

УДК 675.023=83

**В.І.ЛІЩУК, А.Г.ДАНИЛКОВИЧ**

(Київський національний університет технологій та дизайну),  
О.Г.ЖИГОЦЬКИЙ (інститут колоїдної хімії та хімії води ім.А.В.Думанського  
НАН України)

## Щодо ефекту пігментації волосяного покриву під час зневолошування шкур великої рогатої худоби

*The analysis of possible reasons of black-variegated hides ineffective unhairing has been carried out. The hypothesis has been advanced as to the existence of complex structures  $Ca^{2+}$  and  $Mg^{2+}$  with melanin biopolymers in basalt layer of epidermis. The technologies of unhairing-liming of black-variegated hides with hair preservation has been developed. These technologies differ as compared with traditional ones in regard to less water and toxic materials consumption.*

Якість голини та готової шкіри значною мірою визначається повнотою зневолошування і сформованості голини, які залежать від багатьох технологічних параметрів, а також від стану сировини, породи й віку великої рогатої худоби. На практиці після зневолошування часто спостерігається нерівномірне видалення волосу за площею шкури, незалежно від топографічної ділянки, залишку гнейсту у волосяних сумках, а також наявності підсиду. При цьому вказані дефекти, в основному, проявляються під час обробки шкур темного кольору або контрастно-плямистого забарвлення, що може свідчити про певний вплив пігментації на фізико-хімічні та механічні властивості епідермісу і волосу. Також відомо, що шкіри, отримані з шкур чорного кольору, відзначаються підвищеною жорсткістю і меншим виходом за площею, порівняно з шкірами світлих кольорів.

### Об'єкти та методи дослідження

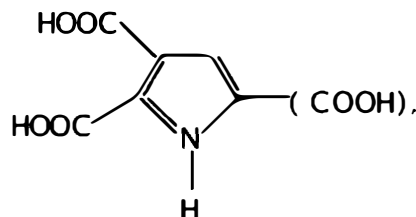
Об'єктом роботи є дослідження процесу зневолошування шкур з пігментованим волоссяним покривом, а предметом — встановлення впливу зольного розчину в присутності комплексоутворюючого агента на зневолошування шкур великої рогатої худоби мокросолоного консервування. Для ефективного зневолошування необхідно забезпечити, завдяки руйнуванню міжклітинних ліпідів, дифузії через епідерміс хімічних реагентів до базальної мембрани і луковиць волоссяних сумок [1] з наступним розщепленням зв'язків кореня волосу з епітеліальними клітинами та відділенням епідермісу від базальної мембрани.

Відомо [2], що біохімічна активність луковиць волосу впливає на стан епітеліальних клітин, які оточують ці луковиці, а відповідно і міцність закріплення волосу в дермі визначає співвідношення нерозвинених, пасивних і активних волосин. Причому кількість активних волосин з віком збільшується у шкур великої рогатої худоби чорно-рябої породи (від 16,6% — для опойка до 46,6% — для ялівки), а колагеназна активність коренів волосу зростає незначно — від 4 до 6 балів за 10-бальною шкалою. Ці дані корелюють з ускладненням процесу видалення волосу у разі обробки шкур чорного кольору.

Зразки світлих (білі, руді) і чорних шкур бичка зневолошували за безсульфідною та сульфідно-вапняною технологіями із збереженням волосу. Зразки шкури мокросолоного консервування для лабораторних досліджень мали масу 0,2...0,3 кг і товщину 2,8...3,5 мм. Їх відбирали за методом симетричних смуг з чепрачної ділянки шкури (відповідно світлого і чорного кольору). Для напіввиробничих випробувань у дослідному цеху ЗАТ «Чинбар» відбирали зразки чорно-рябого бичка у вигляді напівшкур масою 5,7...7,5 кг і площею 107...144 дм<sup>2</sup>. Обробляли їх за розробленою сульфідно-вапняною і контрольною технологіями [3]. Фізико-хімічні та механічні властивості отриманої шкіри визначали на зразках після дублення сполуками хрому, стругання на товщину 2 мм та наповнення жирування.

З розвитком епідермісу переважно в ділянці базального шару між кератиноцитами продукуються меланоцити, в меланосомах яких (див. рисунок) [4] внаслідок біосинтезу утворюється пігментна сполука — меланін [5]. Меланосоми, що здійснюють синтез меланіна, мають дрібнозернисту структуру і містять 3...15 зерен розміром 15...25 нм. Співвідношення меланоцитів до базальних клітин змінюється в межах 1:11...1:4, причому його збільшення призводить до зростання інтенсивності забарвлення шкіряного покриву. Значна частина меланоцитів

зосереджується у сосочку луковиці волосу, звідки ці утворення під час росту волосу переміщуються в його стрижневу частину. Одночасно це відбувається і у разі розвитку і оновлення епідермісу, в процесі якого меланіни переміщуються від базальної мембрани до рогового шару епідермісу. При цьому S-групи цистеїну перетворюються в S-S-зв'язки цистину. Меланіни являють собою ланцюговий полімер з системою спряжених зв'язків та неспарених електронів при атомі азоту на основі індоліл-5,6-хінонових фрагментів. Причому в більшості його видів молекула складається з різних мономерних одиниць. У деяких випадках можливе розгалуження полімерного ланцюга і утворення міжланцюгових перехресних зв'язків та нерегулярності структури. Полімер може містити деяку кількість пірольних мономерів:



що утворюються з індоліних сполук, а також включати дігідрокси-фенілаланін (ДОФА) і ДОФА-хінонові фрагменти.

Меланіни утворюються з тирозину за схемою:



Забарвлення епідермісу і волосу залежить від хімічного складу пігменту, його концентрації й розподілу в об'ємі, причому частинкам меланіну менших розмірів в епідермісі та луковицях волосу відповідають світліші забарвлення [4].

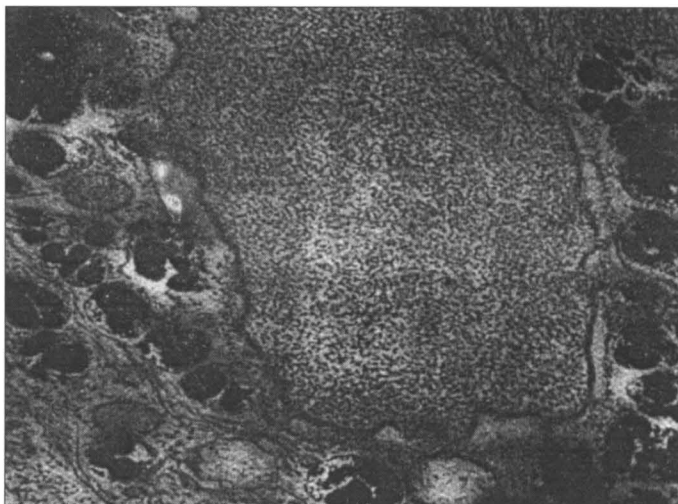
Незважаючи на великий експериментальний обсяг інформації щодо зневолошування шкур великої рогатої худоби, значні проблеми існують під час обробки чорно-рябих шкур. При цьому повністю відсутня інформація про причини і, відповідно, механізм зневолошування шкур такого виду, що перешкоджає розробці ефективних технологій їх зневолошування.

### Постановка завдання

Розробка технології зневолошування-зоління чорно-рябих шкур великої рогатої худоби із збереженням волосу і врахуванням існуючих особливостей їх пігментації.

### Результати та їх обговорення

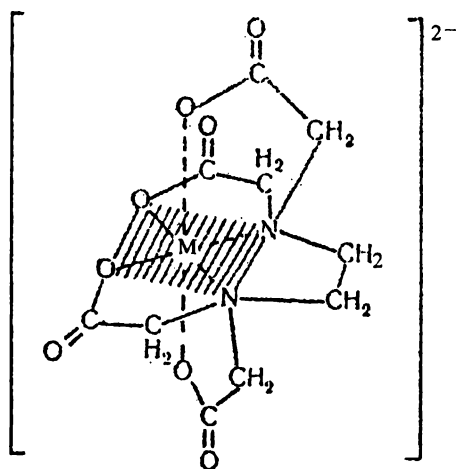
Відоме широке використання гідроксиду кальцію у відмочувально-зольних обробках шкур ссавців [3], причому основну роль він виконує під час зоління, що пов'язано з поділом фібрилярної структури колагену на елементарні волокна внаслідок активного руйнування міжклітинних та внутрішньоклітинних зв'язків. При цьому кальцій з'єднується з активними групами білкової структури з утворенням комплексних сполук з координаційним числом 6 чи навіть більшим [6]. Водночас відомо, що кальцій,



Електронно-мікроскопічне зображення меланоциту з меланосомним оточенням ядра (у разі збільшення x 30000).

поряд з магнієм, які знаходяться в первинній структурі шкіри, відіграють критичну роль в стабілізації структури як в епідермісі, так і в базальній мембрані, що забезпечує міцний зв'язок епідермісу з дермою [7]. Це зумовлено утворенням іонами  $Ca^{2+}$  і  $Mg^{2+}$  комплексних сполук складної будови з функціональними групами білків, в тому числі й меланінів. Оскільки меланіни мають складну будову, їх молекули містять функціональні групи різної природи, що розташовані вздовж розгалужених ланцюгів, то міцність сполук меланіну з кальцієм і магнієм, а також ступінь їх руйнування та ефективність впливу лужних реагентів на колагенову структуру може суттєво залежати від пігментації сировини великої рогатої худоби. Поряд з цим значний вплив на процес зневолошування можуть мати розміри меланінових утворень, які створюватимуть додаткову перешкоду дифузії хімічних реагентів до базальної мембрани. Через це наведені факти мають відігравати значну роль під час зневолошування чорно-рябих шкур.

Беручи до уваги високу здатність динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти (ЕДТА) утворювати комплекси, можна очікувати руйнування комплексних сполук  $Ca^{2+}$  і  $Mg^{2+}$  з меланіном в первинній структурі шкіри у разі використання цього сильного реагенту, що утворює хелатні сполуки, для зневолошування шкур різного ступеня пігментації з метою ефективного поділу епідермальних клітин. При цьому хелатоутворення з кальцієм може відбуватись з утворенням комплексної сполуки, структуру якої подано за схемою [8]:



Згідно з [6] відстані між комплексотвірним катіоном  $Ca^{2+}$  та іонізованими атомами кисню сольових і несольових карбоксильних груп відповідно становлять 2,65...2,67 та близько 3,0А°.

Таким чином, можна очікувати підвищення ефективності процесу зневолошування внаслідок утворення водорозчинних комплексів кальцію та магнію з комплексотвірним (динатрієвою сіллю ЕДТА) і видалення їх з структури базального шару епідермісу. Це могло б мати суттєве значення для розробки екологічно безпечної технології зневолошування шкур ссавців. Щодо цього значний практичний інтерес може становити процес зневолошування-зоління без використання деструкуючого реагенту — сульфід натрію, що дає можливість зберегти і утилізувати волос в нативному стані з початковою міцністю.

Згідно з розробленою безсульфідною технологією зневолошування зразків шкіри світлого кольору для реалізації комплексотвірної дії ЕДТА необхідно звільнити міжклітинні шляхи дифузії від ліпідів дією спочатку карбонату натрію і терпенової емульсії (табл. 1). Використання терпенової емульсії, що має як поверхнево-активні властивості, так і підвищену розчинну дію на жири та вуглеводневі речовини [9], сприятиме прискоренню руйнування водневих і фізичних міжклітинних зв'язків в епідермісі та утворенню мікрошляхів дифузії реагентів. Через 1 год обертання барабана за температури робочого розчину 27...28°C відпрацьований розчин зливають і провадять друге відмочування зразків з додаванням ферментного препарату і терпенової емульсії. Через 4 год обробки в систему додають ЕДТА, а через 1 год — амін і гідроксид кальцію. Після 1 год обертання барабана відділяється від дерми волос з епідермісом. При цьому поверхня дерми є рівномірною, без залишків епідермісу і волосу, а вміст вологи в дермі дорівнює 62...63%. Для зоління в робочий розчин додають гідроксид кальцію, воду до РК 1...1,2 і обертання барабана продовжують за схемою: протягом першої години — 30 хв, другої — 10 хв, наступні 11 год — по 5 хв. Одержана голлина має помірну бубняву з вмістом вологи 77...79%, а відділений волос зберігає початкову міцність.

На відміну від зразків світлого забарвлення, проведення зневолошування шкур чорного кольору не виявило помітного зниження міцності зв'язку волосу і епідермісу з дермою, незважаючи на збільшення концентрації ЕДТА в робочому розчині на початку зоління. Одержані дані дають підставу вважати, що утворення меланіну характеризується більшою молекулярною масою біополімеру, щільнішою упаковкою елементів структури з великою кількістю міжмолекулярних та міжклітинних хімічних зв'язків порівняно з фізико-хімічним станом меланіну в шкурах світлих кольорів.

ТАБЛИЦЯ 1. Схеми технологій зневолошування чорно-рябих шкур

Показник	Витрата хімічних реагентів, %, у технології		
	із збереженням волосу		з руйнуванням волосу (контрольна)
	сульфідно-вапняна	безсульфідна	
Процес: хімічні реагенти			
Промивання			
— карбонат натрію	0,25	0,3	—
Відмочування			
— еусопон W (НПАР)	0,2	—	—
— карбонат натрію	0,1	0,15	1,5
— терпенова емульсія	—	0,2	—
Відмочування 2			
— карбонат натрію	0,4	0,3	—
— еусопон W	0,2	—	—
— терпенова емульсія	—	0,2	—
— базоцим S-20 (ензим)	0,3	0,3	—
— сульфідрат натрію	0,2+0,7	—	—
Зоління			
— ЕДТА	—	0,6	—
— моллескал LS	1	1	—
— гідроксид кальцію	0,3+1+2	1,2+2	4,6
— сульфат амонію	—	—	0,3
— сульфід натрію	0,6+0,6	—	3,2
Бубнявне зоління			
— гідроксид кальцію	—	—	0,9
Тривалість відмочувально-золінного процесу, год	19	20	39,5
Вода, м <sup>3</sup> /т	4,8	5	7
Матеріали 2-го класу небезпеки, кг/т	21	—	32

**ТАБЛИЦЯ 2. Фізико-хімічні властивості шкіряного напівфабрикату після дублення-жирування**

Показник	Технологія			згідно ДСТУ 2726-94
	сульфідно-вапняна	безсульфідна	контрольна	
Масова частка, %:				
— вологи	12,2	11,7	11,9	10—16
— оксиду хрому	3,8	3,6	4,1	не < 3,5
— речовин, що екстрагуються органічними розчинниками	4	4,3	4,1	3,7—10
Одновісне розтягування:				
— межа міцності при розтягуванні, МПа	32	30	24	не < 18
— міцність лицьового шару, МПа	22	26	17	не < 15
— видовження при напруженні 9,8 МПа, %	29	31	35	15—35
При сферичному розтягуванні, Н:				
— межа міцності	560	510	480	не < 450
— лицьового шару	470	490	320	не < 300
Меридіанне видовження, %:				
— при появі тріщин лицьового шару	46	50	30	не < 21
— при прориванні шкіри	59	65	47	40—75
Міцність волосу, ГПа	0,15	0,24	зруйнований	—
Вміст Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> у відпрацьованій рідині, г/л	1,4	1,7	7,8	—

В зв'язку з цим для руйнування утворень меланіну, насамперед в міжклітинних проміжках, і базальному шарі епідермісу, необхідно використання реагентів підвищеної хімічної активності. За розробленою технологією із збереженням волосу сульфідно-вапняного зневолошування-зоління, на відміну від наведеної вище технології, замість терпенової емульсії передбачено використання ПАР, що зумовлено значною активністю сульфідів (див. табл. 1). Однак слід зазначити, що вміст їх в робочому розчині є в 1,5 разу меншим порівняно з контрольною технологією, причому в розробленій технології цей реагент вводять поступово і 0,9 % у вигляді гідросульфиду. При цьому отримують голину помірної бубняви з вмістом вологи після промивання і міздріння 68...69%, що відповідно з результатами виробництва (ЗАТ «Чинбар») втрата площі становить 9,9%, тоді як голина, отримана за традиційною технологією, втрачає 12,5% щодо площі сировини.

Під час дублення знезеленої й пікельованої голини із збереженням волосу використано 5,2% сухого хромового дубителя основністю 38...40% з додаванням після фарбування 0,4...0,5% оксиду магнію. Дублення завершували при рН розчину 3,6...3,8, а зразки витримували пробу на кип. Для контрольних зразків витрату хромового дубителя збільшено до нижньої межі вимог технології [3] — 8%.

Згідно з отриманими даними (табл. 2) за методиками [10] міцність волосу, відділеного від голини за технологією безсульфідного зневолошування, є в 1,6 разу вищою, порівняно з технологією сульфідно-вапняного зневолошування, і практично відповідає початковій міцності волосу на консервованій шкірі. Одержані дані свідчать про глибокі хімічні зміни в структурі волосу в разі використання сульфідів. Водночас шкіри, одержані за сульфідно-вапняною технологією, характеризуються дещо вищими показниками межі міцності як за одновісного, так і сферичного розтягування, проте меншою міцністю лицьового шару і меншими деформаційними показниками, що проявляється у відповідних значеннях видовження при напруженні 9,8 МПа і появі тріщин лицьового шару та прориванні шкіри у разі сферичного розтягування. Більше значення межі міцності у разі розтягування та менше значення міцності лицьового шару можуть свідчити про негативний вплив структури меланіну, який після зоління залишається в лицьовому шарі голини й утворює темні плями на її поверхні.

Слід зазначити, що за комплексом фізико-механічних показників, шкіри, одержані за технологіями із збереженням волосу, особливо безсульфідного зневолошування, значно перевищують показники шкір, які сформовані з використанням контрольної технології, що передбачає руйнування волосу. Поряд з цим, шкіри контрольної технології мають вміст оксиду хрому на 1,5...1,7% вищий, порівняно із шкірами, отриманими із збереженням волосу. Це зумовлено значною витратою хромового дубителя під час обробки голини за контрольною технологією. Відповідно вміст оксиду хрому (III) у відпрацьованому розчині в 5 раз перевищує його концентрацію після завершення дублення голини за діючою технологією.

Таким чином, розроблені технології відзначаються низкою технологічних і екологічних переваг порівняно з контрольною технологією сульфідно-вапняного зневолошування з руйнуванням волосу. Отримані шкіри за комплексом досліджених показників відповідають вимогам ДСТУ.

**ВИСНОВКИ**

Внаслідок проведеного аналізу причин неефективного зневолошування чорно-рябих шкур за безсульфідною технологією запропоновано гіпотезу про існування меланіно-кальцієво-магнієвих структурних комплексів, що утворюються в процесі біосинтезу епідермісу. Причому у випадку волосяного покриву чорного забарвлення процеси структурування перебігають глибше з утворенням меланінових комплексів більшого розміру, що поряд з ліпідним бар'єром додатково перешкоджає дифузії реагентів до базальної мембрани, луковиче волосу і, відповідно, до волокнистої структури дерми з боку епідермісу і це є можливою причиною наявності гнейсту у волосаних сумках голини та отримання жорсткіших шкір. Розроблено технологію сульфідно-вапняного зневолошування шкіряної сировини чорно-рябого забарвлення із збереженням волосу, а також безсульфідну технологію зневолошування шкіряної сировини світлих кольорів із збереженням волосу, що передбачає використання агенту здатного утворювати комплекси — динатрієвої солі ЕДТА.

Ці технології відзначаються меншою тривалістю обробки сировини в 2 рази, зменшенням затрат води на 23...28% і матеріалів 2-го класу небезпеки на 37% під час сульфідно-вапняного зневолошування-зоління порівняно з традиційною технологією, їх відсутність в безсульфідній технології та збільшенням на 3% виходу готових шкір за площею. Техногенність довкілля підвищується також відсутністю кератинових білків в промислових стоках завдяки утилізації волосу.

**СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ**

1. Ліщук В.І., Данилюк А.Г., Жигочий О.Г. Проблема зневолошування шкур ссавців зі збереженням волосу // Вісник КНУТД. — 2005. — №4. — С.
2. Шакланов И.Г. Образование лабиальной зоны в дерме кожевенного сырья // Кожевенно-обувная пром-сть. — 1989. — №6. — С.32-35.
3. Справочник кожевника (Технология) / Под ред. Н.А.Балберовой. — М.: Легпромбизтисдат, 1986. — 272 с.
4. Бриттон Г. Биохимия природных пигментов // Пер. с англ. В.Д. Цыдендамбаева; Под ред. М.Н. Запрометова. — М.: Мир, 1986. — 424 с.
5. Михайлов И.Н. Структура и функция эпидермиса. — М.: Медицина, 1979. — 240 с.
6. Современная кристаллография: В 4-х т./ Редкол.: Б.К.Вайнштейн, В.М. Фридкин, В.Л. Инденбом. — Т. 2. Структура кристаллов. М.: Наука, 1979. — 360 с.
7. Hair saving unhairing process: part 6. Statum corneum as a diffusion barrier: Chemical-mechanical injury of epidermis / C.S. Canter, M.L. Garro, L. Goya, C. Barbeito, B. Galarza // J. Soc. Leather. Technol. Chem. — 2004. — Vol. 88. — №3. — P. 121—131.
8. Пилипенко А.Т., Пилипенко Л.А., Зубенко А.И. Органические реагенты в неорганическом анализе. — М.: Научова думка, 1994, 336 с.
9. Горячев С.Н. Экологичность и качество пушно-мехового полуфабриката: исследование, технология, практика. — М.: Издательский дом «Меха мира», 1999. — 64 с.
10. Данилюк А.Г. Практикум з хімії і технології шкіри та хутра. — К.: КДУТД, 1999. — 428 с.