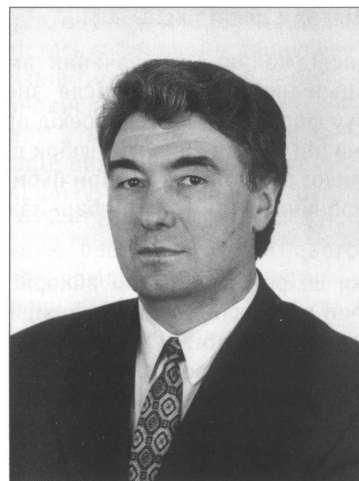


УДК 675.023-83

В.І.ЛІЩУК, канд. техн. наук
(Київський національний університет технологій та дизайну)

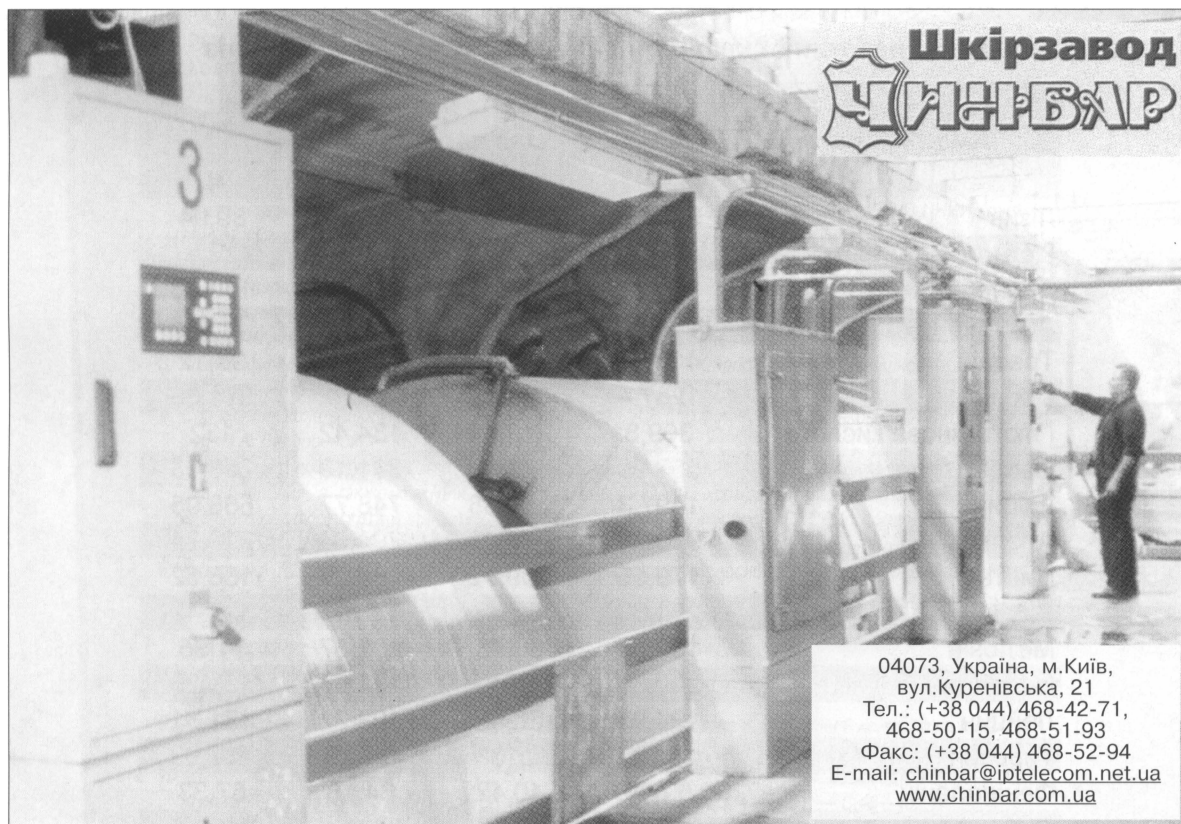
Дослідження впливу формальдегіду на амінокислотний склад відпрацьованих зольних розчинів

Influence of methods unhairing and liming on aminoacid composition of waste liquors is investigated. It is shown, that use of formaldehyde during an immunization of the hair by calcium hydroxide promotes decrease in them of total of amino acids, including diaminocarbonic, aminodicarbonic and sulfur amino acid. It is established, that with participation of formaldehyde and of awake groups of above-enumerated amino acids and -SOH and -SH groups in frame of keratin are formed the communications, which supplementary steady against action of alkaline reagents. These communications promote safety of a hair and the protection of environment.



Особливістю відмочувально-зольних процесів є використання значної кількості токсичних матеріалів і води. Через те стічні води шкіряних заводів містять механічні домішки, речовини колоїдних та молекулярних розмірів у середній кількості, г/дм³ [1]: щільного осаду — 170; завислих речовин — 4,4; азоту амонійного — 2,5; хлоридів — 28,8; сульфатів — 22. Після зоління у виробничі каналізаційні стоки надходить понад 50% усіх забруднень [2], в тому числі сульфідів понад 90 % з вмістом 4...6 S₂ г/дм³. При цьому показник хімічного споживання кисню (ХСК) для окиснення органічної складової стічних вод сягає 35 г/дм³. Однак, в каналізацію міста Києва мають скидатися стічні води з такими граничними нормами вмісту [3], г/дм³: сульфідів — 0,0015; хлоридів — 0,35; сульфатів — 0,5; завислих та спливаючих речовин — 0,5; з повним БСК — 0,5 і ХСК — 0,8. Проблема забруднення зумовлена, значною мірою,

невідповідністю технологій сучасного виробництва вимогам, недотримання яких призводить до різкого зростання навантаження на довкілля. Відставання технології зумовлюється низкою причин, поміж яких: інерційність виробництва, недостатність наукових досліджень, відставання екологічних досліджень, відсутність критеріїв оцінки наслідків діяльності виробництва з урахуванням вимог захисту довкілля. Повною мірою це стосується й технології шкіри і особливо зневолошувально-зольних процесів, відпрацьовані розчини яких дуже шкідливі для довкілля, бо містять низку речовин, що є біологічно нерозчинними і токсичними. До них слід віднести, насамперед, продукти гідролізу кератину волосу та епідермісу, вміст яких у відпрацьованих розчинах залежить від способу проведення процесу зневолошування-зоління і використовуваних хімічних матеріалів.



04073, Україна, м.Київ,
вул.Куренівська, 21
Тел.: (+38 044) 468-42-71,
468-50-15, 468-51-93
Факс: (+38 044) 468-52-94
E-mail: chinbar@iptelecom.net.ua
www.chinbar.com.ua

Підвісні барабани Dose для відмочувально-зольних процесів.

Об'єкти та методи досліджень

Об'єктом дослідження є визначення амінокислотного складу відпрацьованих розчинів після зневолошування-зоління й впливу формальдегіду на перехід протеїнів волосу в зольні розчини під час виробництва шкіри для верху взуття з сировини великої рогатої худоби. При цьому сировину обробляли за виробничих умов ЗАТ «Чинбар» за варіантами, поданими далі.

Для обробки шкіряної сировини використовували різні режими та хімічні матеріали. Досліджено відпрацьовані розчини чотирьох способів зневолошування-зоління. Відповідно до варіанта 1 зневолошування-зоління провадили за типовою технологією, що передбачає «спалювання» волосу [4]; за варіантом 2 — за типовою технологією із збереженням волосу [5]; за варіантом 3 — зневолошування-зоління виконували з попередньою імунізацією волосу гідроксидом кальцію з витратою 1,1% від маси мокросолоної сировини за температури 28°C протягом 50 хв при РК=0,8; за варіантом 4 — аналогічно варіанту 3, проте в імунізаційний розчин додавали формальдегід у кількості 0,064% від маси мокросолоної сировини.

Якісний та кількісний склад амінокислот визначали методом іонообмінної хроматографії на колонках, що дає змогу уникнути окислення їх на повітрі. Відпрацьовані зольні рідини попередньо упарювали до відповідної концентрації, після чого здійснювали нейтралізацію та осадження білкових речовин розчином кислоти. Результати відтворювали на автоматичному аналізаторі кислот типу Т-339 виробництва «Мікротехніка» (Чехія) на сульфополістирольних іонообмінних смолах Ostion LGANB в Li-цитратному буферному одноколонковому режимі [6].

Постановка завдання

Зміна режиму та способу зневолошування-зоління, використання нових хімічних матеріалів значно впливають на хімічний склад та концентрацію складових відпрацьованих розчинів. Вони можуть значно різнитися за вищенаведеними характеристиками, токсичністю, окислюваністю тощо. Дослідження складу відпрацьованих зольних розчинів має велике значення, по-перше, для визначення якості проведення процесів зневолошування-зоління, вибору оптимальних варіантів очистки та подальшого використання відпрацьованих розчинів, по-друге, аналізуючи їх амінокислотний склад можна, у випадку використання нових хімічних матеріалів, міркувати про їх можливу взаємодію як з білковими компонентами дерми, так і кератином волосу та епідермісу.

Результати та їх обговорення

Відомо, що залежно від інтенсивності впливу лужних реагентів на кератин волосу, можливе його пошкодження й деструкція, насамперед, через гідроліз дисульфідних зв'язків. Існує пропорційна залежність між міцністю волосу і вмістом дисульфідних зв'язків: зниження кількості дисульфідних зв'язків (вмісту цистину) призводить до зниження міцності волосу. Міцність волосу залежить також від довжини поліпептидного ланцюга, гідролізу пептидних, а також інших між- та внутрішньомолекулярних зв'язків у кератині [7]. Очевидно, що такі зміни кератину волосу, зумовлені гідролізом вищезазначених зв'язків лужними реагентами, призведуть до зменшення в гідролізатах такого волосу, в першу чергу, сірковмісних та інших амінокислот й підвищення їх вмісту у відпрацьованих розчинах. Це може свідчити про деструктивні зміни у кератині волосу, які негативно впливають на його якість.

Амінокислотний склад відпрацьованих зольних розчинів

Амінокислота	Склад зольних розчинів, мк/моль, за варіантом			
	1	2	3	4
Лізин	229,19	85,5	101,87	89,94
Гістидин	157,51	87,5	116,69	122,67
Аргінін	360,97	228,61	320,9	149,08
Аспарагінова кислота	618,81	103,13	366,74	299,16
Треонін	413,61	82,72	91,92	98,12
Серин	1267,4	304,82	320,9	371,58
Глютамінова кислота	309,8	243,41	184,42	132
Пролін	557,29	177,32	281,19	258,03
Гліцин	1497,3	267,38	748,77	668,95
Аланін	920,74	217,63	204,63	210,24
Цистеїн	179,55	109,72	166,27	136,52
Валін	231,39	92,55	123,42	127,42
Метіонін	183,35	68,75	102,87	71,35
Ізолейцин	200,54	160,43	222,85	136,25
Лейцин	194,95	36,55	108,32	131,81
Тирозин	158,23	87,03	146,53	137,99
Фенілаланін	50,05	40,42	64,18	57,33
Сума	7530,8	2390	3671,8	3198,5

Результати дослідження амінокислотного складу відпрацьованих зольних розчинів наведених вище варіантів зневолошування-зоління наведено в таблиці.

Аналізуючи подані у таблиці дані, можна констатувати, що для досліджуваних варіантів обробки спостерігається перехід у розчин амінокислот усіх найважливіших груп, характерних для кератину волосу. Для варіанта 4, за яким обробку волосу на стадії імунізації провадили з використанням формальдегіду, характерні більш низькі показники вмісту у відпрацьованому розчині амінокислот з бічним ланцюгом, який містить аміногрупу, карбоксильну групу та амінокислоти із вмістом сірки, порівняно з їх вмістом у відпрацьованих розчинах, отриманих за варіантом 1 (зневолошування-зоління із спалюванням волосу) та варіантом 3, що передбачає попередню імунізацію волосу гідроксидом кальцію за відсутності формальдегіду.

Зважаючи на результати проведеного автором статті дослідження амінокислотного складу волосу, що свідчить про більш високий вміст діамінокарбонових і сірковмісних амінокислот у волоссі, обробленому за варіантом 4, порівняно з волосом, обробленим за варіантом 3, можна стверджувати, що формальдегід на стадії імунізації взаємодіє з активними групами структури кератину [8].

Така взаємодія, очевидно, відбувається завдяки амінокислотам, що містять у боковому ланцюжку аміногрупи з утворенням зв'язків типу $\text{—NH—CH}_2\text{—NH—}$, із залишками карбонових амінокислот за місцем амідогруп поліпептидного ланцюжка з утворенням зв'язків типу $\text{—CH}_2\text{—N=}$, а також взаємодії цих груп за участю формальдегіду з продуктами гідролізу дисульфідних груп з утворенням зв'язків типу $\text{—S—CH}_2\text{—NH—}$, $\text{—S—CH}_2\text{—N=}$, стійких проти дії лужних реагентів. Крім цього можлива й взаємодія формальдегіду тільки з групами —SH цистеїну з утворенням зв'язку типу $\text{—S—CH}_2\text{—S—}$ та з амінокислотами, що містять у боковому ланцюжку гідроксильні групи.

Можливість взаємодії формальдегіду з кератином волосу з утворенням наведених вище зв'язків потверджується дослідженнями інших авторів [9], а також проведеннями автором статті ІЧ-спектроскопічними дослідженнями волосу, обробленого за досліджуваними варіантами [10]. Вищезазначене потверджується також і тим, що під час імунізації волосу гідроксидом кальцію в присутності формальдегіду зменшується загальний вміст вільних амінокислот у відпрацьованому розчині порівняно з варіантом 3, відповідно до якого імунізацію волосу гідроксидом кальцію провадили без використання формальдегіду.

ВИСНОВКИ

Таким чином, використання формальдегіду в процесі імунізації волосу гідроксидом кальцію сприяє зменшенню у відпрацьованих зневолошувально-зольних розчинах загальної кількості вільних амінокислот на 12,8% і, насамперед, сірковмісних, характерною амінокислотою яких є цистин, — на 21,6%; діамінокарбонових — на 43,5% та амінодікарбонових — на 41,6%. Це пов'язане з утворенням в структурі кератину додаткових, стійких проти дії лужних реагентів, зв'язків за рахунок формальдегіду і азотвмісних груп бічних та головних поліпептидних ланцюгів кератину, сульфгідрильних груп цистеїну та активних груп —SH і —SOH , що утворюються під час гідролізу дисульфідних зв'язків цистину. Зазначене сприяє додатковому скріпленню структурних елементів стрижня волосу, збереженню його цілісності й зменшенню концентрації продуктів гідролізу кератину у відпрацьованих розчинах після зневолошування та зоління шкіряної сировини.

Список літератури

1. Салтыков В.С., Александров В.И., Бахшиева Л.Т. Очистка сточных вод кожевенного завода с использованием новых реагентов // Тезисы докладов Международной конференции «Экологические проблемы кожевенного производства и пути их решения», 15-16 декабря 2004 г. — М.: ФГУП ЦНИИ кожевенно-обувной промышленности, 2004, — с. 18-19.
2. Маликов А.С., Рязанцев А.А., Гольдфингер М.А. Технология комплексной очистки сточных вод от процессов переработки шкур КРС в полуфабрикат wet-blue // Тезисы докладов Международной конференции «Экологические проблемы кожевенного производства и пути их решения», 15-16 декабря 2004 г. — М.: ФГУП ЦНИИ кожевенно-обувной промышленности, 2004, — с. 29-30.
3. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод / А.К.Запольский, Н.А.Мишкова-Клименко, І.М.Астрелін та ін. — К.: Лібра, 2000. — 552 с.
4. Справочник кожевника (технология) / Н.А.Балберова, А.Н.Михайлов, Е.И.Шуленкова, В.А.Кутын; Под ред. Н.А. Балберовой. — М.: Легпромбытиздат, 1986. — 272 с.
5. Типовая методика производства кож для низа обуви клеевых, ниточных, винтовых и гвоздевых методов крепления, а также кож для шорно-седельных изделий хромрастительного дубления из шкур крупного рогатого скота и конских хазов / Утв. зам. Мин. легкой пром. СССР Е. Кондратьков. — М.: Минлегпром СССР, 1974. — 51 с.
6. Козаренко Т.Д. Ионообменная хроматография аминокислот. Новосибирск: Наука. Новосибирское отделение, 1975. — 134 с.
7. О'Флаэрти Ф., Родди В.Т., Лоллэр Д.М. Химия и технология кожи. Том 1. Подготовительные к дублированию операции. — М.: Ростехиздат, 1960. — 528 с.
8. Стрембулевич Л.В., Лішук В.І., Бехарський В.Й. Дослідження амінокислотного складу волосу // Вісник КНУТД, — 2004. — №4. — с. 63—66.
9. Химия и физика высокомолекулярных соединений в производстве искусственной кожи, кожи и меха / Г.П.Андрианова, И.С.Шестакова, Д.А.Куциди, А.А.Касьянов. — М.: Легпромбытиздат, 1987. — 464 с.
10. Стрембулевич Л.В., Лішук В.І., Бехарський В.Й. Дослідження взаємодії компонентів імунізаційного розчину з кератином волосу // Вісник КНУТД. — 2004. — №1. — С.46—49.

Одержано 11.02.2005