga per internetą:  
<https://pdfs.semanticscholar.org/cf6d/f0de7836602bd50c79269d4fa19c68032017.pdf>
38. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS. [LST ISO 3380:2002]. *Oda. Fizikiniai ir mechaniniai bandymai. Susitraukimo temperatūra iki 100 °C nustatymas.*
39. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS. [LST ISO 3380:2002]. *Oda. Fizikiniai ir mechaniniai bandymai. Susitraukimo temperatūros virš 100 °C nustatymas.*
40. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS [LST EN ISO 5398-1:2007]. *Oda. Cheminis chromo oksido kiekio nustatymas. 1 dalis. Kiekybinis įvertinimas titravimo būdu.*
41. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS [LST EN ISO 4684:2006]. *Oda. Cheminiai tyrimai. Lakiųjų medžiagų nustatymas.*
42. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS [LST EN ISO 4048:2008]. *Oda. Cheminiai tyrimai. Dichlormetane tirpios medžiagos ir laisvųjų riebalų rūgščių kiekio nustatymas.*
43. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS [LST EN ISO 2589:2002]. *Oda. Fizikiniai ir mechaniniai bandymai. Storio nustatymas.*
44. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS [LST EN ISO 3376:2002]. *Išdirbta oda. Fizikiniai ir mechaniniai bandymai. Tempiamojo stiprio ir santykinės ištisos nustatymas.*
45. SIRVAITYTĖ, J., J. SIUGZDAITĖ and V. VALEIKA. Application of Commercial Essential Oils of Eucalyptus and Lavender as Natural Preservative for Leather Tanning Industry. *Revista de Chimie* [interaktyvus]. Bucharest, 2011, vol. 62, no. 9, p. 884–893 [žiūrėta 2019 m. balandžio 20 d.]. ISSN 0034-7752.
46. LIU, Ji-da and Chang BIAN. Thermogravimetric Analysis of Arson Evidence. *Procedia Engineering* [interaktyvus]. 2018, vol. 211, p. 456–462 [žiūrėta 2019 m. balandžio 20 d.]. ISSN 1877-7058. Prieiga per: doi: 10.1016/J.PROENG.2017.12.036
47. Darbo įrenginių naudojimo bendrieji nuostatai, patvirtinti Lietuvos Respublikos socialinės apsaugos ir darbo ministro 1999 m. gruodžio 22 d. įsakymu Nr.102.
48. Darbuotojų aprūpinimo asmeninėmis apsauginėmis priemonėmis nuostatai, patvirtinti Lietuvos Respublikos socialinės apsaugos ministro 2007 m. lapkričio 26 d. įsakymu Nr.A1-331.

## Priedai

### 1 priedas. Fermentinio preparato Vilzim PRO ALK aprašas



Product description

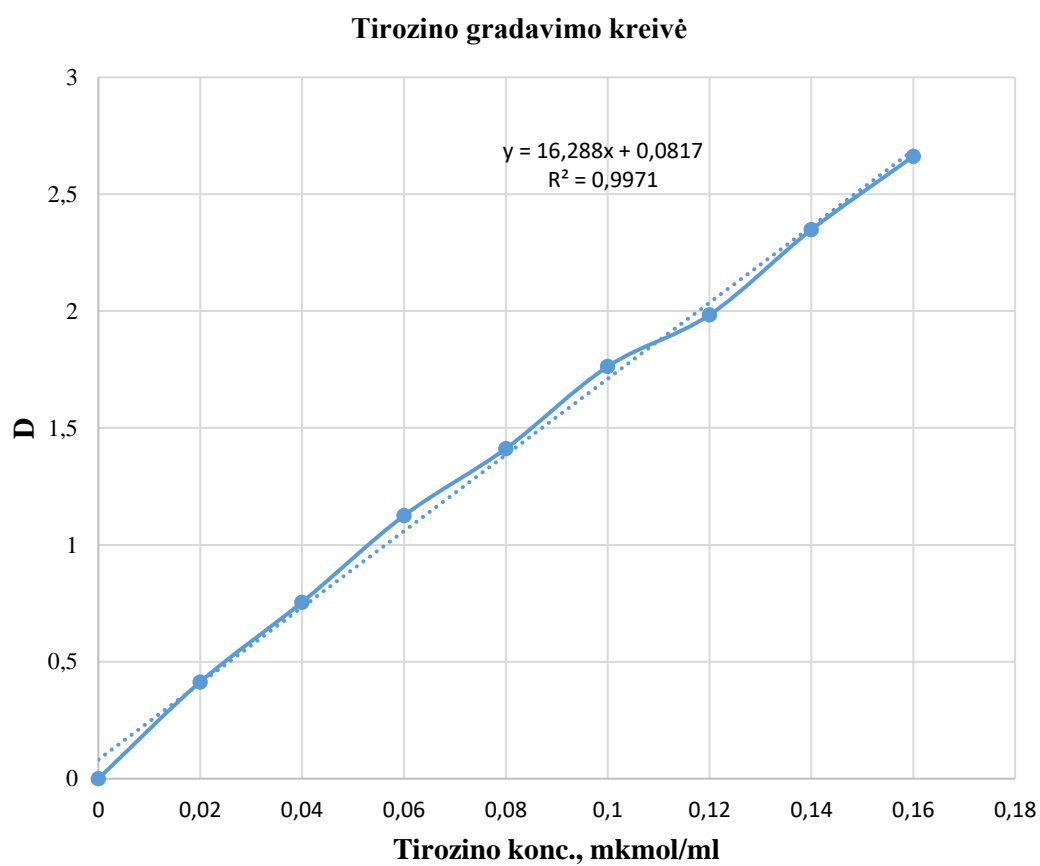
**Vilzim® PRO ALK**

Alkaline protease

<b>Description</b>	<b>"Vilzim PRO ALK"</b> – is a bacterial alkaline protease produced from a non-genetically modified <i>Bacillus licheniformis</i> . It is an endo-peptidase capable of hydrolyzing the interior peptides bonds of protein molecules under alkaline conditions (pH 9-12). It is mainly used in the industry of detergent, leather depilation, silk degumming and protein hydrolysis etc.
<b>Properties</b>	<b>"Vilzim PRO ALK"</b> – Tawny color powder, Color intensity is not an indication of enzyme activity. One unit (U/g) equals to the amount of enzyme, which hydrolyzes casein to get 1µg of tyrosine in 1min. at 40°C and pH 10,5. Optimal conditions are the temperature <b>35-45°C and pH 9-10,5</b> Effective conditions are the temperature <b>25-65°C and pH 6-12</b> Protease activity > <b>200.000 U/g</b> Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> can protect and activate this product; Cu <sup>2+</sup> and Hg <sup>2+</sup> can suppress this product.
<b>Use level</b>	<b>"Vilzim PRO ALK"</b> – the exact requirements depends on the process and protein substrate concentration, degree of desired protein hydrolyzes, pH, temperature and time.
<b>Storage stability</b>	<b>"Vilzim PRO ALK"</b> – has less than a 10% activity loss after 12 month when stored at 25°C out of direct sunlight and in the original closed container. Storage life can be extended by storing under refrigeration at 5°C . Do not freeze.
<b>Packaging</b>	<b>"Vilzim PRO ALK"</b> – is packaged in <b>20 kg</b> carbon drum.

JSC "Baltijos Enzimai" , Zemaite str. 6, Vilnius, LT-03201 Lithuania  
Tel./fax.: + 370 5 233 3641 mob.: + 370 640 15959  
[info@vilzim.com](mailto:info@vilzim.com) [www.vilzim.com](http://www.vilzim.com)

## 2 priedas. Tirozino gradavimo kreivė



## 3 priedas. Hidroksiprolino gradavimo kreivė

