

**RIGA TECHNICAL UNIVERSITY
RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE**

Faculty of Material Science and Applied Chemistry
Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte

Design Technologies institute
Dizaina tehnoloģiju institūts

Mg.sc.ing. Ilze GUDRO

_____/I.Gudro/

Doctoral student of the doctoral programme „Clothing and Textile technology”
Doktorantūras studiju programmas “Apģērbu un tekstila un tehnoloģija” doktorante

**RAW HIDE PRESERVATION USING VACUUM UNDER LOW
TEMPERATURE**

JĒLĀDU KONSERVĒŠANA VAKUUMĀ ZEMĀ TEMPERATŪRĀ

**The summary of doctoral thesis
Promocijas darba kopsavilkums**

Scientific supervisors/Zinātniskie vadītāji
Dr., professor V.VALEIKA

Dr.arch. Andra Ulme

Riga 2015

UDK 675.23.02(091)(043)
Gu 164

Gudro I. Raw hide preservation using vacuum under low temperature. The summary of doctoral thesis.-R.:RTU, 2015.-70.pg.

Gudro I. Jēlādu konservēšana vakuumā zemā temperatūrā. Promocijas darba kopsavilkums.-R.:RTU, 2015.-70.lpp.

Printed in compliance with the Promotion Council RTU P-11 (Fibre materials and technology) decision from September 11 2014, protocol No.1

Iespiests saskaņā ar promocijas padomes "RTU P-11" (Šķiedru materiāli un tehnoloģijas) 2014.gada 11.septembra lēmumu, protokols Nr.1



This work has been supported by the European Social Fund within the project «Support for the implementation of doctoral studies at Riga Technical University».

Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu projektā «Atbalsts RTU doktora studiju īstenošanai» ietvaros.

© Riga Technical University 2015
© Ilze GUDRO 2015

ISBN 978-9934-507-83-0

DOCTORAL THESIS HAS BEEN PROMOTED FOR OBTAINING DOCTOR'S DEGREE IN ENGINEERING SCIENCES (MATERIAL SCIENCE, TEXTILE AND CLOTHING TECHNOLOGIES) IN RIGA TECHNICAL UNIVERSITY

PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS INŽENIERZINĀTŅU DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ MATERIĀLZINĀTNES NOZARĒ, TEKSTILA UN APĢĒRBU TEHNOLOĢIJAS APAKŠNOZARĒ

The defence of the doctoral thesis for scientific degree Doctor of Science in Engineering will take place at an open session on 9th of March 2015, at 12.30, at Riga Technical University, Design Technologies institute, Azenes Street 18, room 117, Riga, Latvia.

Promocijas darbs inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2015. gada 9. martā, Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un Lietišķās ķīmijas fakultātē, Dizaina Tehnoloģiju institūtā, Āzenes ielā 18, 117. auditorijā, plkst.12.30, Rīgā, Latvijā.

OFFICIAL REVIEWERS/OFICIĀLIE RECENZENTI

Prof., Dr.sc.habil. Silvija Kukle
Department of Design and Material Technologies
Design Technologies institute
Riga Technical University

Assoc.Prof.Dr. Kestutis Beleska
Department of Organic Technology
Faculty of Chemical Technology
Kaunas University of Technology

Assoc.Prof. Dr. Sandra Muižniece Brasava
Faculty of Food technology
Latvian University of Agriculture

CONFIRMATION/APSTIPRINĀJUMS

I confirm that I have written this thesis and it is submitted for review in Riga Technical University for acquiring the Doctoral degree in engineering sciences. The thesis is not submitted in any other university for acquiring a scientific degree.

Apstiprinu, ka esmu izstrādājusi doto promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai. Promocijas darbs nav iesniegts nevienā citā universitātē zinātniskā grāda iegūšanai.

Ilze GUDRO Date/Datums:

The doctoral thesis has been written in English and includes: introduction, 5 chapters, conclusions, literature list, 3 annexes, 47 figures and illustrations, 26 tables and 9 formulas, 122 text pages and 105 literature sources.

Promocijas darbs ir uzrakstīts angļu valodā, satur ievadu, 5 nodaļas, secinājumus, literatūras sarakstu, 3 pielikumus, 47 attēlus un ilustrācijas, 26 tabulas un 9 formulas, kopā 122 lappuses. Literatūras sarakstā ir 105 nosaukumi.

GRATITUDE

Author would like to express very great appreciation to the supervisor professor V.Valeika of this work. His willingness to give his time so generously has been very much appreciated.

Furthermore author would like to say thank to all of the people who helped realized experiment: to the director Ritalis Valdis Priede and workers of leather manufacture joint-stock company for helping with raw material procurement, to all people who works in Kaunas University of Technology, Faculty of Chemical Technology, Department of Organic Technology who helped realise experimental part of doctoral thesis.

Author would like to say the biggest gratitude to family-mother, father, grandmother and son. Their support during all work is invaluable.

Author wishes to acknowledge the help by all the people who participated in the experimental investigations. Without them it would be impossible to develop the thesis on the subject.

PATEICĪBA

Autore izsaka lielu pateicību darba vadītājam, profesoram V.Valeikam par viņa ieguldījumu darba izstrādes pārraudzībā. Īpaši atzīmējams V.Valeikas veltītais laiks atbalsta sniegšanā darba izstrādē.

Autore vēlas pateikties arī visiem, kuri palīdzēja realizēt darba praktisko daļu: ādu apstrādes rūpnīcas A/S Ritalis direktoram Valdim Priedem un šīs rūpnīcas darbiniekiem, kuri palīdzēja veikt izejvielu iepirkumu, darbiniekiem, kuri strādā Kauņas Tehniskās universitātes Ķīmijas Tehnoloģijas fakultātes Organiskās tehnoloģijas katedrā, kuri palīdzēja realizēt promocijas darba eksperimentālo daļu.

Autore izsaka vislielāko pateicību savai ģimenei – mammai, tētim, vecmāmiņai un dēliņam. Viņu atbalsts un pacietība darba izstrādes laikā ir nenovērtējama.

Autore vēlas izteikt pateicību viesiem citiem cilvēkiem, kuri piedalījās eksperimentu pētījumos. Bez šo cilvēku atbalsta un ieguldījuma nebūtu iespējams realizēt promocijas darbu.

/Ilze Gudro/

Rīga

9th of March 2015

CONTENT

1	INTRODUCTION	7
1.1	Aim, objectives and hypothesis of doctoral thesis	7
1.2	Scientific novelty of doctoral thesis	8
1.3	Practical significance of doctoral thesis	8
1.4	Structure of thesis	8
1.5	Thesis for defence	8
1.6	The approbation of the results	8
2	SUMMARIZATION OF LITERATURE REVIEW AND MOTIVATION OF THE AIM OF DISSERTATION WORK	12
3	MATERIALS AND METHODS	13
3.1	Scheme of investigation	13
3.2	Materials of investigation	13
3.3	Equipment for packing in vacuum	15
3.4	Processing of samples under laboratory and industrial conditions	15
3.5	Methods of investigation hide properties	15
4	RESULTS AND DISCUSSIONS	17
4.1	Investigation of hide condition during storage time	17
4.1.1	Organoleptic evaluation of preservation quality	17
4.1.2	Microbiological assessment of hide preservation quality	17
4.1.3	Hide shrinkage temperature changes during storage	18
4.1.4	Determination of content of nitrogen extracted from hide	19
4.1.5	Assessment of hide quality using optical microscopy	20
4.1.6	Infrared spectroscopy investigation of vacuumed hide	21
4.1.7	Estimation of vacuumed hide by differential scanning calorimetry	24
4.1.8	Summary of results of investigation of hide condition during storage time	25
4.2	Behaviour of vacuumed hide during technological processes of leather manufacturing	26
4.2.1	Evaluation of vacuumed hide rehydration level	27
4.2.2	Structural changes of hide during liming-unhairing process	28
4.2.3	Action of deliming-bating on hide dependently on preservation method	29
4.2.4	Pickling effect	30
4.2.5	Investigation of chroming process	31
4.2.6	Industrial trials of vacuumed hide processing	32
4.2.7	Summary of results of behaviour of vacuumed hide during technological processes of leather manufacturing	34
5	CONCLUSIONS	35
6	REFERENCES	65

SATURS

1	IEVADS	36
1.1	Promocijas darba mērķis, uzdevumi un izvirzītā hipotēze	36
1.2	Promocijas darba zinātniskā novitāte	37
1.3	Promocijas darba praktiskā nozīmība	37
1.4	Promocijas darba struktūra	37
1.5	Promocijas darba aizstāvēšanai izvirzītās tēzes	37
1.6	Promocijas darba aprobācija	37
2	APKOPOTĀS LITERATŪRAS ANALĪZE UN PROMOCIJAS DARBA MĒRĶA MOTIVĀCIJA	41
3	MATERIĀLI UN METODES	43
3.1	Pētījuma shēma	43
3.2	Pētījuma materiāli	43
3.3	Vakuuma iekārta jēlādu iepakšanai	45
3.4	Paraugu apstrāde laboratorijas un rūpnieciskos apstākļos	45
3.5	Metodes	45
4	REZULTĀTI	47
4.1	Konservēšanas metodes ietekme uz jēlādas īpašību izmaiņām uzglabāšanas laikā	47
4.1.1	Dažādi konservēto jēlādu oganoleptiskais novērtējums uzglabāšanas laikā	47
4.1.2	Dažādi konservēto jēlādu mikrobioloģiskais kvalitātes novērtējums uzglabāšanas laikā	47
4.1.3	Dažādi konservēto jēlādu sarukšanas temperatūras maiņa uzglabāšanas laikā	49
4.1.4	Dažādi konservēto jēlādu izdalītā slāpekļa daudzuma novērtējums uzglabāšanas laikā	49
4.1.5	Dažādi konservēto jēlādu kvalitātes novērtējums, izmantojot optisko mikroskopiju	50
4.1.6	Vakuumā uzglabātās jēlādas infrasarkanā starojuma spektru analīzes rezultāti	51
4.1.7	Vakuumā konservētās jēlādas diferenciālās skenējošās kolorimetrijas analīzes rezultāti	54
4.1.8	Dažādi konservēto jēlādu kopējo īpašību salīdzinājums un novērtējums uzglabāšanas laikā	55
4.2	Vakuumā konservētās jēlādas īpašību izmaiņas jēlādu un ādu apstrādes tehnoloģiskajos procesos	56
4.2.1	Vakuumā konservētās jēlādas rehidratācijas līmeņa novērtējums mērcēšanas procesa ietvaros	56
4.2.2	Jēlādas strukturālās izmaiņas kaļķošanas–atmatošanas procesos	57
4.2.3	Atkaļķošanas–mīkstināšanas procesu ietekme uz jēlādu atkarībā no konservēšanas metodes	59
4.2.4	Piķelēšanas efekts	60
4.2.5	Hroma miecēšanas procesa novērtēšana	61
4.2.6	Vakuumā konservētās jēlādas īpašību novērtējums pēc rūpnieciskas apstrādes	62
4.2.7	Rezultātu kopsavilkums par vakuumā konservētās jēlādas īpašību izmaiņām jēlādu un ādu apstrādes tehnoloģiskajos procesos	63
5	SECINĀJUMI	64
6	LITERATŪRA	65

1 INTRODUCTION

Work of doctor's degree is worked out on the topic „Raw hide preservation using vacuum under low temperature”. The choice of this subject is related to the improvement of quality of environment developing such important process of leather manufactory as hide preservation.

Within the work the significance of the history of leather manufactory has been analysed on the different stages of historical development in Latvia, the import and export data of raw hide/skin and leather in Latvia has also been clarified in time period 2001 - 2012. Different preservation methods were analysed and compared for the spotlighting of existing problems and for emphasize of necessity of development of new and more environmentally friendly preservation method.

The urgency of the theme is confirmed by many scientists who are still trying to find new and cleaner short term preservation methods. Investigations have been carried on developing efficiency of preservation of raw hide/skins and reducing pollution by preservative materials. Therefore, the investigation of new and more effective short term preservation method is very welcome.

The main aim of the doctorate work is to develop simple and advanced short term preservation method of hide using vacuum, to investigate the vacuum effect on hide qualitative properties storing it at low temperature and to establish peculiarities of vacuumed hide processing into leather. Accordingly, the set of tasks, which let achievement of main aim of the work, was formed. During the research all tasks have been executed and the aim of the work has been achieved.

New short term preservation method was developed. It allows refusing from chemical materials which commonly are applied for curing of hide. The achieved preservation duration (22 days) is enough for collection of hides' amount, which processing is profitable for tanneries.

Peculiarities of vacuumed hide processing into leather were studied in laboratory and industrial conditions. It was confirmed that preservation of hides using vacuum allows produce of qualitative leather.

1.1 Aim, objectives and hypothesis of doctoral thesis

The main aim of the doctorate work is to develop short term preservation method of hide using vacuum under low temperature. Hypothesis: raw hide storing in vacuum prolongs its' preservation duration. For reaching the aim of doctorate work these objectives will be solved:

- *to gather data about situation in worldwide and Latvia leather industry and carry out analysis of current methods of hides and skins preservation;*
- *to investigate the vacuum effect on hide qualitative properties storing it at low temperature (organoleptic estimation of hide quality, investigation of microorganisms activity on hide preserved by vacuum, determination of nitrogen content and collagenous proteins, measurement of shrinkage temperature) and its structural changes during storage time;*
- *to estimate the quality of hide after storage;*
- *to investigate peculiarities of vacuumed hide processing into leather;*
- *to examine technological processes of leather processing from vacuumed hide;*
- *to verify suitability of vacuumed hide for processing of leather under industrial conditions and establish leather properties.*

1.2 Scientific novelty of doctoral thesis

Thorough analysis of current situation of leather manufactory in Latvia, including data of import and export of hides, skins, leather and leather goods, data about slaughterhouses, household animals, slaughtered animal count, was carried out. On the basis of the obtained analysis results, the perspectives of leather industry in Latvia are presented.

First time was investigated synergetic effect of vacuum and low temperature on hide preservation time and properties change. It was proved that hide can be preserved during 21 day when vacuum is $10\text{-}12\cdot 10^3$ Pa at 4°C , and such storage changes structure of hide negligible, and this doesn't decrease the quality of produced leather

1.3 Practical significance of doctoral thesis

New short term preservation method was developed. It allows refusing from chemical materials which commonly are applied for curing of hide. The equipment which is usually used for vacuuming of food is applied for hide preservation. The achieved preservation duration is enough for collection of hides amount, which processing would be profitable for tanneries.

Processing of vacuumed hide does not require a new equipment and new processing technologies for tanneries. The processed leather from vacuumed hide is of high quality.

1.4 Structure of thesis

The doctoral work consists of 122 pages and it consists of 5 Chapters and 48 subunits): Introduction (with 6 subsections), Chapter 2 Literature review (with 10 subsections), Chapter 3 Materials and methods (with 15 subsections), Chapter 4 Results (with 17 subsections), Chapter 5 Conclusions. There are used 105 literature sources, 9 Formulas, 47 Figures, 26 Tables, and 3 Appendixes.

1.5 Thesis for defence

1. The hide storing under vacuum ($10\text{-}12\cdot 10^3$ Pa) at 4°C during 21 day does not cause significant structural changes and does not worsen properties of hide as raw material.
2. Qualitative leather is produced from that hide using conventional technology.

1.6 The approbation of the results Participation in scientific conferences

2009

1. I.Gudro, I.Beikule, G.Strazds, A.Ulme. Ādas resursu apzināšana un izmantošanas iespēju izpēte Latvijas tautsaimniecības attīstības veicināšanai. RTU 50. Starptautiskā zinātniskā konference. 15. Oktobris 2009 (oral presentation)

2010

2. Gudro I., Strazds G., Ulme A. The exploration of unutilized hide resources and the research of utilization possibility of such resources for the promotion of development of national economy of Latvia, poster presentation, 41th

- International Symposium on Novelties in Textiles 2010, Ljubljana, Slovenia, 27th-29th of May, 2010 (poster presentation)
3. Gudro I., Strazds G., Baltina I., The exploration of unutilized hide resources and the research of utilization possibility of such resources for the promotion of development of national economy of Latvia, poster presentation, 10th World Textile Conference AUTEX2010, Vilnius, Lithuania, 21st-23rd of June, 2010 (poster presentation)
 4. Gudro I., Strazds G., Ulme A. The exploration of unutilized hide resources and the research of utilization possibility of such resources for the promotion of development of national economy of Latvia, Tulcea, Romania, 8th-9th of July, 2010 (oral presentation)
 5. Gudro I., Strazds G., Ulme A. The exploration of unutilized hide resources for the promotion of development of national economy of Latvia, ITC & DC, 5th International Textile, Clothing&Design Conference, Dubrovnik, Croatia, 3rd-6th of October, 2010 (poster presentation)
 6. Gudro I., Ulme A., Strazds G. Jēlādas resursu apstrādes apzināšana un situācijas izpēte Latvijā. RTU 51. Starptautiskā zinātniskā konference, Āzenes iela 18-modes zinību kabinets, Rīga, Latvija 15.oktobris, 2010. gads (oral presentation)
 7. Gudro I., Lejniece Z., Freivalde L. Mācību iestādes interjera nozīme mūsdienu komunikācijā. RTU 51. Starptautiskā zinātniskā konference, Āzenes iela 18-modes zinību kabinets, Rīga, Latvija 15.oktobris, 2010. gads (poster presentation)

2011

8. Gudro I., Ulme A. Augstskolu loma dizaina speciālistu konkurētspējas palielināšanā. Starptautiskā zinātniski praktiskā konference „Mūsdienu tendences un tehnoloģijas dizaina izglītības attīstībā Boloņas procesa ietvaros” Baltijas Starptautiskā akadēmija, Lomonosova ielā 4, Rīgā, Latvija, 20.- 21.janvāris, 2011 (oral presentation)
9. Gudro I., Ulme A. Opportunities of use of Latvian rapidly renewable resources in the context of sustainable development. “Telpiskā stratēģija ilgtspējīgai attīstībai”, 3. starptautiskā zinātniskā konference, 26.-28. aprīlis, 2011, Kuldīga (oral presentation)

2012

10. Gudro I., Valeika V., Širvaitytė J. Structural changes of hide preserved for short time by vacuum. Polymer Chemistry and Technology. Proceedings of Scientific Conference. Chemistry and Chemical Technology. Kaunas University of Technology, Kaunas, Lithuania 23rd-24th of April 2012 (poster presentation)
11. Gudro I., Valeika V., Širvaitytė J. and Ulme A. Vacuum as tool for hide preservation at low temperature. 26th International conference on Surface modification technologies, June 20th-22nd 2012, Ecully, Lyon, France (poster presentation)
12. Gudro I. Sirvaityte J., Virgilijus V., Ulme A. Short term raw hide storing using vacuum preservation method. 6th International textile, clothing & design conference - Magic world of textiles, 7th-10th of October, 2012, Dubrovnik, Croatia (poster presentation)

Published scientific abstracts, proceedings and papers:

Abstracts:

2010

1. Gudro I., Strazds G., Ulme A. The exploration of unutilized hide resources and the research of utilization possibility of such resources for the promotion of development of national economy of Latvia, Book of Abstracts/41th International

Symposium on Novelties in Textiles and 5th International Symposium on Novelties in Graphics and 45th International Vongress IFKT/ University of Ljubljana, Faculty of Natural Sciences and Engineering, Department of Textiles, Ljubljana, Slovenia, 2010 [255], p.65. (ISBN 978-961-6045-79-7)

2. Gudro I., Strazds G., Baltina I. The exploration of unutilized hide resources and the research of utilization possibility of such resources for the promotion of development of national economy of Latvia, Abstract book/10th World Textile Conference AUTEX2010/ Kaunas University of Technology, Faculty of Design and Technologies, Department of Textile Technology/Local Organizing Committee, Kaunas, Lithuania, 2010 [208], p.177. (ISBN 978-9955-25-829-2)

Newspaper:

2010

3. Vīksne I., Gudro I. Ādu bizness pussprādzis. [1.lpp. turpinājums 8.lpp.]. Latvijas Neatkarīgā Avīze. Piektdiena, 2010.gada 17.decembris. # 291 (5881) (ISSN 1407-3463)

Proceedings:

2009

4. **Gudro I., Ulme A. Presentation of the social responsibility within the public space image of higher educational establishments. Management of technological changes. Proceedings of the 6th International Conference on Management of Technological Changes. Book 1. Democritus University of Thrace. September 3rd - 5th, Alexandroupolis, Greece, 2009, p.89-92. (ISBN 978-960-89832-7-4)**

2010

5. Gudro I., Strazds G., Ulme A. The exploration of unutilized hide resources and the research of utilization possibility of such resources for the promotion of development of national economy of Latvia. Symposium Proceedings. 41th International Symposium on Novelties in Textiles. Narodina in univerziterna knjižnica, University of Ljubljana, Faculty of Natural Sciences and Engineering, Department of Textiles, Ljubljana, Slovenia, 2010 [1224.] p.312-319. (ISBN 978-961-6045-80-3)
6. **Gudro I., Strazds G., Ulme A. The exploration of unutilized hide resources and the research of utilization possibility of such resources for the promotion of development of national economy of Latvia. Quality Management in Higher Education, Proceedings of the 6th International Seminar on the Quality Management in Higher Education, Book II, Gheorghe Asachi Technical University of Iasi Romania, UTC Press-Cluj Napoca, Tulcea, Romania, 2010, [716] p.689-692. (ISBN 978-973-662-566-4)**
7. Gudro I., Strazds G., Ulme A. The exploration of unutilized hide resources for the promotion of development of national economy of Latvia, ITC & DC: Book of Proceedings of the 5th International Textile, Clothing & Design Conference, Magic World of Textiles, Faculty of Textile Technology, University of Zagreb, 2010 [967] p.833-838. (ISSN 1847-7275)

2011

8. Gudro I., Ulme A. Augstskolu loma dizaina speciālistu konkurētspējas palielināšanā. BSA starptautiskie zinātniskie raksti. The catcher in the lie. Communicator. Компьютерная верстка, дизайн, Rīga, 2011 -1/2 [233] p.223-228. (ISSN 1691-5356)

9. Gudro I., Ulme A. Sustainable and rapidly renewable material in design objects in Latvia. Baltic Horizons. Euroacademy. Art&Design, Tallin, Estonia, 2011 p.61-68. (ISSN 1736-1834)
10. **Gudro I., Ulme A. High School role in magnification of design specialist competitiveness in Latvia. Management of Technological changes. Proceedings of the 7th International Conference on Management of Technological Changes, book 2, Democritus University of Thrace, Alexandroupolis, Greece, 1st-3rd September, 2011 p.513-516. (ISBN 978-960-99486-3-0)**

2012

11. **Gudro I., Valeika V., Širvaitytė J. Structural changes of hide preserved for short time by vacuum. Polymer Chemistry and Technology. Proceedings of Scientific Conference. Chemistry and Chemical Technology. Kaunas University of Technology, Kaunas, Lithuania 2012 p.135-139. (ISSN 2029-2457)**
12. Gudro I., Valeika V., Širvaitytė J. and Ulme A. Vacuum as tool for hide preservation at low temperature. Surface Modification Technologies, Vol 26, Published by Valardocs, Chennai, India 2012 p.251-256. (ISBN 978-81-926196-0-6)
13. Gudro I., Sirvaityte J., Valeika V. Ulme A. Short term raw hide storing using vacuum preservation method. 6th International Textile Clothing and Design Conference "Magic World of Textiles" (ITC&DC) October 07th to 10th 2012: Book of Proceedings, University of Zagreb, Dubrovnik, Croatia, 2012 p.53-58. (ISSN 1847-7275)

Papers:

2014

14. **Gudro I, Valeika V, Sirvaitytė J. Short Term Preservation of Hide Using Vacuum: Influence on Properties of Hide and of Processed Leather. PLoS ONE 9(11): e112783. doi:10.1371/journal.pone.0112783, 2014**

RTU proceedings:

2009

15. Gudro I., Beikule I., Strazds G., Ulme A. Ādas resursu apzināšana un izmantošanas iespēju izpēte Latvijas tautsaimniecības attīstības veicināšanai.//Rīgas Tehniskās universitātes zinātniskie raksti, Materiālzinātne, Sērija 9, Sējums 4, RTU izdevniecība, Rīga, 2009 [150] 45-49.lpp. (ISSN 1691-3132)

2010

16. Gudro I., Ulme A., Strazds G. Jēlādas resursu apstrādes apzināšana un situācijas izpēte Latvijā.//Rīgas Tehniskās universitātes zinātniskie raksti, Materiālzinātne, Sērija 9, Sējums 5, RTU izdevniecība, Rīga, 2010 [198] 34-40.lpp. (ISSN 1691 - 3132)
17. Gudro I., Lejniece L., Freivalde L. Mācību iestādes interjera nozīme mūsdienu komunikācijā.//Rīgas Tehniskās universitātes zinātniskie raksti, Materiālzinātne, Sērija 9, Sējums 5, RTU izdevniecība, Rīga, 2010 [198] 41-46.lpp. (ISSN 1691 - 3132)

2011

18. Gudro I., Ulme A. Opportunities of Raw Hide Using as a Sustainable Material in Latvia.//Rīgas Tehniskās universitātes zinātniskie raksti. Ilgtspējīga telpiskā attīstība. Sērija 14/Sējums 3. RTU izdevniecība, Rīga, 2011, [115.lpp.] 103-107.lpp. (ISSN 1691-6174)

2 SUMMARIZATION OF LITERATURE REVIEW AND MOTIVATION OF THE AIM OF DISSERTATION WORK

The leather manufactory is not only the oldest but also one of the most polluting branches of industry. The environmental requirements continually become stricter and they are the main stimulus to develop new technological decisions, which allow to the decrease of pollution. One of the directions of investigation is the refusing from big amounts of materials which are commonly used for preservation of hides and skins.

The preservation of raw material in this chain plays very important role because qualitative leather cannot be produced from badly preserved hides or skins. Preservation of raw stock has the objective of rendering the flayed pelt resistant to putrefaction to allow transport and storage. Preservation is accomplished either by destroying active bacteria, by preventing bacterial activity or by preventing bacterial contamination. During preservation it is essential to avoid from usage of toxic materials as these materials are very dangerous for environment due to their chemical nature.

The literature analysis has shown that investigation of new and cleaner preservation methods goes very intensely. Two main directions can be accentuated: chemical preservation when various materials are used or physical preservation without any use of chemical materials.

Unfortunately, there are not possibilities to deliver hides or skins for leather processing directly after flaying. The analysis of leather industry in Latvia has shown same situation. The shorter or longer period is needful for the collection of enough amount of raw material for the leather industry.

The wet salting, the conventional method of curing is followed by most of the tanneries because of its practical advantages; employs approximately 40-50% sodium chloride on raw material and is subsequently removed during the soaking operation. [1] So, it is very serious reason to pursue new and more environmentally friendly preservation methods because sometimes is last 1-2 weeks for the gathering for processing enough skins or hides.

This is the main reason why investigators pay their attention for the development of short term preservation methods, which allow storage of hides/skins during 1-3 weeks without symptoms of deterioration. Many scientists are still trying to find new short term preservation methods. Investigations have been carried on developing efficiency of preservation of raw hide/skins and reducing pollution by preservative materials. Therefore, the investigation of new and more effective short term preservation method is very welcome.

The presented work was aimed to investigate new preservation method of hide. It is known method of food preservation using vacuum. The vacuum is very good known for leather technologists because it is widely used for leather drying. [57] Attempts to use vacuum for hide preservation were made and investigations of hide preserved by vacuum processing into leather were carried out. For short term preservation of hide was chosen method of hide storing in vacuum at low temperature. The method could help to avoid the pollution by big quantities of sodium chloride. On the other hand, the vacuum preservation can be applied in practise only after thorough exploration of that method.

3 MATERIALS AND METHODS

3.1 Scheme of investigation

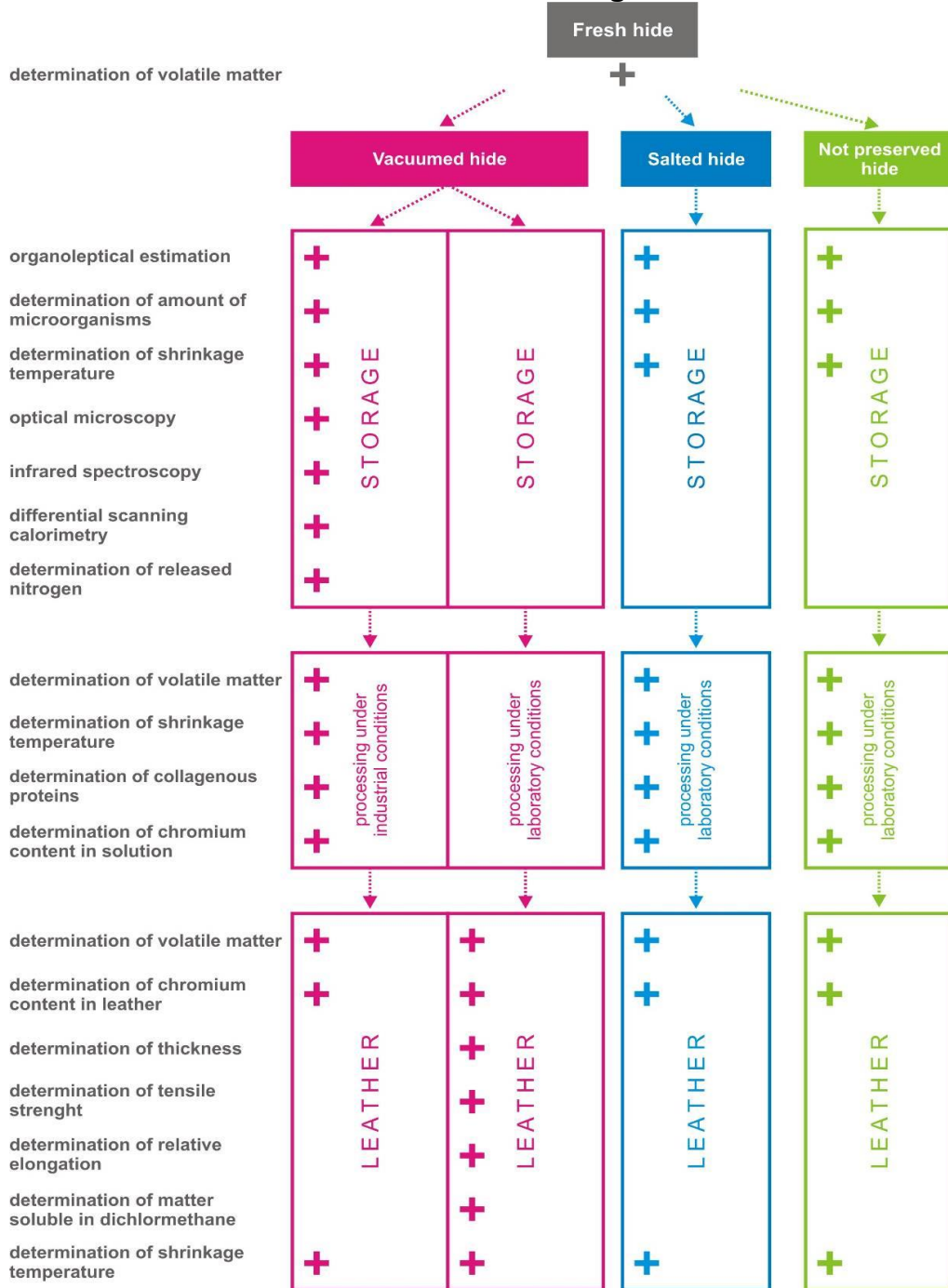


Figure 3.1 Scheme of investigation [author's illustration]

3.2 Materials of investigation

Two fresh calf hides had been purchased from the local slaughterhouse, and immediately after flaying cut into pieces. Test pieces for further processing and analysis were taken according to standard [60]. Little samples (10-15x20 cm) were prepared for laboratory investigations from one hide and the big samples (42x36 cm) were prepared for test in industrial conditions from second one. All samples (excepting eight little pieces) were enveloped into bilayered laminate material using vacuum (10-12·10³ Pa). Those hide samples titled as "vacuumed" were stored in a

fridge at 4°C. Four little pieces were enveloped into simple polyethylene film and stored in a fridge at 4°C ("not preserved" samples). Four little pieces were salted by the use of 50% NaCl and stored at 20±1°C ("salted" samples). All chemicals used for the analysis were of analytical grade (Table 3.1). The commercial products conventionally used for leather processing were given from tannery "Kedainiu oda" (Lithuania).

Table 3.1

Chemicals used for investigation [61]

N°	Identification code	Formula	Purity class
1	Acetone CAS 67-64-1	CH ₃ H ₆ O	p.a./G.R. 99.5%
2	Hydroxide Calcium CAS 1305-62-0	Ca(OH) ₂	p.a./G.R. 99.5%
3	Hydrogen peroxide CAS 7722-84-1	H ₂ O ₂	p.a./G.R. 29.0 - 32.0%
4	Sodium formate CAS 141-53-7	HCOONa	p.a./G.R. 98.0%
5	Sodium sulfide CAS 1313-82-2	Na ₂ S	Technical product 60.0%
6	Sulfuric acid CAS 7664-93-9	H ₂ SO ₄	p.a./G.R. 96.0%
7	Sodium Chloride CAS 7647-14-5	NaCl	p.a./G.R. 99.9%
8	Sodium hydroxide CAS 1310-73-2	NaOH	p.a./G.R. 98.5%
9	Potassium iodide CAS 7681-11-0	KI	p.a./G.R. 99.5%
10	Ammonium Sulfate CAS 7783-20-2	(NH ₄) ₂ SO ₄	p.a./G.R. ≥99.0%
11	Enzyme preparation OROPON ON2 (Röhm GmH, Germany)	-	Technical product
12	Methylene blue CAS 7220-79-3	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl·3H ₂ O	Dye content, ≥82%.
13	Chromium extract Chromal, ("Alwernia" S.A., Poland)	-	basicity 33 - 34%, ~25% Cr ₂ O ₃
14	Neutrogene MG120 (Codyeco s.p.a., Italy)	-	Technical product for increasing of chromium compounds basicity
15	Prevocel NG-12 (surfactant) CAS 9062-77-5	C ₁₉ H ₃₂ O ₃	60%
16	Nickel Sulfate CAS 10101-98-1	Ni ₂ SO ₄ ·7H ₂ O	p.a./G.R. 99.0%
17	Sodium thiosulfate CAS 7772-98-7	Na ₂ S ₂ O ₃	p.a./G.R. 99.0%
18	Hydrochloric Acid CAS 7647-01-0	HCl	p.a./G.R. ≥36.5%
19	Copper(II) sulfate CAS 7758-98-7	CuSO ₄	p.a./G.R. 98.0%
20	Starch CAS 9005-25-8	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	puriss. p.a.
21	Carbamide CAS 57-13-6	NH ₂ CONH ₂	≤0.1% Insoluble matter
22	4-(Dimethylamino)benzaldehyde for the determination of hydroxyproline CAS 100-10-7	(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄ CHO	≥99.0% (HPLC)
23	Potassium Sulfate CAS 7778-80-5	K ₂ SO ₄	p.a./G.R. ≥99.0%
24	Dichlormethane CAS 75-09-2	CH ₂ Cl ₂	ACS reagent
25	Ethyl alcohol ("Stumbras", Lithuania)	C ₂ H ₅ OH	Technical product, rectificate ≥96.0%
26	(1-((4-(phenyldiazenyl)phenyl)azonaphthalen-2-yl) CAS 85-86-9	C ₂₂ H ₁₆ N ₄ O	purity dye content, ≥85%
27	Nitric Acid (70%) CAS 7697-37-2	HNO ₃	ACS reagent, 70%
28	Perchloric Acid (60% to 70) CAS 7601-90-3	HClO ₄	ACS reagent, 60%
29	Orthophosphoric Acid CAS 7664-38-2	H ₃ PO ₄	p.a./G.R. ≥85.0%
30	Sodium thiosulfate CAS 72-98-7	Na ₂ S ₂ O ₃	purum p.a. ≥98.0%

3.3 Equipment for packing in vacuum

Hide samples were packed in vacuum using special vacuum equipment MULTIVAC C300 (manufacturer: MULTIVAC, Germany, supplier: Multivac Oy branch office in Latvia).

3.4 Processing of samples under laboratory and industrial conditions

A part of little samples was processed into wet blue under laboratory conditions described in Table 3.2. The processing was performed in a laboratory drums with capacity of 3 litres.

Table 3.2

Parameters of hide processing in laboratory conditions

Process title	Process parameters		
	Material title and amount, % from hide/unhaired hide mass	Temperature, °C	Duration and regimen
Washing	H ₂ O - 200	20±2	1 h, run continuously
Liming-unhairing	a) H ₂ O - 100; PAM - 0.1 b) Ca(OH) ₂ (60%) - 2.3; Na ₂ S (60%) - 2 c) Ca(OH) ₂ (60%) - 2.3 d) H ₂ O - 100	20±2	a) 30 min., run continuously b) 1 h, run continuously c) 1 h, run continuously d) 21 h, 30 min run continuously, later 5 min. every 4 h, drain in the process end
Washing	a) H ₂ O - 200 b) H ₂ O - 200	37±1	a) 30 min., run continuously, drain b) 30 min., run continuously, drain
Delimiting-bating	a) H ₂ O - 40; (NH ₄) ₂ SO ₄ - 2 b) (NH ₄) ₂ SO ₄ - 2 c) H ₂ O - 100; Enzyme Oropon ON2 - 0,15	37±1	a) 30 min., run continuously b) 30 min., run continuously c) 1 h, run continuously, drain
Washing	a) H ₂ O - 200 b) H ₂ O - 200	20±2	a) 20 min., run continuously, drain b) 20 min., run continuously, drain
Pickling	a) H ₂ O - 40; NaCl - 5.5 b) HCOONa - 1 c) H ₂ SO ₄ - 0.5 d) H ₂ SO ₄ - 0.5 e) H ₂ SO ₄ - 0.5	20±2	a) 15 min., run continuously b) 20 min., run continuously c) 15 min., run continuously d) 15 min., run continuously e) 5 h, run continuously
Chroming	a) Chromeco - 6 b) Neutragene MG-120 - 0.35	20±2 c) 60±1	a) 20 h, run continuously b) 2 h, run continuously c) 2 h, run continuously, drain
Washing	H ₂ O - 100	44±2	1 h, run continuously, drain

Big samples were processed into wet blue under industrial conditions in tannery “Kedainiu oda” (Lithuania) according to technology of upper leather processing, which was valid in this enterprise.

3.5 Methods of investigation of hide properties

According to literature analysis such methods of investigation of hide properties were employed:

Organoleptical estimation of hide quality. The quality of hide was assessed organoleptically observing any hair slip, appearance of bad odour and appearance of mucous surface of skin and by using analytical methods. The hide was considered as

deteriorated when any symptom of decay appeared: hair slip, bad odour, or mucous surface of skin.

Calculation of amount of microorganisms in hide. For determination amount of bacteria method of Feldman and Lishansky was used [64].

Nitrogen amount determination according to Kjeldahl method. The level of hide preservation can be assessed measuring amount of released ammonia in hide tissue. The ammonia forms as product of proteins degradation resulted by the action of microorganisms [53]. Kjeldahl method is used for nitrogen amount determination.

Determination of collagenous proteins. The determination of the collagenous proteins amount is based on the evaluation of amount of hydroxyproline, which forms after hydrolysis of hide tissue or hide treatment solutions. Modified Neiman-Logan [65] method was used for the determination of hydroxyproline content.

Measurement of shrinkage temperature. *Measurement of shrinkage temperature of hide and leather up to 100°C.* Shrinkage temperature was determined after liming, deliming and pickling processes according to the method described in standard [66]. *Measurement of shrinkage temperature of leather over 100°C.* The shrinkage temperature of chromed leather samples was determined as described in literature [67] using a special equipment and glycerol instead of the distilled water. It is because chromed leather shrinkage temperature is higher than 100°C.

Leather physical-mechanical tests. 5 and 19 days hide samples stored under vacuum were processed under the industrial conditions in the tannery "Kedainiu oda" (Lithuania) into shoe upper leather. Strength properties were determined according to standard [68]. Thickness of samples was measured as described in literature [69].

Determination of chromium amount. Determination of chromium oxide concentration in solution was made according to literature [67]. Chromic oxide content in leather was determined according to standard [70].

Determination of matter soluble in dichlormethane. Amount of matter soluble in dichlormethane in leather was determined according to standard [71].

Determination of volatile matter. Content of volatile matter of hide or leather was determinate using standard [72].

Hide investigation by optical microscopy. Hide samples for the optical microscopy were prepared according to the method described in standard [74].

Infrared spectroscopy analysis. The changes of hide samples structure were estimated by infrared (IR) spectroscopy analysis. An IR absorption spectrum was obtained with a Perkin-Elmer FTIR Spectrum GX (USA) spectrometer using KBr pellets. Prepared samples were cut into piece with dimensions approximately 1x1 cm. The resolution was 1 cm⁻¹, scan rate 0.2 cm/s and scan number 16 times. The software "Spectrum 5.0.1" was used calculating the area of peaks in spectra ΔS (T%·cm⁻¹).

Differential scanning calorimetry. Differential scanning calorimetry (DSC) analysis was performed with the Netzsch Gerätebau GmbH (Germany) thermal analyzer in nitrogen atmosphere; heating rate of -10°C/min. Reference sample was empty aluminium capsule. The hide samples were taken after the fixation with acetone.

4 RESULTS AND DISCUSSIONS

4.1 Investigation of hide condition during storage time

4.1.1 Organoleptic evaluation of preservation quality

The quality of preservation was assessed organoleptically observing any hair slip, appearance of bad odour and appearance of mucous surface of hide. There were compared all listed indexes of not preserved hide and differently preserved: salted or vacuumed hide. All tests had been carried out during 22 days period when samples were stored at 4°C.

The bad odour appeared from not preserved hide, kept 11 days at temperature 4°C. During next 2 days hair slip also appeared very evidently: the surface of the hide was almost destroyed by bacteria, and bad odour was almost insufferable and the surface was intense mucous.

Salted hide quality didn't change during all experiment time: till 22 days. There wasn't discovered any hair slip or mucous surface, only slightly bad odour appeared at 20th day of storage, but that could be described as negligible.

Bad odour on vacuumed hide begun to appear only after 20 days of storage (it can be seen that amount of bacteria approached to limit showing the deterioration start: 20 millions bacteria per 1 gram of hide).

But the bad odour also can be described as negligible comparing with not preserved hide stored. There wasn't observed any mucous on surface of hide, but was recognized hair slip start after 19th day of storage in vacuum.

For better understanding the results of organoleptic estimation were collected into Table 4.1.

Table 4.1

Appearance of hide deterioration symptoms on hide during 22 days of storage

Preservation method	Appearance of deterioration symptom		
	Bad odour	Hair slip	Mucous surface
Not preserved	After 11 days	After 13 days	After 13 days
Salted	Not appeared	Not appeared	Not appeared
Vacuumed	After 20 days	After 19 days	Not appeared

Organoleptic analysis had shown that during 20 days vacuumed hide had not hair slip, bad odour and other symptoms of serious deterioration etc.

4.1.2 Microbiological assessment of hide preservation quality

Occurrence of putrefaction of the raw skins and hides, if not cured by physical or chemical method, is a traditional understanding. The symptoms of putrefaction beginning can be spot organoleptically as described in previous subsection.

But more clear picture of hide decay can be obtained only by use of instrumental investigation methods.

One of the components responsible for the putrefaction is a bacterium, and this is a reason why it is very important to know the microbiological situation in hide preserved by various methods. [55]

So, the next method of the preservation quality assessment was the determination of bacteria amount on hide.

The method worked out by Beleska K. and described in literature was used [53]. According to the literature data [53], hide was considered as deteriorated when the amount of microorganisms in it exceeded 20×10^6 units in 1 g of hide.

The hides and skins without a preservative can allow the growth of microorganisms instantaneously which can reach a level of several million per gramm and damage the hides in only 5-6 h.

The predominant bacteria found in soaking baths are *Enterobacteraerogenes*, *Bacillus mycoides*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Proteus vulgaris*, *Staphylococcus aureus* and other gelatine-liquefying bacteria. [30]

Therefore, the first step was to determine action of vacuum on the bacteria growth. The results obtained have shown that the vacuum and low temperature block the vigorous multiply of bacterium. During 22 days amount of microorganisms increases from 8 up to 18 million and does not reach the critical value (Figure 4.1).

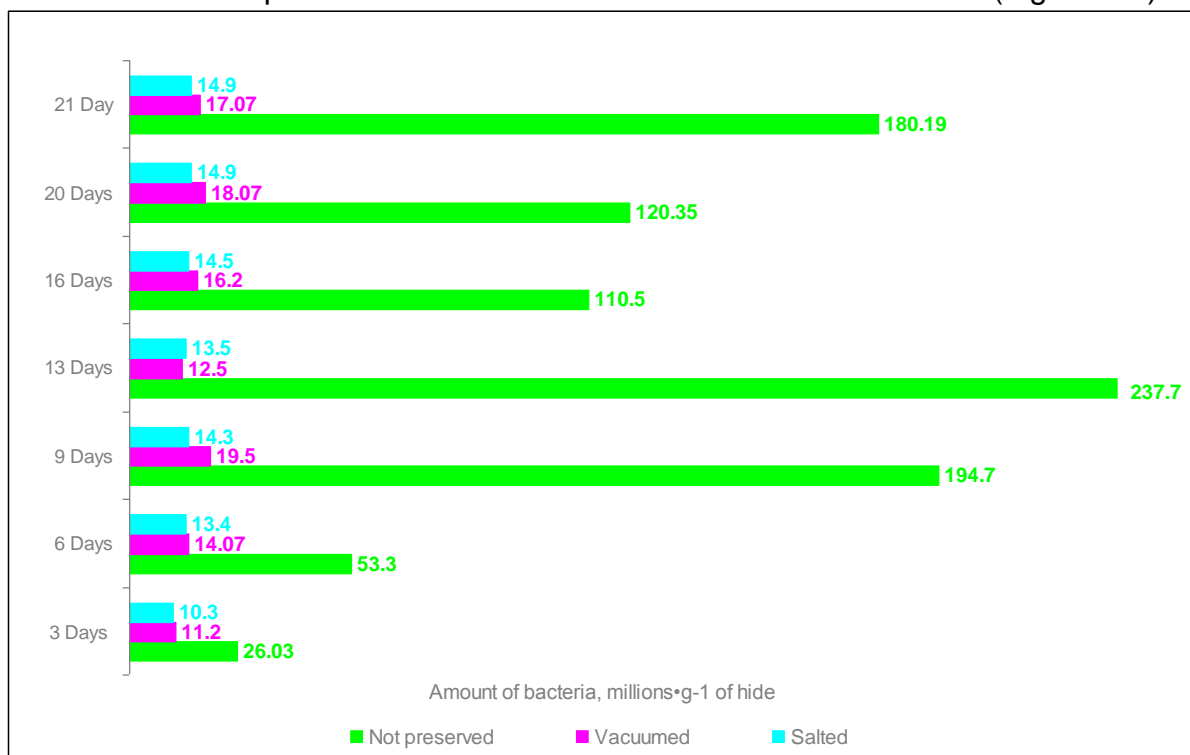


Figure 4.1 Microorganisms reproduction kinetics in hide

On the other hand, bacteria presented on hide during that time slowly but act. Due to this, a weakened bond of hair with derma is observable after the 22 days storage. Also, slight odour begins to float around. This indicates the slow beginning of decay process. Very interest picture was obtained observing bacteria growth on not preserved hide stored at ambient ($20\pm 2^{\circ}\text{C}$) temperature. During 2 weeks is observed impetuous multiplicative process of microorganisms. After that, the amount of bacteria begins to decrease because old bacteria become as a nutritional medium for new generation of microorganisms.

4.1.3 Hide shrinkage temperature changes during storage

Next step was to discover action of microorganisms on derma collagen. Index, which is very sensitive to collagen structure changes, is a shrinkage temperature of hide [75]. Changes of shrinkage temperature indicate formation (when shrinkage temperature increases) or break (when decreases) of intra-molecular or intermolecular bonds in collagen of derma.

Intra-molecular bonds act in molecules of collagen and intermolecular: between collagen molecules. The results of hide shrinkage temperature determination are presented in Table 4.2.

Table 4.2

Kinetic of hide shrinkage temperature during storage

Hide storage duration, days	Shrinkage temperature (°C) of hide		
	not preserved	vacuumed	salted
3	63.3±2	64.3±2	64.3±2
6	63.7±2	63.7±2	63.4±2
9	61.7±2	62.3±2	62.3±2
13	62.3±2	63.3±2	63.0±2
16	62.3±2	62.7±2	63.0±2
20	62.0±2	62.0±2	63.0±2
21	61.3±2	62.3±2	62.0±2

*Note. Shrinkage temperature of fresh hide was 64.7 °C.

The data obtained had not shown serious changes in derma structure. For all samples (independently on preservation method used) was observed only negligible decrease of shrinkage temperature: for not preserved, vacuumed and salted hide by 3.4°C, 2.7°C and 2.7°C accordingly. It means that microorganisms' action, which takes place only on surface of hide, does not effects deeper layers of hide. This situation stands good even when bacteria act very intensive (case with not preserved hide). So, it can be concluded, that shrinkage temperature change does not enough reflects a level of hide deterioration when any chemical material is not used for hide preservation, and collagen, accordingly, is not affected by this material.

On the other hand, negligible reducing of shrinkage temperature points that hide structure stays without serious changes and this lets supposition that preservation using vacuum and storage during 21 day does not decrease quality of hide as raw material for leather producing.

4.1.4 Determination of content of nitrogen extracted from hide

Another index indicating a condition of preserved hide is an amount of released ammonia, which is formed when hydrolysis of proteins begins due to the action of microorganisms.

The data in Table 4.3 show that observable increase of the extracted nitrogen amount begins for not preserved hide after 13 days of storage. This result confirms a proposition that hide can be stored at 4°C during 2 weeks without decrease of quality [27]. After this time during last week, the amount of nitrogen in hide increases almost 1.5 times: from 4.56 up to 7.06 g/ from 1 g of hide. It confirms that microbiological deterioration goes enough intense, and this leads to lowering of hide, as material for leather processing, quality.

Table 4.3

Change of nitrogen content extracted from hide

Hide storage duration, days	Amount (g/kg of hide) of nitrogen extracted from hide		
	not preserved	vacuumed	salted
3	4.14±0.21	3.45±0.17	3.07±0.15
13	4.56±0.22	3.82±0.19	3.23±0.16
16	4.62±0.23	3.40±0.17	3.26±0.16
20	5.48±0.27	4.07±0.20	3.88±0.19
21	7.06±0.35	4.24±0.21	4.12±0.20

In the case of salted hide samples the increment of nitrogen content is negligible during all time of storage. There is the question why, because salting stops bacterial attack.

It seems that nitrogen is produced from soluble non-collagen proteins in such case due to their dissolving in salt solution having very high concentration. After such dissolution, the nitrogen containing materials are very easy washed when preparing extract for the nitrogen amount analysis. So, they fall into extract and after the determination show slight increase of released nitrogen.

Analysing nitrogen content change in the vacuumed hide, it can be concluded that amount of nitrogen slowly increases during 21 day of the hide storage. But the increase is similarly negligible as for salted hide.

Because in the vacuumed hide exclusive reason of such increase can be explained only through action of bacteria, it means that the mentioned action is very weak in vacuumed hide and it should not to lead to the decrease of the hide quality.

4.1.5 Assessment of hide quality using optical microscopy

One of deterioration beginning symptom is a change of the hide exterior. Due to this the comparison of the vacuumed hide samples was carried out. Samples kept in vacuum 1 and 22 days were observed. Optical microscopy images were prepared from natural and dyed with dye Sudan III samples. The images are presented in Figure 4.2 and in Figure 4.3, p.21.

Comparing both non-dyed and dyed samples it is seen that there are not any noticeable differences in the images of samples stored 1 and 22 days. Observable mucus does not form on the both lower and upper layers surfaces of 22 days stored hide, despite the weak, but permanent action of bacteria. Therefore, the exploration of images allows drawing a conclusion that any observable changes of the vacuumed hide outside and inside exterior do not occur during 22 days storage.

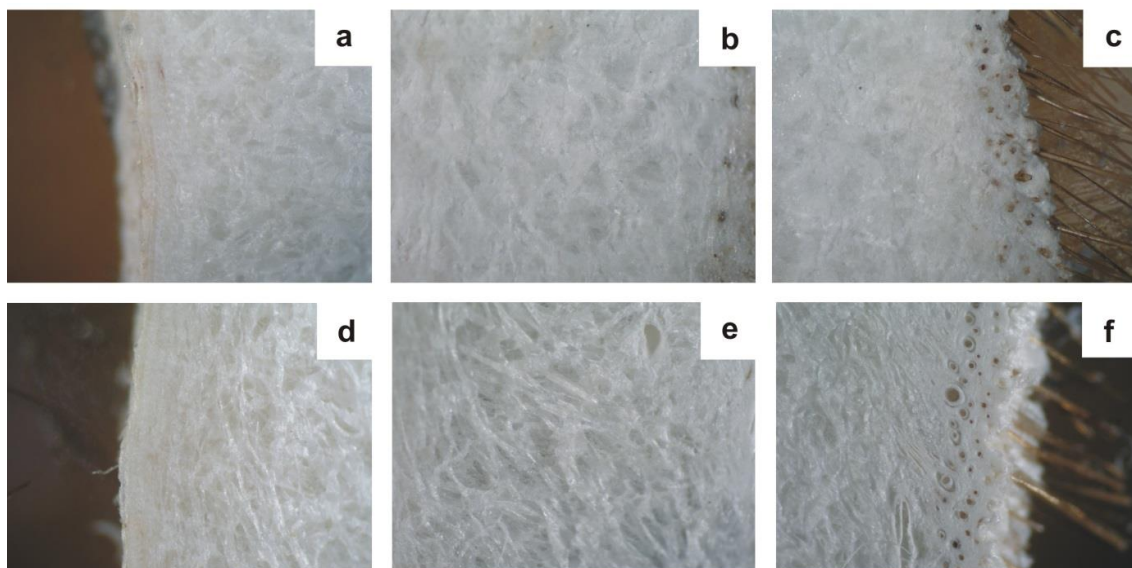


Figure 4.2 Images of vacuumed hide samples (non-coloured) (magnification 40 times) stored 1 day (a) (b) (c) and 22 days (d) (e) (f) ((a) (d) - lower layer; (b) (e) - middle layer; (c) (f) - upper layer

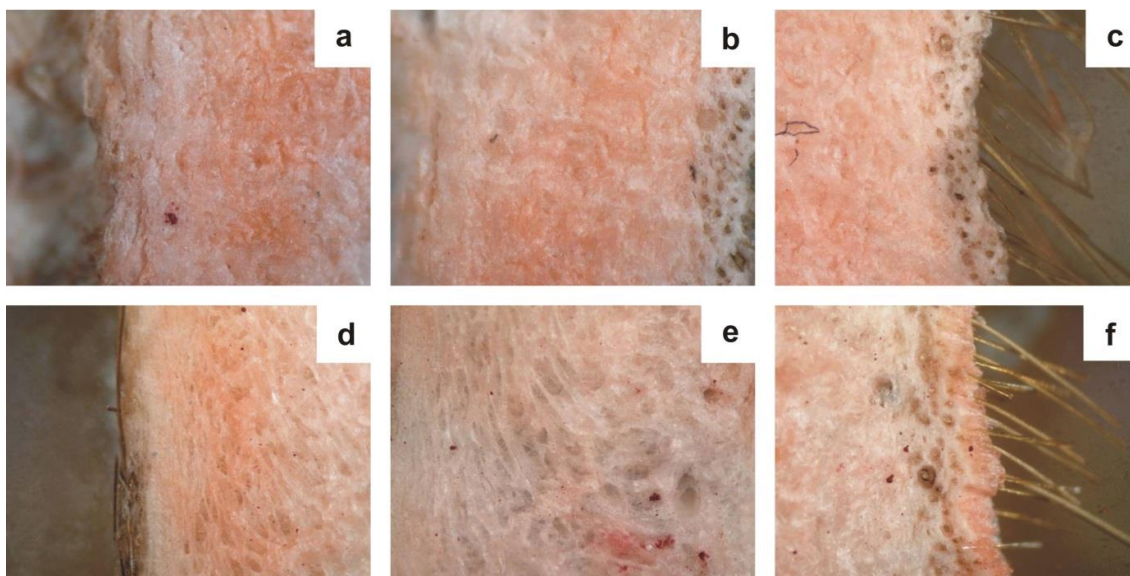


Figure 4.3 Images of vacuumed hide samples (coloured) (magnification 40 times) stored 1 day (a) (b) (c) and 22 days (d) (e) (f) ((a) (d) - lower layer; (b) (e) - middle layer; (c) (f) - upper layer)

4.1.6 Infrared spectroscopy investigation of vacuumed hide

Further a possible changes of supermolecular structure during the storage under vacuum where investigated. Firstly IR spectroscopy was employed for this purpose. (Figure 4.4, p.23., Table 4.4, p.22.). The structural changes reflect in IR spectra as the changes of individual bands in position and in intensity [31].

Comparison of values of peaks areas allows concluding about formation of functional groups and degrading or formation of bonds during hide storing. The most typical bands in spectra were chosen for the evaluation of structural changes.

The vibrations in range $3400\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ are attributed to hydrogen bond of associated functional groups O-H, N-H and C-H. [76][77][78] [79] Analysis of data in IR spectra of the vacuumed hide stored various time show that intensity of peaks in the mentioned range slightly increases. This increase can be related with the forming of new hydrogen bonds in derma structure.

Peaks in ranges $1655\text{--}1658\text{ cm}^{-1}$; $1523\text{--}1549\text{ cm}^{-1}$ and $1235\text{--}1240\text{ cm}^{-1}$ are attributed to I, II and III amide bands respectively. The area of peaks in the range $1655\text{--}1658\text{ cm}^{-1}$ depends on amount of carboxyl groups. The obtained data (Figure 4.4, p.23, Table 4.4, p.22) allows conclusion about negligible increase of intensity of peaks in the mentioned ranges.

According to data in literature, peaks at 1081 cm^{-1} and 1030 cm^{-1} are specific to collagen. [79] Unfortunately, it is not clear what groups vibrate in these ranges. In vacuumed hide spectra the peaks in the range 1081 cm^{-1} also is visible but any changes of this peak are not observable in the variously long time stored vacuumed hide.

In summary, the exploration of the hide samples spectra (Figure 4.4, p.23) has shown that new peaks do not appear or old disappear. This allow conclusion that any serious changes in supermolecular structure of collagen do not occur during 22 days storage. On the other hand, the intensity of all peaks increases as mentioned above (Table 4.3, p.22). Author supposes that during storage owing to the action of vacuum the fibres of collagen slowly become closer, accordingly, the derma becomes denser, and this leads to the increased all peaks intensity in the stored 22 days hide's spectra.

Table 4.4

Data of IR spectrum quantitative analysis (all spectras) [38]

Functional group or bond, to which the vibration is attributed		Vacuumed hide sample storage time, days											
		1		5		11		15		20		22	
		ν , cm^{-1}	ΔS	ν , cm^{-1}	ΔS	ν , cm^{-1}	ΔS	ν , cm^{-1}	ΔS	ν , cm^{-1}	ΔS	ν , cm^{-1}	ΔS
N-H; O-H		3332	17522	3332	19331	3332	19331	3332	20325	3332	19206	3325	8119
= NH; -CH ₃		2958	2230	2957	2245	2957	2276	2957	2651	2957	2592	2937	3375
=C=O „amide band I“		1660	8328	1660	9402	1660	8476	1660	9448	1660	11116	1659	10635
amide band II“		1550	255	1550	304	1550	197	1550	266	1550	247	1556	363
-OH; R-COO-		1453	651	1453	798	1453	818	1453	785	1453	829	1452	1112
„amide band III“		1239	886	1239	1014	1239	943	1239	1117	1239	1026	1238	1358

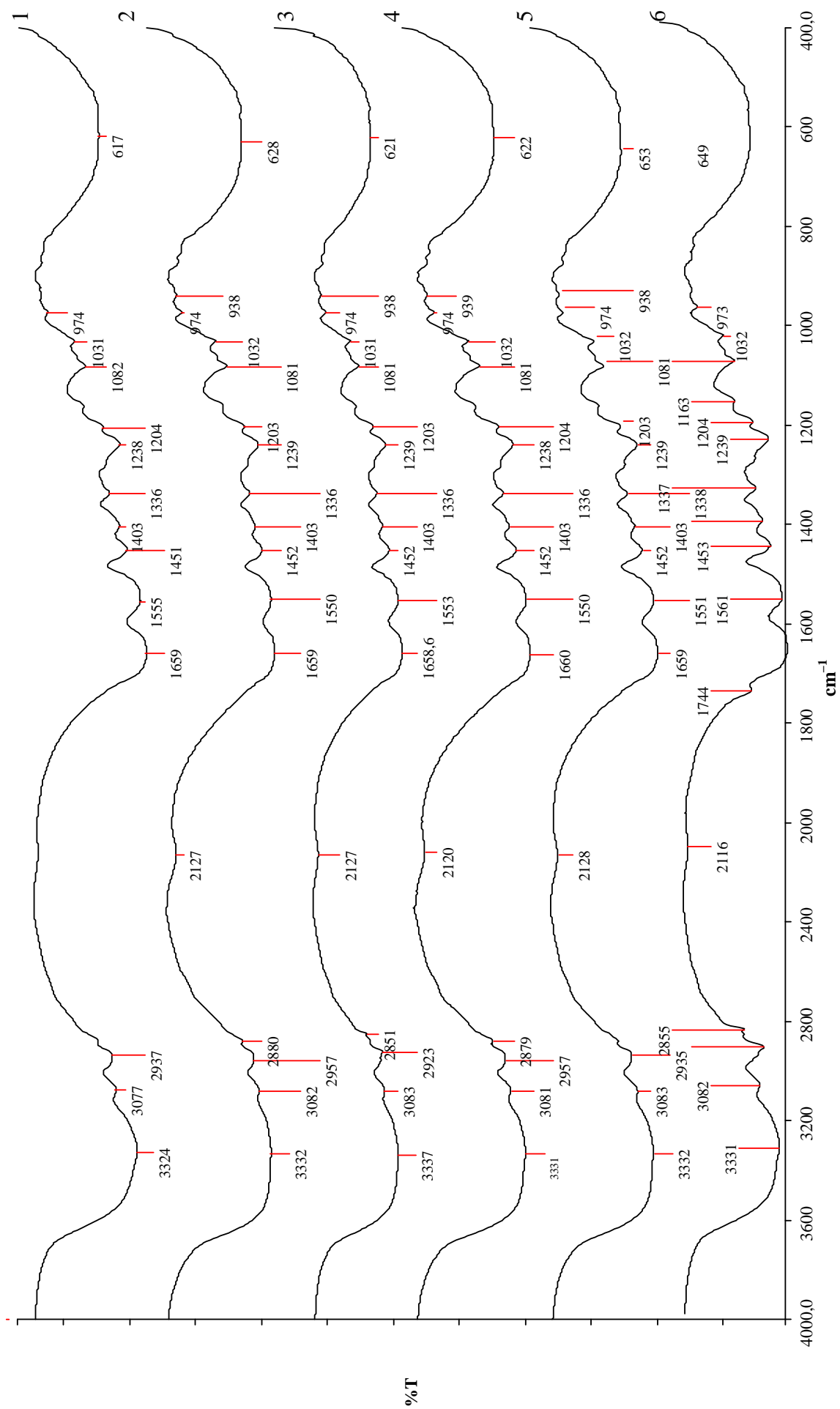


Figure 4.4 Infrared spectra of vacuumed hide stored 1 day (1); 5 days (2); 11 days (3); 15 days (4); 20 days (5) and 22 days (6)

4.1.7 Estimation of vacuumed hide by differential scanning calorimetry

The DSC analysis had objective to approve or deny conclusions about stored vacuumed hide quality and evaluate possible changes occurred in hide structure. Vacuumed hide samples after 1 and 22 days storage were used for the analysis (Figure 4.5).

The results of DSC analysis are presented in Figure 4.5 and Table 4.5. It is seen (Figure 4.5) that DSC curves have three distinct thermal effects. The obtained effects are absolutely typical for hide. [80] The first endothermic effect can be attributed to shrinkage (denaturation) of hide [81]. But more credible slant is to associate that effect with the removal of capillary moisture [82]. It is known [83] that degree of linking of capillary moisture in collagen is higher when capillaries are smaller. Presumably, the approach of fibre each to other during storage under vacuum leads to the decrease of capillaries dimensions, and accordingly, to the increase of initial and finish temperatures of the first endothermic effect.

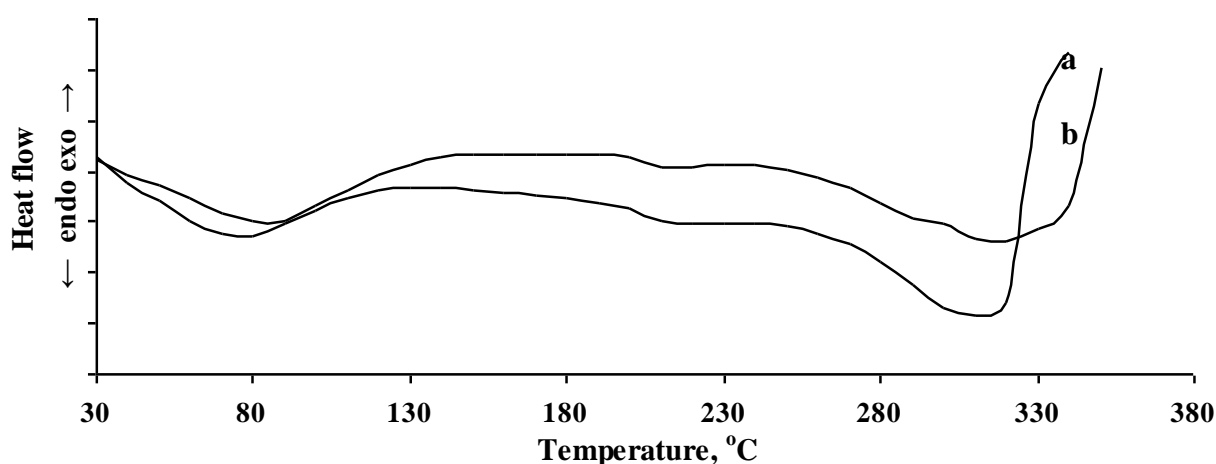


Figure 4.5 DSC curves of vacuumed hide samples stored 1 (a) and 22 (b) days

Therefore, the movement of start and finish temperatures of the first endothermic effect to the range of higher values approves the supposition obtained after IR spectroscopy analysis: during the storage of vacuumed hide samples the fibres of derma approach each to other under the action of vacuum and change dimensions of capillaries in derma structure.

Table 4.5

Delimitation of thermal effects in DSC curves

Hide storage time, days	First endothermic effect, °C			Second endothermic effect, °C			Third endothermic effect, °C		
	start	finish	Δt	start	finish	Δt	start	finish	Δt
1	73	111	38	204	211	7	274	321	47
22	87	128	41	204	212	8	265	325	60

Various authors interpret second thermal effect variously. Kutianin et al. relate the second temperature effect to the change of crystal phase to amorphous state

[84]. Similar opinion is expressed by Romanian investigators [85][86]. They proposed that the second endothermic peak obtained for temperature is higher than 200°C, was attributed to melting of crystalline zone of the leather. The temperature of minimum of this peak is characteristic parameter for deterioration of the crystalline zone. When processing a hide, the level of crystallinity changes as stronger as stronger the hide is affected during processing [87]. In our case the start and the finish temperatures of the second endothermic effect coincide for both hide samples, and this proves that collagen is not affected absolutely. The third endothermic effect is related with destruction of hide tissue. For hide sample after 22 days of storage this effect has lower start and higher finish temperature comparing with the sample stored 1 day. The lower start temperature indicates the beginning of deterioration of outer layers of the hide but due to pressed collagen fibres the thermal effect ends at higher temperature.

Summarising the DSC analysis results it can be said that the obtained DSC curves are absolutely characteristic for native collagen. The negligible changes of first and third thermal effects temperatures does not indicate the serious structural changes in derma collagen during storage of vacuumed hide samples.

4.1.8 Summary of results of investigation of hide condition during storage time

Table 4.6

Summary of results of investigations of hide condition during storage time

Qualitative index	Vacuumed	Salted
Bad odour	After 20 days	Not appeared
Hair slip	After 19 days	Not appeared
Mucous surface	Not appeared	Not appeared
Amount of bacteria (millions·g-1g of hide) after 22 days of storage	17077000	14946000
Changes of shrinkage t° during storage	2.7 °C	2.7 °C
Changes of amount of nitrogen extracted from hide, comparing with 3 rd day of storing (%)	23%	34.3%
Assessment of hide quality using optical microscopy (comparing samples stored 1 and 22 days)	No any noticeable differences	No any noticeable differences
Infrared spectroscopy investigation of vacuumed hide	New peaks do not appear and old do not disappear	
Estimation of vacuumed hide by differential scanning calorimetry	Obtained effects are absolutely typical for hide	

4.2 Behaviour of vacuumed hide during technological processes of leather manufacturing

As it was mentioned in Chapter 3 Materials and methods, processing of samples under laboratory and industrial conditions, a part of little samples was processed into wet blue under laboratory conditions and big samples were processed into wet blue under industrial conditions in tannery “Kedainiu oda” (Lithuania) according to technology of upper leather processing. During beamhouse and chroming processes the changes of hide properties were observed aiming to understand the peculiarities of vacuumed hide processing into tanned leather.

The purpose of the beamhouse is to prepare the hide/skin for tanning. Another way of putting that would be to say the beamhouse is for purifying the hide/skin (remove of preservative materials, flesh, hair and epidermis, soluble proteins) and “opening up” the hide/skin structure. Opening up is a generic term that has two components:

1. The removal of non-collagenous skin components: the hyaluronic acid and other glycosaminoglycans, the non-structural proteins, the fats. This is not done to completion, so the process in a tannery must be geared to the degree of removing these materials, required to produce the desired properties of the final leather.
2. Splitting the fibre structure at the level of the fibril bundles, to separate them. [5]

The beamhouse processes requires big amount of water, which becomes lower or higher polluted depending on the concrete process. Usually, all waste waters after beamhouse processes (excepting pickling) are mixed and pass into cleansing as waste water after beamhouse processes. The cleaning of tannery waste water is very complicate and expensive business. The very serious reason of it is great amount of waste water which must be treated. In Table 4.7 are presented needs of water for typical leather processing process. So, any attempt, which leads to decrease of water consumption is very welcome from environmental and technological point of view. Table 4.7 average amounts of water on raw weight basis and times merely represent typical industrial conditions. [5]

Table 4.7

Indicative process conditions for bovine hides [5]

Process step	Water (% on hide weight)	pH	Time (hours/h)
Washing	200	6-10	1-2
Soak (often more than a single step, n=1-4)	nx200	6-10	4-8
Unhairing (lime and sulphide)	200	12-13	18-24
Washing	200	12-13	1
Deliming (ammonium salt)	100	8-9	1-2
Bating (proteolytic enzyme)	100	8-9	1-2
Washing	100	8-9	1
Totally:	1100-1700	10-11	27-40*

* Presented total duration does not include time for mechanical operations (trimming, fleshing, loading, dumping), pouring and draining of water and solutions etc.

4.2.1 Evaluation of vacuumed hide rehydration level

Soaking is the first of beamhouse processes. In the process known as *soaking*, the hides are soaked in clean water to remove the salt left over from curing and increase the moisture so that the hide or skin can be further treated. [5]

The effectiveness of the soak depends on the amount of water used: the efficiency of salt removal depends on the amount of water, since the salt is effectively partitioned between the two phases and the solubilisation rate depends on the difference in concentration between the soak liquor and the rehydrated pelt.

Nearly 6.5 million tons of raw hides and skins in various preserved forms are processed worldwide annually [88]. Based on this figure, it can be estimated that about 2.6 million tons of salt are discharged in the first unit operation of leather processing called soaking, alone. The soaking process contributes to more than 40% of the total dissolved solids (TDS) load that is generated in the entire process of leather manufacturing [89].

In conventional processing salt-preserved hides are commonly used. Calculated on the basis of wet salted weight, the amount of soaking (with washing) effluent discharged varies from 4 m³/t up to 10 m³/t raw hide. When soaking dry hides, up to 20 m³ water/t dried hide is required. The most important pollutants in soaking effluents are: salt, hide surface impurities, dirt and globular protein substances dissolved in water and salt solution.

The soaking is very important process because insufficient and uneven rehydration of derma leads to not qualitative run of subsequent processes: liming-unhairing, deliming etc.

It was the reason, why firstly the moisture content change in preserved by vacuum hide was investigated and compared with the moisture content change during washing-soaking of salted hide. Results are presented in Table 4.8.

Table 4.8

Hide moisture content change during preservation and washing and washing-soaking processes

Preservation method	Moisture content, %		
	Before preservation (fresh hide)	After preservation and storage during 21 day	After washing or washing-soaking
Vacuumed hide	65.7	63.6	69.2* (69.2**)
Salted hide	65.7	58.2	67.6

* - washing duration 0.5 h; ** - washing duration 1 h.

The data in table 4.8 show that due to vacuum action the hide loses about 2% of moisture. The rehydration of vacuumed hide stored 21 day goes very fast and during 0.5 h reaches and even exceeds moisture content of fresh hide.

After salting during 21 day hide loses about 10% of moisture and only after washing and soaking processes reaches value 67.6%.

Therefore, preservation of hide by vacuum leads to significantly shortened rehydration process: from 9 h for salted down to 1 h or even to 0.5 h for vacuumed hide. This means the markedly economy of electric energy for rotation of drums during soaking process.

Secondly, big quantity of water is saved: the demand of water for vacuumed hide is about three times less.

Thirdly: the waste water after the vacuumed hide washing is absolutely free from chlorides, what significantly reduces cost of the effluent cleansing.

4.2.2 Structural changes of hide during liming-unhairing process

After soaking, the hides/skins are taken for liming: treatment with lime (usually $\text{Ca}(\text{OH})_2$ as a basic agent) solution that may involve the addition of "sharpening agents" (disulfide reducing agents) like sodium sulphide or sodium hydrosulphide etc. The objectives of this process are mainly focused to:

- remove the hair, epidermis and other keratinous matter;
- remove some of the interfibrillary soluble proteins like mucins;
- swell up and split up the fibres to the desired extent;
- remove the natural grease and fats to some extent;
- bring the collagen in the hide to a proper condition for satisfactory tannage.[89]

Processing soaked hides in a bath containing sodium sulphide/hydrosulphide and lime constitutes a basis for conventional unhairing and liming methods. The amount of liming effluents, including washing, fluctuates between 9 and 15 m^3/t raw hide. Sulphides, lime, decomposed hair keratin, globular protein and other non-collagen protein, as well as saponified fractions of native fat constitute the load of liming effluents making them the most polluted wastewater streams. [89]

As reports Beleska [39], liming-unhairing of hide preserved using chemical methods for short term goes more intensely comparing with salted one.

So, it is very important to know how the vacuumed hide behaves during conventional liming-unhairing, how the collagen of vacuumed hide is acted during the process.

Therefore, the liming-unhairing of fresh and salted hide samples, and hide samples stored 5 and 19 days under vacuum was carried out and effect on collagen accessed. After process the amount of collagenous proteins in treatment solution was evaluated (Table 4.9).

Table 4.9

Dependence of amount of removed from hide collagen proteins during liming unhairing process technological process

Sort of hide	Amount of removed collagen proteins (g/1 kg of hide) during process	
	washing-soaking	liming
Not preserved	0.00	0.34
Vacuumed (stored 5 days)	0.00	0.30
Vacuumed (stored 21 day)	0.00	0.38
Salted (stored 21 day)	0.07	0.20

It is known that usually amount of removed collagen proteins during liming varies in the range 0.2-0.5 g/kg of hide [90] [91]. When liming the vacuumed hide stored 5 or 21 days, the amount of removed collagen proteins is higher than level of those removed from salted hide. Also, it somewhat exceeds amount removed from not preserved or less time store vacuumed hide. On the other hand, the amount of removed collagen proteins during liming in no one case is not higher than above mentioned value (0.5 g/kg of hide).

Higher amount of collagenous proteins removed from 21 day stored vacuumed hide once again confirms the proposition about microorganisms action on hide, which is not strong and does not injure the hide but has influence on collagenous proteins content increase in the liming-unhairing solution.

Table 4.10

Hide shrinkage temperature after liming-unhairing process	
Sort of hide	Shrinkage temperature, °C
Not preserved	56.0±2
Vacuumed (stored 5 days)	55.3±2
Vacuumed (stored 21 day)	55.0±2
Salted (stored 21 day)	54.0±2

The evaluation of hide shrinkage temperature after liming-unhairing process has shown similar effect of the process on the all treated hides. On the other hand, less affected hide (through preservation and storage) has higher shrinkage temperature after liming-unhairing. It lets supposition that during this process removing of noncollagen proteins goes on for fresh and vacuumed hide more qualitative than for salted one. Due to this collagen fibrils closes each to other forming interfibrillar bonds, and this leads to higher shrinkage temperature value, despite the fact, that amount of collagenous proteins after process in the liming-unhairing solution is higher.

Organoleptical assessment has shown that all samples were unhaired qualitative, well-swelled, without observable defects, such as grain loose or wrinkles.

The obtained results let a speculation that liming-unhairing process can be shortened when processing vacuumed hide, seeking to reduce effect of alkaline materials on derma collagen.

4.2.3 Action of deliming-bating on hide dependently on preservation method

The pH of the collagen is brought down to a lower level so that enzymes may act on it, in a process is known as deliming.

Depending on the end use of the leather, hides may be treated with enzymes to soften them, a process called bating. Usually deliming and bating processes are carried out in single solution one by one.

Conventional deliming and bating methods are based on processing pelts in a bath containing salts derived from a strong acid and a weak alkali (mainly ammonium salts) together with proteolytic enzymes.

The amount of deliming and bating effluents, including washing waters, fluctuates between 7 and 11 m³/t raw hide. Calcium salts (mainly sulphates), sulphide residues, degraded proteins (collagen and hair) and residual proteolytic enzymatic agents and the like constitute the main pollution load of deliming and bating effluents. [89]

As the main aim of deliming is to remove calcium compounds from derma, the deliming process parameters depend on the method of liming. So, it means that after conventional liming must be done the conventional deliming.

Absolutely other situation is with bating, because the proteolytic enzyme acts stronger when collagen is affected somehow before the bating. [92]

As the vacuumed hide structure is similar to fresh hide structure, it can have influence on enzyme effect level on collagenous proteins. Therefore, the amount of removed collagenous proteins during deliming-bating was evaluated. The results are presented in Table 4.11, p.30.

Table 4.11

Influence of preservation method hide shrinkage temperature and amount of removed from hide collagen proteins during delimiting-bating

Sort of hide	Amount of removed collagen proteins (g/1 kg of hide)	Shrinkage temperature, °C
Not preserved	0.23	60.0±2
Vacuumed (stored 5 days)	0.22	61.7±2
Vacuumed (stored 21 day)	0.18	59.7±2
Salted (stored 21 day)	0.13	62.7±2

Evidently that not preserved or vacuumed hide during delimiting-bating is affected more than salted hide. There again, the absolute values of mentioned amounts are not so high that we can begin to speak about enzymatic destruction of collagen. The presented values are in the ordinary range. [93]

The determined shrinkage temperature values of the bated hide confirm the trend, discussed above: „not preserved or vacuumed hide during delimiting-bating is affected more than salted hide”. When comparing vacuumed hide stored accordingly 5 and 21 day, it is seen that stored longer time hide is affected more and has lower value of shrinkage temperature.

So, it once again proves that bacterias during mentioned time slightly act on the hide, and this action reflects as lower shrinkage temperature after enzymatic process.

Organoleptical estimation of the samples also was carried out. It has shown that semblance of all samples was very similar independently on the preservation method.

The obtained results leads to the supposition that bating process should be investigated separately and more widely having the aim to establish more optimum parameters for the bating of the vacuumed hide.

4.2.4 Pickling effect

Once bating is complete, the hides and skins are treated with a mixture of common (Table 4.12, p.31) salt and sulphuric acid, in case a mineral tanning is to be done. This is done to bring down the pH of collagen to a very low level so as to facilitate the penetration of mineral tanning agent into the substance.

This process is known as pickling. The common salt (sodium chloride) penetrates the hide twice as fast as the acid and checks the ill effect of sudden drop of pH.

The method of pickling depends on the raw hide/skin sort and on the type of manufactured leather (sole, upper, garment etc.) [94] [95]

The changes of derma structure during pickling depend on method of the pickling, on parameters of processes before pickling (how the hide was affected before pickling).

So, it depends on the hide structure during preservation and storing as well. The estimation of the effect of pickling on the hide proteins was carried out evaluating removed collagenous proteins and hide shrinkage temperature. Results are presented in Table 4.12., p.31.

Table 4.12

Influence of preservation method hide shrinkage temperature and amount of removed from hide collagen proteins during pickling process

Sort of hide	Amount of removed collagen proteins (g/1 kg of hide)	Shrinkage temperature, °C
Not preserved	0.02	47.0±2
Vacuumed (stored 5 days)	0.02	48.7±2
Vacuumed (stored 21 day)	0.03	46.0±2
Salted (stored 21 day)	0.02	46.3±2

The obtained results show that the preservation method had not observable influence on the pickled hide properties. Since the typical pickling with sulphur acid was used, the action on collagen was negligible because according to literature [96] the strong inorganic acid in the presence of high concentration sodium chloride does not degrade the collagen during pickling process. The values of shrinkage temperature also are very close for all hide samples.

In Table 4.13 are presented amounts of removed collagenous proteins during all beamhouse processes (washing, soaking, unhairing-liming, delimiting-bating and pickling).

Table 4.13

Amount of removed collagenous proteins during beamhouse processes

Sort of hide	Amount of removed collagen proteins (g/1 kg of hide)
Not preserved	0.59
Vacuumed (stored 5 days)	0.54
Vacuumed (stored 21 day)	0.59
Salted (stored 21 day)	0.42

Comparison of totally removed collagen proteins during all beamhouse processes shows very close situation in cases of vacuumed or not preserved hide. It can be conclude that vacuumed hide is not affected stronger than not preserved hide when it is processing.

Also, the evaluation of derma protein change during beamhouse processes proved the conclusion that parameters of the mentioned processes should be studied separately with aim to optimize them. On the other hand, conventional methods also can be applied for the processing of the vacuumed hide.

4.2.5 Investigation of chroming process

So, the tanning is the main process, which converts hide/skin into leather. During tanning derma becomes thermostable and resistant to putrefaction. This occurs due to formation of crosslinks between macromolecules of collagen. Formally, tanning can be carried out using inorganic or organic tanning compounds, or combining inorganic tanning materials with organic ones.

As natural organic tanning materials can be used natural tannins: oak [97], quebracho [98], mimosa, chestnut [99] etc.

As synthetic tanning compounds can be used melamine-formaldehyde based resins [100] aldehydes [101] and other synthetic organic compounds having capability to penetrate into derma and form new crosslinks in derma structure [102].

Application of inorganic tanning materials such as aluminium, zirconium, titanium [103], iron [104], was investigated.

Of course, the chrome tanning remains as mostly conventional and convenient tanning method [5]. Evaluation of leather properties after tanning allows conclusion about leather quality and suitability for manufacture of further products from leather.

Therefore, next step was the establishment of leather properties after chrome tanning process. After the tanning the exhaustion of chromium compounds, the total content of Cr₂O₃ in leather, the distribution of Cr₂O₃ in separate leather layers and the shrinkage temperature were evaluated. Data are presented in Table 4.14.

Table 4.14

Qualitative indexes of chroming process and tanned leather

Index	Leather produced from hide			
	vacuumed		not	salted
	stored 5 days	stored 21 day	preserved	stored 21 day
Exhaustion of chromium compounds, %	93.3	87.9	95.2	79.0
Shrinkage temperature, °C	101.2±2	100.0±2	102.7±2	102.0±2
Cr ₂ O ₃ content in leather, %	3.95	4.04	4.23	3.69
Cr ₂ O ₃ content in leather's separate layers, %				
upper	4.76	5.28	5.06	4.15
middle	3.38	3.92	3.39	3.07
lower	4.74	4.62	5.77	4.33

The comparison of chroming process indexes shows that better results are achieved when processing the not preserved hide samples. Highest exhaustion of chromium compounds and accordingly highest content of chromium in derma, and highest shrinkage temperature was achieved in such case. The vacuumed hide samples after chrome tannage had middle values of chromium salts exhaustion and chromium content in leather. Therefore, the leather from salted hide samples had lowest content of chromium but shrinkage temperature was sufficiently high.

Of course, the differences of shrinkage temperature values were comparatively negligible. Herewith, all samples were of good thermo stability: the shrinkage temperature for all samples was not less than 100°C.

The distribution of Cr₂O₃ in all leather samples is sufficient and similar.

Summarising the results of chrome tanning process can be proposed that samples obtained from vacuumed hide had not worse properties comparing with leather produces from salted hide. Contrary, they joined more chromium compounds and this led to better exhaustion of chroming solution. So, the conventional chroming method is absolutely suitable for the chroming of vacuumed hide.

4.2.6 Industrial trials of vacuumed hide processing

Of course, the most reliable estimation of the preserved longer time under vacuum hide suitability for the processing can be done only after industrial trials. So, the vacuumed and stored 5 and 19 days big hide samples were processed under the industrial conditions in the tannery “Kedainiu oda” (Lithuania) into shoe upper leather. The leather processing technology valid in this enterprise was employed. The parameters of this technology are not presented in this description because they are

commercial secret. The produced leather samples were tested and qualitative indexes determined (Table 4.15).

Table 4.15

Chemical and physical properties of leather produced under industrial conditions from preserved by vacuum hides

Index	Leather produced from hide stored in vacuum	
	5 days	19 days
Tensile strength, N/mm ²	18.8	19.7
Relative elongation when the strain of 10 N/mm ² is reached, %	54.5	47.3
Relative elongation at break, %	78.7	70.3
Strain when grain breaks, N/mm ²	15.6	18.1
Cr ₂ O ₃ content, %	3.15	3.34
Matter soluble in dichloromethane, %	4.93	5.04
Volatile matter, %	15.3	15.3
Shrinkage temperature, °C	104±2	108±2

The comparison of the values of main qualitative indexes shows that in both cases the leathers of high quality were produced. The strength properties entirely satisfy the requirements for leathers of such assortment. The leather produced from 19 days stored vacuumed hide characterized by higher tensile strength, higher strain when grain breaks and lower relative elongation.

Also, it contained more chromium compounds and matter soluble in dichloromethane. So, industrial trials had confirmed the result obtained under laboratory conditions: after longer storage hide joined higher amount of chromium compounds during chroming and had higher thermo stability comparing with the stored shorter time hide. The content of matter soluble in dichloromethane was sufficient and similar for both leathers.

Organoleptically, both leathers were soft, elastic, had fine grain and their exterior does not differ from leather produced from conventionally preserved by salting hide.

After the industrial trials the main conclusion gained was that all leather qualitative indexes absolutely met requirements for shoe upper leather. Therefore, it lets the proposition that preservation of hide by vacuum does not worsen the quality of leather produced from this hide.

4.2.7 Summary of results of behaviour of vacuumed hide during technological processes of leather manufacturing

For proving necessity to store hides in vacuum, vacuumed and salted leather hide parameters during technological processing was compared.

Table 4.16

Savings in technological processes

Sort of hide	Rehydration	Liming-unhairing	Deliming-bating	Pickling	Chroming
Time saving					
Salted	No	No	No	No	No
Vacuumed	Yes	No	No	No	No
Electro-energy saving					
Salted	No	No	No	No	No
Vacuumed	Yes	No	No	No	No
Water saving					
Salted	No	No	No	No	No
Vacuumed	Yes	No	No	No	No
Chemical materials saving					
Salted	No	No	No	No	No
Vacuumed	Yes	No	No	No	No
Labour saving					
Salted	No	No	No	No	No
Vacuumed	Yes	No	No	No	No
Manufactory area					
Salted	No	No	No	No	No
Vacuumed	No	No	No	No	No
Amount of pollutants decrease					
Salted	No	No	No	No	No
Vacuumed	Yes	No	No	No	No

5 CONCLUSIONS

1. Analysis of situation in Latvian leather industry has shown that nowadays it is practically abounded with only one working leather manufactory joint-stock company A/S Ritalis located in Jelgava city. Latvia exports either raw hides or wet blue leather mostly to Italy and Poland leaving main pollution in country and does not produce finished leather.
2. There is not solved question with delivery of raw hides from slaughterhouses to leather manufacture. Because of the distance it is difficult to deliver all country raw hides to the only manufacture. And that is the reason why foreign by - sellers outdo local raw hide dealers.
3. The development and investigation of new hide preservation method has shown that when hide is stored in $10^{-12} \cdot 10^3$ Pa vacuum at 4°C , the symptoms of hide deterioration: bad odour and weakened bond of hair with derma appear after 22 days of storing. The decrease of shrinkage temperature and nitrogen content increase during 21 day is negligible. Therefore, this fact and observance of hide interior and exterior confirm that hide stays without symptoms of deterioration during 21 day.
4. Differential scanning calorimetry and infrared spectroscopy analysis results confirm that any serious changes in supermolecular structure of collagen do not occur during 22 days storage. The increase of intensity of all peaks in infrared spectrums can be explained by approaching of collagen fibres and compaction of derma under action of vacuum.
5. The beamhouse processes for vacuumed hide can be carried out using conventional technology of salted hide processing, excepting soaking process. As the vacuumed hide loses 2% of moisture, the complete rehydration of such hide is reached during 0.5 h of washing process, and it is about 8 h shorter than soaking of salted hide.
6. Liming and deliming-bating, lead to higher level of removed collagen proteins and lower shrinkage temperature of vacuumed hide comparing with salted one. On the other hand, conventional unhairing-liming lets getting of well swelled qualitatively unhaired hide, without observable defects, such as grain loose or wrinkles.
7. The new preservation method has not observable influence on the pickled hide properties. The action of pickling solution on collagen is negligible, and values of shrinkage temperature are very close for vacuumed and salted hide. Vacuumed hide during chroming exhausts more chroming compounds than salted one: 87.9-93.3% and 79%, respectively. This leads to higher content of chromium in leather: 3.95-4.04% in leather from vacuumed hide and 3.69% in leather from salted hide. The leather from vacuumed hide has shrinkage temperature not less than 100°C . The method of preservation has not influence on uniformity of distribution of chromium compounds in derma.
8. Industrial trials approved suitability of vacuumed hide for processing into leather. The leather processed from vacuumed hide met to requirements of shoe upper leather. It has good strength properties, and high shrinkage temperature. Leather samples produced from stored various time vacuumed hide were soft, elastic, had fine grain and their exterior did not differ from leather produced using salted hide.

1 IEVADS

Doktora darba izstrādātā tēma ir „Jēlādu konservēšana vakuumā zemā temperatūrā”. Darba tēmas izvēle ir saistīta ar apkārtējas vides kvalitātes uzlabošanu tāda ādu rūpnīcas procesa ietvaros kā jēlādu konservēšana un uzglabāšana.

Darba ietvaros tika pētīta Latvijas ādu apstrādes rūpnīcu vēsture dažādos laika periodos, tika salīdzināti Latvijas 41/42/43 nomenklatūras grupas importa un eksporta dati laika periodā no 2001.–2012. gadam, tika izanalizētas, aprakstītas un salīdzinātas dažādas jēlādu konservēšanas metodes, lai pierādītu nepieciešamību pēc jaunas un videi draudzīgākas jēlādu konservēšanas metodes pilnveidošanas.

Tēmas aktualitāti pastiprina vairāku pasaules zinātnieku pētījumi, kuru ietvaros autori mēģina atrast tīrākas īsa perioda jēlādu konservēšanas metodes. Pētniecības nozare galvenokārt saistīta ar ekoloģiskākas jēlādu konservēšanas metodes izveidi, samazinot piesārņojumu, kuru rada konservējošās vielas.

Doktora darba mērķis ir izstrādāt vienkāršu īsa perioda konservēšanas metodi lietojot vakuumu. Lai novērtētu vakuuma ietekmi uz šādi konservētām un uzglabātām jēlādām tiek pētītas to kvalitatīvās īpašībās uzglabāšanas laikā, zemā temperatūrā un izpētītas tās īpatnības un parametri, kuri mainās no šāda veida jēlādas izgatavojot gatavu ādu. Pakārtoti darba mērķim, tika sastādīti vairāki darba uzdevumi. Darba pētnieciskās daļas ietvaros visi uzdevumi tika izpildīti un darba mērķis tika sasniegts.

Doktora darbā tika izstrādāta jauna, īsa perioda jēlādu konservēšanas metode. Metodes ietvaros nav nepieciešams lietot dažādus ķīmisko konservantus, kuri vispārīgi tiek pielietoti jēlādu konservēšanā. Sasniegtais, nepieciešamais laika periods (21 dienu) jēlādu uzglabāšanai vakuumā ir pietiekams un izdevīgs ādu apstrādes rūpnīcām.

Vakuumā uzglabātās jēlādas īpašību izmaiņas tās izgatavošanā uz gatavu ādu tika pētītas laboratorijā un rūpnīcas apstākļos. Tika secināts, ka šāda jēlādu uzglabāšanas metode atļauj izgatavot kvalitatīvu gatavu ādu.

1.1 Promocijas darba mērķis, uzdevumi un izvirzītā hipotēze

Promocijas darba mērķis ir izstrādāt vienkāršu un uzlabotu īsa perioda konservēšanas metodi lietojot vakuumu, konservēto jēlādu uzglabājot zemā temperatūrā. **Promocijas darbā izvirzītā hipotēze:** jēlādu konservēšana vakuumā pagarina tās uzglabāšanas laiku. Pakārtoti darba mērķim, tika sastādīti vairāki **darba uzdevumi:**

- *apkopot datus par ādu apstrādes rūpniecību situāciju pasaulē un Latvijā, kā arī izpētīt un analizēt pašreizējās jēlādu konservēšanas metodes;*
- *izpētīt jēlādu kvalitatīvo īpašību izmaiņas (organoleptiskais jēlādas kvalitātes novērtējums, mikrobioloģiskais jēlādas kvalitātes novērtējums, jēlādas izdalītā slāpekļa daudzuma novērtējums, jēlādu sarukšanas temperatūras izmaiņas kā arī strukturālās izmaiņas uzglabāšanas laikā) konservējot tās vakuumā zemā temperatūrā;*
- *novērtēt jēlādas kvalitāti pēc konservēšanas un uzglabāšanas;*
- *izpētīt parametrus, kuri mainās no šāda veida konservētas jēlādas izgatavojot gatavu ādu;*
- *izpētīt, kā atšķiras vakuumā konservētās jēlādas ādu apstrādes tehnoloģiskie procesi;*
- *pārbaudīt vakuumā uzglabātās jēlādas piemērotību apstrādei rūpnieciskos apstākļos, kā arī novērtēt šādi izgatavotas gatavas ādas īpašības.*

1.2 Promocijas darba zinātniskā novitāte

Promocijas darba ietvaros veikta rūpīga pašreizējās situācijas analīze ādu apstrādes rūpnīcu jomā Latvijā, tostarp apkopoti jēlādu un ādu importa un eksporta dati, apzinātas Latvijā esošās lopu kautuves, analizēti nokauto lopu īpatsvara dati. Pamatojoties uz iegūtajiem analīžu rezultātiem, ir izstrādātas perspektīvas ādu apstrādes rūpniecībai Latvijā.

Promocijas darba ietvaros pirmo reizi pētīta jauna jēlādu konservēšanas metode, izmantojot vakuumu zemā temperatūrā.

Promocijas darba ietvaros, īstenojot eksperimentus, tika noteikts, jēlāda var tikt konservēta vakuumā ($10-12 \cdot 10^3$ Pa) un uzglabāta zemā temperatūrā (4°C) 21 dienu. Šādi konservētas jēlādas strukturālās izmaiņas uzglabāšanas laikā ir nenozīmīgas un tās nesamazina gatavas ādas kvalitāti.

1.3 Promocijas darba praktiskā nozīmība

Promocijas darbā tika izstrādāta jauna, īsa perioda jēlādu konservēšanas metode. Metodes ietvaros nav nepieciešams lietot dažādus ķīmisko konservantus, kuri tiek pielietoti jēlādu konservēšanā. Sasniegtais, nepieciešamais laika periods jēlādu uzglabāšanai vakuumā ir pietiekams un izdevīgs ādu apstrādes rūpnīcām. Jēlādu uzglabāšanai vakuumā nav nepieciešams izgatavot jaunu iepakojuma iekārtu. Gatavās izstrādātās ādas, kuras uzglabātas pēc šādas metodes, ir augstas kvalitātes.

1.4 Promocijas darba struktūra

Promocijas darba apjoms ir 122 lapaspuses, tas sastāv no 5 nodaļām un 48 apakšnodaļām: 1. Ievads (ar 6 apakšnodaļām), 2. Nodaļa Literatūras analīze (ar 10 apakšnodaļām), 3. Nodaļa Materiāli un metodes (ar 15 apakšnodaļām), 4. Nodaļa Rezultāti (ar 17 apakšnodaļām) 5. Nodaļa Secinājumi. Darbā izmantoti 105 literatūras avoti, 9 Formulas, 47 attēli un ilustrācijas, 26 tabulas un 3 Pielikumi.

1.5 Promocijas darba aizstāvēšanai izvirzītās tēzes

1. Jēlādu konservēšana vakuumā ($10-12 \cdot 10^3$ Pa) un uzglabāšana zemā temperatūrā (4°C) 21 dienu ilgā laika posmā, neizraisa nozīmīgas jēlādas strukturālās izmaiņas un nepazemina jēlādas īpašības.
2. Izmantojot atbilstošas ādu apstrādes tehnoloģijas, no šāda tipa konservētas un uzglabātas jēlādas, var tik izgatavota kvalitatīva āda.

1.6 Promocijas darba aprobācija Dalība zinātniskajās konferencēs

2009

1. I.Gudro, I.Beikule, G.Strazds, A.Ulme. Ādas resursu apzināšana un izmantošanas iespēju izpēte Latvijas tautsaimniecības attīstības veicināšanai. RTU 50. Starptautiskā zinātniskā konference. 15. Oktobris 2009 (mutisks ziņojums)

2010

2. Gudro I., Strazds G., Ulme A. The exploration of unutilized hide resources and the research of utilization possibility of such resources for the promotion of development of national economy of Latvia, poster presentation, 41th

International Symposium on Novelties in Textiles 2010, Ljubljana, Slovenia, 27th-29th of May, 2010 (stenda referāts)

3. Gudro I., Strazds G., Baltina I., The exploration of unutilized hide resources and the research of utilization possibility of such resources for the promotion of development of national economy of Latvia, poster presentation, 10th World Textile Conference AUTEX2010, Vilnius, Lithuania, 21st-23rd of June, 2010 (stenda referāts)
4. Gudro I., Strazds G., Ulme A. The exploration of unutilized hide resources and the research of utilization possibility of such resources for the promotion of development of national economy of Latvia, Tulcea, Romania, 8th-9th of July, 2010 (mutisks ziņojums)
5. Gudro I., Strazds G., Ulme A. The exploration of unutilized hide resources for the promotion of development of national economy of Latvia, ITC & DC, 5th International Textile, Clothing&Design Conference, Dubrovnik, Croatia, 3rd-6th of October, 2010 (stenda referāts)
6. Gudro I., Ulme A., Strazds G. Jēlādas resursu apstrādes apzināšana un situācijas izpēte Latvijā. RTU 51. Starptautiskā zinātniskā konference, Āzenes iela 18-modes zinību kabinets, Rīga, Latvija 15.oktobris, 2010. gads (mutisks ziņojums)
7. Gudro I., Lejniece Z., Freivalde L. Mācību iestādes interjera nozīme mūsdienu komunikācijā. RTU 51. Starptautiskā zinātniskā konference, Āzenes iela 18-modes zinību kabinets, Rīga, Latvija 15.oktobris, 2010. gads (stenda referāts)

2011

8. Gudro I., Ulme A. Augstskolu loma dizaina speciālistu konkurētspējas palielināšanā. Starptautiskā zinātniski praktiskā konference „Mūsdienu tendences un tehnoloģijas dizaina izglītības attīstībā Boloņas procesa ietvaros” Baltijas Starptautiskā akadēmija, Lomonosova ielā 4, Rīgā, Latvija, 20.- 21.janvāris, 2011 (mutisks ziņojums)
9. Gudro I., Ulme A. Opportunities of use of Latvian rapidly renewable resources in the context of sustainable development. “Telpiskā stratēģija ilgtspējīgai attīstībai”, 3. starptautiskā zinātniskā konference, 26.-28. aprīlis, 2011, Kuldīga (mutisks ziņojums)

2012

10. Gudro I., Valeika V., Širvaitytė J. Structural changes of hide preserved for short time by vacuum. Polymer Chemistry and Technology. Proceedings of Scientific Conference. Chemistry and Chemical Technology. Kaunas University of Technology, Kaunas, Lithuania 23rd-24th of April 2012 (stenda referāts)
11. Gudro I., Valeika V., Širvaitytė J. and Ulme A. Vacuum as tool for hide preservation at low temperature. 26th International conference on Surface modification technologies, June 20th-22nd 2012, Ecully, Lyon, France (stenda referāts)
12. Gudro I. Sirvaityte J., Virgilijus V., Ulme A. Short term raw hide storing using vacuum preservation method. 6th International textile, clothing & design conference - Magic world of textiles, 7th-10th of October, 2012, Dubrovnik, Croatia (stenda referāts)

Zinātniskās publikācijas, kopsavilkumi, raksti žurnālos:

Kopsavilkumi:

2010

1. Gudro I., Strazds G., Ulme A. The exploration of unutilized hide resources and the research of utilization possibility of such resources for the promotion of development of national economy of Latvia, Book of Abstracts/41th International

Symposium on Novelties in Textiles and 5th International Symposium on Novelties in Graphics and 45th International Vongress IFKT/ University of Ljubljana, Faculty of Natural Sciences and Engineering, Department of Textiles, Ljubljana, Slovenia, 2010 [255], p.65. (ISBN 978-961-6045-79-7)

2. Gudro I., Strazds G., Baltina I. The exploration of unutilized hide resources and the research of utilization possibility of such resources for the promotion of development of national economy of Latvia, Abstract book/10th World Textile Conference AUTEX2010/ Kaunas University of Technology, Faculty of Design and Technologies, Department of Textile Technology/Local Organizing Committee, Kaunas, Lithuania, 2010 [208], p.177. (ISBN 978-9955-25-829-2)

Avīzes:

2010

3. Vīksne I., Gudro I. Ādu bizness pussprādzis. [1.lpp. turpinājums 8.lpp.]. Latvijas Neatkarīgā Avīze. Piektdiena, 2010.gada 17.decembris. # 291 (5881) (ISSN 1407-3463)

Zinātniskās publikācijas:

2009

4. **Gudro I., Ulme A. Presentation of the social responsibility within the public space image of higher educational establishments. Management of technological changes. Proceedings of the 6th International Conference on Management of Technological Changes. Book 1. Democritus University of Thrace. September 3rd - 5th, Alexandroupolis, Greece, 2009, p.89-92. (ISBN 978-960-89832-7-4)**

2010

5. Gudro I., Strazds G., Ulme A. The exploration of unutilized hide resources and the research of utilization possibility of such resources for the promotion of development of national economy of Latvia. Symposium Proceedings. 41th International Symposium on Novelties in Textiles. Narodina in univerziterna knjižnica, University of Ljubljana, Faculty of Natural Sciences and Engineering, Department of Textiles, Ljubljana, Slovenia, 2010 [1224.] p.312-319. (ISBN 978-961-6045-80-3)
6. **Gudro I., Strazds G., Ulme A. The exploration of unutilized hide resources and the research of utilization possibility of such resources for the promotion of development of national economy of Latvia. Quality Management in Higher Education, Proceedings of the 6th International Seminar on the Quality Management in Higher Education, Book II, Gheorghe Asachi Technical University of Iasi Romania, UTC Press-Cluj Napoca, Tulcea, Romania, 2010, [716] p.689-692. (ISBN 978-973-662-566-4)**
7. Gudro I., Strazds G., Ulme A. The exploration of unutilized hide resources for the promotion of development of national economy of Latvia, ITC & DC: Book of Proceedings of the 5th International Textile, Clothing & Design Conference, Magic World of Textiles, Faculty of Textile Technology, University of Zagreb, 2010 [967] p.833-838. (ISSN 1847-7275)

2011

8. Gudro I., Ulme A. Augstskolu loma dizaina speciālistu konkurētspējas palielināšanā. BSA starptautiskie zinātniskie raksti. The catcher in the lie. Communicator. Компьютерная верстка, дизайн, Rīga, 2011 -1/2 [233] p.223-228. (ISSN 1691-5356)

9. Gudro I., Ulme A. Sustainable and rapidly renewable material in design objects in Latvia. Baltic Horizons. Euroacademy. Art&Design, Tallin, Estonia, 2011 p.61-68. (ISSN 1736-1834)
10. Gudro I., Ulme A. High School role in magnification of design specialist competitiveness in Latvia. Management of Technological changes. Proceedings of the 7th International Conference on Management of Technological Changes, book 2, Democritus University of Thrace, Alexandroupolis, Greece, 1st-3rd September, 2011 p.513-516. (ISBN 978-960-99486-3-0)

2012

11. Gudro I., Valeika V., Širvaitytė J. Structural changes of hide preserved for short time by vacuum. Polymer Chemistry and Technology. Proceedings of Scientific Conference. Chemistry and Chemical Technology. Kaunas University of Technology, Kaunas, Lithuania 2012 p.135-139. (ISSN 2029-2457)
12. Gudro I., Valeika V., Širvaitytė J. and Ulme A. Vacuum as tool for hide preservation at low temperature. Surface Modification Technologies, Vol 26, Published by Valardocs, Chennai, India 2012 p.251-256. (ISBN 978-81-926196-0-6)
13. Gudro I., Sirvaityte J., Valeika V. Ulme A. Short term raw hide storing using vacuum preservation method. 6th International Textile Clothing and Design Conference "Magic World of Textiles" (ITC&DC) October 07th to 10th 2012: Book of Proceedings, University of Zagreb, Dubrovnik, Croatia, 2012 p.53-58. (ISSN 1847-7275)

Raksts Žurnālā:

2014

14. Gudro I, Valeika V, Sirvaitytė J. Short Term Preservation of Hide Using Vacuum: Influence on Properties of Hide and of Processed Leather. PLoS ONE 9(11): e112783. doi:10.1371/journal.pone.0112783, 2014

RTU zinātniskās publikācijas:

2009

15. Gudro I., Beikule I., Strazds G., Ulme A. Ādas resursu apzināšana un izmantošanas iespēju izpēte Latvijas tautsaimniecības attīstības veicināšanai.//Rīgas Tehniskās universitātes zinātniskie raksti, Materiālzinātne, Sērija 9, Sējums 4, RTU izdevniecība, Rīga, 2009 [150] 45-49.lpp. (ISSN 1691-3132)

2010

16. Gudro I., Ulme A., Strazds G. Jēlādas resursu apstrādes apzināšana un situācijas izpēte Latvijā.//Rīgas Tehniskās universitātes zinātniskie raksti, Materiālzinātne, Sērija 9, Sējums 5, RTU izdevniecība, Rīga, 2010 [198] 34-40.lpp. (ISSN 1691 - 3132)
17. Gudro I., Lejniece L., Freivalde L. Mācību iestādes interjera nozīme mūsdienu komunikācijā.//Rīgas Tehniskās universitātes zinātniskie raksti, Materiālzinātne, Sērija 9, Sējums 5, RTU izdevniecība, Rīga, 2010 [198] 41-46.lpp. (ISSN 1691 - 3132)

2011

18. Gudro I., Ulme A. Opportunities of Raw Hide Using as a Sustainable Material in Latvia.//Rīgas Tehniskās universitātes zinātniskie raksti. Ilgtspējīga telpiskā attīstība. Sērija 14/Sējums 3. RTU izdevniecība, Rīga, 2011, [115.lpp.] 103-107.lpp. (ISSN 1691-6174)

2 APKOPOTĀS LITERATŪRAS ANALĪZE UN PROMOCIJAS DARBA MĒRĶA MOTIVĀCIJA

Ādu apstrāde ir viena no vecākajām rūpnieciskajām nozarēm, tomēr tā ir arī viena no vispiesārņojošākajām rūpnieciskajām nozarēm. Pieaugošais vides piesārņojums uzliek stingrākus noteikumus tās aizsardzībai, un tie rada priekšnosacījumus, lai zinātnieki izstrādātu jaunas tehnoloģijas ādu rūpniecības nozarē, kas ļautu šo piesārņojumu samazināt. Viens no zinātnes izmeklēšanas virzieniem ir atteikšanās no lieliem ķīmisko materiālu daudzumiem, kuri tiek izmantoti jēlādu un ādu konservēšanai.

Jēlādu konservēšanai ir ļoti svarīga loma visā tās apstrādes procesā, jo kvalitatīva āda nevar tik izstrādāta no jēlādām, kuras zaudējušas kvalitāti nepareizas konservācijas dēļ. Jēlādu konservēšanas mērķis ir nodrošināt to nepūšanu, drošu pārvadāšanu un uzglabāšanu. Konservēšana nodrošina baktēriju samazināšanu/iznīcināšanu gan jēlādā, gan to nokļūšanu apkārtējā vidē. Izvēloties jēlādu konservēšanas metodi ir svarīgi izvairīties no toksisku materiālu pielietojuma, jo šie materiāli ir ļoti bīstami videi to ķīmisko sastāvu dēļ.

Dažreiz nav iespējams jēlādas nogādāt apstrādei uzreiz pēc to nodīrāšanas no dzīvnieka. Par šādu situāciju liecina arī Latvijā veiktā analīze. Atkarībā no pieejamā jēlādu apjoma, dažādi laika periodi ir nepieciešami, lai varētu apkopot pietiekamu jēlādas materiālu daudzumu, kurš atbilstu ādu rūpniecības vajadzībām. Līdz ar to jēlādas ir jākonservē, lai tās nebojātos līdz piegādes un apstrādes brīdim. Pasaulē plaši tiek pielietota īsa perioda jēlādu konservēšana, kas ilgst apmēram 30 dienas.

Bieži vien, lai iegūtu nepieciešamo jēlādas materiālu daudzumu ādu apstrādes rūpnīcām, jēlādu piegādātājiem nepieciešamas 1–2 nedēļas. Šis ir viens no iemesliem, lai pētnieki radītu un attīstītu ne tikai īsa perioda konservēšanas metodes, kuras nodrošinātu jēlādu kvalitatīvu uzglabāšanu no 1–3 nedēļām, bet arī meklētu risinājumus par mazāk kaitīgu vielu izmantošanu konservēšanā. Līdz ar to izmeklējumi tiek vērsti uz jaunu, efektīvu jēlādu konservēšanas metožu izveidi, samazinot apkārtējās vides piesārņotību, t.i. izmantojot konservējamus materiālus, kuri ir nekaitīgi apkārtējai videi, vai arī vispār neizmantojot materiālus, kuri kaitē apkārtējai videi.

Literatūras avotu analīze liecina, ka jaunu un tīrāku konservēšanas metožu meklējumi notiek ļoti intensīvi. Izcelti divi galvenie virzieni: ķīmiskā konservēšana, izmantojot dažādus ķīmiskos materiālus, un fiziskā konservēšana bez ķīmisko materiālu pielietojuma.

Šobrīd Latvijā darbojas tikai viens ādas apstrādes uzņēmums A/S Ritalis (neskatoties uz to, ka ādu rūpniecība ir visvecākā rūpniecības nozare Latvijā), kurā tiek nodarbināti apmēram 50 darbinieki. A/S Ritalis ādu miecēšanai izmanto Latvijā audzēto dzīvnieku ādas (pārsvarā liellopu) no konkrētām lopkautuvēm. Ik gadu Latvijā tiek nokauti apmēram 134 000 tūkstoši liellopu (nokauto dzīvnieku vidējais kopskaits ap 380 000), no kuriem mēnesī tiek iegūta ap 200 t ādu. A/S Ritalis katru mēnesi apstrādā ap 100 t ādas, iegūstot apmēram 14 300 m² ādas pusfabrikātu, kas tiek eksportēti uz citām Eiropas valstīm. Rezultātā otra puse no nokauto liellopu ādas netiek izmantota.

Latvijā pašreizējā situācijā plaši tiek pielietota sāļšanas metode. Lielākoties jēlādas uz ādu apstrādes rūpnīcu A/S Ritalis nonāk jau sāļītā veidā, tomēr dažreiz tās nonāk tikai nogērētas, kas neapšaubāmi rada bojājumus ādas struktūrā. Slapjā sāļšana ir viena no populārākajām jēlādu konservēšanas metodēm gan lopu

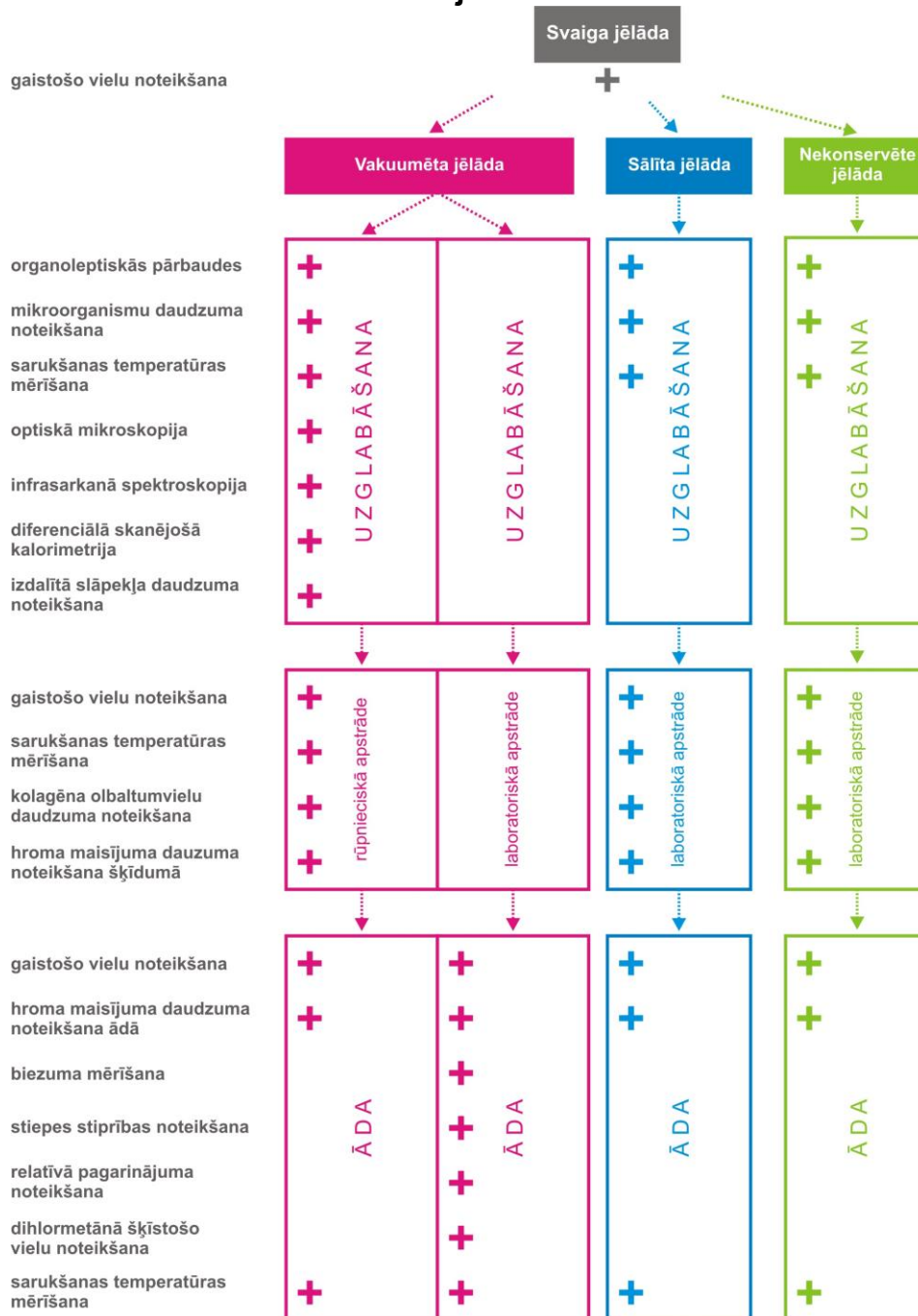
kautuvēs, gan arī ādu apstrādes rūpnīcās. Konservēšanas metode ir ar relatīvi zemām izmaksām, ātri izmantojama, nepieciešami 45–50% nātrija hlorīda uz jēlādas masu un atmērcēšanas procedūrā sāls tiek viegli izskalots [1]. Tomēr tai ir arī trūkumi, jo konservējams materiāls tiek gan nelietderīgi izmantots, gan arī piesārņo apkārtējo vidi, nokļūstot notekūdeņos pēc jēlādu apstrādes operācijām. Tādēļ tas ir arī viens no iemesliem, lai radītu jaunas un videi draudzīgākas konservēšanas metodes.

Promocijas darbs tika izstrādāts ar mērķi izmeklēt jaunu īsa perioda jēlādu konservēšanas metodi, kura būtu mazāk kaitīga apkārtējai videi. Kā metode īsa perioda jēlādu konservēšanai tika izvēlēta jēlādu konservēšana vakuumā zemā temperatūrā. Vakuums kā instruments tiek pielietots pārtikas produktu uzglabāšanai. Ādu rūpniecībā vakuums tiek pielietots ādu žāvēšanai [2].

Darba ietvaros veikti mēģinājumi izmantot vakuumu kā jēlādu konservēšanas metodi, kā arī šāda veida konservēta un uzglabāta jēlāda tika izstrādāta gatavās ādas izstrādājumā. Metode ļautu izvairīties no piesārņojuma, ko rada nātrija hlorīds. Tomēr, lai metode varētu darboties arī praksē, nepieciešams veikt rūpīgāku metodes izpēti.

3 MATERIĀLI UN METODES

3.1 Pētījuma shēma



Attēls 3.1 Pētījuma shēma [autora ilustrācija]

3.2 Pētījuma materiāli

Divas svaigas, tikko nodīrātas teļu ādas, tika paņemtas no lopu kautuves un sagrieztas gabalos. Tālākai apstrādei un analīzei paraugi tika izgriezti, vadoties pēc standarta. [60]. Mazie paraugi (10–15x20 cm) tika sagatavoti laboratorijas apstrādei no vienas jēlādas, savukārt lielie paraugi (42x36 cm), kuri tika sagatavoti rūpnieciskai apstrādei, tika ņemti no otras jēlādas. Četri paraugi (izņemot astoņus mazus paraudziņus) tika iepakoti divslāņu laminātmateriālā, izmantojot vakuumu (10–12·10³ Pa). Šie paraugi tika apzīmēti ar nosaukumu „vakuumā konservēta jēlāda”

("vacuumed"-„vakuumēta” JĀD) un tie tika uzglabāti ledusskapī 4°C temperatūrā. Vēl četri paraugi tika ielikti parastā polietilēna maisiņā un uzglabāti ledusskapī 4°C temperatūrā, un tika apzīmēti kā „nekonservēta jēlāda” ("not preserved"-„nekonservēta” JĀD). Vēl četri paraugi tika sasālīti, izmantojot 50% NaCl un uzglabāti 20±1°C (apzīmēti “salted”-„sālīta” JĀD). Visas ķīmiskās vielas, kuras tika izmantotas eksperimentu laikā, apkopotas Tabulā 3.1.

Tabula 3.1

Pētījumā izmantotās ķīmiskās vielas [61]

Nº	Identifikācijas kods	Formula	Tīrības klase
1	Acetons CAS 67-64-1	CH ₃ H ₆ O	p.a./G.R. 99,5%
2	Kalcija hidroksīds CAS 1305-62-0	Ca(OH) ₂	p.a./G.R. 99,5%
3	Ūdeņraža peroksīds CAS 7722-84-1	H ₂ O ₂	p.a./G.R. 29,0 - 32,0%
4	Nātrija formiāts CAS 141-53-7	HCOONa	p.a./G.R. 98,0%
5	Nātrija sulfīds CAS 1313-82-2	Na ₂ S	Tehniskais produkts 60,0%
6	Sērskābe CAS 7664-93-9	H ₂ SO ₄	p.a./G.R. 96,0%
7	Nātrija hlorīds CAS 7647-14-5	NaCl	p.a./G.R. 99,9%
8	Nātrija hidroksīds CAS 1310-73-2	NaOH	p.a./G.R. 98,5%
9	Kālija jodīds CAS 7681-11-0	KI	p.a./G.R. 99,5%
10	Amonija Sulfāts CAS 7783-20-2	(NH ₄) ₂ SO ₄	p.a./G.R. ≥99,0%
11	Enzīmu preparāts OROPON ON2 (Röhm GmhH, Vācija)	-	Tehniskais produkts
12	Metilēnzilais CAS 7220-79-3	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCI·3H ₂ O	Sausais sastāvs, ≥82%.
13	Hroma ekstrakts Chromal, ("Alwernia" S.A., Polija)	-	Valence 33 – 34%, ~25% Cr ₂ O ₃
14	Neutrogene MG120 (Codyeco s.p.a., Itālija)	-	Tehniskais produkts, lai paaugstinātu hroma maisījuma vērtību)
15	Virsmas aktīvā viela Prevoceel NG-12 (surfactant) CAS 9062-77-5	C ₁₉ H ₃₂ O ₃	60%
16	Niķeļa Sulfāts CAS 10101-98-1	Ni ₂ SO ₄ ·7H ₂ O	p.a./G.R. 99,0%
17	Nātrija disulfāts CAS 7772-98-7	Na ₂ S ₂ O ₃	p.a./G.R. 99,0%
18	Sālsskābe CAS 7647-01-0	HCl	p.a./G.R. ≥36,5%
19	Vara (II) sulfāts CAS 7758-98-7	CuSO ₄	p.a./G.R. 98,0%
20	Ciete CAS 9005-25-8	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	puriss. p.a.
21	Karbamīds CAS 57-13-6	NH ₂ CONH ₂	≤0,1% nešķīstoša viela
22	4-Dimetilaminobenzaldehīds Lai noteiktu hidroksiprolīnu CAS 100-10-7	(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄ CHO	≥99,0% (HPLC)
23	Kālija sulfāts CAS 7778-80-5	K ₂ SO ₄	p.a./G.R. ≥99,0%
24	Dihlometāns CAS 75-09-2	CH ₂ Cl ₂	ACS reaģents
25	Etilspirts ("Stumbras", Lietuva)	C ₂ H ₅ OH	Tehniskais produkts, rektifikāts ≥96,0%
26	(1-((4-(phenyldiazenyl)phenyl)azonaphthalen-2-ol) CAS 85-86-9	C ₂₂ H ₁₆ N ₄ O	Sausa satūra tīrība, ≥85%
27	Slāpekļskābe (70%) CAS 7697-37-2	HNO ₃	ACS reaģents, 70%
28	Hlorskābe (60% to 70%) CAS 7601-90-3	HClO ₄	ACS reaģents, 60%
29	Fosforskābe CAS 7664-38-2	H ₃ PO ₄	p.a./G.R. ≥85,0%
30	Nātrija disulfāts CAS 72-98-7	Na ₂ S ₂ O ₃	purum p.a. ≥98,0%

3.3 Vakuuma iekārta jēlādu iepakojšanai

Jēlādu paraugi tika iepakoti vakuumā, izmantojot speciālu vakuuma iekārtu MULTIVAC C300 (izgatavotājs: MULTIVAC, Vācija, piegādātājs: Multivac Oy filiāle Latvijā).

3.4 Paraugu apstrāde laboratorijas un rūpnieciskos apstākļos

Daļa no mazajiem paraugiem tika izstrādāti hromētā jēlādā (wet blue) laboratorijas apstākļos Tabula 3.2. Apstrāde tika veikta laboratorijas cilindros ar ietilpību 3 litri.

Tabula 3.2

Parametri jēlādu apstrādei laboratorijas apstākļos

Procesa nosaukums	Process parametri		
	Materiāla nosaukums un daudzums, % no jēlādas/atmatotas jēlādas masas	Temperatūra, °C	Ilgums un režīms
Mazgāšana	H ₂ O – 200	20±2	1 h, nepārtraukti
Kaļķošana-atmatošana	a) H ₂ O – 100; PAM – 0,1 b) Ca(OH) ₂ (60%) – 2,3; Na ₂ S (60%) – 2 c) Ca(OH) ₂ (60%) – 2,3 d) H ₂ O – 100	20±2	a) 30 min., nepārtraukti b) 1 h, nepārtraukti c) 1 h, nepārtraukti d) 21 h, 30 min nepārtraukti, Pēc 5 min. katras 4 h, procesa beigās nosusināt
Mazgāšana	a) H ₂ O – 200 b) H ₂ O – 200	37±1	a) 30 min., nepārtraukti, nosusināt b) 30 min., nepārtraukti, nosusināt
Atkaļķošana-mīkstināšana	a) H ₂ O – 40; (NH ₄) ₂ SO ₄ – 2 b) (NH ₄) ₂ SO ₄ – 2 c) H ₂ O – 100; Enzyme Oropon ON2 – 0,15	37±1	a) 30 min., nepārtraukti b) 30 min., nepārtraukti c) 1 h, nepārtraukti, nosusināt
Mazgāšana	a) H ₂ O – 200 b) H ₂ O – 200	20±2	a) 20 min., nepārtraukti, nosusināt b) 20 min., nepārtraukti, nosusināt
Piķelēšana	a) H ₂ O – 40; NaCl – 5,5 b) HCOONa – 1 c) H ₂ SO ₄ – 0,5 d) H ₂ SO ₄ – 0,5 e) H ₂ SO ₄ – 0,5	20±2	a) 15 min., nepārtraukti b) 20 min., nepārtraukti c) 15 min., nepārtraukti d) 15 min., nepārtraukti e) 5 h, nepārtraukti
Miecēšana	a) Chromeco – 6 b) Neutragene MG –120 – 0,35	20±2 c) 60±1	a) 20 h, nepārtraukti b) 2 h, nepārtraukti c) 2 h, nepārtraukti, nosusināt
Mazgāšana	H ₂ O – 100	44±2	1 h, nepārtraukti, nosusināt

Lielie paraugi tika miecēti rūpnīcas apstākļos ādu apstrādes rūpnīcā “Kedainiu oda” (Lietuva) atbilstoši virsādu apstrādes tehnoloģijai, kāda bija pieejama rūpnīcā.

3.5 Metodes

Saskaņā ar literatūras analīzi, lai noteiktu jēlādas kvalitāti un īpašības pēc dažādiem apstrādes procesiem, tika izvēlētas šādas metodes:

Organoleptiskais jēlādas kvalitātes novērtējums. Jēlādas kvalitāte novērtēta organoleptiski, vērojot spalvu izkrišanu, nelabas smakas parādīšanos un glotainas virsmas izveidošanos. Jēlāda novērtēta kā sabojāta, kad tika atklāts kāds

no pūšanas simptomiem: apmatojuma zudums, nelaba smaka vai gļotaina jēlādas virsma.

Mikroorganismu skaitīšana jēlādā. Lai noteiktu baktēriju daudzumu jēlādā, tika pielietota Feldman un Lishansky metode [64].

Slāpekļa daudzuma noteikšana, izmantojot Kjeldahl metodi. Jēlādu konservēšanas līmenis var tikt izteikts ar izdalīto amonjaka daudzumu uzglabāšanas laikā. Amonjaks veidojas olbaltumvielu noārdīšanās rezultātā mikroorganismu iedarbībā. [53]. Lai noteiktu slāpekļa daudzumu, tiek lietota Kjeldahl metode.

Kolagēna olbaltumvielu daudzuma noteikšana. Kolagēna olbaltumvielu noteikšana balstās uz hidroksiprolīna daudzuma, kurš veidojas no jēlādu audiem vai no jēlādu apstrādes šķīdumiem hidrolīzes rezultātā. Pārveidota Neiman–Logan [65] metode tika pielietota, lai noteiktu hidroksiprolīna daudzumu.

Sarukšanas temperatūras mērīšana. *Sarukšanas temperatūras noteikšana jēlādai un ādai līdz 100°C.* Sarukšanas temperatūra tika mērīta pēc kaļķošanas, atkaļķošanas un piķelēšanas procesiem saskaņā ar standartu [66]. *Sarukšanas temperatūras noteikšana ādai virs 100°C.* Sarukšanas temperatūra hromētas ādas paraugiem tika mērīta pēc metodes, kas minēta literatūrā [67], izmantojot speciālu iekārtu ar glicerīnu destilēta ūdens vietā. Šī metode tika izmantota, jo hromādas sarukšanas temperatūra ir augstāka par 100°C.

Ādas fizikālo un mehānisko īpašību testi. 5 un 19 dienu vakuumā konservētās jēlādas paraugi apstrādāti rūpnieciskos apstākļos ādu apstrādes rūpnīcā “Kedainiu oda” (Lietuva) kā apavu virsādas. Stipruma īpašības noteiktas pēc standarta [68]. Paraugu biezumi mērīti pēc standarta [69].

Hroma daudzuma noteikšana. Hroma oksīda koncentrācija šķīdumā noteikta saskaņā ar literatūrā minēto metodi [67]. Hroma oksīda daudzuma noteikšana ādā veikta saskaņā ar standartu [70].

Dihlormetānā šķīstošo vielu noteikšana. Ādas šķīstošo vielu noteikšana dihlormetānā veikta saskaņā ar standartu [71].

Gaistošo vielu noteikšana. Gaistošo vielu daudzuma noteikšana jēlādā un ādā veikta saskaņā ar standartu [72].

Jēlādas izmeklējumi ar mikroskopu. Jēlādas paraugi optiskai mikroskopijai tika sagatavoti saskaņā ar metodi, kura aprakstīta standartā [74].

Infrasarkanā starojuma spektru analīze. Jēlādas paraugu strukturālās izmaiņas noteiktas, izmantojot Infrasarkanā starojuma spektru analīzi. Infrasarkanā starojuma absorbcijas spektri iegūti ar Perkin–Elmer FTIR Spectrum GX (USA) spektrometru, izmantojot KBr tabletes. Sagatavotie paraugi sagriezti ~1x1 cm izmēra kvadrātos. Izšķirtspēja 1 cm⁻¹, skenēšanas ātrums 0,2 cm/s un skenēšanas biežums 16 reizes. Programmu “Spectrum 5.0.1” tika izmantota, lai aprēķinātu spektru smailu laukumus ΔS (T%·cm⁻¹).

Diferenciālā skenējošā kolorimetrija (DSK). Diferenciālās skenējošās kolorimetrijas analīze veikta ar Netzsch Gerätebau GmbH (Vācija). Termālā analīze slāpekļa atmosfērā; sildīšanas ātrums -10°C/min. References paraugs bija tukša alumīnija kapsula. Jēlādu paraugi ņemti no iepriekš sagatavotiem un acetonā nofiksētiem jēlādu gabaliņiem.

4 REZULTĀTI

4.1 Konservēšanas metodes ietekme uz jēlādas īpašību izmaiņām uzglabāšanas laikā

4.1.1 Dažādi konservēto jēlādu organoleptiskais novērtējums uzglabāšanas laikā

Jēlādas kvalitāte organoleptiski novērtēta, vērojot spalvu izkrišanu, nelabas smakas parādīšanos un gļotainas virsmas izveidošanos. Tika salīdzinātas trīs dažādu tipu konservētas/uzglabātas jēlādas: jēlāda bez konservēšanas (nekonservēta jēlāda (JĀD)), sālīta jēlāda (JĀD) un jēlāda, kura konservēta vakuumā (vakuumēta jēlāda (JĀD)). Visi testi veikti līdz 22. uzglabāšanas dienai, kad paraugi turēti 4°C temperatūrā.

Jēlādai, kura netika konservēta, sliktā smaka parādījās jau 11. uzglabāšanas dienā pie temperatūras 4°C. Nākošo divu dienu laikā tika novērots arī apspalvojuma zudums. Jēlādas virsma gandrīz pilnībā tika sagrauta baktēriju ietekmē, bija liela sliktās smakas intensitāte, kā arī jēlādas virsma bija gļotaina.

Sālītās jēlādas kvalitāte nemainījās visu eksperimenta gaitu līdz pat 22. uzglabāšanas dienai. Netika novērots ne apmatojuma zudums, ne arī gļotaina virsma, nelielas intensitātes sliktas smakas parādīšanās konstatēta 20. uzglabāšanas dienā, tomēr to var raksturot kā nenozīmīgu.

Vakuumā konservētās un uzglabātās jēlādas sliktā smaka parādījās pēc 20. uzglabāšanas dienas (par to liecina arī baktēriju skaits, kurš norāda uz lēnu jēlādas bojāšanos: t.i. 20 miljoni uz 1 g jēlādas). Tomēr sliktā smaka, salīdzinot ar nekonservēto jēlādu, arī raksturojama kā nenozīmīga. Uzglabāšanas laikā netika novērota gļotainas virsmas parādīšanās, bet tika konstatēts neliels apmatojuma zudums 19. uzglabāšanas dienā.

Lai pārskatāmāk būtu apskatāms organoleptiskais jēlādu uzglabāšanas novērtējums, visas īpašības apkopotas Tabulā 4.1.

Tabula 4.1

Jēlādu bojāšanās simptomi līdz 22 dienām uzglabājot ar attiecīgo konservēšanas metodi

Konservēšanas metode	Pūšanas/bojājuma simptomi		
	Sliktā smaka	Apmatojuma zudums	Gļotaina virsma
Nekonservēta JĀD	Pēc 11 dienām	Pēc 13 dienām	Pēc 13 dienām
Sālīta JĀD	Neparādījās	Neparādījās	Neparādījās
Vakuumēta JĀD	Pēc 20 dienām	Pēc 19 dienām	Neparādījās

Pēc organoleptiskajiem novērojumiem tika secināts, ka jēlādu konservējot vakuumā un uzglabājot pie noteiktas temperatūras, 20 dienās nopietnas novirzes no iepriekš uzstādītajiem parametriem netika novērotas.

4.1.2 Dažādi konservēto jēlādu mikrobioloģiskais kvalitātes novērtējums uzglabāšanas laikā

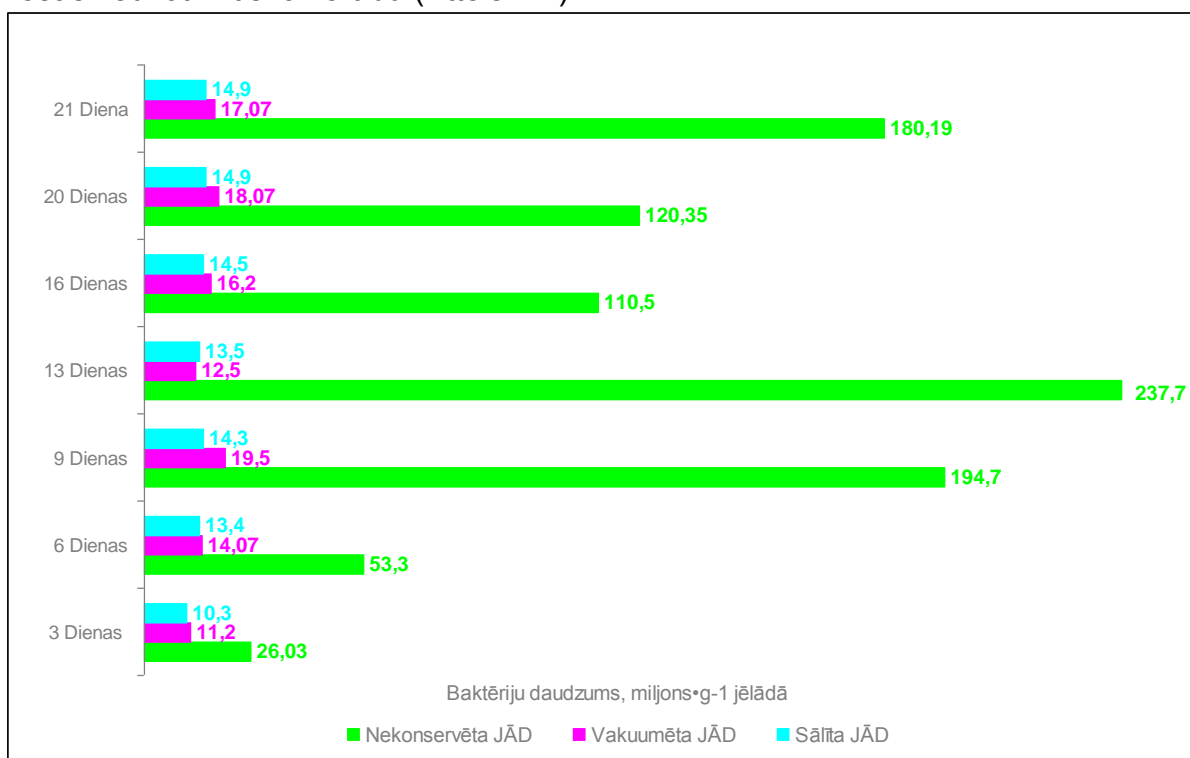
Ja ādas un jēlādas netiek fizikāli vai ķīmiski apstrādātas uzglabāšanai, tās sāk pūt. Pūšanas simptomi ir novērojami organoleptiski, kas arī tika aprakstīti 4.1.1 apakšnodaļā.

Skaidrāku priekšstatu par ādu un jēlādu sadalīšanos sniedz pielietotās instrumentālās metodes pielietojums.

Viens no ādas pūšanas iemesliem ir baktērijas. Tas ir arī viens no iemesliem, kādēļ ir jāpārziņa jēlādu mikrobioloģiskais stāvoklis to uzglabāšanas laikā, izmantojot dažādas konservēšanas metodes. [55]

Līdz ar to, lai noteiktu jēlādu kvalitāti, bija piemērota metode, kuras uzdevums bija noteikt baktēriju daudzumu jēlādā.

Šajā nolūkā tika izmantota K.Beleska aprakstītā metode [53]. Saskaņā ar literatūras datiem, jēlāda tiek raksturota kā sabojāta, kad baktēriju skaits tajā pārsniedz 20×10^6 vienību uz 1 g jēlādas. Baktēriju skaits nekonservētās ādās un jēlādās palielinās ļoti intensīvi, sasniedzot vairākus miljonus uz vienu gramu jau dažās stundās un sabojājot jēlādas jau pirmajās 5–6 stundās. Kaļķošanas vannās tika atrastas dominējošās baktērijas *Enterobacteraerogenes*, *Bacillus mycoides*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Proteus vulgaris*, *Staphylococcus aureus* un želatīnu sašķidrinošās baktērijas. [30] Tādēļ viens no pirmajiem soļiem bija noteikt vakuuma kā konservanta ietekmi uz baktēriju augšanu. Iegūtie rezultāti norādīja, ka vakuums un zema temperatūra bloķē straujo baktēriju skaita pieaugumu. 22 uzglabāšanas dienu laikā mikroorganismu skaits palielinās no 8 līdz 18 miljoniem, nesasniedzot kritisko vērtību (Attēls 4.1).



Attēls 4.1 Mikroorganismu kinētikas reprodukcija jēlādā

No otras puses, baktērijas lēnām iedarbojās uz vakuumā konservēto un zemā temperatūrā uzglabāto jēlādu, ko varēja novērot pēc 19. uzglabāšanas dienas, kad apmatojums lēnām sāka atdalīties no dermas. Arī nelabas smakas parādīšanās liecina par baktēriju iedarbību. Šie parametri ataino lēnu jēlādas bojāšanos. Ļoti interesanti dati tika iegūti no nekonservētas jēlādas, kura uzglabāta istabas temperatūrā ($20 \pm 2^\circ\text{C}$). 2 nedēļu laikā tika novērots straujš multiplikatīvs baktēriju process. Pēc 2 nedēļām baktēriju skaits sāka sarukt, jo vecās baktērijas kļuva kā uzturlīdzeklis jaunajiem mikroorganismiem.

4.1.3 Dažādi konservēto jēlādu sarukšanas temperatūras maiņa uzglabāšanas laikā

Nākamais solis, lai noteiktu mikroorganismu ietekmi uz jēlādas dermu, ir sarukšanas temperatūra. Šis indekss ataino kolagēna struktūras izmaiņas [75]. Sarukšanas temperatūras izmaiņas norāda uz starpmolekulāro un iekšmolekulāro saišu veidošanos sarukšanas temperatūrai pieaugot, un saraušanu, tai pazeminoties. Iekšmolekulārās saites veidojas starp spirālveida kolagēna šķiedras atsevišķiem vijumiem, bet starpmolekulārās saites kolagēna un inter-molekulārajās saitēs starp kolagēna molekulām. Sarukšanas temperatūras rezultāti ir attēloti Tabulā 4.2.

Tabula 4.2

Dažādi konservēto jēlādu sarukšanas temperatūras kinētika uzglabāšanas laikā

Jēlādu uzglabāšanas ilgums, dienas	Jēlādu sarukšanas temperatūra (°C)		
	Nekonservēta JĀD	Vakuumā JĀD	Sālīta JĀD
3	63,3±2	64,3±2	64,3±2
6	63,7±2	63,7±2	63,4±2
9	61,7±2	62,3±2	62,3±2
13	62,3±2	63,3±2	63,0±2
16	62,3±2	62,7±2	63,0±2
20	62,0±2	62,0±2	63,0±2
21	61,3±2	62,3±2	62,0±2

*Piezīme. Sarukšanas temperatūra svaigai jēlādai bija 64,7 °C.

Iegūtie dati neliecina par nopietnām izmaiņām dermas struktūrā. Visiem paraugiem (atkarībā no konservēšanas metodes) tika novērota nenozīmīga sarukšanas temperatūras pazemināšanās: nekonservētai jēlādai, vakuumā konservētai jēlādai un sālītai jēlādai attiecīgi 3,4°C, 2,7°C un 2,7°C. Tas nozīmē, ka baktērijas, kuras ietekmēja jēlādu virsmas bojāšanos, neietekmēja jēlādu dziļākās kārtas. Šie rādītāji ir stabili pat tad, kad baktēriju ietekme (pēc to skaita) ir ļoti liela (nekonservētai jēlādai). Pēc iegūtajiem datiem var secināt, ka sarukšanas temperatūras izmaiņas nepietiekami atspoguļo jēlādu bojāšanos, kad jēlāda nav apstrādāta ar ķīmiskajām vielām un kolagēns nav ietekmēts ar atbilstošu ķīmiju. No otras puses, maznozīmīga temperatūras samazināšanās norāda, ka jēlādas struktūra saglabājas bez nopietnām izmaiņām, un tādēļ tiek pieņemts, ka vakuumā konservēta jēlāda var tikt uzglabāta līdz 21 dienai zemā temperatūrā, un jēlādas kvalitāte ir pietiekama, lai no tās varētu izgatavot ādu.

4.1.4 Dažādi konservēto jēlādu izdalītā slāpekļa daudzuma novērtējums uzglabāšanas laikā

Cits indekss, kurš norāda uz jēlādu stāvokli, ir izdalītā amonjaka daudzums, kurš veidojas hidrolīzes rezultātā, kad uz olbaltumvielu iedarbojas mikroorganismi. Tabulā 4.3, 50.lpp. var redzēt lielu izdalītā slāpekļa daudzuma pieaugumu nekonservētai jēlādai pēc 13. uzglabāšanas dienas. Rezultāti apliecina literatūras analīzes datus, ka jēlāda var tikt uzglabāta 2 nedēļas 4°C bez konservēšanas, nesamazinot tās kvalitāti [27]. Pēc šī laika slāpekļa daudzuma palielinās 1,5 reizes: no 4,56 līdz 7,06 g/no 1 g jēlādas. Rezultāti apstiprina negatīvo mikroorganismu ietekmi, to straujā vairošanās jēlādās izraisa būtisku jēlādu kvalitātes samazināšanos, no kuras vairs nevar izgatavot ādu.

Tabula 4.3

Slāpekļa daudzuma izmaiņas dažādi konservēto jēlādu struktūrā

Jēlādu uzglabāšanas ilgums, dienas	No jēlādas izdalītā slāpekļa daudzums (g/kg no jēlādas)		
	Nekonservēta JĀD	Vakuumā JĀD	Sālīta JĀD
3	4,14±0,21	3,45±0,17	3,07±0,15
13	4,56±0,22	3,82±0,19	3,23±0,16
16	4,62±0,23	3,40±0,17	3,26±0,16
20	5,48±0,27	4,07±0,20	3,88±0,19
21	7,06±0,35	4,24±0,21	4,12±0,20

Sālītai jēlādai šī indeksa izmaiņas tiek novērtētas kā nenozīmīgas visā uzglabāšanas laikā. Tas izskaidrojams ar to, ka sāls bremzē baktēriju vairošanos un ietekmi uz jēlādu.

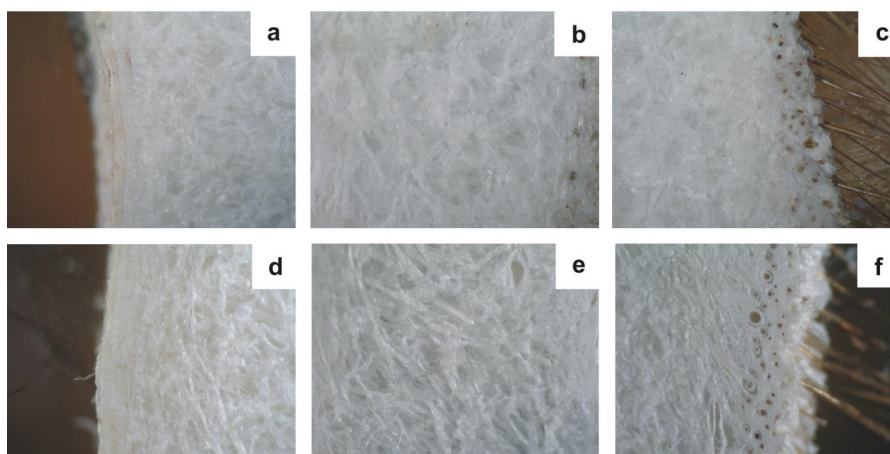
Analizējot slāpekļa daudzuma izmaiņas vakuumā konservētai jēlādai, tika secināts, ka tas lēnām pieaug līdz 21. uzglabāšanas dienai. Bet arī šajā gadījumā slāpekļa daudzuma izmaiņas novērtētas kā nenozīmīgas, līdzīgi kā sālītas jēlādas gadījumā, un tādēļ var izteikt apgalvojumu vai pieņēmumu par to teikt, ka baktērijas neietekmē jēlādu kvalitātes samazinājumu.

4.1.5 Dažādi konservēto jēlādu kvalitātes novērtējums, izmantojot optisko mikroskopiju

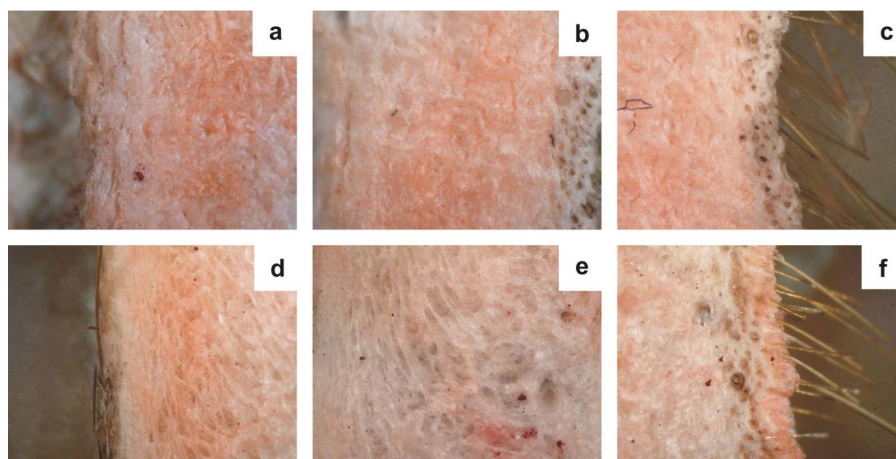
Viens no pūšanas simptomiem ir jēlādu ārējā izskata izmaiņas, kuras tiek pētītas ar optisko mikroskopiju. Tika salīdzināti divējādi konservēti jēlādu paraugi: sālīta un vakuuma, uzglabāti 1 un 22 dienas. Lai labāk redzētu jēlādu virsmas strukturālās izmaiņas, tika salīdzināti dabīgi paraugi un iekrāsoti ar Sudan III paraugi (Attēls 4.2 un 4.3, 51.lpp.).

Salīdzinot abus paraugus, secināts, ka ievērojamas strukturālās izmaiņas paraugos, kuri uzglabāti 1 un 22 dienas, netika novērotas.

Var secināt, ka jēlāda, kura konservēta vakuumā, var tikt uzglabāta zemā temperatūrā 22 dienas, bez īpašām strukturālām izmaiņām jēlādas virsmā.



Attēls 4.2 Vakuumā konservētās jēlādas paraugu mikroskopijas attēli (nekrāsoti) (palielinājums x40) uzglabāti 1 dienu (a) (b) (c) un 22 dienas (d) (e) (f) ((a) (d) – apakšējā kārtā; (b) (e) – vidējā kārtā; (c) (f) – augšējā kārtā).



Attēls 4.3 Vakuumā konservētās jēlādas paraugu mikroskopijas attēli (krāsoti) (palielinājums x40) uzglabāti 1 dienu (a) (b) (c) un 22 dienas (d) (e) (f) ((a) (d) – apakšējā kārtā; (b) (e) – vidējā kārtā; (c) (f) – augšējā kārtā).

4.1.6 Vakuumā konservētās jēlādas infrasarkanā starojuma spektru analīzes rezultāti

Tālāko eksperimentu gaitā tika izmeklētas supermolekulārās struktūras izmaiņas vakuumākonservētai jēlādai, kura uzglabāta uz noteiktu laika periodu. Vispirms tika pētītas infrasarkanā starojuma spektru analīzes (Attēls 4.4, 53.lpp., Tabula 4.4, 52.lpp.). Strukturālās izmaiņas atspoguļojas infrasarkanā starojuma spektrās kā izmaiņas individuālo saišu pozīcijās un intensitātē. [31]

Smaiļu laukumu vērtību salīdzināšana deva iespēju apkopot informāciju par funkcionālo grupu formēšanos un samazināšanos vai saišu veidošanos jēlādu uzglabāšanas laikā.

Svārstības diapazonā $3400\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ ir attiecināmas uz ūdeņraža saitēm no saistītām funkcionālajām grupām O-H, N-H un C-H. [76][77][78] [79]. Dažādu laika posmu uzglabātās vakuumā konservētās jēlādas infrasarkanā starojuma spektru analīzes rāda, ka smaiļu intensitāte minētajā diapazonā lēnām palielinās. Šis palielinājums var būt saistīts ar jaunu ūdeņraža saišu formēšanos dermas struktūrā.

Smailes diapazonā $1655\text{--}1658\text{ cm}^{-1}$; $1523\text{--}1549\text{ cm}^{-1}$ un $1235\text{--}1240\text{ cm}^{-1}$ ir attiecināmas uz I, II un III amīdu saitēm. Smaiļu laukums diapazonā $1655\text{--}1658\text{ cm}^{-1}$ ir atkarīgs no karboksila (carboxyl) grupām. Pēc iegūtajiem datiem var secināt, ka smaiļu laukuma intensitātes palielinājums ir nenozīmīgs minētajos diapazonos.

Saskaņā ar literatūras avotu datiem, smailes 1081 cm^{-1} un 1030 cm^{-1} ir specifiskas kolagēnam. [79] Tomēr nav skaidrs, kādas grupas svārstās attiecīgajā diapazonā. Vakuumā konservētās jēlādas spektros tāpat ir novērojamas smailes 1081 cm^{-1} apgabalā, bet netiek novērotas smaiļu izmaiņas ilgākā laika periodā.

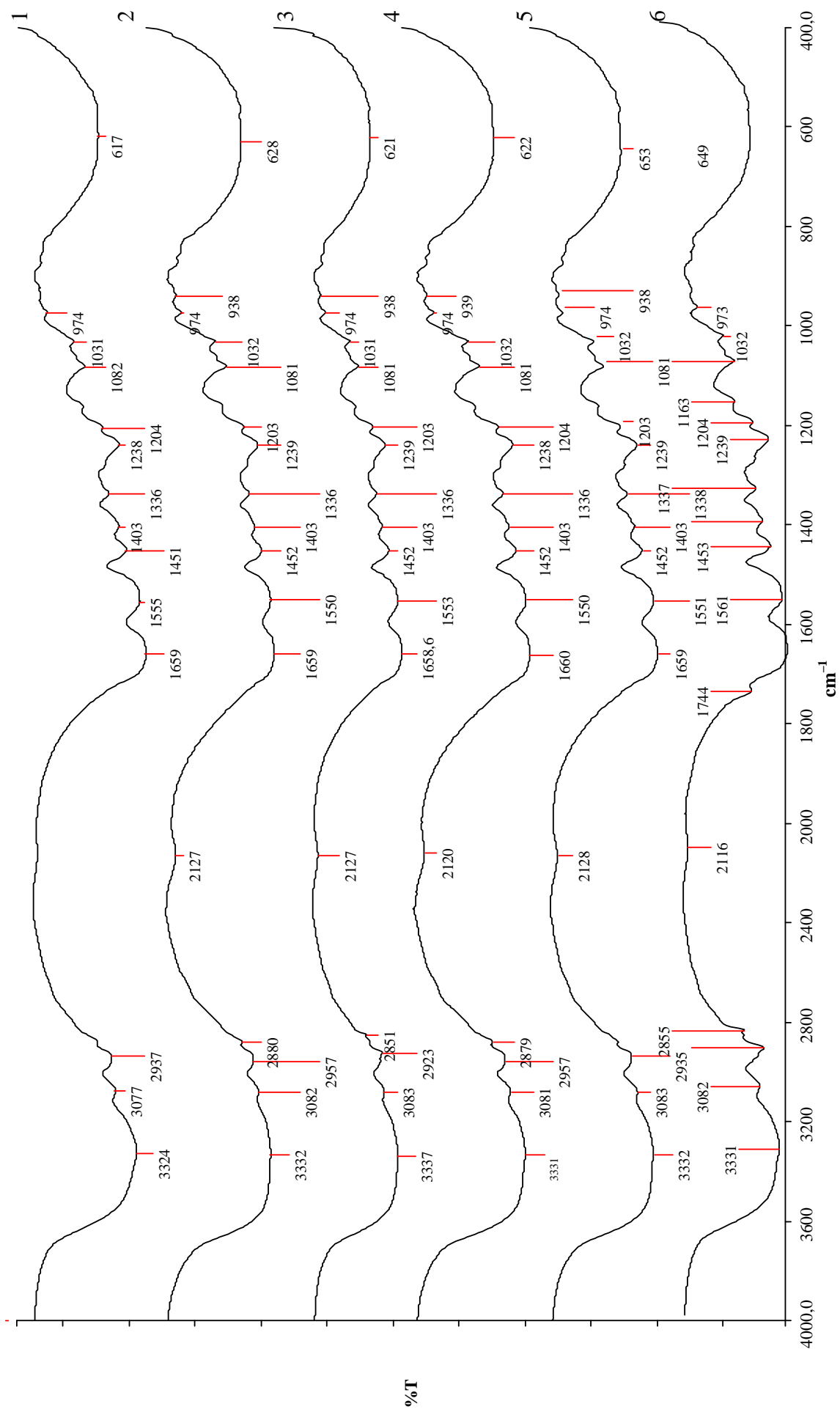
Gala rezultātā, apkopojot iegūtos infrasarkanā starojuma spektru analīzes datus, tiek secināts, ka jaunas smailes neparādās un vecās nepazūd (Attēls 4.4, 53.lpp.). Tas nozīmē, ka nopietnas izmaiņas kolagēna supermolekulārajā struktūrā nenotika līdz vakuumā konservētās jēlādas uzglabāšanas 22.dienai.

Tomēr, kā iepriekš tika minēts, smaiļu virsmas laukuma intensitāte pamazām pieaug (Tabula 4.4, 52.lpp.). Autore uzskata, ka vakuumā konservētās un zemā temperatūrā uzglabātās jēlādas kolagēna šķiedras atkarībā no uzglabāšanas laika kļūst tuvākas un derma kļūst blīvāka, un tas rada smaiļu intensitātes palielinājumu, kad jēlāda konservēta un uzglabāta vakuumā 22 dienas.

Tabula 4.4

Infrasarkanā starojuma spektru kvantitatīvās analīzes dati (visas spektras) [38]

Vakuumā konservētās jēlādas uzglabāšanas laiks, dienas												
Funkcionālās grupas vai saīss, uz kurām tiek attiecināta vibrācija [4]	1		5		11		15		20		22	
	ν , cm^{-1}	ΔS	ν , cm^{-1}	ΔS	ν , cm^{-1}	ΔS	ν , cm^{-1}	ΔS	ν , cm^{-1}	ΔS	ν , cm^{-1}	ΔS
N-H; O-H	3332	17522	3332	19331	3332	19331	3332	20325	3332	19206	3325	8119
= NH; -CH ₃	2958	2230	2957	2245	2957	2276	2957	2651	2957	2592	2937	3375
=C=O "amīdu saite I"	1660	8328	1660	9402	1660	8476	1660	9448	1660	11116	1659	10635
"amīdu saite II"	1550	255	1550	304	1550	197	1550	266	1550	247	1556	363
-OH; R-COO-	1453	651	1453	798	1453	818	1453	785	1453	829	1452	1112
"amīdu saite III"	1239	886	1239	1014	1239	943	1239	1117	1239	1026	1238	1358



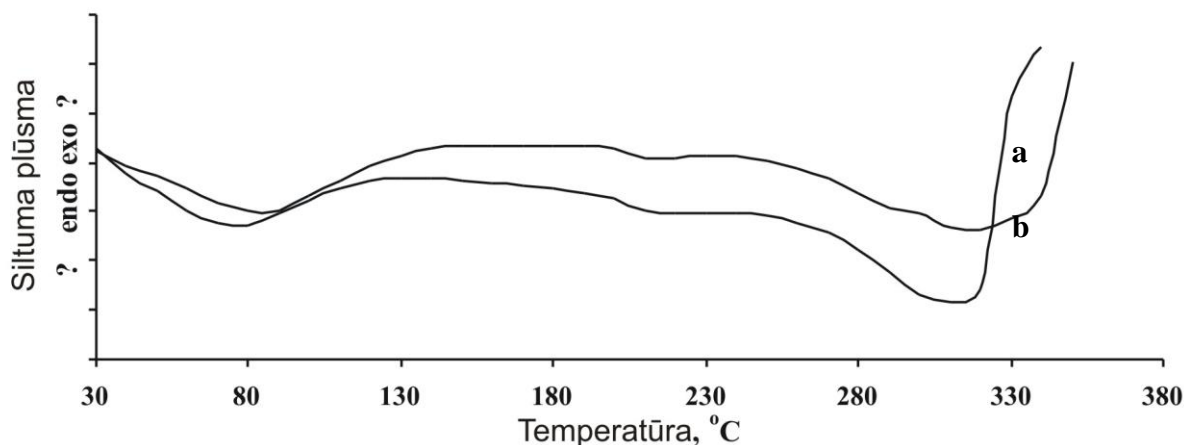
Attēls 4.4 Vakuumā konservētās jēlādas spektras: uzglabātie paraugi – 1 dienu (1); 5 dienas (2); 11 dienas (3); 15 dienas (4); 20 dienas (5) un 22 dienas (6)

4.1.7 Vakuumā konservētās jēlādas diferenciālās skenējošās kolorimetrijas analīzes rezultāti

Diferenciālās skenējošās kolorimetrijas analīzes (DSK) tika veiktas, lai apstiprinātu vai noliegtu iespēju konservēt jēlādu vakuumā, uzglabājot zemā temperatūrā, izvērtēt tās kvalitāti un novērtēt iespējamās izmaiņas jēlādas struktūrā.

Lai veiktu DSK analīzes, tika izvēlēti vakuumā konservētās jēlādas paraugi pēc 1 un 22 dienu uzglabāšanas zemā temperatūrā (Attēls 4.5).

DSK rezultāti aplūkojami Attēlā 4.5 un Tabulā 4.5. Kā redzams Attēlā 4.5, DSK līknēm ir izteikti trīs termālie efekti. Iegūtie efekti ir tipiski jēlādām. [80] Pirmais endotermiskais efekts ir attiecināms uz jēlādu sarukšanu (denaturāciju) [81]. Vēl ticamāks viedoklis tiek attiecināts uz kapilārā mitruma izvešanu [82]. Ir zināms, ka kapilārā mitruma saistības pakāpe kolagēnā ir augstāka, kad kapilāri ir mazāki [83]. Visticamāk, ka šķiedru tuvošanās viena otrai, vakuuma ietekmē, uzglabāšanas laikā samazina kapilāru izmērus un attiecīgi palielina galējās un beigu temperatūras pirmajam endotermiskajam efektam.



Attēls 4.5 Vakuumā konservētās jēlādas DSC līknes: uzglabātie paraugi 1 (a) un 22 (b) dienas

Līdz ar to pirmā endotermiskā efekta sākuma un beigu temperatūru kustība augstāku vērtību diapazonā pierāda iegūtos datus no infrasarkanās starojuma spektru analīzes: vakuumā konservētās jēlādas dermas šķiedras kļūst tuvākas uzglabāšanas laikā, ilgākā periodā, kas izmaina kapilāru dimensijas dermas struktūrā.

Tabula 4.5

DSK līkņu termisko efektu norobežojums

Jēlādu uzglabāšanas ilgums, dienas	Pirmais endotermiskais efekts, °C			Otrais endotermiskais efekts, °C			Trešais endotermiskais efekts, °C		
	sākums	beigas	Δt	sākums	beigas	Δt	sākums	beigas	Δt
1	73	111	38	204	211	7	274	321	47
22	87	128	41	204	212	8	265	325	60

Pētnieki, zinātnieki un zinātnisko rakstu autori otro endotermisko efektu interpretē dažādi. Kutianin otro temperatūras efektu sasaista ar amorfā stāvokļa kristālisko fāzi [84]. Līdzīgs viedoklis ir arī Rumāņu pētniekiem [85][86], kuri norāda uz to, ka otrā endotermiskā efekta smaili iegūtā temperatūra ir augstāka par 200°C,

kas ir saistīta ar ādas kristāliskās zonas kušanu. Šīs virsotnes temperatūras minimums ir raksturīgs parametrs kristāliskās zonas sabrukšanai. Kad āda tiek apstrādāta, kristāliskuma līmenis izmainās atbilstoši tam, cik stipri jēlāda ir ietekmēta apstrādes laikā [87]. Otrais endotermiskais efekts sakrīt abiem jēlādu paraugiem (konservētiem vakuumā un uzglabātiem pie noteiktas temperatūras 1 un 22 dienas), kas apliecina to, ka kolagēns netika ietekmēts.

Trešais endotermiskais efekts raksturo jēlādas šūnu sagraušanu. Jēlādai, kas konservēta vakuumā un kas uzglabāta 22 dienas, ir zemākas sākuma un augstākas beigu temperatūras, salīdzinot ar vakuumā konservēto paraugu, kurš pie noteiktas temperatūras uzglabāts 1 dienu. Zemāka sākuma temperatūra norāda uz jēlādas ārējo slāņu sabrukšanas sākumu, bet sakarā ar saspīestajām kolagēna šķiedrām vakuuma ietekmē, termālais efekts beidzas ar augstāku temperatūru.

Apkopojot DSK analīzes rezultātus, var secināt, ka iegūtās DSK līknes ir raksturīgas kolagēnam. Maznozīmīgās temperatūras izmaiņas pirmajā un trešajā termālajā efektā nerada nopietnas strukturālās izmaiņas dermas kolagēnā, jēlādas konservējot vakuumā, uzglabājot zemā temperatūrā noteiktā laika periodā.

4.1.8 Dažādi konservēto jēlādu kopējo īpašību salīdzinājums un novērtējums uzglabāšanas laikā

Tabula 4.6

Dažādi konservēto jēlādu kopējo īpašību salīdzinājums un novērtējums uzglabāšanas laikā

Kvalitatīvais indekss	Vakuumā JĀD	Sālīta JĀD
Slikta smaka	Pēc 20 dienām	Neparādījās
Apmatojuma zudums	Pēc 19 dienām	Neparādījās
Gļotaina virsma	Neparādījās	Neparādījās
Baktēriju skaits (miljoni/g-1g jēlādā) pēc uzglabāšanas 22 dienas	17077000	14946000
Sarukšanas t° izmaiņas uzglabāšanas laikā	2,7 °C	2,7 °C
Slāpekļa daudzuma izmaiņas 22 dienā salīdzinot ar 3 uzglabāšanas dienu (%)	23%	34,3%
Jēlādu kvalitātes novērtējums izmantojot optisko mikroskopiju (salīdzinot paraugus uzglabātus 1 un 22 dienas)	Nav nekādas ievērojamas atšķirības	Nav nekādas ievērojamas atšķirības
Vakuumā konservētās jēlādas infrasarkanā starojuma spektru analīzes rezultāti	Jaunas smailes neparādījās un vecās nepazuda	
Diferenciālās skenējošās kolorimetrijas analīzes rezultāti vakuumā konservētai jēlādai	legūtie efekti ir tipiski jēlādām	

4.2 Vakuumā konservētās jēlādas īpašību izmaiņas jēlādu un ādu apstrādes tehnoloģiskajos procesos

Kā minēts 3.nodaļā (Materiāli un metodes), viena daļa paraugu, t.i., vakuumā un sālī konservētās jēlādas paraugi, tika miecēti laboratorijas apstākļos, un otra daļa paraugu: vakuumā konservētās jēlādas paraugi, tika miecēti rūpnieciskos apstākļos ādu apstrādes rūpnīcā "Kedainiu oda" (Lietuva) atbilstoši apavu virsādas apstrādes tehnoloģijai.

Pirmsmiecēšanas procesos novērtētas vakuumā konservētās JĀD īpašību izmaiņas. Pirmsmiecēšanas mērķis ir sagatavot jēlādu miecēšanai. Šajos procesos jēlāda tiek atbrīvota no konservējošajiem materiāliem, gaļas, apmatojuma, epidermas, šķīstošām olbaltumvielām un "atver" jēlādas struktūru. "Atvēršana" ir vispārējs termins, kurš ietver divas komponentes:

1. Ādas atbrīvošana no ne-kolagēna komponentēm: hialuronskābes skābes un citiem glikozaminoglikāniem, nestrukturētām olbaltumvielām, taukiem.
2. Šķiedru struktūru šķelšana līdz fibrillu kūļiem, lai tās atdalītu [5].

Pirmsmiecēšanas operācijai nepieciešams liels daudzums ūdens, kurš tiek vairāk vai mazāk piesārņots atkarībā no konkrētā procesa. Visbiežāk, visi notekūdeņi no visiem pirmsmiecēšanas procesiem (izņemot piķelēšanu) tiek sajaukti kopā un attīrīti. Pirmsmiecēšanas un miecēšanas notekūdeņu tīrīšana ir dārgs un sarežģīts process, jo izlietotais ūdens daudzums ir ļoti liels. Tabulā 4.7 apkopoti dati par nepieciešamo ūdens daudzumu katrā no pirmsmiecēšanas procesiem. Nepieciešams jebkurš mēģinājums samazināt ūdens patēriņu ādu apstrādes procesos, lai patērētu mazāk resursus un samazinātu apkārtējās vides piesārņojumu. Tabulā 4.7 redzams vidējais nepieciešamais ūdens daudzums uz jēlādas masu apstrādes laikā un apstrādes laika patēriņš tipiskās ādu apstrādes rūpnīcās. [5]

Tabula 4.7

Jēlādu indikatīvo procesu noteikumi [5]			
Process	Ūdens (% no jēlādas svara)	pH	Laiks (h)
Mazgāšana	200	6–10	1–2
Mērcēšana (bieži vairāk kā vienu reizi, n=1-4)	nx200	6–10	4–8
Atmatošana (kaļķi un sulfīdi)	200	12–13	18–24
Mazgāšana	200	12–13	1
Atkaļķošana (amonija sāļi)	100	8–9	1–2
Mīkstināšana	100	8–9	1–2
Mazgāšana	100	8–9	1
Kopā:	1100-1700	10–11	27–40*

*Prezentētais kopējais laiks neiekļauj mehāniskās operācijas (izkrašanu, apgriešanu, atgaļošānu), ūdens un šķīdumu ieliešanu un susināšanu utt.

4.2.1 Vakuumā konservētās jēlādas rehidratācijas līmeņa novērtējums mērcēšanas procesa ietvaros

Mērcēšana ir viena no pirmajām ādu apstrādes procedūrām. Procedūras ietvaros jēlādas tiek iemērtas tīrā ūdenī, lai atdalītu sāli un palielinātu mitruma daudzumu, lai jēlāda varētu tikt apstrādāta tālāk. [5]

Mērcēšanas efektivitāti ietekmē izmantotā ūdens daudzums: ļoti svarīgs šis process ir sāļtām jēlādām, jo sāls uzsūc ūdeni un „izzāvē jēlādu”.

Ik gadu pasaulē tiek pārstrādāti aptuveni 6,5 miljoni tonnu jēlādu ar dažādām konservēšanas metodēm [88]. Pamatojoties uz šo skaitli, var aptuveni aprēķināt, ka šajā procesā ap 2,6 miljoni tonnu sāls tiek izmantoti nelietderīgi. Mērcēšanas process veido vislielāko piesārņojumu: šajā procesā izdalās vairāk kā 40% no visām šķīstošajām cietajām vielām, kas tiek atdalītas ādu apstrādes procedūrā. [89]

Vispopulārākā konservēšanas metode ir sāls konservēšana. Atkarībā no slapji sāļtās jēlādas svara, mērcēšanas notekūdeņu daudzums (ar mazgāšanu) variē no 4 m³/t līdz 10 m³/t. Kad tiek mērcētas sausas jēlādas, ir nepieciešami vairāk kā 20 m³ ūdens/t. Lielākie piesārņojumi no šī procesa ir: sāls, jēlādas virsmas piemaisījumi, netīrumi un globulārie proteīni, kuri izšķīst ūdenī un sāls šķīdumā.

Mērcēšanas process ir ļoti svarīgs, jo nepietiekama un nevienmērīga dermas rehidratācija izraisa nekvalitatīvus nākamos procesus: kaļķošanu–atmatošanu, atkaļķošanu utt.

Tas ir arī viens no iemesliem, lai vispirms pārbaudītu un salīdzinātu mitruma daudzuma izmaiņas vakuumā konservētai un sāļtai jēlādai mazgāšanas–mērcēšanas procesa laikā. Rezultāti atspoguļoti Tabulā 4.8.

Tabula 4.8

Jēlādu mitruma izmaiņas konservēšanas, mazgāšanas un mazgāšanas–kaļķošanas laikā

Konservēšanas metode	Gaistošo vielu daudzums, %		
	Pirms konservēšanas (svaiga jēlāda)	Pēc konservēšanas un 21 dienas uzglabāšanas	Pēc mazgāšanas vai mazgāšanas un kaļķošanas
Vakuumā JĀD	65,7	63,6	69,2* (69,2**)
Sāļta JĀD	65,7	58,2	67,6

* – mazgāšanas ilgums 0,5 h; ** – mazgāšanas ilgums 1 h.

Tabulas 4.8 dati rāda, ka vakuuma ietekmē jēlāda zaudē 2% mitruma. Rehidratācijas līmenis vakuumā konservētai jēlādai uzglabātai 21 dienu aug ļoti strauji un 0,5 h laikā sasniedz un pat pārsniedz svaigas jēlādas mitruma daudzumu.

Sāļi konservēta jēlāda, uzglabāta 21 dienu, zaudē 10% mitruma un tikai pēc mazgāšanas un mērcēšanas sasniedz 67,6%.

Tādējādi var secināt, ka vakuumā konservētas jēlādas rehidratācijas process ir īsāks nekā sāļtai jēlādai: no 9 h sāļtai jēlādai līdz 1h vai pat 0,5 h vakuumā konservētai jēlādai. Procesā ietaupījums un priekšrocības vakuumā konservētai jēlādai ir neapšaubāms: ūdens un elektroenerģijas ietaupījums, kā arī piesārņojuma samazinājums notekūdeņos, jo netiek pielietots sāls.

4.2.2 Jēlādas strukturālās izmaiņas kaļķošanas–atmatošanas procesos

Pēc mērcēšanas jēlādas tiek kaļķotas: visbiežāk ar dzēsto kaļķu suspensiju Ca(OH)₂, arī dzēsto kaļķu un nātrija sulfīda maisījumu (Ca(OH)₂+Na₂S) utt. Šī procesa mērķi ir:

- apmatojuma atbrīvošana no jēlādas dermas vai to izšķīdināšana;
- daļēja tauku atbrīvošana;
- daļēja atbrīvošanās no šķīstošajām olbaltumvielām;
- jēlādas struktūras uzbriedināšana sekojošajai mērcēšanai. [89]

Kaļķošanas notekūdeņu daudzums kopā ar mazgāšanas procesu svārstās no 9 līdz 15 m³/t jēlādas. Sulfīdi, kaļķi, sadalītais matu keratīns, globulārie proteīni un

citas ne–kolagēnās olbaltumvielas notekūdeņos veido vislielāko piesārņojumu, kas neapšaubāmi piesārņo arī apkārtējo vidi. [89]

Kā minēts K.Beleskas disertācijā, jēlāda, kura konservēta ar ķīmiskām vielām, ir daudz vieglāk apstrādājama kaļķošanas–atmatošanas procesos salīdzinājumā ar sālītu jēlādu. Tādēļ svarīgi pārbaudīt vakuumētās jēlādas uzvedību kaļķošanas–atmatošanas procesa ietvaros, īpaši novērtējot kolagēna daudzuma izmaiņas.

Lai varētu salīdzināt dažādi konservētu JĀD uzvedību pirmsmiecēšanas un miecēšanas procesos, tika salīdzināts kolagēna zudums nekonservētai JĀD, sālītai JĀD un vakuumā konservētām JĀD uzglabātām 5 un 19 dienas, Tabula 4.9.

Tabula 4.9

Kolagēna olbaltumvielu zuduma sakarība dažādi konservētām jēlādām kaļķošanas–atmatošanas tehnoloģiskajos procesos

Jēlādas veids	Kolagēna olbaltumvielu zudums (g/1 kg uz jēlādu) procesa ietvaros	
	Mazgāšana–mērcēšana	Kaļķošana
Nekonservēta JĀD	0,00	0,34
Vakuumēta JĀD (uzglabāta 5 dienas)	0,00	0,30
Vakuumēta JĀD (uzglabāta 21 dienu)	0,00	0,38
Sālīta JĀD (uzglabāta 21 dienu)	0,07	0,20

Ir zināms, ka zaudētā kolagēna olbaltumvielu daudzums kaļķošanas procesā variē no 0,2–0,5 g/kg jēlādas [90] [91]. Kaļķošanas procesa ietvaros 5 un 19 dienu vakuumā konservētas JĀD kolagēna olbaltumvielu zudums ir lielāks kā sālītai JĀD. Arī nekonservētās JĀD kolagēna olbaltumvielu zudums ir lielāks kā sālītai JĀD. Zaudētais kolagēna daudzums kaļķošanas procesā nav lielāks kā literatūras avotos minētais, tas nepārsniedz pieļaujamo vērtību (0,5 g/kg uz jēlādu).

Lielāks kolagēna olbaltumvielu zudums novērojams vakuumā konservētai jēlādai, kura uzglabāta 21 dienu. Tas izskaidrojams ar mikroorganismu iedarbību uz jēlādu, kuri neietekmē JĀD struktūru, bet kolagēna olbaltumvielu zudumu tieši šajā procesā.

Tabula 4.10

Jēlādu sarukšanas temperatūra dažādi konservētām jēlādām pēc kaļķošanas–atmatošanas procesiem

Jēlādas veids	Sarukšanas temperatūra, °C
Nekonservēta JĀD	56,0±2
Vakuumēta JĀD (uzglabāta 5 dienas)	55,3±2
Vakuumēta JĀD (uzglabāta 21 dienu)	55,0±2
Sālīta JĀD (uzglabāta 21 dienu)	54,0±2

Sarukšanas temperatūra kaļķošanas–atmatošanas procesos visās trīs konservēšanas metodēs ir līdzīga. Tomēr, vismazāk apstrādātās JĀD (nekonservētā JĀD) sarukšanas temperatūra ir vislielākā. Tiek pieņemts, ka procesa ietvaros nekonservētas un vakuumā konservētas jēlādas zaudē vairāk ne–kolagēnu olbaltumvielas kā sālīta JĀD. Sarukšanas temperatūra ir augstāka, jo kolagēna fibrillas satuvinās, veidojot iekšfibrillārās saites, neskatoties uz to, ka zaudētais kolagēna olbaltumvielu daudzums kaļķošanas–atmatošanas procesos ir lielāks.

Organoleptiski tika novērots, ka dažādi konservēto un uzglabāto jēlādu atmatošanas process noritēja kvalitatīvi: bez manāmiem virsmas defektiem, virsmas grauda zudumu vai grumbām. Pēc rezultātu analīzes secināts, ka vakuumētās JĀD kaļķošanas–atmatošanas process var tikt saīsināts, samazinot sārma ietekmi uz dermas kolagēnu.

4.2.3 Atkaļķošanas–mīkstināšanas procesu ietekme uz jēlādu atkarībā no konservēšanas metodes

Jēlādu atsārmošanas mērķis ir atbrīvot tās no kalcija hidroksīda un noņemt uzbriedumu pēc sārmošanas.

Veicot atsārmošanu, kolagēna pH tiek samazināts līdz līmenim, kad tālākai apstrādei var izmantot enzīmus. Šis process ir zināms kā atkaļķošana.

Atkarībā no tā, kāda veida āda tiks izgatavota tālāk, jēlādas/kailādas tiek apstrādātas ar enzīmiem, lai tās mīkstinātu, un šo procesu sauc par mīkstināšanu.

Bieži vien atkaļķošanas–mīkstināšanas šķīdumi tiek sajaukti kopā un veikta viena procedūra.

Jēlādas pirms atsārmošanas mazgā ūdenī, lai atbrīvotos no kalcija hidroksīda, kas nav ķīmiski saistīts. Atsārmošanas process ir sarežģīts un to nevar saistīt tikai ar kalcija hidroksīda atdalīšanu un neitralizāciju. Skābju un sārmu mijiedarbības rezultātā, jēlādā notiek ne tikai kalcija hidroksīda neitralizācija, bet arī skābes sasaistīšanās ar olbaltumvielām, kas jau ir pievienojušas sārmu.

Savukārt mīkstināšana ir jēlādu apstrāde ar fermentu preparātiem paaugstinātā temperatūrā. Mīkstināšanas rezultātā tiek atdalīti olbaltumvielu un starpšķiedru vielas sadalīšanās produkti, arī epidermas paliekas.

Atkaļķošanas–mīkstināšanas notekūdeņu daudzums ir no 7 līdz 11 m³/t jēlādas. Kalcija sāļi (visbiežāk sulfāti), sulfīdu atliekas, sašķeltās olbaltumvielas (kolagēns un mati), kā arī proteolītisko enzīmu atliekas ir lielākais piesārņojums šajā procesā. [89]

Tā kā atkaļķošanas mērķis ir atbrīvot jēlādas dermu no kalcija, atkaļķošanas procesu parametri ir atkarīgi no kaļķošanas. Tas nozīmē, ka pēc kaļķošanas tiek veikta atkaļķošanas operācija. Pavisam cita situācija veidojas mīkstināšanas procesa ietvaros. Tas ir tādēļ, ka proteolītiskie enzīmi iedarbojas uz jēlādu spēcīgāk, kad tās kolagēns ir ietekmēts pirms mīkstināšanas. [92]

Tā kā vakuumētās jēlādas struktūra ir līdzīga svaigai/nekonservētas jēlādas struktūrai, tās kolagēna proteīniem, atkarībā no enzīmu efektivitātes, jābūt ietekmējamiem līdzīgi. Zaudētā kolagēna olbaltumvielu daudzums redzams Tabulā 4.11.

Tabula 4.11

Konservēšanas metodes ietekme uz jēlādas sarukšanas temperatūru un kolagēna olbaltumvielu zudumu atkaļķošanas–mīkstināšanas procesa ietvaros

Jēlādas veids	Kolagēna olbaltumvielu zudums (g/1 kg uz jēlādu)	Sarukšanas temperatūra, °C
Nekonservēta JĀD	0,23	60,0±2
Vakuumēta JĀD (uzglabāta 5 dienas)	0,22	61,7±2
Vakuumēta JĀD (uzglabāta 21 dienu)	0,18	59,7±2
Sālīta JĀD (uzglabāta 21 dienu)	0,13	62,7±2

Acīmredzami, ka nekonservētas un vakuumētās jēlādas atkaļķošanas/mīkstināšanas procesa ietvaros tika ietekmētas vairāk kā sālīta jēlāda. Tomēr iegūtās kolagēna olbaltumvielu zuduma vērtības nav tik lielas, lai varētu runāt par enzīmu izraisīto kolagēna destrukciju. Uzrādītās vērtības ir normas robežās. [93]

Arī noteiktās sarukšanas temperatūras apstiprina tendenci, ka nekonservētas un vakuumētās jēlāda paraugi atkaļķošanas–mīkstināšanas procesā tiek ietekmēti vairāk kā sālītās jēlādas paraugi.

Salīdzinot vakuumā konservēto jēlādu paraugus, kuri uzglabāti 5 un 19 dienas, var novērot, ka ilgāks laika periods ietekmē jēlādu kvalitāti, arī sarukšanas temperatūru, kas šajā situācijā ir zemāka. Tas pierāda baktēriju lēno iedarbību uz jēlādu, kas atspoguļojas ar zemāku sarukšanas temperatūru pēc apstrādes ar enzīmiem.

Atkaļķošanas-mīkstināšanas procesa ietvaros tika veiktas arī paraugu organoleptiskās pārbaudes. Novērots, ka visi paraugi ir vizuāli līdzīgi, neatkarīgi no konservēšanas metodes.

Pēc iegūtajiem rezultātiem tiek secināts, ka vakuumētai jēlādai atkaļķošanas un mīkstināšanas procesi būtu jāveic atsevišķi.

4.2.4 Piķelēšanas efekts

Pēc mīkstināšanas jēlādas tiek apstrādātas ar šķīdumu, kurš satur skābi (visbiežāk sērskābi) un neitrālu sāli (nātrija hlorīds vai amonija sulfāts). Šo procesu sauc par piķelēšanu. Piķelēšanu izmanto, lai uzirdinātu dermas mikrostruktūru un lai noteiktu ādas skābumu (pH) pirms hrommiecēšanas. Piķelēšanas metodes izvēle atkarīga no vēlamās gala ādas ieguves. [94] [95]

Dermas struktūras izmaiņas piķelēšanas procesa ietvaros ir atkarīgas ne tikai no piķelēšanas procesa izvēles, bet arī no tā, cik iepriekšējie procesi ir ietekmējuši jēlādu (t.sk. konservēšanas metodēm).

Lai noteiktu piķelēšanas procesa ietekmi uz jēlādu, zaudēto kolagēna olbaltumvielu daudzums un sarukšanas temperatūra tika aprēķināta visām konservētajām jēlādām. Rezultāti aplūkojami Tabulā 4.12.

Tabula 4.12

Konservēšanas metodes ietekme uz jēlādas sarukšanas temperatūru un kolagēna olbaltumvielu zudumu piķelēšanas procesa ietvaros

Jēlādas veids	Kolagēna olbaltumvielu zudums (g/1 kg uz jēlādu)	Sarukšanas temperatūra, °C
Nekonservēta JĀD	0,02	47,0±2
Vakuumēta JĀD (uzglabāta 5 dienas)	0,02	48,7±2
Vakuumēta JĀD (uzglabāta 21 dienu)	0,03	46,0±2
Sālīta JĀD (uzglabāta 21 dienu)	0,02	46,3±2

Iegūtie dati liecina, ka konservēšanas metode neietekmē piķelētu jēlādu īpašības. Tā kā piķelēšanā tika izmantota sērskābe, ietekme uz kolagēnu ir maznozīmīga, jo saskaņā ar literatūras datiem [96] stipras neorganiskās skābes augstas koncentrācijas nātrija hlorīda klātbūtnē nedegradē kolagēnu piķelēšanas procesa ietvaros. Arī sarukšanas temperatūras visām trijām dažādi konservētām un uzglabātām jēlādām ir līdzīgas.

Tabulā 4.13 apkopoti kolagēna olbaltumvielu zuduma dati no visiem pirmsmiecēšanas procesiem (mērcēšana, kaļķošana, atkaļķošana, mīkstināšana, piķelēšana) visām konservētajām jēlādām.

Tabula 4.13

Kolagēna olbaltumvielu zudums visos jēlādu pirmsmiecēšanas apstrādes procesos

Jēlādas veids	Kolagēna olbaltumvielu zudums (g/1 kg uz jēlādu)
Nekonservēta JĀD	0,59
Vakuumēta JĀD (uzglabāta 5 dienas)	0,54
Vakuumēta JĀD (uzglabāta 21 dienu)	0,59
Sālīta JĀD (uzglabāta 21 dienu)	0,42

Salīdzinot visu kolagēna olbaltumvielu zuduma datus no visiem pirmsmiecēšanas procesiem, tiek secināts, ka vakuumētās jēlādas dati ir ļoti tuvi nekonservētās jēlādas datiem. Var izdarīt secinājumu, ka vakuumētā jēlāda netiek ietekmēta stiprāk kā nekonservēta jēlāda.

Kolagēna olbaltumvielu zuduma izmaiņas dažādos pirmsmiecēšanas procesos pierāda, ka visi apstrādes procesi ir jāveic atsevišķi ar mērķi tos optimizēt. No otras puses, rezultātu dati liecina, ka vakuumētā jēlāda var tikt apstrādāta ar tradicionālām metodēm tāpat kā nekonservēta vai sālīta jēlāda.

4.2.5 Hroma miecēšanas procesa novērtēšana

Miecēšana ir galvenais process, kurā jēlādu tiek pārstrādāta ādā. Miecēšanas procesa ietvaros derma kļūst termostabila un izturīga pret pūšanu. Miecēšana ir miecvielu iedarbība uz olbaltumvielām, kuras rezultātā starp polipeptīdu ķēdēm izveidojas šķērssaites, kas izsauc neatgriezeniskas kolagēna struktūras īpašību maiņas. Miecēšanas materiāli var būt neorganiski vai organiski, bieži tiek izmantoti arī kombinētie miecēšanas materiāli.

Kā dabīgās miecvielas var tikt izmantotas: ozols [97], kvebračo (quebracho) [98], mimoza, kastanis [99] utt. Kā sintētiskās miecvielas var tikt izmantotas: melamīna–formaldehīda sveķi [100], aldehīdi [101] un citi sintētiski organiski savienojumi, kas spēj iespiesties dermā un veidot jaunas šķērssaites dermas struktūrā [102].

Kā neorganiskās miecvielas var tikt izmantoti: alumīnija, cirkonija, titāna [103] un dzelzs [104] sāļi.

Hroma miecēšana ir viena no pasaulē visvairāk lietotajām miecēšanas metodēm. [5] Ādas īpašību noteikšana pēc miecēšanas ļauj noteikt ādas kvalitāti un piemērotību rūpnieciskajai ražošanai gatavas ādas izstrādājumos.

Līdz ar to visiem trim, dažādi konservētajiem un uzglabātajiem jēlādu paraugiem pēc miecēšanas tika noteikts Cr₂O₃ daudzums ādā, Cr₂O₃ sadalījums dažādās ādas kārtās un izmiecēto ādas paraugu sarukuma temperatūra. Rezultāti aplūkojami Tabulā 4.14.

Tabula 4.14

Hrommiecēšanas procesa un izmiecētas ādas kvalitatīvie indeksi

Indekss	Āda izgatavota no jēlādas			
	Vakuumēta JĀD		Nekonservēta JĀD	Sālīta JĀD
	uzglabāta 5 dienas	uzglabāta 21 dienu		
Hroma savienojumu izņemšana, %	93,3	87,9	95,2	79,0
Sarukšanas temperatūra, °C	101,2±2	100,0±2	102,7±2	102,0±2
Cr ₂ O ₃ daudzums ādā, %	3,95	4,04	4,23	3,69
Cr ₂ O ₃ daudzums ādas atsevišķās kārtās, %				
augšējā	4,76	5,28	5,06	4,15
vidējā	3,38	3,92	3,39	3,07
apakšējā	4,74	4,62	5,77	4,33

Salīdzinot hroma miecēšanas procesa datus, labāki rezultāti tika sasniegti miecējot nekonservētas jēlādas paraugus: respektīvi, augstāks hroma saturs dermā un augstāka sarukšanas temperatūra.

Vakuumētās jēlādas iegūtie rezultāti pēc miecēšanas, t.i. izņemtais hroma daudzums, bija vidējas vērtības, salīdzinot ar pārējām divām konservēšanas metodēm. Sālītu jēlādu hroma daudzums bija vismazākais izmiecētas ādas dermā, bet sarukšanas temperatūra pietiekami augsta.

Kopēji, salīdzinot sarukšanas temperatūras, secināts, ka to atšķirības ir nenozīmīgas, un visiem trijiem dažādi konservētu jēlādu paraugiem tās ir līdzīgas. Visu paraugu termostabilitāte raksturota kā laba, jo nevienam paraugam sarukšanas temperatūra nav zemāka par 100°C.

Cr₂O₃ sadalījums visos dažādi konservētajos jēlādu paraugos pēc miecēšanas ir vienmērīgs.

Apkopojošot hrommiecēšanas rezultātus var secināt, ka paraugu īpašības, kas iegūti no vakuumētām jēlādām, nav sliktākas par tām, kādas ir jēlādām, kas konservētas ar sāli. Pretstatā tās saista lielāku hroma savienojumu daudzumu, kas nodrošina labāku hroma šķīdumu izņemšanu. Līdz ar to var secināt, ka vispārpieņemtā hrommiecēšanas metode ir piemērota vakuumētu jēlādu miecēšanai.

4.2.6 Vakuumā konservētas jēlādas īpašību novērtējums pēc rūpnieciskas apstrādes

Lai novērtētu vakuumā konservētās jēlādas uzglabāšanas laika ietekmi uz tās īpašībām, nepieciešams pārbaudīt tās iespēju apstrādāt rūpnieciski līdz gala izstrādājumam.

Tādējādi vakuumā konservētie paraugi, uzglabāti pie atbilstošas temperatūras, vakuumā 5 un 19 dienas tika pārstrādāti gatavas ādas izstrādājumos rūpnieciski ādu apstrādes rūpnīcā "Kedainiu oda" (Lietuvā) pēc apavu virsādas izgatavošanas tehnoloģijas. Ādu apstrādes parametri darba ietvaros nav attēloti, jo tas ir komerciāls noslēpums. Gatavās ādas paraugi tika testēti un tika noteiktas to kvalitatīvās īpašības, Tabula 4.15.

Tabula 4.15

Ķīmiskās un fizikālās īpašības ādai, kura rūpnieciski izgatavota no jēlādas, kura konservēta vakuumā un uzglabāta zemā temperatūrā

Indekss	Āda izgatavota no vakuumā konservētas un zemā temperatūrā uzglabātas jēlādas	
	5 dienas	19 dienas
Stiepes stiprība, N/mm ²	18,8	19,7
Relatīvais pagarinājums, kad izstiepums 10 N/mm ² ir sasniegts, %	54,5	47,3
Relatīvais pagarinājums trūkšanas brīdī, %	78,7	70,3
Izstiepums, šķiedru trūkšanas brīdī, N/mm ²	15,6	18,1
Cr ₂ O ₃ daudzums, %	3,15	3,34
Dihlormetānā šķīstošās vielas, %	4,93	5,04
Gaistošās vielas, %	15,3	15,3
Sarukšanas temperatūra, °C	104±2	108±2

Salīdzinot iegūtos datus, secināts, ka no paraugiem, kas konservēti vakuumā dažādos laika periodos (5 un 19 dienas), iespējams izgatavot kvalitatīvu ādu. Stipruma īpašības ir apmierinošas atbilstošajai izgatavotajai ādai. Vakuumā konservētajam paraugam, kurš tika uzglabāts 19 dienas, stiepes stiprība ir pat augstāka. Šim paraugam bija arī lielāks hroma daudzums dermā un lielāks daudzums dihlormetānā šķīstošo vielu.

Pēc rūpnieciskās jēlādu apstrādes tiek secināts, ka vakuumā konservētās jēlādas paraugs, kas uzglabāts ilgāku laika periodu (t.i.19 dienas), pievieno vairāk hroma sastāvdaļu, ir ar augstāku termostabilitāti nekā vakuumētās jēlādas paraugs, kurš uzglabāts 5 dienas.

Organoleptiski novērtējot abus ādu paraugus, secināts, ka abas ādas ir mīkstas, elastīgas, ar labu graudu un to virsma neatšķiras no sāļtām jēlādām, kas apstrādātas rūpnīcā.

Pēc pētījumiem, kuros jēlādas paraugi rūpnieciski izgatavoti gatavā ādas izstrādājumā, tiek secināts, ka abiem vakuumā konservētajiem jēlādas paraugiem neatkarīgi no uzglabāšanas laika ir atbilstošas kvalitātes īpašības, lai no šāda veida ādas varētu izgatavot kurpju virsādas.

Secināts, ka vakuums kā konservēšanas instruments nepasliktina ādas kvalitatīvās īpašības.

4.2.7 Rezultātu kopsavilkums par vakuumā konservētās jēlādas īpašību izmaiņām jēlādu un ādu apstrādes tehnoloģiskajos procesos

Tabula 4.16

Tehnoloģisko procesu ietaupījums					
Jēlādas veids	Rehidratācija	Kaļķošana-atmatošana	Atkaļķošana-mīkstināšana	Piķelēšana	Miecēšana ar hromu
Laika ietaupījums					
Sāļtā JĀD	Nav	Nav	Nav	Nav	Nav
Vakuumēta JĀD	Ir	Nav	Nav	Nav	Nav
Elektro-enerģijas ietaupījums					
Sāļtā JĀD	Nav	Nav	Nav	Nav	Nav
Vakuumēta JĀD	Ir	Nav	Nav	Nav	Nav
Ūdens ietaupījums					
Sāļtā JĀD	Nav	Nav	Nav	Nav	Nav
Vakuumēta JĀD	Ir	Nav	Nav	Nav	Nav
Kīmisko vielu ietaupījums					
Sāļtā JĀD	Nav	Nav	Nav	Nav	Nav
Vakuumēta JĀD	Ir	Nav	Nav	Nav	Nav
Nodarbināto skaita ietaupījums					
Sāļtā JĀD	Nav	Nav	Nav	Nav	Nav
Vakuumēta JĀD	Nav	Nav	Nav	Nav	Nav
Nepieciešamā rūpnieciskā platība					
Sāļtā JĀD	Vienāds	Vienāds	Vienāds	Vienāds	Vienāds
Vakuumēta JĀD	Vienāds	Vienāds	Vienāds	Vienāds	Vienāds
Piesārņojuma daudzums samazinājums					
Sāļtā JĀD	Nav	Nav	Nav	Nav	Nav
Vakuumēta JĀD	Ir	Nav	Nav	Nav	Nav

5 SECINĀJUMI

1. Apkopotie dati par Latvijas ādas rūpniecību liecina, ka šī rūpniecības nozare praktiski netiek attīstīta, un esošajā situācijā darbojas tikai viena ādu apstrādes rūpnīca A/S Ritalis, Jelgavā. Latvija jēlādas un izmiecētas jēlādas (wet blue) eksportē uz citām valstīm, galvenokārt Itāliju un Poliju, un rūpnieciski neizgatavo gatavu ādu.
2. Latvijā nav atrisināts jautājums par jēlādu piegādi uz ādu apstrādes rūpnīcām no kautuvēm. Attāluma dēļ, kā arī ierobežoto pārstrādes apjomu dēļ, A/S Ritalis iegūst tikai daļu no Latvijas teritorijā pieejamajiem jēlādu materiāliem. Līdz ar to jēlādu uzpircēji var konkurēt ar vietējiem uzpircējiem.
3. Promocijas darba ietvaros tika izveidota jauna īsa perioda jēlādu konservēšanas metode, izmantojot vakuumu. Tika noteikts, ka konservējot un uzglabājot jēlādu vakuumā ($10\text{--}12 \cdot 10^3$ Pa) 4°C temperatūrā, tādi jēlādas sabojāšanās simptomi kā slikta smaka, novājināta matu saikne ar dermu, tika novērota tikai pēc 22 dienu uzglabāšanas. Sarukuma temperatūras samazinājums un izdalītā slāpekļa daudzuma pieaugums līdz 21 uzglabāšanas dienai raksturojams kā nenozīmīgs.
4. Diferenciālās skenējošās kolorimetrijas un infrasarkanā starojuma spektru analīzes rezultāti liecina, ka nopietnas izmaiņas kolagēna supermolekulārajā struktūrā neparādījās 22 dienu uzglabāšanas laikā. Visu infrasarkanā spektru virsmu intensitātes pieaugumu var izskaidrot ar kolagēna šķiedru satuvošanos un dermas sablīvēšanos vakuuma ietekmē.
5. Vakuumētai jēlādai var tikt pielāgoti visi pirmsmiecēšanas procesi, kuri tradicionāli tiek izmantoti sālītai jēlādai, izņemot mērcēšanu. Tā kā vakuumētā jēlāda zaudē tikai 2% mitruma, noteikts, ka, lai pilnīgi to rehidrētu 30 min mazgāšanas operācija ir pilnīgi pietiekama. Un šis mērcēšanas process ir par 8 h īsāks kā sālītai jēlādai.
6. Kaļķošanas un atkaļķošanas–mīkstināšanas procesa ietvaros vakuumā konservētās jēlādas zaudēto kolagēnu olbaltumvielu daudzums ir augstāks kā sālītai jēlādai. Tomēr izmantojot tradicionālo kaļķošanas–atmatošanas procedūru, gala rezultātā tika iegūta kvalitatīva jēlāda bez tādiem redzamiem defektiem kā grauda zudums vai krunkainība.
7. Iegūtie dati liecina, ka jaunā konservēšanas metode neietekmē piķelētu jēlādu īpašības. Piķelēšanas procesa ietekme uz kolagēna olbaltumvielu zudumu ir nenozīmīga un sarukšanas temperatūras vakuumētai un sālītai jēlādai ir ļoti tuvas. Vakuumētā jēlāda hrommiecēšanas procesā uzņem vairāk hroma maisījumu kā sālīta jēlāda: 87,9–93,3% un 79,0%. Tas noved pie augstāka hroma satura ādā: 3,95–4,04% ādai, kura uzglabāta vakuumā, un 3,69% ādai, kura uzglabāta sālī. Vakuumētā jēlāda raksturojama kā termostabila, tās sarukšanas temperatūra pēc hrommiecēšanas procesa nav zemāka par 100°C . Konservēšanas metodei nav ietekme uz hroma maisījuma sadalījuma vienmērību dermā.
8. Rūpnieciskie pētījumi apstiprināja vakuumētas jēlādas piemērotību pārstrādei gatavā ādā. Vakuumētās jēlādas paraugi rūpnieciskos apstākļos tika izstrādāti kā apavu virsādas. Ādai ir labas stiprības īpašības un augsta sarukšanas temperatūra. Ādas, kuras tika izstrādātas no vakuumētas jēlādas, uzglabātas dažādos laika periodos, bija mīkstas, elastīgas, ar labu virsmas graudu, un to virsma neatšķiras no sālītām jēlādām, kas apstrādātas rūpnīcā.

6 REFERENCES/LITERATŪRA

- [1] Kannan, K. C. et al.: A novel approach towards preservation of skins, Journal of the American Leather Chemist Association, Vol.105 (2010) No11, p.360-368 (ISSN 0002-9726)
- [2] DINC A.: 'Determination of the properties of vacuum freeze dried hide', Acta Pharmaceutica Turcica, 1990, 32 (4), p.149-154.
- [3] Vides pārraudzības valsts birojs. Miecēšana un ādas apdare. Available on web site: http://old.vpvb.gov.lv/ippc/bat/bat_PB/Ladas_apd.htm
- [4] European Commission. Enterprise and Industry. The leather industry's commitment to the environment. Available on web site: http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/leather/environment/index_en.htm
- [5] Covington T. Tanning chemistry. The Science of Leather. RSC publishing. The Royal Society of Chemistry. Thomas Garahan House, Science Park. Milton Road, Cambridge Cb4 0WF, UK (2009) (ISBN: 978-085404-170-1)
- [6] Gudro I., Strazds G., Ulme A. The exploration of unutilized hide resources and the research of utilization possibility of such resources for the promotion of development of national economy of Latvia. Symposium Proceedings. 41th International Symposium on Novelties in Textiles. Narodina in univerzitetna knjižnica, University of Ljubljana, Faculty of Natural Sciences and Engineering, Department of Textiles, Ljubljana, Slovenia (2010) p.312-319 (ISBN 978-961-6045-80-3)
- [7] Export and import in Latvia. Available on web site: [pphttp://74.125.77.132/search?q=cache:bDMA_IgtYtUJ:www.financenet.lv/zinas/latvij/a/article.php%3Fid%3D177910+%C4%81du+eksports&cd=7&hl=lv&ct=clnk&gl=lv-site](http://74.125.77.132/search?q=cache:bDMA_IgtYtUJ:www.financenet.lv/zinas/latvij/a/article.php%3Fid%3D177910+%C4%81du+eksports&cd=7&hl=lv&ct=clnk&gl=lv-site) accessed 21.02.2008.
- [8] Latvian State Historical archives. Rūpnieciskā uzņēmuma darbinieku saraksti. 1940. gada augusts 375 1 I, 134, p.34.
- [9] The State archives of Latvia. Tirdzniecības un rūpniecības departaments F. 4595 3. apraksts 1919-1941. 85 savienoto ādu fabriku AS O. Vildenbergs p.34-36.
- [10] Latvian State Historical archives. Latvijas PSRS Centrālais Valsts Oktobra revolūcijas un sociālistiskās celtniecības arhīvs. Viegglās rūpniecības tautas komisariāts. Lietvedības daļa. Sarakste par zemes gabala atsavināšanu autobāzes garāžas būvei un uzņēmuma nosaukuma maiņu. 375:1:66, p.23.
- [11] Latvian State Historical archives. Latvijas PSRS Centrālais Valsts Oktobra revolūcijas un sociālistiskās celtniecības arhīvs. Viegglās rūpniecības tautas komisariāts. Lietvedības daļa. Tekstilrūpniecības, ādu, apģērbu un apavu rūpniecības uzņēmumu alfabētiskie saraksti, algoto darbinieku skaits. 375:1:41, p.43.
- [12] Latvian State Historical archives. Latvijas PSRS Centrālais Valsts Oktobra revolūcijas un sociālistiskās celtniecības arhīvs. 375:1:168, 98.lpp.
- [13] The State archives of Latvia. Latvijas PSRS Centrālais Valsts Oktobra revolūcijas un sociālistiskās celtniecības arhīvs. Viegglās rūpniecības tautas komisariāts Sekretariāts. Sarakste ar ādu un gumijas rūpniecības trestu par laboratorijas ierīkošanu jēlvielu un gatavo fabrikātu kvalitātes pārbaudi. 375:1:49, p.76.
- [14] Not published data - authors interview with director of Joint - Stock company Ritalis
- [15] Central Statistical Bureau. Available on web site: <http://www.csb.gov.lv/statistikas-temas/lauksaimnieciba-galvenie-raditaji-30325.html>
- [16] Zemnieku saimniecībās atļaus ierīkot nelielas lopkautuves. Available on web site: <http://nra.lv/latvija/96788-zemnieku-saimniecibas-atlaus-ierikot-nelielas-lopkautuves.htm>

- [17] Saimnieks: gaļas kontrabandu uztaisa paši zemnieki. Available on web site: <http://www.la.lv/saimnieks-galas-kontrabandu-uztaisa-pasi-zemnieki%E2%80%A9/>
- [18] FVS – Food and Veterinary Service. Available on web site: <http://www.pvd.gov.lv>
- [19] Slaughterhouses dies but slaughterers don't give up. Available on web site: <http://74.125.77.132/search?q=cache:aGpRiShegysJ:www.politika.lv/temas/7248/+lopu+%C4%81du+norak%C5%A1ana&cd=4&hl=lv&ct=clnk&gl=lv>
- [20] Combined Nomenclature, 2013. Available on web site: http://ec.europa.eu/eurostat/ramon/nomenclatures/index.cfm?TargetUrl=LST_NOM_DTL&StrNom=CN_2013&StrLanguageCode=EN&IntPcKey=&StrLayoutCode=HIERARCHIC
- [21] Materials from the association of textile and clothing industry data basis
- [22] Asoc.Prof.M. Dzenis. Āda - materiālmācība. Lekciju kurss. RTU, MLĶF, Polimērmateriālu institūts, 2005.
- [23] Brown E.M., Latona R.J., Taylor M.M., Garcia R.A. Effects of pretanning processes on bovine hide collagen structure. Journal of the American Leather Chemists Association, Volume 107, Issue 1, January 2012, p.1-7.
- [24] Zhang Z., Li G., Shi B. Physicochemical properties of collagen, gelatin and collagen hydrolysate derived from bovine limed split wastes. Journal of the Society of Leather Technologies and Chemists, Volume 90, Issue 1, January 2006, p.23-28.
- [25] Statistics on Leather. Available on web site: http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/leather/statistics/index_en.htm
- [26] Marion Kite, Roy Thomson. Conservation of leather and related materials. Elsevier LTd., 2006 ISBN-13: 978-0-7506-4881-3
- [27] KANAGARAJ J., CHANDRA BABU N.K.: 'Alternatives to salt curing techniques - A review', Journal of Scientific and Industrial Research (2002) 61 (5), p.339-348.
- [28] VIJAYALAKSHMI K., JUDITH R., RAJAKUMAR S.: 'Novel plant based formulation for short term preservation of animal skins', Journal of Scientific & Industrial Research, (2009) 68 (8), p. 699-707.
- [29] KANAGARAJ J., SUNDAR V.J., MURALIDHARAN C., SADULLA S.: 'Alternatives to sodium chloride in prevention of skin protein degradation - a case study', Journal of Cleaner Production (2004) 13 (8), p.825-831.
- [30] Lindner, W. & Neuber, H.U.: Preservation in the tannery, International Biodeterioration, Vol.26 (1990) No 2-4, p.195-203 (ISSN 0265-3036)
- [31] Bienkewicz K. Physical chemistry of leather making. Robert E. Krieger publishing Co. Inc. Malabar, Florida (1983)
- [32] Heideman E., Roether E. KG. Fundamentals of leather manufacturing. Printed by Roetherdruck, Darmstadt (1993) (ISBN: 3-7929-0206-0)
- [33] Sivaparvathi M, Nandy SC. Evaluation of preservatives for skin preservation. J Am Leather Chem Assoc 1974;69:349 p.62.
- [34] Kanagaraj, J., Babu, N.K.C., Sadulla, S., Rajkumar, G.S., Visalakshi, V., Chandrakumar, N. New approach to less-salt preservation of raw skin/hide. Journal of the American Leather Chemists Association. Volume 95, Issue 10, December 2000, p.368-374.
- [35] Bailey D.G., DiMai G.L., Gehring A.G., Ross G.D.: Electron beam irradiation preservation of cattle hides in a commercial-scale demonstration. Journal of the American Leather Chemists Association (2001) 96 (10), p. 382-392.
- [36] Bailey D.G. Gamma radiation preservation of cattle hides. A new twist on an old story, Journal of the American Leather Chemists Association (1999) 94 (7), p.259-266.

- [37] Felicjaniak, B., Kosińska, K. The physical and chemical methods of hides preservation. Part II Fizyczne i chemiczne metody konserwacji skór. Część II. Chemiczne metody konserwacji skór - Środki konserwujące i sposoby ich aplikacji. 2005, Przegląd Włokienniczy 59 (12), p.23-27
- [38] Sharma P.K., Varma S.K., Datta K.S., Kumar B., Angrish R. Differential response of wheat to chloride and sulphate salinities at germination and early seedling growth. Haryana Agricultural University Journal of Research 26 (2006) 1, (1-7)
- [39] Bailey, D.G. & Gosselin J.A.: The preservation of animal hides and skins with potassium chloride, Journal of the American Leather Chemist Association, Vol.91 (1996) No12, p.317–333. (ISSN 0002-9726)
- [40] Sundar J.V., Muralidharan C. Eco-benign skin preservation through salt substitution - A low salt approach, Desalination and Water Treatment (2009) 11 (1-3), p. 314-317.
- [41] Vankar, P.S., Dwivedi, A.Kr. Sulphates for skin preservation—A novel approach to reduce tannery effluent salinity hazards, Journal of Hazardous Materials, 163 (2009) p.207–212.
- [42] Rao, B.R., Henrickson, R.L. Short-term preservation of cattlehide. Journal of the American Leather Chemists Association. Volume 78, Issue 2, February 1983, p.48-53.
- [43] Valeika, V., Beleska, K., Sirvaityte, J., Valeikiene, V. Short term preservation of skins with acids. Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, Vol. 97 (2013) No3, p. 101-104.
- [44] Covington AD. New technologies: a glimpse into the next 50 years of leather making. B M Das Lecture, CLRI; 2000.
- [45] Bailey, David G., Hopkins, William J. Cattlehide preservation with sodium sulphite and acetic acid. Journal of the American Leather Chemists Association. Volume 72, Issue 9, September 1977, Pages 334-339
- [46] Sharpouse JH, Kinweri G. Formaldehydepreservation of raw hides and skins. J Soc Leather Technol Chem 1978;62:119 p.23.
- [47] Venkatachalam, P.S. et al.: Short-term preservation of hide with neem oil, Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, Vol.61 (1977) No1, p.24 (ISSN 0144-0322)
- [48] SIVAKUMAR V., BALAKRISHNAN P.A., MURALIDHARAN C., SWAMINATHAN G. Use of ozone as a disinfectant for raw animal skins-application as short-term preservation in leather making Ozone, Science and Engineering (2010) 32 (6), p. 449-455.
- [49] Hopkins, W.J. et al. Tannery-scale evaluation of hide preservation by sulfite-acetic acid applied in a drum and a hide processor, Journal of the American Leather Chemists Association, Vol.76 (1981) No4, pp.134-139 (ISSN 0002-9726)
- [50] KUTTALAM I., MOORTHY G., THANGAVEL P., VINAYA SUBRAMANI G., LONCHIN S. An eco-friendly method for short term preservation of skins/hides using Semecarpus anacardium nut extract, Journal of Cleaner Production (2012)
- [51] DIDATO D.T., STEELE S.R., STOCKMAN G.B., BAILEY D.G.” ‘Recent developments in the short-term preservation of cattle hides’, Journal of the American Leather Chemists Association (2008) 103 (11), p. 383-392.
- [52] Babu, T.G., Nithyanand, P., Babu, N.K.C., Pandian, S.K. Evaluation of cetyltrimethylammonium bromide as a potential short-term preservative agent for stripped goat skin. World Journal of Microbiology and Biotechnology (2009) 25 (5), p. 901-907.

- [53] BELESKA K. Razrabotka tehnologii kratkovremennogo konservirovaniya kozhevenogo syriya i osobenosti podgotovitelnykh processov proizvodstva kozh, Doctoral dissertation, Lithuania, Kaunas, 1987 (In Russian)
- [54] Gudro I., Valeika V., Sirvaityte J.: 'Structural changes of hide preserved for short time by vacuum', Polymer chemistry and technology: proceedings of scientific conference: Chemistry and Chemical Technology, Kaunas University of Technology press, Kaunas, (2012) p.135-140.
- [55] P.N. Shede, P.P. Kanekar, A.V. Polkade, P.K. Dhakephalkar, S.S. Sarnaik. Bacterial succession on raw buffalo hide and their degradative activities during ambient storage. Microbial Sciences Division, Agharkar Research Institute, G.G. Agarkar Road, Pune 411 004, M.S., India, International Biodeterioration & Biodegradation Vol. 62 (2008) p.65-74.
- [56] Fathima, N.N., Dhathathreyan, A., Ramasami, T. A new insight into the shrinkage phenomenon of hides and skins, Journal of the American Leather Chemists Association. Volume 96, Issue 11, November 2001, p.417-425.
- [57] Liu, C.K., Latona, N.P., Lee, J. Drying leather with vacuum and toggling sequentially, Journal of the American Leather Chemist Association, Vol. 106 (2011) No3, p.76-82.
- [58] Wen, H.X., Zhang, C.B., Ren, H.J., Zhu, H.J. Chrome vacuum tannage - An eco-friendly process, Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, Vol. 91 (2007) No5; p.196-200.
- [59] Tricys, V., Beleska, K., Valeika V. Stimulation of the chrome tannage process by vacuum, Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, Vol. 87 (2003) No2, p.78-81.
- [60] LVS EN ISO 2418:2003 Leather - Chemical, physical and mechanical and fastness tests - Sampling location
- [61] Sigma-Aldrich website, chemical data basis: Available on web site: www.sigmaaldrich.com
- [62] Chamber Machine C 300: reliable and powerful. Available in site: <http://ca.multivac.com/our-products/chamber-machines/table-top-and-floor-machines/floor-machines/c-300.html>
- [63] [SIA PTC, iepakojuma tirgotāji, pieejams tiešsaistē: <http://www.ptc.lv/site/29544>
- [64] Утевский Н.Л. Микробиология с техникой микробиологических исследований. – Москва, Медицина (1975) 467 с.
- [65] Zaides, A. et al.: Modiphitsirovanyi method opredeleniya oksiprolina, Biokhimiya, Vol. 29 (1964) No. 1, p.5-6 (ISSN 0320-9725) (in Russian)
- [66] LVS EN ISO 3380:2003 Leather - Physical and mechanical tests - Determination of shrinkage temperature up to 100 degrees C
- [67] Головтеева А.А., Куциди Д.А., Санкин Л.Б. Лабораторный практикум по химии и технологии кожи и меха. Легкая и пищевая промышленность. Москва (1982)
- [68] LVS EN ISO 3376:2012 Leather - Physical and mechanical tests - Determination of tensile strength and percentage extension (ISO 3376:2011)
- [69] LVS EN ISO 2589:2003 Leather - Physical and mechanical tests - Determination of thickness
- [70] LVS EN ISO 5398-1:2007 Leather - Chemical determination of chromic oxide content - Part 1: Quantification by titration
- [71] LVS EN ISO 4048:2008 Leather - Chemical tests - Determination of matter soluble in dichloromethane and free fatty acid content

- [72] LVS EN ISO 4684:2006 Leather - Chemical tests - Determination of volatile matter
- [73] Pat. USSR 767649. Способ определения качества готовой кожи. 30.09.1980.
- [74] LVS EN ISO 17131:2012 Leather - Identification of leather with microscopy (ISO 17131:2012)
- [75] Kollagen. Von G. Reich. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden 1966
- [76] Bryan, M. A., Brauner, W., Anderle, G., Flach, C. R., Brodsky, B., Mendelsohn, R. FTIR Studies of Collagen Model Peptides: Complementary Experimental and Simulation Approaches to Conformation and Unfolding *Journal of the American Chemists Society* 129 (2007) p. 7877 -7884.
- [77] Camacho, N. P., West, P., Torzilli, P. A., Mendelsohn, R. FTIR Microscopic Imaging of Collagen and Proteoglycan in Bovine Cartilage *Biopolymers* 62 (2001) p. 1-8.
- [78] Petibois, C., Gouspillou, G., Wehbe, K., Delage, J. P., Deleris, G. Analysis of Type I and IV Collagens by FT-IR Spectroscopy and Imaging for a Molecular Investigation of Skeletal Muscle Connective Tissue *Analytical and bioanalytical chemistry* 386 (2006) p. 1961-1966.
- [79] Kuno, I., Kunihiro, S., Takeshi, E. An ATR-FTIR Spectroscopic Study on the Chemical Interaction of a New Monomer Bearing Carboxylic Moiety with Dentin Apatite and Collagen *Journal of the Adhesion Society of Japan* 35 (1999) p. 9–20.
- [80] Gregory S. Young, Thermodynamic Characterization of Skin, Hide and Similar Materials Composed of Fibrous Collagen. *Studies in Conservation*. Vol. 43, No2 (1998), p. 65-79.
- [81] Naghski J., Wisniewski A., Harris E. H., Witnauer L. P. Correlation of differential thermal analysis data with the shrinkage temperature of collagen and leather. *Journal of the American Leather Chemist Association*, 61(1966) p.64-74.
- [82] Valeika V., Sirvaityte J., Beleska K. Estimation of Chrome-free Tanning Method Suitability in Conformity with Physical and Chemical Properties of Leather. *Material Science-Medziagotyra*, 13 (2010) p.331-336.
- [83] Kavkazov J.L, *Vzaimodeistvyje vlagi s kozhei*. Gizlegprom, Moscow, (1950) p.58. (in Russian)
- [84] Kutianin G.I., Ostashenko L.S., Urudzhev R.C. *Technologiya legkoi promyshlennosti*. *Izvestiya VUZ-o*, 17 (1974) 60-65.c (in Russian)
- [85] Budrugaec P, Miu L. The suitability of DSC method for damage assessment and certification of historical leathers and parchments. *J Cult Herit.* (2008) (9) p.146–53.
- [86] Budrugaec P, Cucos A, Miu L. The use of thermal analysis methods for authentication and conservation state determination of historical and/or cultural objects manufactured from leather. *J Therm Anal Calorim* (2011) (104) p.439-50.
- [87] Valeika V., Balčiuniene J., Beleska K., Valeikiene V. Valeika, V. et al. Lime-free unhairing: Part 3. Influence of unhairing method on physical and mechanical properties of pelt and leather, *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, Vol.84 (2000) No4, p.165-169.
- [88] Rajamani S. Cleaner tanning technologies in the beam house operation. UNIDO report, 1998, p.9-18.
- [89] Ludvik J. Cleaner tanning technologies. UNIDO report, (1996) p.18-25. UNIDO Consultant in Leather Pollution Control available on web site: http://www.unido.org/fileadmin/user_media/Publications/Pub_free/The_scope_for_decreasing_pollution_load_in_leather_processing.pdf
- [90] Valeika V., Balčiuniene J., Beleska K., Valeikiene V. Valeika, V. et al.: Lime-free unhairing: Part 3. Influence of unhairing method on physical and mechanical

properties of pelt and leather, Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, Vol.84 (2000) No4, p.165-169.

[91] Song, J.A., Tao, W.Y., Chen, W.Y. Kinetics of enzymatic unhairing by protease in leather industry. Journal of Cleaner Production. (2011) (19) (4) p.325-331.

[92] Liu, C., Latona, N.P., Taylor, M.M., Latona, R.J. Effects of bating, pickling and crosslinking treatments on the characteristics of fibrous networks from un-tanned hides. Journal of American Leather Chemists Association (2013) 108(3) p.79-85.

[93] Ahmed, MM; Gasmelseed, GA. Application of an enzymatic bate from local materials. Journal of the Society of the Leather Technologists and Chemists (2003) 87 (4) p.135-137.

[94] Cheng H., Min Chen M., Li Z. The Role of Neutral Salt for the Hydrolysis and Hierarchical Structure of Hide Fiber in Pickling. Journal of American Leather Chemists Association (2014) 109 (4), p.125-130.

[95] Karthikeyan, R., Babu, N.K.C., Mandal, A.B., Sehgal, P.K. A New Depigmentation and Fiber Opening Method for the Conversion of Stingray Skins into Leathers. Journal of American Leather Chemists Association (2011) 106 (1), p.25-32.

[96] Страхов И.П., Аронина Ю.Н., Гаидаров Л.П. Химия и технология кожи и меха 2. Легкая идустрия. Москва (1970)

[97] Lina Falcóo , Maria Eduarda M. Araújo. Tannins characterisation in new and historic vegetable tanned leathers fibres by spot tests. Journal of Cultural Heritage 12 (2011) p.149-156

[98] Ozgunay, H. Lightfastness properties of leathers tanned with various vegetable tannins. The Journal of the American Leather Chemista Association (2008) 103 (10), p.345-351.

[99] Claudio Capparucci, Fausto Gironi and Vincenzo Piemonte. Equilibrium and extraction kinetics of tannins from chestnut tree wood in water solutions. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering (2011) (6) p.606-612.

[100] Zengin A.C.A., Crudu M., Maier S.S., Decelniku V., Albu L., Gulumser G., Bitlisli B.O., Basaran B., Mutlu M.M. Eco-leather: Chromium-free Leather Production Using Titanium, Oligomeric Melamine-Formaldehyde Resin, and esorcinol Tanning Agents and the Properties of the Resulting Leathers. Ekoloji (2012) (21) (82) p.17-25.

[101] Krishnamoorthy G., Sadulla S., Sehgal P.K., Manda A.B. Greener approach to leather tanning process: D-Lysine aldehyde as novel tanning agent for chrome-free tanning. Journal of Cleaner Production. 42 (2013) p.277-286.

[102] Plavan V., Valeika V., Kovtunenکو O., Sirvaityte J. THPS pretreatment before tanning (chrome or non-chrome). Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists. Vol. 93(5) (2009) p.186-192.

[103] Wang, K.J.; Jia, S.P. ; Dan, N.H.; Liu, M.; Xiao, S.W. ; Dan, W.H. Separation and Analysis of Zr-Al-Ti Complex Tanning Agent Components (2013) 97 (2) p.80-83.

[104] Karthikeyan, R; Ramesh, R; Venba, R; Ramamoorthy, U; Babu, N.K.C. Ramasami, T. The Renaissance of Fe(III) as Self-tanning Agent. Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists. Vol. 95 (4) (2011) p.171-176.

[105] Atsauce uz ESF logo, pieejama tiešsaistē:
<http://www.rtu.lv/content/view/3116/1440/lang,lv/>