

Козарь О. П.,
Гречаник Ю. В.,
Петрус Б. Б.,
Возняк Б.

АНАЛІЗ ТЕОРЕТИЧНИХ ПЕРЕДУМОВ БІОПОШКОДЖЕНЬ ШКІРЯНИХ МАТЕРІАЛІВ І ВИРОБІВ ІЗ НИХ

Проведено аналітичний огляд закономірностей впливу хімічного складу, структури, підготовчих операцій і технологій виробництва шкіряних матеріалів на їх мікробіологічну стійкість для прогнозування термінів їх зберігання та експлуатації і розробки методів та способів їх захисту від біопшкоджень. Визначено вимоги до біоцидних препаратів для шкіряних матеріалів з урахуванням санітарно-гігієнічної безпеки споживача.

Ключові слова: сировина, біопшкодження, мікроорганізми, шкіра, взуття, властивості, якість, біоциди.

1. Вступ

Широке використання для виготовлення взуття неякісних матеріалів значно погіршує комфортність взуття, сприяючи створенню у внутрішньовзуттєвому просторі умов для прискореного розвитку шкідливих мікроорганізмів. Проблема визначення стійкості матеріалів до руйнівної дії мікроорганізмів, а також пошуку шляхів підвищення біостійкості матеріалів тісно пов'язана з проблемою підвищення якості та надійності готових виробів.

В зв'язку з погіршенням екологічного стану навколишнього середовища і зниженням рівня імунітету у населення, надання взуттєвим матеріалам покращених антибактеріальних властивостей сприятиме захисту верхні матеріалу від дії різних мікроорганізмів, а також захисту людського тіла від дії патогенної мікрофлори, що виникає у внутрішньовзуттєвому просторі. Основним методом надання антибактеріальних властивостей матеріалами є застосування антимікробних препаратів (біоцидів).

Найважливішим фактором, що визначає біостійкість шкіряних матеріалів є їх природа, а також хімічна і фізична структура. Помітний вплив на швидкість і ступінь мікробіологічного пошкодження шкіряних і хутрових матеріалів відіграють інгредієнти, що входять до їх складу, серед яких наповнювачі, дубильні речовини, барвники і пігменти, жирувальні композиції, помякшувачі, стабілізатори, інгібітори, катализатори та інші добавки.

При мікробіологічному руйнуванні натуральних шкір, процес руйнування супроводжується зниженням їх молекулярної маси і зміною характеру молекулярно-масового розподілу, помітно погіршуються їх фізико-механічні властивості, і в першу чергу, міцність і деформаційні характеристики. Ступінь зараження матеріалів мікроорганізмами, розвиток останніх і результат руйнівної дії залежить не тільки від природи матеріалів і виду мікроорганізмів, але і від умов зберігання і експлуатації: температури, вологості, інтенсивності освітлення, рН середовища, вмісту озону і інших факторів.

Незважаючи на численні дослідження щодо проблем мікробіологічної стійкості матеріалів, яка є однією з найактуальніших проблем сучасного матеріалознавства, товарознавства і макромолекулярної хімії, до останнього

часу багато питань залишається відкритими, крім того є ще багато питань, які потребують роз'яснення або вирішення. На момент постановки даного дослідження праці, які б містили відомості про біоцидні препарати, які не забруднюють навколишнє середовище, здатні протидіяти мікроорганізмам різних систематичних груп (бактерії, грибки, тощо), мають тривалий термін захисної дії, доступні і дешеві, є малочисельними.

Одним з шляхів вирішення задачі є пошуки нових способів захисту шкіряних матеріалів на етапі їх виробництва за рахунок розробки нових поліфункціональних технологічно ефективних біоцидів, що дозволить створювати матеріали з прогнозованими антимікробними властивостями.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Вплив живих мікроорганізмів на промислову білкову сировину природного походження (натуральна шкіра, хутро, вовна), матеріали та вироби з них може істотно змінити їх споживчі властивості, знизити якість, а в деяких випадках привести до їх повного руйнування [1–6]. Властивості сировини можуть змінюватися при зберіганні, експлуатації, при виробництві під впливом механічних, фізико-хімічних і біологічних факторів, викликаючи відповідні пошкодження. При цьому негативний вплив факторів природного середовища на матеріали виражається сукупністю хімічних, фізичних і біологічних перетворень матеріалів, які протікають паралельно або послідовно, посилюючи один одного.

Немає сумнівів в тому, що при будь-яких порушеннях умов зберігання виникають біологічні пошкодження, що істотно змінюють властивості матеріалів і готових товарів.

Згідно з [3, 6], біопшкодження визначається як пошкодження сировини, матеріалів і виробів під впливом біологічного фактора (біофактора), що представляє собою організми або групи організмів, що викликають порушення працездатного стану об'єкта. Однак, ці формулювання не показують впливу біопшкоджень промислових товарів на одну з найважливіших їх споживчих властивостей — безпеку, тобто це відсутність

ризика для життя, здоров'я і майна споживачів при експлуатації чи споживанні товарів.

Залежно від природи дій, які впливають на безпеку, особливу увагу звертають на санітарно-гігієнічну безпеку, тобто відсутність неприпустимого ризику, який може виникнути при різного роду біопшкодженнях споживчих товарів і, які, в свою чергу, можуть не тільки призвести до втрати майна, але також можуть бути небезпечними для здоров'я споживачів. Особливо це стосується забруднення продуктів патогенними мікроорганізмами.

При гігієнічній оцінці взуття визначають ступінь накопичення на них мікроорганізмів. Вважається, що чим більше при експлуатації накопичується мікроорганізмів у внутрішньому просторі взуття, тим менше їх залишається на поверхні шкіри споживача. Таким чином, біопшкодження тісно пов'язані з такими комплексними показниками якості товарів, як надійність, функціональність, ергономічність тощо.

Агентами біопшкодження сировини, матеріалів та готових виробів можуть бути *мікробіологічні* живі організми (бактерії, мікроскопічні гриби, синьо-зелені водорослі), *фітологічні* (вищі рослини, водорослі, лишайники, мхи) і *зоологічні*: комахи (міль, жуки-шкіроїди, терміти, таргани) і тварини (гризуни: щури і миші). Властивість об'єкту зберігати значення показників в межах, установлених нормативно-технічною документацією протягом заданого часу (*біостійкість*) застосовується із зазначенням конкретного біофактора: бактеріостійкість — стійкість до дії бактерій; грибостійкість — стійкість до впливу грибків; стійкість до пошкодження термітами; стійкість до пошкодження міллю; стійкість до пошкодження гризунами; мікробіологічна стійкість — стійкість матеріалів до групи мікроорганізмів (бактерій, грибів) [6].

Пошкодження біологічного характеру, при всьому різноманітті живих організмів і способів їх впливу, призводять до біохімічних і механічних змін матеріалів. Мікроорганізми в даному випадку здійснюють на матеріали, перш за все, біохімічний вплив, а комахи і тварини наносять механічні пошкодження [3, 4]. Пошкодження матеріалів живими організмами можна звести до двох типів:

- використання матеріалу в якості джерела енергії і харчування: в разі мікроорганізмів — це асиміляція; в разі комах і гризунів — це харчові пошкодження;
- вплив на матеріал з його механічним або хімічним руйнуванням: в разі мікроорганізмів — це деструкція; в разі комах і гризунів — це нехарчові пошкодження.

Третій вид впливу біологічного фактору, згідно [5, 6] — біологічне забруднення об'єкта — стан, пов'язаний з присутністю біофактору, після видалення якого, відновлюються функціональні властивості об'єкта.

3. Об'єкт, мета та задачі дослідження

Об'єкт дослідження — процеси біопшкодження шкіряних матеріалів та виробів із них під впливом мікроорганізмів

Мета даного дослідження — встановлення закономірностей впливу складу, структури і технології отримання шкіряних матеріалів на їх мікробіологічну стійкість та розробка нових способів їх захисту від біопшкодження.

Для досягнення поставленої мети вирішували ряд конкретних завдань:

- узагальнення та систематизація уявлень про біопшкодження шкіряної та хутрової сировини, матеріалів та готових виробів із них;
- виявлення закономірностей зміни структури і хімічного складу шкіри і хутра під дією мікроорганізмів;
- визначення ступеня змін споживчих властивостей шкіри та хутра під дією мікроорганізмів в різних умовах;
- аналіз існуючих способів захисту матеріалів від впливу мікроорганізмів з метою збереження їх споживчих властивостей.

4. Матеріали і методи дослідження біостійкості шкіряних матеріалів

Як об'єкти дослідження обрано підкладкові та устілкові шкіри ВРХ та підкладкові шкіри свинячі хромового методу дублення у вигляді напівфабрикату, які на стадії післядубильних процесів оброблялись модифікованою органічно-мінеральною композицією на основі природних мінералів монтморилоніту, цеоліту та їх сумішшю за технологією, представленою в [7]. Вивчення впливу виду мінеральної композиції при наповнюванні-додублюванні шкіряного напівфабрикату на стійкість готових шкір до дії мікроорганізмів здійснювались відповідно до [5, 8, 9] за допомогою органолептичних і мікробіологічних методів.

5. Узагальнення та систематизація уявлень про біопшкодження шкіряних матеріалів та готових виробів із них

Біопшкодження сировини, матеріалів і виробів може характеризуватися: зміною хімічних властивостей в результаті окислення або гідролізу компонентів матеріалу (змінюється кислотно- і лугостійкість, стійкість до дії окислювачів, відновників і органічних розчинників); зміною фізико-механічних властивостей матеріалів (втрата міцності, еластичності, релаксаційно-деформаційної пружності); зміною органолептичних властивостей (поява поганого запаху, поява слизу на твердих поверхнях); втратою частини матеріалу внаслідок його пошкодження гризунами або комахами.

Натуральна шкіра і хутрові напівфабрикати, будучи природними білковими матеріалами, набувають товарної якості після багатостадійної обробки різними хімічними реагентами. Шкура ще за життя тварини несе на собі велику кількість мікробів, що потрапляють на неї з навколишнього середовища [4, 5]. Якщо догляд за тваринами недостатній, то його шкура може нести величезну кількість мікробів (до 1–2 млрд. клітин на 1 см²). Ті мікроби, які виявляються на шкірі після її зняття, є частково мікробами, що були за життя тварини, частково ж потрапляють на неї після зняття з туші при подальшій обробці. Після забою і знімання шкури відбувається вторинне забруднення її мікробами, джерелами яких є брудна підлога, забруднені кошики, гній і ін. Неконсервована шкура легко піддається гниттю, оскільки підвищена температура, вологе повітря, укладка неохолоджених шкур одна на одну, їх забрудненість провокує розмноження мікроорганізмів.

Парна шкура, яка містить неорганічні і органічні речовини, за своїм хімічним складом є сприятливим середовищем для швидкого розмноження мікроорганізмів. Неорганічні речовини дерми шкіри представлені водою (50–70 %) і мінеральними речовинами (0,35–0,5 %). З органічних речовин шкірний покрив містить ліпіди (жири і жироподібні речовини), вуглеводи, азотвмісні складові, що не належать до класу білків і білки, що утворюють основу гістологічної структури шкіряної тканини [10]. Найважливішими елементами останньої є волокнисті білки — колаген, кератин, еластин і ретикулін. Збільшення в шкіряній тканині вмісту жиру супроводжує відносно зменшення вмісту води, що сприяє підвищенню стійкості шкіри до дії різних мікроорганізмів [9, 10].

Наявність в шкіряній тканині великої кількості білків, є одним з факторів, що роблять її надзвичайно чутливою до руйнівного впливу гнильних мікробів. Цьому ж сприяє реакція середовища (парні шкури мають рН = 5,9–6,2).

Залежно від хімічного складу шкірволокна, тобто від того, багата чи бідна вона білками, жирами і т. д., стійкість її до дії мікробів різна. Виявлено, що від харчування тварини залежить вид мікроорганізмів, що мешкають в подальшій сировині. Так при відсутності вітаміну В₂ і біотину на шкірному покриві спостерігаються дерматити, йде випадання волосся, що сприяє проникненню мікробів всередину шкіри [5, 9].

Свіжозняті шкури з боку волосяного покриву містять значну кількість мікробів, в той час як внутрішня її сторона стерильна. Через дві години парна шкура втрачає свої товарні якості під дією мікроорганізмів, тому відразу після зняття її піддають консервуванню розчинами, в які вводять біоциди.

Однак ще до введення речовин, що консервують шкірний покрив піддається атакам мікробів, які можуть потрапляти в нього як з боку епідермісу, так і підшкірної клітковини. При обстеженні шкур в їх верхніх шарах виявляються різні види мікроорганізмів, причому особливо сприятливим для їх проживання ще за життя тварини є верхній шар епідермісу, що складається з відокремлюючих, які втрачають зв'язок один з одним, ороговілих клітин. У парній шкурі виявлені неспорівні бактерії (*Hoteus vulgaris*, *E. colli*), спорівні аероби (з групи *Bac. Subtilis*, *Bac. Mesentericus*, *Bac. Megaterium*, *Bac. Mycoides*); окремі види актиноміцетів, що розкладають білки; анаероби (*Bac. pytrificus*, *Bac. sporogenes*). На парній шкурі часто зустрічаються представники групи цвілі. Багато з них мають різко виражену протеолітичну здатність. На шкурі зустрічаються види з сімейства *Mucoraceae* (*Mucor*, *Rhizopus*), *Aspergillaceae* (*Aspergillus*, *Penicillium*) [9, 11].

Сосочковий шар дерми тварин є пухким, неміцним і нестійким до дії мікроорганізмів. Сітчастий шар складається переважно з складно і щільно переплетених пучків колагенових волокон. У дермі шкіри колагенові волокна занурені в глікозаміногліканові структури (ГАГ), які відіграють роль інтерфібрілярного «цементу». На структуру волокон колагену суттєво впливають обводнені ГАГ, оскільки оберігають білкові волокна фібрил від склеювання, сприяючи їх підвищеній рухливості, одночасно здійснюють лабільний контакт між ними, забезпечуючи таким чином цілісність волокон. Відомо, що добре збереглися зразки середньовічного пергаменту,

які склалися з щільно упакованих колагенових фібрил, занурених в міжфібрілярну речовину. Однак описані випадки, коли пергамент в результаті пошкодження мікроорганізмами перетворювався в зацементований білок. Після зберігання протягом 9 місяців дерми бика в воді виявляється інтенсивна диференціація волокон і їх розщеплення на ізольовані фібрили. Це свідчить про переважний розпад міжволоконних і міжфібрілярних речовин, тобто в основному ГАГ.

На початкових стадіях мікробіологічне розкладання аналогічне гідролізу, який призводить до утворення частинок, що складаються з груп амінокислот. Ці частинки, так само як і окремі амінокислоти, швидко піддаються подальшому перетворенню. У продуктах мікробіологічного розкладання білків зазвичай виявляються аміак, жирні кислоти, амінокислоти, альдегіди і аміни.

Залежно від зовнішніх умов і ступеня пухкості підшкірно-жирової клітковини, мікроорганізми можуть створювати численні колонії на її поверхні або проникати у верхні шари, розмножуючись і викликаючи глибокі руйнування. Вони можуть легко і швидко рухатися по міжволоконному і міжпучковому просторі, руйнуючи основну речовину дерми і різні міжклітинні елементи.

Аеробне гниття починається з поверхні і поступово проникає в глибші шари, яке проходить в три стадії. Перша стадія гниття характеризується швидким розмноженням мікробів на поверхні шкіри, без видимих зовнішніх проявів. Друга стадія — проявом видимих змін шкіри: появою слизу, запаху і в'ялості, зміною кольору, що є причиною вад, що знижують якість сировини. Цій стадії відповідає початкове проникнення мікроорганізмів в товщу дерми. Третя стадія гниття характеризується посиленням видимих проявів, до яких приєднується ослаблення волосу і епідермісу.

При гнитті шкіри спостерігається поступова зміна видового складу мікрофлори. Кокки бактерій, що зустрічаються в значній кількості на парній сировині, поступово поступаються місцем паличкоподібним формам, а саме: *Proteus vulgaris*, *Bac. subtilis*, *Bac. mesentericus* і т. д. На мікрорізах не консервованої гниючої шкірсиловини спостерігається переважна кількість паличковидних форм, які проникли в глибокі шари шкіри [4, 11, 12].

5.1. Вплив підготовчих операцій переробки шкіряної сировини на біостійкість готових шкур. Істотний вплив на розвиток мікроорганізмів надають підготовчі та технологічні операції, що проводяться з метою отримання кінцевого продукту переробки шкур — готових шкіряних матеріалів.

Першими ознаками розкладання шкіри є поява слизу на її поверхні і зміна кольору з бахтармяної сторони. Потім з'являється характерний неприємний запах, відбувається ослаблення зв'язку коренів волосся з їх сумками, після чого спостерігається відшаруванням рогового шару епідермісу. Виявляється пігментація, знижується механічна міцність аж до повного руйнування [3, 5].

Все це викликає необхідність консервування парної шкіри — створення умови, несприятливих для розвитку бактерій і дії ферментів, що досягається видаленням вологи і обробкою біоцидами. На стадії консервування найбільш активні аеробні бактерії володіють міжфібрілярними ферментами з родів *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Proteus*, *Achromobacter*. Ці бактерії здатні пошкоджувати волосяний покрив шкіри, її глобулярні білки, асимілюючи ліпіди і вуглеводи. Деякі з них здатні викликати розпад колагену.

Консервування парних шкур для запобігання мікробіологічної деструкції здійснюють прісно-сухим, сухо-солоним і мокросолоним способами [10]. Прісно-сухе і сухо-солоне консервування засноване на придушенні життєдіяльності бактерій (тобто активності протеолітичних ферментів) шляхом зниження вологості сировини до 18–20 % за рахунок обробки сухим хлоридом натрію і кремнефторидом натрію [11, 13]. Мокросолоне консервування здійснюють за допомогою хлориду натрію нанесенням на внутрішню сторону шкури (міздру) або обробкою насиченим водним розчином хлориду натрію — тузлукуванням — з подальшим підсолюванням шкур в штабелях. Консервуюча дія хлориду натрію при сухо-солонні заснована на зневодненні шкури, а при мокросолонні — на порушенні внутрішньокліткових процесів в результаті дифузії розчину хлориду натрію в клітини. Однак хлорид натрію не забезпечує повного захисту від мікроорганізмів і навіть може сам слугувати субстратом для розвитку галофільних і солетолерантних мікроорганізмів, які мають протеолітичну здатність. Для захисту від них при тузлукуванні додають в якості бактерициду метабісульфіт натрію [13].

Мікроорганізми можуть потрапляти разом з сіллю на шкури при консервуванні і викликати різні вади, тому разом з хлоридом натрію використовують антисептики. Застосовувані для консервування антисептики повинні бути токсичні для мікроорганізмів, добре розчинятися у воді і в розчині хлориду натрію, не чинити негативного впливу на якість шкури і шкіряних напівфабрикатів. Найбільшого поширення в зв'язку з цим мають парадихлорбензол, кремнефторид натрію [14].

Під впливом парадихлорбензолу одні мікроби, що розвиваються в вологосолоній сировині, гинуть, а розвиток інших гальмується. Під впливом парів парадихлорбензолу, проміжки між шкурами заповнюються його парами. Ці пари — важкі, вони повільно випаровуються і тривалий час затримують ріст мікроорганізмів. Частина антисептика розчиняється в жирі і проникає в глибину дерми, тому характерний його запах зберігається тривалий час [10].

Встановлено, що при консервуванні шкіряної сировини антисептики дають високий ефект в комбінації один з одним. Непогані результати отримані при застосуванні гіпохлориду натрію, борної кислоти, бури, хлориду цинку, фториду натрію, хлоропохідних бензолу і фенолу, антибіотиків та інших антисептиків.

Ефективним методом захисту від дії мікроорганізмів парної шкури і хутряних шкурок є радіаційне опромінення. Після опромінення парної шкіряної сировини дозою 1 кДж/кг (0,1 Мрад) його можна зберігати 7 діб без помітних ознак бактеріального пошкодження, при дозі опромінення 3 кДж/кг (0,3 Мрад) термін зберігання збільшується до 12 діб. При цьому сировина не вимагає додаткового консервування хімічними речовинами [14, 15].

5.2. Систематизація процесів підвищення біостійкості натуральної шкіри на всіх етапах її виробництва. Аналіз процесу підвищення біостійкості натуральної шкіри і виробів з неї в даному дослідженні розглядали з точки зору захисту шкіри на всіх стадіях її обробки, починаючи з парної шкури.

Переробка хутрової та шкіряної сировини в готові хутро і шкіру — багатостадійний процес. На різних етапах цього процесу можуть створюватися більш-менш

сприятливі умови для росту і розвитку мікроорганізмів на шкірі та хутрі. Небезпека пошкодження шкіряної тканини бактеріями з'являється вже на першій стадії відмочування, мета якої видалення з сировини консервуючих речовин і приведення його в стан, максимально наближеного до парного. При цьому вміст солі в шкірі різко знижується, що сприяє поселенню і розвитку бактерій, які у водному середовищі активізуються, особливо при підвищеній температурі. Пошкодження бактеріями в цьому випадку починається з лицьової поверхні шкіри, а не біостійкими компонентами є глобулярні білки. В якості біоциду на даній стадії застосовують кремнефторид натрію, який активний в нейтральному і слабкокислому середовищі, однак кремнефториди є високотоксичними, канцерогенними сполуками і не володіють достатніми антисептичними властивостями [9, 10].

На наступній стадії зоління шкури обробляють розчином гашеного вапна для видалення міжволокнистих білкових речовин і розпушення волокнистої структури дерми. Відносно біостійкості процес зоління характеризується тим, що, неспороутворюючі бактерії (гр. *Bacterium*) гинуть у вапняній ванні, а спороутворюючі (гр. *Bacillus*, *Clostridium*) — припиняють ріст і розмноження. Позбавлену волоссяного покриву шкуру тварин (голину) піддають переддубильним операціям — знезолування і м'якшення. На цій стадії створюються сприятливі умови для зростання бактерій. Залежно від складу пом'якшувальної рідини виділяють бактерії родів *Sarcina*, *Staphylococcus*, *Pseudomonas*, *Bacillus* і ін. На всіх цих стадіях (м'якшення голони, зневолошення, пікелювання шкур) для прискорення і поліпшення відмочування застосовують ферменти [15].

Дублення, що полягає у введенні дубильних речовин в структуру дерми і у взаємодії їх з функціональними групами молекулярних ланцюгів білка, що супроводжується утворенням стійких додаткових поперечних зв'язків. Процес дублення підвищує стійкість дерми до набухання у воді, що робить істотний вплив на експлуатаційні властивості шкіри. Дерма набуває стійкість до дії протеолітичних ферментів мікроорганізмів, тобто підвищується біостійкість шкіри.

В працях [11–16] зазначено, що вичинені шкіри і хутро схильні до впливу головним чином мікроскопічних грибів. Встановлено, що шкіри хромового методу дублення володіють найвищим ступенем опору до впливу цвілі, оскільки вичинена шкіра дуже сильно просочена маслами, воском і жирами, внаслідок чого її волокна стають водовідштовхувальними. Крім того, солі хрому мають певні антисептичні властивості, що теж відіграє певну роль у біостійкості шкіряного матеріалу.

Однак, незважаючи на відносно високу стійкість до біопошкодження шкір хромового дублення, небезпека розвитку мікроорганізмів в них повністю не виключається. Агентами біопошкодження, виділеними з дубильних розчинів і з поверхні напівфабрикату, можуть бути бактерії видів: *B. mesentericus* і деякі гриби: *Aspergillus niger*, *Penicillium chrisogenum*, *P. cyclopium*. В якості біоцидів на цій стадії можуть застосовуватися пентахлорфенолят натрію і хлорамін Б [15, 16].

Біостійкість шкір алюмінієвого дублення досить низька через вимивання сполук алюмінію, що робить напівфабрикат і готовий виріб доступним для проникнення в дерму мікроорганізмів і їх активного розвитку. Однак, застосування сполук алюмінію для додублювання,

наприклад устілкової шкіри рослинного дублення, в значній мірі підвищує здатність останньої до опору розвитку цвілі. Слід зазначити, що підвищення вмісту рослинних дубителів різко знижує біостійкість таких шкір і виробів з них. Мікроорганізми в цьому випадку в якості поживного субстрату використовують танніди, а їх вплив проявляється у вигляді гідролізу дубильних з'єднань, появи пігментних плям, жорсткості лицьового шару. Танніди, що представляють собою похідні фенолів, мають деяку бактерицидну і фунгіцидну дію. В праці [16] показано фунгіцидну дію шкіри рослинного дублення на грибки роду *Trichophyton*.

Синтани, отримані з фенольної сировини, забезпечують деякий захист шкіри від біопшкоджень, а синтани, отримані з вуглеводневої сировини, біоцидними властивостями не володіють. У шкіряній промисловості відомі випадки сильного ураження пліснявими грибами напівфабрикату після рослинного дублення із застосуванням синтанів, виготовлених з вуглеводневої сировини [11, 16].

6. Обговорення результатів дослідження способів захисту шкіряних матеріалів і виробів від біопшкоджень

Проблема захисту від біологічного ушкодження виробів зі шкіри, що експлуатуються в умовах підвищеної вологості, має велике значення. Крім прямої дії, пов'язаного з пошкодженням структури шкіряної тканини, мікроорганізми знижують гігієнічні властивості виробів зі шкіри. Наприклад, мікроскопічні гриби сприяють збільшенню гігроскопічності шкіри, внаслідок чого підвищується відносна вологість всередині взуття. Це сприяє передчасному зношуванню швів і, відповідно, саморозвитку патогенних мікроорганізмів усередині взуття.

Серед основних методів захисту полімерних матеріалів природного походження від біопшкоджень мікроорганізмами виділяють: механічне видалення бруду, підтримання правильного санітарно-гігієнічного та температурно-вологісного режиму, фізичні методи, гідрофобізація поверхні, запобігання проникнення мікроорганізмів до об'єкту біопшкоджень, створення матеріалів із заданими біостійкими властивостями, застосування біоцидних сполук [14, 15].

Відомо, що хімічні засоби захисту від біопшкоджень (біоциди) класифікують за біологічною дією, призначенням та об'єктам застосування, хімічним складом. Так, за біологічною дією до хімічних засобів захисту відносять фунгіциди, бактерициди, альгіциди, моллюскіциди, інсектициди, гербіциди, зооциди [15].

В результаті аналізу праць [6, 8, 9, 13, 15], всі вимоги до біоцидних препаратів, які б використовувались для підвищення біостійкості шкіряних матеріалів і виробів із них, можна умовно поділити на три групи: загальні, гігієнічні та спеціальні вимоги. До загальних вимог відносять високу активність щодо шкідливих біофакторів, безпеку в застосуванні, відсутність негативного впливу на навколишнє середовище, доступність, низька вартість, біоциди не повинні впливати на фізико-механічні, фізико-хімічні та інші властивості матеріалів, не повинні прискорювати їх старіння і викликати корозію. Гігієнічні вимоги до біоцидів включають малу токсичність для тварин і людини, не повинні накопичуватися в навколишньому середовищу, не повинні бути алер-

генами. Спеціальні вимоги пов'язані з конкретними особливостями матеріалу, що захищається.

На підставі вищенаведеного сформовано основні вимоги до біоцидів для обробки шкіряних взуттєвих матеріалів:

- ефективність впливу проти найбільш поширених мікроорганізмів при мінімальній концентрації антибактеріального речовини і максимальному терміну його дії;
- не токсичність для людського організму застосовуваних концентрацій біоциду;
- відсутність кольору і запаху;
- невисока вартість біоциду, яка не повинна призвести до значного підвищення ціни готового виробу з антибактеріальними властивостями;
- відсутність погіршення фізико-механічних, гігієнічних та інших властивостей матеріалу у зв'язку з модифікацією його біоцидними речовинами.

У світовій практиці для захисту шкіряної сировини, готових шкір і хутра широкого поширення набули з'єднання: феніл ртутних сполук, *n*-хлор-*m*-креозол, алкілнафта-ліни-сульфодікислота, борат натрію, окис цинку, 2-оксидифеніл, саліциланілін і ряд інших сполук [10, 12, 13, 16]. Але широке застосування деяких біоцидів обмежене специфікою вимог: біоциди повинні бути розчинні в жирах, термостабільними при температурах жирування, сумісні з іншими компонентами, застосовуваними в технологічних процесах. Встановлено, що більшість з вищеназваних біоцидів не виявляють тривалої антимікробної дії, оскільки введені на стадії жирування антисептики при експлуатації випотівають разом з жиром.

У зв'язку з цим, найбільш оптимальний захист можуть забезпечити біоциди, що вводяться на стадії рідинного оздоблення до складу наповнювально-додублювальних композицій, фарбувальних розчинів, оздоблювальних покриттів. В цьому відношенні добре себе проявили β -нафтол та β -оксінафталдегід, якими просочують шкіри на стадії після дубильних процесів. Встановлено, що підвищенню природної мікробіологічної стійкості шкіри сприяє застосування жирувальних матеріалів на основі хлорорганічних продуктів, а отримати шкіри з фунгіцидними властивостями можливо за рахунок використання при жируванні сульфохлорованих парафінів.

Відомо [11], що ефективний захист як напівфабрикату, так і готової шкіри забезпечує застосування бензогуаноаміноформальдегідних смол (БГАФ). Ці сполуки, з вмістом основної речовини 40 %, добре розчинні у воді, що дозволяє застосовувати їх практично на всіх стадіях технології виготовлення шкіри. Встановлена здатність БГАФ-смол подавляти ріст цвілевих грибів, при цьому смола з більш високим вмістом сульфосаліцілової кислоти характеризувалася більшою фунгіцидною активністю. Недоліком БГАФ-смол є нетривала біостійкість шкіряних матеріалів, особливо при експлуатації взуття в умовах підвищеної вологості.

Серед антимікробних препаратів особливий інтерес у зв'язку з широким спектром дії представляють полімерні похідні гуанідинів. Гуанідин, загальна формула якого $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{NH}$ і його похідні — один з найбільш перспективних біоцидних препаратів, який входить до складу амінокислот (аргінин, креатин) і вітаміну В₆, що обумовлює відсутність їх токсичності. Гуанідин містить три активні атоми азоту, що дозволяє вводити практично любі замісники і отримувати необхідний для біоцидної

активності позитивний заряд. Наявність подвійного зв'язку розширює спектр дії даної групи препаратів.

Найбільше значення серед антисептичних препаратів мають біоциди на основі полігексаметиленгуанідин гідрохлориду (ПГМГ-Х), характерною особливістю яких є бактерицидна і фунгіцидна активність їх водних і спиртових розчинів. Гуанідини здатні утворювати плівки на оброблених поверхнях, що вказує на пролонговану активність препаратів при обробці поверхонь без подальшого вимивання. Бактерицидна дія похідних гуанідину визначається їх здатністю зв'язуватися з клітинними стінками і цитоплазматичними мембранами бактерій, проникати в ядро клітин, інгібувати ферменти, що і приводить до відмирання клітин [17].

Це вказує на перспективність введення даних біоцидних препаратів в структуру дерми шкіри на останніх етапах їх виготовлення для покращення фізіологічних та біоцидних властивостей взуття.

Ефективність введення в структуру шкіри на стадії наповнювання-додублювання дисперсій мінералів різної кристалічної структури монтморилоніту та цеоліту, їх дифузії, рівномірного розподілу, адсорбції і фіксації на структурних елементах дерми доведена результатами досліджень, представлених в [18, 19]. Застосування дисперсій мінералів як наповнювачів забезпечує покращення якісних показників формування структури дерми (збільшення площі, товщини, об'ємного виходу, пористості шкіри), що в свою чергу сприяє зростанню показників гігроскопічності, вологовіддачі, повітря- і паропроникності і цим самим забезпечує оптимальний мікроклімат у внутрішньому просторі і відчуття комфорту.

Вид кристалічної решітки мінералу суттєво впливає на фізичні і хімічні перетворення структури дерми, утворення додаткових хімічних та фізико-хімічних зв'язків типу водневих, і Ван-дер-Ваальса, що підтверджується різною величиною енергії активації і показника ендотермічних ефектів при термодеструкції шкіри.

В працях [20, 21] вирішено науково-практичну проблему створення захисного спеціального взуття завдяки формуванню властивостей взуттєвих шкіряних матеріалів для деталей верху взуття (термостійкість, волого- і водостійкість) з використанням мінеральних композицій на основі природних алюмосилікатів. Однак питання біостійкості вищевказаних матеріалів і готового взуття не досліджувалась.

Найбільш ефективний захист шкіряних матеріалів і виробів від біопшкоджень забезпечать такі біоцидні препарати, які здатні хімічно зв'язуватись з колагеном дерми. Це дає змогу припустити можливість отримання шкір з прогнозованими антимікробними властивостями через створення технологічно ефективних біоцидів на основі екологічно безпечних природних мінералів і полімерних гуанідинів, однак підтвердження даної гіпотези потребує додаткових досліджень.

7. Висновки

В результаті проведених досліджень:

— здійснено узагальнення та систематизацію уявлень про біопшкодження шкіряної сировини, матеріалів і виробів, визначено ступінь змін споживчих властивостей шкіри під впливом мікроорганізмів;

— проаналізовано процес підвищення біостійкості натуральної шкіри з на всіх етапах її виробництва;

— проведено аналітичний огляд основних методів і способів захисту шкіряних матеріалів від біопшкоджень і біоруїнувань мікроорганізмами;

— сформовано основні вимоги до біоцидів для шкіряних матеріалів та виробів з урахуванням санітарно-гігієнічної безпеки споживача.

Аналіз теоретичних передумов біопшкоджень шкіряної сировини вказує на перспективність досліджень щодо цілеспрямованого створення біоцидних сполук для шкіряних матеріалів, які б мали високу активність по відношенню до шкідливих біофакторів, були нетоксичні, безпечні у застосуванні, нешкідливі для навколишнього середовища, доступні, дешеві і не впливали на фізико-механічні, фізико-хімічні та інші споживчі властивості шкір і виробів із них.

Література

1. Wokerley, D. Microbial corrosion in UK industry [Text] / D. Wokerley // Chemistry and Industry. — 1979. — № 19. — P. 656–658.
2. Актуальные проблемы биологических повреждений и защиты материалов, изделий и сооружений [Текст]: сб. ст. — М.: Наука, Научный Совет по биоповреждениям, 1989. — 256 с.
3. Pehtasheva, E. L. Die Rolle und Nutzung Mikrobiologischer Prozesse im Lebenszyklus von Materialien unter Besonderer Berucksichtigung von Textilien [Text] / E. L. Pehtasheva, A. N. Neverov, N. M. Sinizin // Forum ware. — 2002. — Vol. 30, № 1–4. — P. 73–76.
4. Eggins, H. O. W. Biodeterioration and biodegradation [Text] / H. O. W. Eggins, T. A. Exley // Intern. Biodeterior. Bull. — 1980. — Vol. 16, № 2. — P. 53–56.
5. Биоповреждения и методы оценки биостойкости материалов [Текст]: сб. ст. — М.: Наука, Научный Совет по биоповреждениям, 1988. — 140 с.
6. ГОСТ 9.102-91. ЕСЗКС. Воздействие биологических факторов на технические объекты. Термины и определения [Текст]. — М.: Изд-во стандартов, 1991. — 7 с.
7. Kozar, O. Eco-friendly technologies of leather manufacturing using natural minerals montmorillonite and zeolite [Text] / O. Kozar, O. Mokrousova // Technology audit and production reserves. — 2013. — № 2/6(14). — P. 11–15. — Available at: <http://journals.urau.ru/tarp/article/view/19499>
8. ГОСТ 9.048-89. ЕСЗКС. Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов [Текст]. — М.: Изд-во стандартов, 1989. — 22 с.
9. Пехташева, Е. Л. Биоповреждения и защита непродовольственных товаров [Текст]: учеб. / Е. Л. Пехташева; под ред. А. Н. Неверова. — М.: Мастерство, 2002. — 224 с.
10. Данилкович, А. Г. Технология і матеріали виробництва шкіри [Текст]: навч. посіб. / А. Г. Данилкович, О. Р. Мокроусова, О. А. Охмат; під ред. А. Г. Данилковича. — К.: Фенікс, 2009. — 580 с.
11. Смирнов, В. Ф. Биодеструкция натуральных кожаной ткани и защита их от биоповреждений [Текст]: тезисы докладов / В. Ф. Смирнов // IV Всесоюзная конференция по биоповреждениям. — Нижний Новгород, 1991. — 71 с.
12. Liricure Powder Biocide Composition for Hide and Skin Preservation [Text] // Leder und Hautemarkt. — 1997. — № 23. — P. 40.
13. Leather preservative from Allied Signal gets top rating [Text] // World Leather. — 1998. — Vol. 11, № 2. — P. 152.
14. Горячев, С. Н. Экологичность и качество пушно-мехового сырья: исследование, технология, практика [Текст] / С. Н. Горячев. — М.: Издательский дом «Меха мира», 1999. — 48 с.
15. Чурсин, В. И. Биоцидные добавки и методы предотвращения биоповреждений кожи и дубильных материалов [Текст] / В. И. Чурсин // Сборник материалов конференции «Экологические проблемы биодegradации промышленных, строительных материалов и отходов производства». — Пенза, 1998. — С. 6–9.
16. Wlochowicz, A. Struktura włókien wlnianych w swetla aktualnych badan [Text] / A. Wlochowicz, A. Pielasz // Prz. Wlok. — 1997. — № 4. — P. 4–8.

17. Koffi-Nevry, R. Assessment of the antifungal activities of poly-hexamethylene-guanidine hydrochloride (PHMGH)-based disinfectant against fungi isolated from papaya (*Carica papaya* L.) fruit [Text] / R. Koffi-Nevry, A. L. Manizan, K. Tano, Y. C. Yue Bi, M. K. Oule, M. Koussemon // African Journal of Microbiology Research. — 2011. — Vol. 5, № 24. — P. 4162–4169. doi:10.5897/ajmr11.608
18. Козарь, О. П. Екологічно-орієнтовані технології застосування природних мінералів у виробництві шкіри [Текст] / О. П. Козарь, О. Р. Мокросоува // Вісник Херсонського національного технічного університету. — 2014. — № 1(48). — С. 128–136.
19. Мокросоува, О. Р. Формування експлуатаційних властивостей шкіряних матеріалів мінеральними наповнювачами [Текст] / О. Р. Мокросоува, С. А. Карван, О. П. Козарь // Вісник Хмельницького національного університету. — 2014. — № 2(211). — С. 82–88.
20. Kozar, O. P. Evaluation of heat resistance of leather for shoe uppers filled with natural minerals [Text] / O. P. Kozar, O. R. Mokrousova, Yu. V. Grechanyk // Proceedings of the 13th Science International Conference «MAC ECO SHOES 2014», 20–21 November 2014. — Poland, Cracow, 2014. — P. 46–50.
21. Козарь, О. П. Оцінка захисних властивостей шкіряних матеріалів, отриманих з використанням екобезпечних мінеральних композицій [Текст] / О. П. Козарь // Технологічний аудит та резерви виробництва. — 2015. — № 5/4(25). — С. 64–69. doi:10.15587/2312-8372.2015.51011

АНАЛИЗ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ПРЕДПОСЫЛОК БИОПОВРЕЖДЕНИЯ КОЖЕВЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ ИЗ НИХ

Проведено аналітичний огляд закономірностей впливу хімічного складу, структури, підготовительних операцій і технологій виробництва кожаних матеріалів на їх мікробіологічну стійкість для прогнозування строків зберігання, експлуатації, а також розробки способів їх захисту від біоповреджень. Визначено вимоги

к биоцидным препаратам с учетом санитарно-гигиенической безопасности потребителя.

Ключевые слова: сырье, биоповреждения, микроорганизмы, кожа, обувь, свойства, качество, биоциды.

Козарь Оксана Петрівна, доктор технічних наук, доцент, завідувач кафедри проектування взуття і механіко-технологічних процесів, Мукачівський державний університет, Україна, e-mail: okozar@mail.ua.

Гречаник Юлія Володимирівна, аспірант, кафедра конструювання та технологій виробів із шкіри, Київський національний університет технологій та дизайну, Україна.

Петрус Борис Борисович, старший викладач, кафедра проектування взуття і механіко-технологічних процесів, Мукачівський державний університет, Україна.

Возняк Богуслав, директор, Інститут шкіряної промисловості, Лодзь, Польща.

Козарь Оксана Петровна, доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой проектирования обуви и механико-технологических процессов, Мукачевский государственный университет, Украина.

Гречаник Юлия Владимировна, аспирант, кафедра конструирования и технологии изделий из кожи, Киевский национальный университет технологий и дизайна, Украина.

Петрус Борис Борисович, старший преподаватель, кафедра проектирования обуви и механико-технологических процессов, Мукачевский государственный университет, Украина.

Возняк Богуслав, директор, Институт кожевенной промышленности, Лодзь, Польша.

Kozar Oksana, Mukachevo State University, Ukraine, e-mail: okozar@mail.ua.

Grechanyk Juliia, Kyiv National University of Technology and Design, Ukraine.

Petrus Boris, Mukachevo State University, Ukraine.

Wozniak Boguslaw, Institute of Leather Industry, Lodz, Poland

УДК 675.024.4

DOI: 10.15587/2312-8372.2016.65494

**Отрошко В. А.,
Мережко Н. В.,
Мокросоува О. Р.**

ВЗАЄМОДІЯ КОЛАГЕНУ ДЕРМИ З МІНЕРАЛЬНИМИ ТА ПОЛІМЕРНИМИ СПЛУКАМИ

У статті наведено результати ІЧ-спектроскопічних досліджень взаємодії хромованого желатину з активними центрами акрилової емульсії МБМ-3 та модифікованого монтморилоніту. Встановлено зміни оптичних смуг поглинання спектрів досліджуваних зразків з утворенням хімічних зв'язків різної природи, а саме: координаційних, електровалентних, водневих та міжмолекулярних. Доведено доцільність використання полімерних та мінеральних сполук для наповнення напівфабрикату натуральної шкіри.

Ключові слова: наповнювальна композиція, взаємодія, ІЧ-спектроскопія, активні групи, хімічний зв'язок, колаген, дерма.

1. Вступ

В шкіряній промисловості використовується значна кількість хімічних речовин, особливо на стадіях дублення та наповнювання напівфабрикату. Найчастіше використовуються композиції для наповнювання іноземного походження, що мають значну вартість та не завжди екологічно безпечні. Розробка нових вітчизняних композицій для обробки шкіряного напівфабрикату є пер-

спективним напрямком; в тому числі — використання полімерно-мінеральних композицій для наповнювання, як екологічно чистих та технологічно ефективних сполук.

Для дослідження було обрано метод ІЧ-спектроскопії, що оснований на взаємодії речовини з електромагнітним випромінюванням в інфрачервоній області спектру і пов'язаний зі збудженням валентних та деформаційних коливань в молекулах. Це дає змогу ідентифікувати наявність у досліджуваній речовині окремих