

*Досліджено вплив пробіотичних бактерій *Bacillus subtilis* на процес відмочування-зольня шкірок кроля прісно-сухого консервування в технологічному процесі їх переробки в шкіру. Запропонована технологія характеризується прискоренням процесу відмочування шкірок вдвічі при підвищеному на 20 % об'ємному виході шкіряного матеріалу та екологічності, завдяки зменшенню вмісту сполук хрому у відпрацьованих розчинах на 34 %*

*Ключові слова: пробіотичні бактерії *Bacillus subtilis*, шкіри кроля, відмочувально-зольні процеси*

*Исследовано влияние пробиотических бактерий *Bacillus subtilis* на процесс отмочки-зольня шкур кролика пресно-сухого консервирования в технологическом процессе их переработки в кожу. Предложенная технология характеризуется ускорением процесса отмочки шкур вдвое при повышенном на 20 % объемном выходе кожного материала и экологичностью, благодаря уменьшению содержания соединений хрома в отработанных растворах на 34 %*

*Ключевые слова: пробиотические бактерии *Bacillus subtilis*, шкуры кролика, отмочно-зольные процессы*

ЗНЕВОЛОШУВАННЯ ШКУР ТВАРИН ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ ПРОБІОТИЧНИХ БАКТЕРІЙ *BACILLUS SUBTILIS*

А. Г. Данилкович
Доктор технічних наук, професор*
E-mail: ag101@ukr.net

П. І. Гвоздяк
Доктор біологічних наук, професор
Відділ сорбції та біології очищення води
Інститут колоїдної хімії та хімії води
ім. А.В.Думанського НАН України
бул. Вернадського, 42, м. Київ, Україна, 03142
E-mail: gvozdyak@ukr.net

О. О. Романюк
Кандидат технічних наук, доцент
Кафедра техногенної безпеки
та тепломасообмінних процесів**
E-mail: knutdromanuk@gmail.com

О. В. Ковтуненко
Старший науковий співробітник*
E-mail: kovtunenکو.o@bigmir.net

*Кафедра технології шкіри та хутра
**Київський національний університет технологій та дизайну
вул. Немировича-Данченка, 2, м. Київ, Україна, 01011

1. Вступ

Фундаментальні дослідження останніх років у технологіях шкіряного і хутрового виробництва по вивченню структури та властивостей колагену сприяють поглибленню розуміння особливостей колоїдно-хімічних процесів, що дозволяє розробляти нові технології переробки натуральної сировини у шкіру та хутро [1]. Найбільш ефективним в таких технологіях є використання ферментних препаратів протеолітичної, глікозидної та ліполітичної дії у відмочувально-зольних процесах [2]. Це обумовлено їх підвищеною активністю при руйнуванні зв'язків неколагенових компонентів дерми з функціональними групами біополімеру, що прискорює їх видалення зі структури дерми [3]. При цьому в лужному середовищі одночасно відбувається руйнування мукополісахаридних сполук і міцних дисульфідних зв'язків у волоссяних сумках, що прискорює процес зневолошування шкіряної сировини (рис. 1) [4].

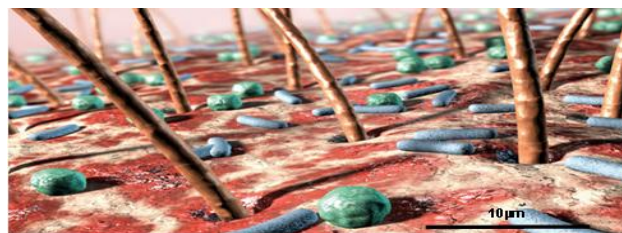


Рис. 1. Бактеріальне зневолошування шкіряної сировини

2. Постановка проблеми

Використання ферментних препаратів у технологічних обробках дозволяє зменшити витрати екологічно шкідливих реагентів, суттєво знизити їх вміст у стічних водах, а отже, зменшити техногенний вплив на довкілля. Тому доцільно розглянути можливість використання у технологічних процесах

виробництва шкіри бактеріальних препаратів, які безпосередньо продукують ферменти.

3. Аналіз літературних даних

Для очищення стічних вод шкіряного виробництва хромових шкір використовуються бактеріальні препарати [5, 6]. Тому при розробці ефективних технологій відмочувально-зольних процесів перспективними можна вважати бактеріальні препарати, які продукують ферменти різної функціональної дії [7]. Особливий науковий і технологічний інтерес становлять бактерії роду *Bacillus*, що є найбільш поширеними в природі. Вони відзначаються високою пристосованістю до зовнішніх умов. Зокрема, бактерії виду *Bacillus subtilis* (рис. 2) як продуценти ферментів, антибіотиків, інсектицидів [8 – 11] характеризуються здатністю існувати за умов відсутності кисню та в широкому діапазоні температур, використовуються для живлення органічних та неорганічних сполук тощо. Про високу деструктивну властивість бактерій роду *Bacillus* свідчить їх широке застосування в різних технологічних розробках [12 – 15].



Рис. 2. Бактерії роду *Bacillus subtilis*

4. Мета і завдання дослідження

Метою роботи є дослідження впливу пробіотичних мікроорганізмів виду *Bacillus subtilis* на ефективність проведення відмочувально-зольних процесів при переробці шкурок кроля у шкіряний матеріал.

Об'єктом дослідження є процес відмочування-зоління шкурок кроля з використанням пробіотичних бактерій *Bacillus subtilis* [7].

У роботі використані шкурки самців кроля прісно-сухого консервування товщиною 1,2-1,4 мм. Показники голини, напівфабрикату та готової шкіри визначали відповідно до методик, наведених у літературі [16 – 17].

Для досягнення поставленої в роботі мети використовували бактерії виду *Bacillus subtilis* на процесах відмочування та зневолошування.

5. Експериментальні дані та їх обговорення

Склади технологічних розчинів наведено в табл. 1. Відмочування-зоління шкурок кроля проводили по чотирьох варіантах у лабораторному барабані при температурі відмочування

36-38 °С і рН робочого розчину 6,7-7. Тривалість процесу визначалась за ступенем поглинання технологічного розчину шкірною тканиною, який мав бути не меншим, ніж у зразка, обводненого за існуючою технологією [18].

Зневолошування шкурок кроля (крім варіанту 3) проводили намазним способом. У варіанті 3 волос видалявся механічним способом після витримки шкурок у відмочувальному розчині протягом 36-48 год.

Наступне зоління отриманої голини всіх варіантів виконували у сульфідно-вапняному розчині. За контрольною обробкою (варіант 4) витрати гідросульфиду і сульфиду натрію відповідно становлять 0,3 % і 0,6 %, а гідроксиду кальцію – 1,2 % маси голини. При цьому витрати хімічних реагентів у варіантах 1-3 зменшено на 20 % порівняно з контрольним.

Підшкірна клітковина видалялась при міздрінні дослідних зразків після зоління, а контрольного – перед зневолошуванням.

Наступні технологічні обробки отриманого напівфабрикату проводили за існуючою технологією [18]. Хімічний склад і властивості напівфабрикату та вміст оксиду хрому (III) у відпрацьованих розчинах визначали відповідно до методик [16].

У технологіях переробки консервованих шкур тварин процес обводнення пов'язаний з наближенням ступеня гідрофільності дерми шкур до стану «свіжої» чи парної шкіри. Це обумовлено необхідністю збільшення міжмакромолекулярних проміжків для ефективної дифузії хімічних реагентів в об'єм дерми до центрів взаємодії. Ступінь обводнення шкурок кроля за розробленими технологіями був як у зразків контрольного варіанту, а тривалість процесу вдвічі меншою, тоді як при однаковій тривалості величина обводнення для варіанту 3 збільшилася на 3,6 %. Скорочення тривалості процесу відмочування зумовлене активною дією бактерій *Bacillus subtilis* при однаковому хімічному складі технологічних розчинів варіантів 2 і 3.

Таблиця 1

Варіанти технологій відмочування-зоління шкурок кроля

| Варіант | Відмочування | | Ступінь обводнення, % | Міздріння | Зневолошування | М'якшення, год. |
|---------|--|------------------|-----------------------|--------------------|--------------------------------------|-----------------|
| | реагент, г/л | тривалість, год. | | | | |
| 1 | NaCl – 5 Na ₂ SO ₃ – 5 ПАР – 1 бактерії <i>Bacillus subtilis</i> – 15 | 12-13 | 64,80 | після зоління | намазне | 1,0-1,5 |
| 2 | Na ₂ SO ₃ – 8 ПАР – 1 бактерії <i>Bacillus subtilis</i> – 15 | 12-13 | 65,79 | після зоління | намазне | 1,0-1,5 |
| 3 | Na ₂ SO ₃ – 8 ПАР – 1 бактерії <i>Bacillus subtilis</i> – 15 | 24 | 68,51 | після зоління | у відмочувальному розчині 36-38 год. | 0,9-1,0 |
| 4 | NaCl – 10 ПАР – 1 | 24-26 | 64,87 | після відмочування | намазне | 1,0-1,5 |

Процес зневолошування у варіантах 1, 2 і 4 здійснюється із використанням сульфідно-вапняної намазної суміші при температурі 36-38 °С, а у варіанті 3 – завдяки дії екологічно безпечного бактеріального препарату.

6. Апробація результатів і досліджень

Після процесу м'якшення отримана голина за всіма варіантами мала на дотик шовковисту поверхню. Однак тривалість процесу м'якшення напівфабрикату варіанту 3 була зменшена на 0,5 год. ($\approx 30\%$).

За даними хімічного аналізу (табл. 2) вміст сполук хрому в шкірах варіантів 1-3 не суттєво відрізняється від контрольного, однак концентрація оксиду хрому (III) у відпрацьованому розчині варіанту 3 на 33,8 % менша. Це свідчить про екологічну перевагу цієї технології порівняно з контрольною, тоді як у технології 1 і 2 вона менша. За іншими показниками хімічного складу шкіри, отримані за розробленими технологіями, практично не відрізняються від контрольного варіанту.

За результатами фізико-механічних досліджень шкір, одержаних із шкурок кроля (табл. 3), їх гідротермічна стійкість досягає максимального значення при реалізації технології за варіантом 3. Це можна пояснити більш ефективним проходженням процесу дефібризації колагену дерми у відмочувально-зольних процесах під дією бактеріального препарату *Bacillus subtilis* ще на стадії зневолошування.

Таблиця 2

Хімічний склад шкіри

| № п/п | Вміст в шкірі, % | Варіанти | | | |
|-------|---|----------|------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1 | Вологи | 14,1 | 14,3 | 14,7 | 14,9 |
| 2 | Оксиду хрому (III) | 3,1 | 3,3 | 3,7 | 3,4 |
| 3 | Речовин, що екстрагуються органічними розчинниками | 7,0 | 7,1 | 6,9 | 6,2 |
| 4 | Голінної речовини | 87,7 | 86,4 | 87,2 | 87,5 |
| 5 | Концентрація Cr_2O_3 у відпрацьованому розчині, г/л | 1,52 | 1,47 | 1,31 | 1,98 |

Примітка. Оксид хрому (III) і речовини, що екстрагуються органічними розчинниками, наведено із розрахунку на абсолютно суху масу.

За результатами фізико-механічних досліджень шкір, одержаних із шкурок кроля (табл. 3), їх гідротермічна стійкість досягає максимального значення при реалізації технології за варіантом 3. Це можна пояснити більш ефективним проходженням процесу дефібризації колагену дерми у відмочувально-зольних процесах під дією бактеріального препарату *Bacillus subtilis* ще на стадії зневолошування.

Згідно табл. 3 величини температур зварювання зразків шкіри, що одержані за різними технологіями, симбатно змінюються зі зміною вмісту оксиду хрому (III). При цьому структура дерми, що має значну пористість, є максимально сформованою порівняно з

іншими варіантами обробки. Аналогічним чином змінюється і об'ємний вихід шкіряного матеріалу, який досягає максимального значення для зразків варіанту 3.

Таблиця 3

Фізико-механічних властивості шкір дослідних технологій

| п/п | Показники фізико-механічних властивостей | Варіанти | | | |
|-----|--|----------|-------|-------|-------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1 | Температура зварювання, °С | 102 | 103 | 104 | 102 |
| 2 | Уявна питома маса, г/см ³ | 0,64 | 0,61 | 0,59 | 0,71 |
| 3 | Об'ємний вихід | 174,2 | 185,4 | 190,0 | 157,4 |
| 4 | Межа міцності при розриві, МПа | 13,5 | 14,0 | 14,5 | 13,0 |
| 5 | Видовження при 9,8 МПа, % | 30,0 | 32,0 | 33,0 | 29,0 |
| 6 | Видовження при розриві, % | 48,0 | 50,0 | 53,0 | 47,0 |
| 7 | Межа міцності лицьового шару, МПа | 11,0 | 11,6 | 12,3 | 10,0 |

Відповідно до ступеня структурування і стабілізації колагену дерми спостерігається зміна як межі міцності шкіри та її лицьового шару, так і деформаційних властивостей зразків шкіри, отриманих за всіма дослідженими варіантами, при цьому найбільш високі значення міцностно-деформаційних показників мають шкіри, одержані за технологією варіанту 3. Особливо це стосується міцності лицьового шару, що свідчить про найбільшу рівномірність і рівноважність проходження процесу дублення, підготовленого ефективним проведенням попередніх обробок шкурок кроля завдяки дії бактерії *Bacillus subtilis*.

7. Висновки

1. Досліджено процеси відмочування-зольння шкурок кроля з використанням пробіотичних бактерій *Bacillus subtilis*. Встановлено скорочення тривалості технологічного процесу відмочування шкіряної сировини вдвічі і зменшення на 20 % витрати екологічно шкідливих реагентів для її зольння.

2. Показано, що процес зневолошування при використанні бактерій *Bacillus subtilis* реалізується без використання екологічно шкідливих реагентів, а процес м'якшення отриманої голони скорочується на 30-33 % порівняно з використанням сульфідно-вапняної намазної суміші за трудомісткою технологією.

3. Запропонована технологія відмочування-зольння шкурок кроля дає можливість об'єднати відмочування, зневолошування, зольння і знезольвання в одностадійний технологічний процес. Такий варіант технології дає змогу одержувати еластичні шкіри для галантерейних виробів із комплексом високих фізико-механічних властивостей і підвищеним на 20 % об'ємним виходом порівняно з контрольним варіантом.

4. Технологія переробки шкур кроля на еластичну шкіру з використанням пробіотичних бактерій *Bacillus subtilis* забезпечує ефективне використання сполук хрому при дубленні і суттєве зменшення їх концентрації у стічних водах, що можна розглядати як екологічну перспективу.

Література

1. Інноваційні технології виробництва шкіряних і хутрових матеріалів та виробів [Текст] : монографія / А. Г. Данилкович, І. М. Грищенко, В. І. Лішук та ін. ; за ред. А. Г. Данилковича. – К. : Фенікс, 2012. - 344 с.
2. Шестакова, И. С. Ферменты в кожевенном и меховом производстве [Текст] / И. С. Шестакова, Л. В. Моисеева, Т. Ф. Миронина. – М. : Легпромбытиздат, 1990. – 128 с.
3. Чюрлис, Т. К. Химия протеолитических ферментов [Текст] / Т. К. Чюрлис, А. П. Ужжуренас. – Вильнюс, 1983. – 133 с.
4. Verfahren zur rachen enzymatischen Entthaarung von Häuten [Текст] // Leder. – 1997. – 48, № 6-7. – 145 с.
5. Саблій, Л. А. Нова ефективна та маловідходна технологія біологічного очищення стічних вод шкіряних заводів [Текст] / Л. А. Саблій, О. М. Бунчак, П. І. Гвоздяк // Вісник КНУТД. – 2010. – № 6. – С. 77-80.
6. Ротмистров, М. Н. Микробиология очистки воды [Текст] / М. Н. Ротмистров, П. И. Гвоздяк, С. С. Ставская. – К. : Наукова думка, 1978. – 268 с.
7. Ширококов, В. П. Мікробна екологія людини з кольоровим атласом [Текст] : навч. посібник / В. П. Ширококов, Д. С. Яновський, Р. С. Димент. – К. : ТОВ «Червона Рута – Турс», 2009. – 312 с.
8. Сорокулова, И. Б. Сравнительное изучение биологических свойств био-спорина и других коммерческих препаратов на основе бацилл [Текст] / И. Б. Сорокулова // Микробиологический журнал. – 1997. – Т. 69, № 6. – С. 43-49.
9. Антагонистическая активность свежевыделенных штаммов бактерий рода *Bacillus* [Текст] / Л. П. Блинкова, С. А. Семенов, Л. Г. Бутова [и др.] // ЖМЭИ. – 1994. – № 5. – С. 71-72.
10. Новые сферы применения микробных биопрепаратов для коррекции бактериоценоза организма человека [Текст] / В. В. Поспелова, Н. Г. Рахимова, М. П. Халенева [и др.] // Иммунобиол. препараты. – 1989. – С. 142-152.
11. Buchell M. E. A physiological model for the control of erythromycin production in batch and cyclic fed batch culture [Текст] / M. E. Buchell, J. Smith, H. C. Lynch // Microbiology. – 1997. – V. 143, № 2. – P. 475-480.
12. *Bacillus thuringiensis* critic, protein toxic to coleopteran insects [Текст] : пат. 5378625 США : МПК А61К 31/00 / Donovan W. P., Rurar M. J., Slaneі A. C. ; опубл. 03.01.95.
13. Pure culture of *Bacillus subtilis* FERM BP-3418 [Текст] : пат. 5364738 США : МПК А01N 25/00 / Kubo Kazuhiro ; опубл. 15.11.94.
14. Su Li. Ziran kexue ban [Текст] / Su Li, Zhang Zhihong, Xiao Xianzhi, Wang Xiaomin // J. Wuhan Univ. Natur. Sci. Ed. 1996. – V. 42, № 4. – P. 516-518.
15. Tsuge Kenji. Characterization of *Bacillus subtilis* YB8, coproducer of lipopeptides surfactin and plipastatin B1 [Текст] / Tsuge Kenji, Ano Takashi, Shoda Macoto // J. Gen. and Appl. Microbiol. – 1995. – V. 41, № 6. – P. 541-545.
16. Данилкович, А.Г. Практикум з хімії і технології шкіри та хутра [Текст] : навч. посібник / А. Г. Данилкович. – 2-е вид., перероб. і доп. – К. : Фенікс, 2006. – 340 с.
17. Хренников, Н. С. Химико-технологический контроль в кожевенном производстве [Текст] / Н. С. Хренников, Н. А. Крысанова. – М. : Легкая индустрия, 1967. – 333 с.
18. Данилкович, А. Г. Технологія і матеріали виробництва шкіри [Текст] : навч. посібник / А. Г. Данилкович, О. Р. Мокроусова, О. А. Охмат ; під ред. А. Г. Данилковича. – К. : Фенікс, 2009. – 580 с.