

А. Г. ДАНИЛКОВИЧ

доктор технічних наук, професор,
професор кафедри біотехнології, шкіри та хутра
Київський національний університет технологій та дизайну
ORCID: 0000-0002-5707-0419

О. О. РОМАНЮК

кандидат технічних наук, доцент,
доцент кафедри автомобільного транспорту та сучасної інженерії
Відкритий міжнародний університет розвитку людини «Україна»
ORCID: 0000-0001-9774-9875

Н. В. МЕРЕЖКО

доктор технічних наук, професор,
завідувач кафедри товарознавства та митної справи
Державний торговельно-економічний університет
ORCID: 0000-0003-3077-9636

СТРУКТУРУВАННЯ ШКІРЯНОГО НАПІВФАБРИКАТУ, ОТРИМАНОГО З КІНСЬКОЇ СТОВИНИ

Метою роботи є дослідження впливу електрохімічно активованої води на переддубильні та дубильні процеси формування шкіряного напівфабрикату з шкур коней. У роботі використано зелений напівфабрикат – голину з сировини коней у виді половинок масою 6,7 кг, отриманих за розробленою і контрольною технологіями. Особливостями шкур коней і отриманого напівфабрикату є значна різниця товщин різних топографічних ділянок, що відрізняються у 3,6 рази.

Розроблена технологія процесів знезолування-м'якшення, пікелювання, дублення та додублювання при формуванні еластичної шкіри з кінської сировини з використанням розчинів реагентів на електрохімічно активованій воді. Така технологія відрізняється від відомих одночасним обробленням всіх топографічних ділянок шкури коня. Показано ефективне використання католіту в процесах знезолування-м'якшення шкіряного напівфабрикату, аноліту при пікелюванні і суміші аноліту з католітом на стадіях дублення. Встановлено зменшення витрат хлориду натрію і сірчаної кислоти при пікелюванні голини у два рази та скорочення процесу в 1,7 рази порівняно з діючою технологією. Водночас зменшено витрати сполук хрому на 20 % і 33 % відповідно при дубленні та додублюванні напівфабрикату. Отримана еластична шкіра переважає контрольний зразок як за кількістю хімічно зв'язаних реагентів з колагеном напівфабрикату при менших їх витратах, так і за комплексом фізико-хімічних показників. Шкіра, отримана за розробленою технологією відповідає вимогам ДСТУ 3115-95 «Шкіра для швейних виробів. Загальні технічні вимоги». Розроблену технологію формування еластичної шкіри з кінської сировини з використання розчинів реагентів на хімічно активованій воді можна віднести до масоощадних і екологічно орієнтованих.

Ключові слова: напівфабрикат конини, електрохімічно активована вода, переддубильні та дубильні процеси, технологія дублення, фізико-хімічні властивості шкіри.

A. G. DANYLKOYCH

Doctor of Technical Sciences, Professor,
Professor at the Department of Biotechnology, Leather and Fur
Kyiv National University of Technologies and Design
ORCID: 0000-0002-5707-0419

O. O. ROMANIUK

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor,
Associate Professor at the Department of Motor Transport and Modern Engineering
Open International University of Human Development "Ukraine"
ORCID: 0000-0001-9774-9875

N. V. MEREZHKO

Doctor of Technical Sciences, Professor,
Head of the Department of Commodity Science and Customs Affairs
State University of Trade and Economics
ORCID: 0000-0003-3077-9636

STRUCTURING OF LEATHER SEMI-FINISHED PRODUCTS OBTAINED FROM HORSE FOOT

The aim of the work is to study the influence of electrochemically activated water on the pre-tanning and tanning processes of forming a leather semi-finished product from horse hides. The work used an ash semi-finished product – raw horse hide in the form of halves weighing 6,7 kg, obtained using the developed and control technologies. The features of horse hides and the resulting semi-finished product are a significant difference in the thickness of different topographical areas, which differ by 3,6 times.

The technology of the processes of de-ashing-softening, pickling, tanning and re-tanning in the formation of elastic leather from horse raw materials using reagent solutions in electrochemically activated water has been developed. This technology differs from the known ones by the simultaneous treatment of all topographic areas of the horse hide. The effective use of catholyte in the processes of de-ashing-softening of a leather semi-finished product, anolyte during pickling and a mixture of anolyte with catholyte at the tanning stages has been shown. It has been established that the consumption of sodium chloride and sulfuric acid during pickling of hides has been reduced by two times and the process has been shortened by 1,7 times compared to the current technology. At the same time, the consumption of chromium compounds has been reduced by 20 % and 33 %, respectively, during tanning and re-tanning of the semi-finished product. The obtained elastic leather is superior to the control sample both in terms of the number of chemically bound reagents with collagen of the semi-finished product at lower costs, and in terms of a set of physicochemical indicators. The leather obtained using the developed technology meets the requirements of DSTU 3115-95 "Leather for sewing products. General technical requirements". The developed technology for forming elastic leather from horse raw materials using reagent solutions in chemically activated water can be attributed to mass-saving and environmentally friendly.

Key words: semi-finished horsehide, electrochemically activated water, pre-tanning and tanning processes, tanning technology, physicochemical properties of leather.

Постановка проблеми

При розробленні інноваційних та удосконаленні існуючих технологій виробництва шкірних матеріалів виникає необхідність врахування особливостей їх окремих стадій. У цьому відношенні особливу роль відіграють процеси підготовки напівфабрикату до дублення на стадіях знезольовання-м'якшення, пікелювання та інші оброблення. При врахуванні недоліків підготовчо-дубильних процесів приймається до уваги ефективність хімічних реагентів та їх екологічна безпечність. На кожній стадії формування шкіряного матеріалу використовується їх широкий асортимент хімічних реагентів специфічної дії з певним комплексом структурних і хімічних властивостей.

У зв'язку з цим особливе значення можуть мати специфічні властивості середовища, у якому перебігають технологічні процеси перетворення шкіряного напівфабрикату в готовий матеріал. Це може стосуватись електрохімічно активованого водного середовища, в якому, декластеризована вода набуває специфічних аномальних властивостей завдяки наявності вільних радикалів і йонів [1] може відбуватись прискорення технологічних процесів. При цьому завдяки більш ефективному проведенню переддубильно-дубильних процесів можна передбачити раціональне використання хімічних реагентів, у тому числі й небезпечних, а саме, в першу чергу, дубильних і підвищити екологічну безпечність таких технологій.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

У процесах формування шкіряних матеріалів особливе значення мають структурні перетворення колагену дерми на стадії переддубильно-дубильних оброблень шкіряного напівфабрикату. При цьому використовується широкий асортимент хімічних реагентів і матеріалів природного і синтетичного походження з утворенням стійких продуктів взаємодії. Аналіз переддубильно-дубильних процесів виробництва шкіри хромового дублення свідчить про наявність у відпрацьованих розчинах значної кількості мінеральних сполук – солей хрому, хлоридів, сульфатів [2]. Це може бути обумовлено використанням у підготовчих процесах до дублення хлориду натрію, сірчаної кислоти, сульфату амонію [3]. Автори [4] досліджували вплив буферної композиції – глюконат натрію, лимонна кислота і сульфат амонію на процес знезольовання шкіряного напівфабрикату. Встановлено ефективне видалення кальцію з структури напівфабрикату при його знезольованні. Водночас у відпрацьованому розчині знижується вміст амонію і загального азоту на 86,0 і 79,0 % відповідно. У роботі [5] автори рекомендують замість кислотно-сольового оброблення напівфабрикату використовувати полімерні композиції, що включають малеїнову та акрилову кислоти. Це забезпечує рівномірний розподіл дубильних сполук у напівфабрикаті, зменшує їх витрати та скорочує тривалість технологічного процесу. Така технологія дає можливість знизити концентрацію хлоридів і сульфатів у стічних водах і тим самим підвищити екологічність технології.

Авторами [6] досліджено вплив протеолітичних ензимів у кислому середовищі на процес дублення напівфабрикату, властивості та його структуру. Такий напівфабрикат містив більше сполук хрому, він мав вищу гідротермічну стійкість, барвники глибше дифундували у його об'єм. Це стосується також жиркових речовин. Разом з тим отримана шкіра характеризувалась нижчою міцністю і вищим розривним подовженням. Наведені результати дослідження заміни знезольовання-м'якшення голини сульфатом амонію і трипсином та пікелювання з високим вмістом хлориду натрію на безсольові оброблення з використанням відповідно кислоти протеази L80A нафталінсульфонові кислоти [7]. Така інтегральна технологія без аміачного і безсольового оброблення напівфабрикату

дає можливість підвищити ефективність використання сполук хрому з 80 % до 95 %. При цьому у відпрацьованих розчинах вміст сполук хрому зменшується на 74 %, що дає можливість легко утилізувати стічні води.

Автори [8] рекомендують для удосконалення хромового дублення при пікелюванні використовувати полідисперсний карбоксилвмісний полімер. Встановлено ефективне поглинання сполук хрому з робочого розчину при використанні розгалужених молекул полімеру масою до 2 кДа завдяки утворенню додаткових хімічних зв'язків між полімером і колагеном напівфабрикату. Водночас при зменшенні витрат дубителя у 2,7 рази гідротермічна стійкість Wet Blue практично не змінюється і є вищою за 100 °С при витраті 1,5 % полімеру від маси зеленого напівфабрикату. Авторами [9] досліджено застосування мікробіологічної транслугтамінази на стадії дублення напівфабрикату. Встановлено, що застосування цього препарату перед дубленням в кількості 0,6 % при витраті основних сполук хрому (III) до 4 % маси зеленого напівфабрикату гідротермічна стійкість становить понад 100 °С. Авторами [10] використані наноемульсії акрилових кополімерів – метилметакрилат і бутилакрилат для попереднього дублення напівфабрикату сполуками хрому після пікелювання. При цьому підвищується гідротермічна стійкість напівфабрикату та його фізико-механічні властивості. Структурні зміни отриманих зразків шкіри підтверджені скануючою електронною мікроскопією. У роботах [11, 12] автори дослідили заміну пікелювання напівфабрикату обробкою полімером на основі малеїнової кислоти перед титановим дубленням. При цьому для запобігання бубняви використали хлорид натрію. Встановлено, що такий варіант титанового дублення напівфабрикату забезпечує отримання Wet White для шкіри з комплексом високих фізико-механічних і гігієнічних властивостей. При цьому отримано зменшення вмісту сполук титану, хлоридів, сульфатів у відпрацьованому розчині відповідно у 2,0, 1,2 і 3,0 рази порівняно з діючою технологією.

Серед ефективних технологічних реагентів використана електрохімічно активована вода при переробленні рослинної сировини, що включає пептозани як високомолекулярні колоїдні полісахариди [13]. Це суттєво важливо для видалення глюкозаміноглюканів з поверхні колагенових фібрил в підготовчих процесах формування шкіри з використанням активованих водних розчинів. Автори [14] показали, що фракція води з високим рН – католіт і негативним окисно-відновним потенціалом ефективно проникає у клітини, звільнює білкову сировину від глобулярних білків, ліпідів та глюкозаміноглюканів. Авторами [15] встановлено пластифікаційний вплив католіту на структуру шкіряних матеріалів. Цей ефект проявляється у підвищенні деформаційної здатності шкіри та зменшенні напружень при видаленні з неї вологи. Залежно від виду шкіри, її деформація може збільшуватись до 5 %. Використання аноліту [16, 17], завдяки його бактерицидним властивостям, дає можливість проводити технологічні процеси оброблення білкової сировини без застосування антисептиків.

Аналіз науково-технічної літератури свідчить про використання широкого асортименту хімічних реагентів і матеріалів у незолувально-пікелювальних і дубильних процесах оброблення шкіряного напівфабрикату. При цьому особлива увага може бути приділена використанню активованій воді та її водним розчинам хімічних реагентів. Електрохімічно активована вода характеризується рядом переваг, що полягають у технології регулювання її фізико-хімічних властивостей, отримання окремих її фракцій із специфічними властивостями.

Формулювання мети дослідження

Мета роботи – дослідження впливу електрохімічно активованої води на переддубильні та дубильні процеси формування шкіряного напівфабрикату з шкур коней.

Викладення основного матеріалу дослідження

У роботі використано зелений напівфабрикат – голину з сировини легкої конини у виді половинок масою 6,7 кг, отриманих за розробленою і контрольною технологіями [18]. Особливостями шкур коней і отриманого напівфабрикату є значна різниця товщин різних топографічних ділянок, що відрізняються у 3,6 рази.

Для подальших оброблень отриманого напівфабрикату технологічні розчини реагентів готували з використанням електрохімічно активованої (ЕХА) води – аноліту і католіту. Для отримання фракцій ЕХА води використано напіввиробничу установку проточного типу Ізмурд КФТО Національного університету харчових технологій потужністю 60–70 дм³/год. При цьому аноліт і католіт характеризувались рН 2,7–3,6 та 9,0–10,8 відповідно і окисно-відновним потенціалом 300–1500 та –100...–700 мВ. Значення рН й окисно-відновний потенціал аноліту і католіту стабілізувались протягом двох діб [19] при зниженні цих показників на 3 % і 16–18 % відповідно.

У роботі використано також низку хімічних реагентів:

- поліфункціональної дії технічний панкреатин, що містить протеолітичні ензими;
- основний сульфат хрому (ОСХ) $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ основністю 38–42 % (Казахстан, Актюбінський завод хромових сполук) з вмістом Cr_2O_3 25,4 % і молекулярною масою 498;
- екстракт квебрахо з вмістом танінів 72 % компанії Плазма (Україна);
- жирувальна композиція Trupol RA, що включала сульфатовані та сульфітовані синтетичні й натуральні реагенти аніонного типу виробництва компанії Trumpler (Німеччина). Вміст активних речовин складав 70 %, рН 10 % емульсії 7,5;
- акриловий полімер Retanal RCN-40 компанії Cromogenia Units SA (Іспанія);
- хлорид натрію технічний ДСТУ ISO 2479-2001;

- формат натрію CAS 141-53-7 АТК (Україна);
- алюмокалієвий галун $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (Україна).

Властивості зеленого напівфабрикату – голини визначали по топографічним ділянкам: спина, крупон, черево за методиками [20], а властивості шкіряного матеріалу – після кондиціонування зразків у стандартних умовах ексикаторним методом. Вологу в шкірі визначали гравіметричним методом при температурі наважки 102 ± 2 °С. Оксид хрому (III) – йодометричним титруванням. Речовини екстраговані органічними розчинниками (РЕОР) – за допомогою тетрахлорметану і трихлоретилену в співвідношенні 1/1 у апараті Зайченка. Зв'язані органічні дубильні речовини (ЗОД) розраховані за формулою:

$$ЗОД = ШР - ГР,$$

де $ШР = 100 - (З + ОР + ОР_Б)$ – масова частка шкіряної речовини в перерахунку на абсолютно суху шкіру; $З$, $ОР$, $ОР_Б$, – масова частка відповідно золи в шкірі (ДСТУ ISO 4047:2006); органічних речовин, екстрагованих органічними розчинниками (ДСТУ EN ISO 20344) і органічних водовимивних речовин в шкірі (ДСТУ ISO 4098:2020); $ГР$ – масова частка голинної речовини в шкірі (ДСТУ ISO 937:2005).

Механічні властивості зразків шкіри: границя міцності при розриві σ_p , подовження при навантаженні 10 МПа і при розриві відповідно L_{10} та L_p отримані за допомогою розривної машини РМ-250М при відстані між затисками 50 мм і швидкості деформування 90 мм/хв. Вихід площі шкіри S встановлено на машині моделі 07484/P1 фірми Svit (Чехія).

Отримання еластичної шкіри з кінської сировини проведено шляхом виконання ряду послідовних технологічних процесів, у тому числі знезолування-м'якшення голини, промивання, пікелювання, дублення, додублювання, наповнювання та сушильно-зволожувальних оброблень. Всі рідинні оброблення виконувались у барабані лабораторного типу об'ємом 18 дм³ при обертанні зі швидкістю 16–18 хв⁻¹. При цьому за дослідною технологією на стадії відмочування-зольних процесів для отримання голини використано розчини хімічних реагентів на ЕХА воді, а контрольні зразки голини отримані за контрольною технологією. Фізико-хімічні властивості голини – гідротермічна стійкість G_c , ступінь бубняви, щільність, вміст мінеральних речовин наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Фізико-хімічні властивості зеленої голини

Показник голини	Дослідна технологія			Контрольна технологія		
	спина	крупон	черево	спина	Крупон	черево
G_c , °С	51,0	54,0	49,0	52,0	59,0	53,0
Ступінь бубняви, %	21,0	19,5	22,5	23,5	20,5	25,0
Щільність, г/см ³	1,019	1,113	1,010	1,032	1,125	1,013
Мінеральні речовини, %	1,26	1,12	1,32	1,17	0,89	1,28

Порівняльний аналіз властивостей голини, отриманої за дослідною і контрольною технологіями, свідчить про більшу однорідність характеристик зразків дослідної технології. Це видно по нижчому значенню показника G_c найбільш щільної ділянки крупону дослідної технології, яка на 5 °С є нижчою відносно аналогічного зразка контрольної технології, що свідчить про вищий ступінь його прозеленості.

Водночас зразки всіх топографічних ділянок дослідної технології мають менший ступінь бубняви, вищу щільність і вміст мінеральних речовин. Отже, отримана голина за розробленою технологією характеризується більш ефективним проведенням відмочувально-зольних процесів з використанням ЕХА води.

Всі рідинні оброблення шкіряного напівфабрикату (таблиця 2) виконували у барабані лабораторного типу об'ємом 18 дм³ при обертанні зі швидкістю 16–18 хв⁻¹. При цьому знезолування-м'якшення голини проводили після її промивання. Для пікелювання голини використано аноліт з витратою 40 % маси голини. Використання аноліту замість технічної води на цій стадії оброблення напівфабрикату дало змогу зменшити витрати хлориду натрію у два рази, замінити 50 % сірчаної кислоти на 25 % мурашиної порівняно з діючою технологією, додавши [18]. Наступний процес дублення голини ОСХ проведено на відпрацьованому кислотно-сольовому розчині. У процесі структурування голини для прискорення дифузії та взаємодії ОСХ з колагеном дерми проводили маскування сполук хрому форміатом натрію. Це підвищило дубильні властивості сполук хрому і дало змогу зменшити витрати ОСХ на 20 % і скоротити тривалість процесу в 1,7 рази. При цьому отримати напівфабрикат з G_c 104 °С у ділянці крупону, що свідчить про утворення більш однорідно-структурованого шкіряного напівфабрикату з утворенням міжмакромолекулярних хімічних зв'язків комплексних сполук хрому.

У подальшому структурований напівфабрикат стругали на товщину 1,2–1,3 мм і промивали 150 % води з температурою 35 °С. Оскільки після стругання G_c ділянки крупону знизилась до 99 °С, то проведено додублювання напівфабрикату сполуками хрому. Цей процес виконаний в присутності аноліту з витратами 80 % і хромового дубителя у перерахунку на Cr_2O_3 1,2 % маси напівфабрикату. Після нейтралізації напівфабрикату форміатом і бікарбонатом натрію у співвідношенні 4/1 до рН 6,0–6,5 з наступним його промиванням 150 %

Таблиця 2

Технологія переддубильно-дубильних процесів напівфабрикату з шкур коней

Процес	Реагент / витрати, % маси голини	Режим
Промивання голини	Вода 32–34 °С – 150	20 хв об. Барабана
Знезолування-м'якшення	Католіт 36–38 °С = 5/1– 20 Сульфат амонію – 3,0 Панкреатин – 0,05	60 хв об.; рН 8,2–8,5 30 хв об., зливання
Промивання	Вода 18–20 °С – 2×150	двічі по 20 хв, об., зливання
Пікелювання	Аноліт 25–27 °С – 40 Хлорид натрію – 2,5 Форміат натрію – 0,4 Сірчана кислота – 0,6 Мурашина кислота 85 % – 0,3	15 хв об. 30 хв об. 3 год об., рН 2,6–2,8
Дублення	ОСХ – 4,0 Форміат натрію – 0,25 Католіт/аноліт 7/1 45 °С – 30 Оксид магнію – 0,4	2,5 год об. 4–4,5 год об., рН 3,6–3,8

води з температурою 55 °С проведено оброблення акриловим полімером Retanal RCN-40 і екстрактом квебрахо з витратами по 4,0 % кожного реагенту. При цьому для пластифікації структурованого напівфабрикату в реакційну систему додавали жирувальний реагент Trupol RA в кількості 7,0 % маси напівфабрикату. Для завершення процесів рідинного оздоблення напівфабрикату виконано його оброблення алюмокалієвим галуном при витраті 0,4–0,5 % маси напівфабрикату до рН 4,2. При цьому відбувається фіксація хімічних реагентів на фібрилярній структурі напівфабрикату. Розроблена технологія додублювання-наповнювання відрізняється від діючої використанням ЕХА води, зниженням витрат сполук хрому на 33,0 % та застосуванням алюмокалієвої фіксації реагентів. Процес формування еластичної шкіри з сировини коней завершується промиванням 150 % води з температурою 30 °С і сушильно-зволожувальними процесами, в яких півшкур розминаються на вібраційно-зволожувальній машині Молліса фірми Світ (Чехія).

Результати дослідження фізико-хімічних властивостей отриманої шкіри наведені в таблиці 3. Порівняльний аналіз шкіри, отриманої за розробленою і контрольною технологіями, свідчать про вищу однорідність властивостей дослідної шкіри по топографічним ділянкам. Це стосується в першу чергу масової частки сполук хрому в складі шкіри за меншої їх витрати та дещо більшого вмісту ЗОД.

Таблиця 3

Фізико-хімічні властивості шкіри

Показник	Дослідна технологія			Контрольна технологія		
	спина	крупон	черево	спина	крупон	черево
Масова частка*, %						
– оксиду хрому (III)	4,21	3,78	4,89	4,12	3,37	5,26
– РЕОР	8,67	6,76	9,04	8,11	5,86	9,93
– ЗОД	12,79	8,75	13,92	12,14	7,68	14,87
Γ_c шкіри, °С	114,0	111,0	115,0	109,0	105,0	112,0
Щільність, г/см ³	0,62	0,66	0,57	0,64	0,69	0,51
σ_{ps} , МПа	18,9	23,1	16,7	17,8	22,1	16,4
L_{10} , %	37,0	26,0	40,0	33,0	23,0	38,0
L_{ps} , %	62,0	49,0	68,0	59,0	45,0	67,0
S , дм ² /10 кг сировини	153,0			146,2		

Примітка. * Складові шкіри наведені у перерахунку на нульову вологість.

Водночас більший вміст жирних речовин у зразках дослідного напівфабрикату може сприяти підвищеній мобільності елементів його структури при деформуванні. Це супроводжується вищим виходом шкіри на 4,65 %. Еластичні шкіри отримані з використанням розчинів реагентів на ЕХА воді при зменшеній витраті сполук хрому на процеси дублення і додублювання та скороченні тривалості технологічних оброблень, відповідають вимогам ДСТУ 3115-95 на шкіри для швейних виробів і можуть бути використані для взуттєвих та одягових виробів широкого асортименту.

Висновки

Розроблена технологія процесів знезолування-м'якшення, пікелювання, дублення та додублювання при формуванні еластичної шкіри з кінської сировини з використанням розчинів реагентів на електрохімічно активованій воді. Така технологія відрізняється від відомих одночасним обробленням всіх топографічних ділянок шкури коня. Показано ефективне використання католіту в процесах знезолування-м'якшення шкіряного напівфабрикату,

аноліту при пікелюванні і суміші аноліту з католітом на стадіях дублення. Встановлено зменшення витрат хлориду натрію і сірчаної кислоти при пікелюванні голини у два рази та скорочення процесу в 1,7 рази порівняно з діючою технологією. Водночас зменшено витрати сполук хрому на 20 % і 33 % відповідно при дубленні та подублюванні напівфабрикату. Отримана еластична шкіра переважає контрольний зразок як за кількістю хімічно зв'язаних реагентів з колагеном напівфабрикату при менших їх витратах, так і за комплексом фізико-хімічних показників і відповідає ДСТУ 3115-95 «Шкіри для швейних виробів». Розроблену технологію формування еластичної шкіри з кінської сировини з використання розчинів реагентів на хімічно активованій воді можна віднести до масоощадних і екологічно орієнтованих.

Список використаної літератури

1. Fidaleo M., Moresi M. Electrodialysis applications in the food industry. *Advances in Food and Nutrition Research*. 2006. Volume 51. P. 265–360.
2. Saravanan P., Raghava Rao J. Cleaner technologies and pollution reduction in leather manufacturing. *The Journal of Indian Leather Technologists' Association*. 2010. Volume 8. P. 668–671.
3. Jing Li, Yan L., Shi B. A Novel Approach to Clean Tanning Technology. *J. Chem. Chem. Eng.* 2013. Volume 30. P. 1203–1212.
4. Zeng, Y. & el. A Cleaner Deliming Process Using Sodium Gluconate for Reduction in Nitrogen Pollution in Leather Manufacture. *JALCA*. 2018. Volume 113, Issues 1. P. 19–25.
5. Серікова А.Ю., Ніконова А.В., Андреева О.А. Дослідження складу і токсичності розчинів для обробки шкіряного напівфабрикату перед дубленням. *Вісник Хмельницького національного університету. Технічні науки*. 2017. № 5(253). С. 67–70.
6. Biškauskaitė R., Valeikienė V., & Valeika V. Enzymes for leather processing: effect on pickling and chroming. *Materials*. 2021. 14(6). 1480.
7. Zeng Y., Wang Y., Song Y. & el. An integrated pickling-bating technology for reducing ammonia-nitrogen and chloride pollution in leather manufacturing. *Journal of Cleaner Production*. 2022. 375, 134070.
8. Yao Q., Li C., Huang H. & el. The relationship between the structure of hyper-branched polymer and its effect on high exhaust chrome in reduced chrome tanning. *JALCA*. 2017. Volume 112 (5). P. 153–161.
9. Cheng B., Chen J. Microbial transglutaminases as pre-tanning agents in the leather industry. *JALCA*. 2015. Volume 110(4). P. 103–108.
10. Abd El-Monem, F., Hussain, A. I., Nashy, EL-S. H. A. & el. Nano-emulsion based on acrylic acid ester co-polymer derivatives as an efficient pre-tanning agent for buffalo hide. *Arabian Journal of Chemistry*. 2017. Volume 10, Supplement 2. P. S3861–S3869. URL: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.05.024> (date of access: 10.12.2024).
11. Ніконова А.В., Андреева О.А., Майстренко Л.А. Визначення оптимальних умов титанового дублення в присутності полімерної сполуки на основі малеїнової кислоти. *Вісник Хмельницького національного університету. Технічні науки*. 2016. № 1(233). С. 196–201.
12. Andreyeva O., Nikonova A., Maistrenko L. Investigation on polymer-mineral tanned leather. *Properties Solid State Phenomena*. 2017. Volume 267. P. 98–102. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.267.98> (date of access: 15.12.2024).
13. Кашковський В.І., Каменських Д.С. Застосування активованої води в процесі кислотного гідролізування рослинних відходів з високим вмістом пентозанів. *Papers, presentations 9th International Conference WasteECO-2012 "Cooperation for Waste Issues", Kharkiv, Ukraine, March 28–29, 2012*. URL: <http://waste.ua/eco/2012/biomass/hydrolysis/> (дата звернення: 16.01.2025).
14. Lee M.Y., Kim Y.K., Ryoo K.K. et al. Electrolyzed-reduced water protects against oxidative damage to DNA, RNA, and protein. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2006. Volume 135(2). P. 133–144.
15. Злотенко Б.М., Данилкович А.Г., Матвієнко О.А. та ін. Екологічно чисті технології легкої промисловості на основі використання активованих водних розчинів. *Вісник Київського національного університету технологій та дизайну*. 2008. № 1. Т. 2. С. 127–130.
16. Cloete T.E., Thantsha M.S., Maluleke M.R., Kirkpatrick R. The antimicrobial mechanism of electrochemically activated water against *Pseudomonas aeruginosa* and *Escherichia coli* as determined by SDS-PAGE analysis. *Journal of Applied Microbiology*. 2009. Volume 107. Issue 2. P. 379–384.
17. Robinson G.M., Lee S. W.-H., Salisbury V.C. and Reynolds D.M. Evaluation of the efficacy of electrochemically activated solutions against nosocomial pathogens and bacterial endospores. *Letters in Applied Microbiology*. 2009. Volume 50. Issue 3. P. 289–294.
18. Данилкович А.Г. Основні матеріали і технології виробництва шкіри. Київ, 2016. 175 с.
19. Бордун І.М., Пташник В.В. Вплив умов зберігання на процеси релаксації у електрохімічно активованій воді. *Східно-Європейський журнал передових технологій*. 2012. 1/6(55). С. 27–30.
20. Данилкович А.Г. Практикум з хімії і технології шкіри та хутра: 2 вид., перероб. і доп. Київ, 2006. 340 с.

References

1. Fidaleo M., Moresi M. (2006) Electrodialysis applications in the food industry. *Advances in Food and Nutrition Research*, volume 51, pp. 265–360.
2. Saravanan P., Raghava Rao J. (2010) Cleaner technologies and pollution reduction in leather manufacturing. *The Journal of Indian Leather Technologists' Association*, volume 8, pp. 668–671.
3. Jing Li, Yan L., Shi B. (2013) A Novel Approach to Clean Tanning Technology. *J. Chem. Chem. Eng*, volume 30, pp. 1203–1212.
4. Zeng, Y. & el. (2018). A Cleaner Deliming Process Using Sodium Gluconate for Reduction in Nitrogen Pollution in Leather Manufacture. *JALCA*, volume 113, issue 1, pp. 19–25.
5. Serikova A. Yu., Nikonova A. V., Andreyeva O. A. (2017) Doslidzhennia skladu i toksychnosti rozchyniv dlia obrobky shkirianoho napivfabrykatu pered dublenniam. [Study of the composition and toxicity of solutions for processing leather semi-finished products before tanning]. *Visnyk Khmelnytskoho natsionalnoho universytetu. Tekhnichni nauky*, no. 5(253), pp. 67–70.
6. Biškauskaitė, R., Valeikienė, V. & Valeika, V. (2021) Enzymes for leather processing: effect on pickling and chroming. *Materials*, 14(6), p. 1480.
7. Zeng Y., Wang, Y., Song Y. & el. (2022) An integrated pickling-bating technology for reducing ammonia-nitrogen and chloride pollution in leather manufacturing. *Journal of Cleaner Production*, 375, p.134070.
8. Yao, Q., Li, C., Huang, H. & el. (2017) The relationship between the structure of hyper-branched polymer and its effect on high exhaust chrome in reduced chrome tanning. *JALCA*, volume 112 (5), pp. 153–161.
9. Cheng, B., Chen, J. (2015) Microbial transglutaminases as pre-tanning agents in the leather industry. *JALCA*, Volume 110 (4), pp. 103–108.
10. Abd El-Monem, F., Hussain, A. I., Nashy, EL-S. H. A. & el. (2017) Nano-emulsion based on acrylic acid ester co-polymer derivatives as an efficient pre-tanning agent for buffalo hide. *Arabian Journal of Chemistry*, volume 10, supplement 2, pp. S3861–S3869. URL : <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.05.024> (date of access: 10.12.2024).
11. Nikonova A. V., Andreyeva O. A., Maistrenko L. A. (2016) Vyznachennia optimalnykh umov tytanovoho dublennia v prysutnosti polimernoї spoluky na osnovi maleinovoї kysloty. [Determination of optimal conditions for titanium tanning in the presence of a polymer compound based on maleic acid]. *Visnyk Khmelnytskoho natsionalnoho universytetu. Tekhnichni nauky*, no. 1(233), pp. 196–201.
12. Andreyeva O., Nikonova A., Maistrenko L. (2017) Investigation on polymer-mineral tanned leather. *Properties Solid State Phenomena*, volume 267, pp. 98–102. URL: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.267.98> (date of access: 10.12.2024).
13. Kashkovsky, V. I., Kamenskykh, D. S. (2012) Application of activated water in the process of acid hydrolysis of vegetable waste with a high content of pentosans. *Papers, presentations 9th International Conference WasteECO-2012 "Cooperation for Waste Issues", Kharkiv, Ukraine, March 28–29*. URL: <http://waste.ua/eco/2012/biomass/hydrolysis/> (date of access: 16.01.2025).
14. Lee M. Y., Kim Y. K., Ryoo K. K. et al. (2006). Electrolyzed-reduced water protects against oxidative damage to DNA, RNA, and protein. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, volume 135(2), pp. 133–144.
15. Zlotenko B. M., Danylkovych A. H., Matvienko O. A. ta in. (2008) Ekolohichno chysti tekhnolohii lehkoї promyslovosti na osnovi vykorystannia aktyvovanykh vodnykh rozchyniv. [Environmentally friendly technologies of light industry based on the use of activated aqueous solutions]. *Visnyk Kyivskoho natsionalnoho universytetu tekhnolohii ta dyzainu*, no. 1, vol. 2, pp. 127–130.
16. Cloete, T. E., Thantsha, M. S., Maluleke, M. R., Kirkpatrick, R. (2009) The antimicrobial mechanism of electrochemically activated water against *Pseudomonas aeruginosa* and *Escherichia coli* as determined by SDS-PAGE analysis. *Journal of Applied Microbiology*, volume 107, issue 2, pp. 379–384.
17. Robinson G. M., Lee S. W.-H., Salisbury V. C. and Reynolds D. M. (2009) Evaluation of the efficacy of electrochemically activated solutions against nosocomial pathogens and bacterial endospores. *Letters in Applied Microbiology*, volume 50, issue 3, pp. 289–294.
18. Danylkovych A. H. (2016) Osnovni materialy i tekhnolohii vyrobnytstva shkiry. [Basic materials and technologies of leather production]. Kyiv, 175 s. [in Ukrainian].
19. Bordun I. M., Ptashnyk V. V. (2012) Vplyv umov zberihannia na protsesy relaksatsii u elektrokhimichno aktyvovanii vodi. [Effect of storage conditions on relaxation processes in electrochemically activated water]. *Skhidno-ievropeiskyi zhurnal peredovykh tekhnolohii*, 1/6(55), pp. 27–30.
20. Danylkovych A. H. (2006) Praktykum z khimii i tekhnolohii shkiry ta khutra [Workshop on chemistry and technology of leather and fur]: 2 vyd., pererob. i dop. Kyiv, 340 s. [in Ukrainian].