

Tabakhanelerde Depolama Sırasında Gelişen Bazı Fungusların Koruma Piklesi ve Kromla Tabaklama Aşamasında Deride Oluşturdukları Pigmentasyonun İncelenmesi

İsmail KARABOZ¹

Gürbüz GÜLÜMSER²

Eser EKE BAYRAMOĞLU³

Summary

An Investigation For Some Fungi's Pigment Formation on Pickled Pelts and Wet Blues During Storage Periods at Tanneries

In this research ship skins are processed to the pickled pelts and wet blues. At these steps *Trichoderma viride* (NRRL 1608), *Alternaria alternata* (NRRL 10593), *Penicillium rubrum*, *Aspergillus niger*, *Cladosporium sp.* and *Penicillium sp.* are inoculated on the grain surface of the pelts and wet blues and during six months they are observed. At the end of sixth month wet blues and pickled pelts are processed with a standart garment recepie and dyed beige colour and then fungi's pigment formation of the finished leather are checked. It is found that there is not any permanent stains even beige colour of the leathers although pickled pelts and wet blues have different pigmented stains on the grain surface during six months before manufacturing .

Key words :Fungi, tannery,leather

Giriş

Mikroorganizmalar her yerde bulunurlar ve bazı sanayi dallarında tehlike arz ederler. Birçok endüstriyel ürünün üretiminde ve sonrasında mikroorganizmalar gelişerek ürünün zarar görmesine, ürünün bozulmasına kalite düşüklüğüne ve dolayısıyla ekonomik kayıplara yol açmaktadırlar. Avrupa'da yaklaşık toplam endüstriyel

¹Prof. Dr., Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi Temel ve Endüstriyel Mikrobiyoloji ABD., 35100, Bornova, İzmir. E-mail: karaboz@sci.ege.edu.tr

²Prof. Dr., Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Deri Mühendisliği Bölümü, 35100, Bornova, İzmir.

³Araş. Gör., Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Deri Mühendisliği Bölümü, 35100, Bornova, İzmir.

ürünlerin %2-5'inin mikroorganizmalar tarafından zarara uğratıldığı tahmin edilmektedir (10).

Deri Endüstrisi de mikroorganizma zararı ile her an karşılaşabilecek bir sanayi dalıdır.Çünkü deri mikroorganizmalar için ideal bir besin maddesi özelliğine sahiptir (5). İşlemler sırasında zaman zaman asit zaman zaman da bazik yapıda olan deri hem bakteriler ve hem de funguslarca zarara uğratılabilmektedir. Şöyle ki nötür durumda bulunan ham deri ıslatma işlemleri ile alkali pH'lara çekilirken bakteri zararına, pikle ,tabaklama ve krast aşamalarında asit pH'larda bekletilirken de fungus zararlarına maruz kalabilmektedir (12,13). Funguslar deri üzerinde değişik pigmentler ve lekeler oluşturmaları yanında salgıladıkları enzimlerle deriyi bozup parçalamaktadırlar. Kaliteli bir deri eldesi için işlem sırasında ve sonrasında deriyi mikroorganizma saldırılarından korumak gerekmektedir.

Bu çalışmada farklı fungusların koruma piklesi ve kromla tabaklama aşamalarında gelişimleri altı ay süre ile incelenmiş ve sonrasında işlenerek mamul hale getirilmişlerdir. Mamul deride de koruma piklesi ve krom tabaklama sonrasında altı ay küf zararına maruz kalmış derideki pigmentasyonlar incelenmiştir.

Materyal ve Yöntem

Materyal

Ham Deri

Bu araştırmada tuzlu yaş konservelenmiş yerli ırk koyun ham derileri kullanılmıştır. Ham derilerin konservasyonu sırasında herhangi bir biosid kullanılmamıştır.

Funguslar

Araştırmada kullanılan fungus türleri literatürlerde deri endüstrisinde geliştiği bildirilen fungus türlerinden seçilmiştir (3). Bunlardan *Trichoderma viride* (NRRL 1608) ve *Alternaria alternata* (NRRL 10593) Dr.İhsan Yaşa'dan, *Penicillium rubrum* ve *Cladosporium sp.* Prof. Dr.Gülay Turhan'dan, *Aspergillus niger* ise E.Ü. Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü, Temel ve Endüstriyel Mikrobiyoloji A.B.D. (TEM) kültür stoklarından temin edilirken., *Penicillium sp.*'de Menemen'de bulunan bir tabakhanenin derileri üzerinden izole edilmiştir.

Besi yeri

Mikrobiyolojik çalışmalarda test funguslarının üretimi ve stoklanması amacıyla malt ekstrat agar (MEA)(Merck) kullanılmıştır.

Yöntem

Derilerin İşlenmesi

Derilerin bir kısmı klasik bir koruma amaçlı pikle deri reçetesine uygun olarak işlenirken diğer bölümünde krom tabaklama işlemi uygulanmıştır .Bu reçeteler şöyledir:

Koruma Piklesi

Islatma:

%1000 su 22 °C

%0.05 Yağ giderme ajanı- 5 saat

Ön Etleme

Yumuşatma:

%1000 su 22 °C

%0.05 Yağ giderme ajanı-12 saat

Badana:

18 °Be'zırnık

28 °Be' kireç -3 saat

Yün yolma

Kireçlik:

%300 su 22 °C

%1 kireçlik yardımcısı

%1.5 zırnık

%3 kireç -15 dak.+12 saat

2.Kireçlik:

%300 su 22 °C

%2 kireç

%0.5 zırnık-10 dak. 12 saat

Etleme

Kireç Giderme

%200 su 30 °C

%1 Amonyum sülfat -45 dak.

Sama

%100 su 35 °C

%0.5 Amonyum sülfat -10 dak.

%1.5 Sama enzimi -45 dak. pH=8

Yağ Giderme

%1 Yağ giderici-20 dak.

+%150 su 30 °C -30 dak. Süz,yıka

Koruma Piklesi

%80 su 12 °Be' 5 dak.

%2 Formik asit- 30dak.

%1 Sülfirik asit- 1.5 saat pH=1.5

Sehpala

* *Derilerin bir kısmı ayrılır ve küf ekimleri yapılarak 6 ay gözlenir.*

Kromla Tabaklama

Yağ Giderme

%50 su 35 °C -10 dak.

%6 tuz 6 °Be'

%1 sodyum asetat- 20 dak. pH=3

%1 sodyum bikarbonat -45 dak. pH=4.2 Süz

%10 Gaz -1 saat

%100 su 35 °C Çalkala,süz.

%100 su 35 °C

%1 tuz

%0.5 yağ giderme maddesi- 20 dak, Süz

%300 su-3 sefer *10 dak.

Tabaklama

%70 su 30 °C

%6 tuz 6 °Be' -5 dak.

%1.5 formik asit-30 dak.

%0.4 sülfirik -60 dak. pH=3

%4 krom -45 dak.

%4 krom- 2 saat

%2.5 sodyum bikarbonat- 3 saat

pH=3.9 Süz,sehpala

Derilere küf ekimleri yapılarak 6 ay gözlenir.Küf gelişimleri tespit edildikten sonra deriler mamul hale getirilir.

Yıkama

% 300 su 35 °C

% 0.3 formik asit

%0.5 yağ giderici- 40 dak., Süz, Yıka

%150 su 35 °C

%4 krom-2 saat

%1 sodyum formiyat -1 saat, 1 gece beklet

%2.5 sodyum bikarbonat-90 dak. pH=5.5 Süz,yıka

%150 su 45 °C

%0.5 Amonyak

% 4 Bej renkli boya- 40 dak.

%100 su 75 °C

%6 Sentetik yağ

- %2 Doğal yağ- 1 saat
- %3 Akrilik dolgu- 30 dak.
- % 4 Reçineli dolgu-40 dak.
- %1.5 Formik asit -60 dak. pH=4

Soğuk su ile yıkama, sehpalama, askı kurutma, tavlama, gergi, zımpara

Mikrobiyolojik Analizler:

Her fungus MEA içeren tüplere inoküle edilerek 27 °C de bir hafta süre ile inkübasyon sonucunda gelişimleri sağlanmış ve her tüpe 9 ml steril saf su konup vortekste çalkalandıktan sonra fungus misel ve sporlarının derilerin cilt yüzüne eşit şekilde dağılımları yapılmaya çalışılmıştır. Deriler sarılarak naylon torbalara ayrı ayrı konmuşlardır. Deriler oda sıcaklığında 6 ay süre ile tutularak her ay izlenmişlerdir.

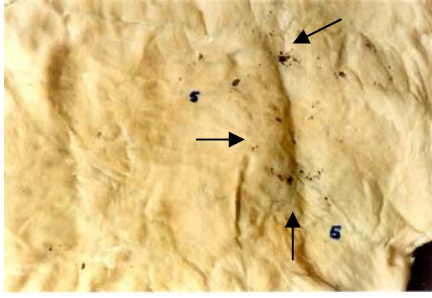
Bulgular ve Tartışma

Tabakhanelerde işlentiler sırasında *Aspergillus niger*, *Penicillium sp.*, *Trichoderma viride*, *Alternaria alternata*, *Cladosporium sp.*, *Mucor sp.*, *Fusarium sp.*, *Paecilomyces sp.* vb. yaygın olarak görülen funguslar arasındadır (1,3,7,8).

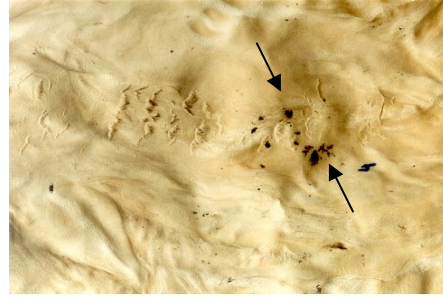
Fungusların pH istekleri göz önüne alındığında pikle, krom, krast ve bitkisel tabaklanmış hatta bitmiş mamul derinin dahi küf mantarlarınca besin maddesi olarak kullanılabildiği görülmektedir(11). Fungusların üremesinde en önemli faktörlerden biri de yeterli rutubetin substratta bulunmasıdır (4,15). Pikle ve kromlu derilerde bulunan %40-60 rutubet ile mamul derilerde %13-25 rutubet fungal gelişim için yeterli gelmektedir. Ayrıca ortamın rutubeti de fungus üremesinde etkilidir. Şöyle ki relatif rutubet % 70 den yukarı ise, higroskopik özellikte olan substratta rutubet miktarı düşük olsa bile zamanla küflenmeler ortaya çıkabilmektedir. Deriler sentetik liflerin aksine içinde buldukları havanın rutubeti ile dengeye gelirler. Özellikle sıcak ve nemli ülkelerde deri ürünlerinde, sıklıkla taşıma sırasında fungusların geliştiği tespit edilmiştir (2). Bazı kaynaklarda pikle deride az asit bulunursa mantar gelişimi olmadığı bildirilmekle birlikte(16) bazılarının da pikle deride yeterince asit bulunsa dahi mantarların gelişebileceği bildirilmiştir (14). Araştırma sonucunda inokülasyon sonrası pH'sı 1.5 olan koruma piklesi ve pH'sı 4 olan kromla tabaklanmış deride fungusların bir ay içinde geliştikleri tespit edilmiştir.

Funguslar deri üzerinde geliştikleri zaman kendi türlerine has renkler ve pigmentler oluşturmakla birlikte salgıladıkları enzimlerle de

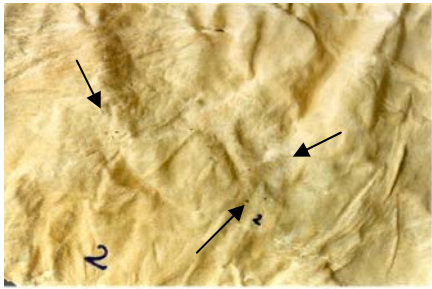
deriyi bozmak ve parçalamaktadırlar (6,9). Yapılan çalışmada fungusların kendilerine has renkte pigmentler üretmekle birlikte koruma amaçlı piklede olsun kromlu deride olsun bir ay sonrasında görülen gelişimin altı ay süresince hemen hemen aynı kaldığı tespit edilmiştir. Buna göre koruma piklesinde *Aspergillus niger* ile inoküle edilmiş derilerde siyah pigmentasyon ve özellikle misellerin olduğu kısımlarda daha yoğun bir gelişim (Şekil 1), *Cladosporium sp.*'de yine *Aspergillus niger*'e benzer siyah pigmentasyon ve misellerin olduğu kısımlarda daha yoğun bir gelişim (Şekil 2), *Alternaria alternata*'da siyah pigmentasyon fakat çok az bir gelişim (Şekil 3), *Penicillium sp.*'de siyah pigmentasyon ve çok az bir gelişim (Şekil 4), *Trichoderma viride*'de yeşil gölgesel ve çok az yüzeysel bir gelişim, *Penicillium rubrum*'da ise siyah pigmentasyon ve gölgesel bir gelişim görülmüştür. Wet blue deriler incelendiğinde de inoküle edilen fungusların koruma piklesi ile aynı renkte pigmentasyon verdikleri tespit edilmiştir (Şekil 5 ve Şekil 6).



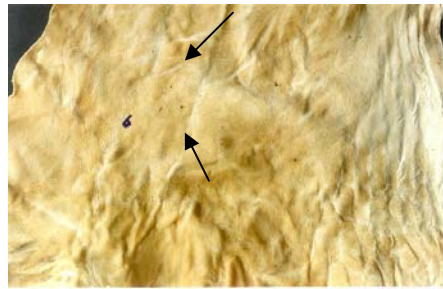
Şekil 1- Koruma piklesinde *Aspergillus niger* (6 ay) (Orj.)



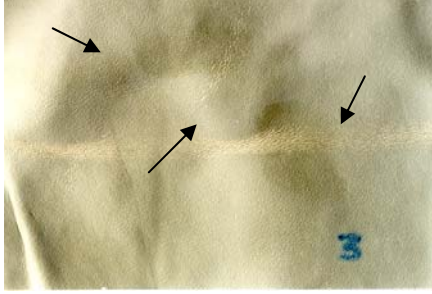
Şekil 2- Koruma piklesinde *Cladosporium sp.* (6 ay) (Orj.)



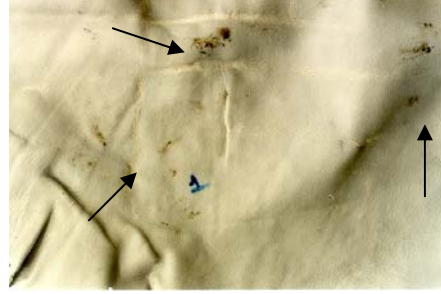
Şekil 3- Koruma piklesinde *Alternaria alternata* (6 ay) (Orj.)



Şekil 4- Koruma piklesinde *Penicillium sp.* (6 ay) (Orj.)



Şekil 5- Kromlu deride *Trichoderma viride* (6 ay) (Orj.)



Şekil 6- Kromlu deride *Penicillium rubrum* (6 ay) (Orj.)

Bazı mantar pigmentasyonları yıkamalarla çabucak uzaklaşırken bazıları bitmiş derilerde bile kalıcı renklenmelere neden olabilmektedirler (14). Araştırma bulgularına göre *Aspergillus niger*, *Penicillium sp.*, *Trichoderma viride*, *Alternaria alternata*, *Cladosporium sp.* koruma piklesi ve kromlu deride altı ay boyunca pigmentasyon oluşturmalarına rağmen süre sonunda yapılan işlemlerle deriden uzaklaşarak kalıcı bir lekeye neden olmamışlardır. Özellikle bej rengine boyanmış deride lekelerin olmayışı açıkça görülmektedir.

Sonuç

Araştırma bulguları göz önüne alındığında her ne kadar düşük asit ve yüksek oranda tuz içerse dahi koruma amaçlı piklede ve krom gibi metallerin oligodinamik etkisi bilinse de kromlu deride fungus gelişimi mümkün olabilmektedir. Funguslar deride geliştiklerinde kendilerine has pigmentler oluşturmakla birlikte bunlar genuslar arasında bile benzerlik gösterebilmektedir. Bu nedenle pigment rengine bakıp teşhiste bulunmak doğru değildir. Derilerde oluşan bu pigmentlerden bazıları kalıcı lekeler bırakabildiği gibi bazılarında ise bu lekeler işlenti sırasında deri üzerinden rahatlıkla uzaklaşarak kalıcı lekelerle sebep olmamaktadır. Öyle ki bu derilerden pastel renk tonlu deriler üretmek dahi mümkündür.

Özet

Bu çalışmada koyun ham derileri alınmış ve pikle ve kromla tabaklama aşamasına kadar herhangi bir koruyucu muammelesi olmadan işlenmişlerdir. Bu aşamalarda *Trichoderma viride* (NRRL 1608), *Alternaria alternata* (NRRL 10593), *Penicillium rubrum*, *Aspergillus niger*, *Cladosporium sp.* ve *Penicillium sp.* ile derilerin cilt yüzlerine inoküle edilmişler ve altı ay süre ile gözlenmişlerdir. Altı ay sonunda deriler standart bir reçeteye göre işlenerek bej rengine boyanmışlardır. Daha sonra bitmiş derilerdeki pigment oluşumları ve kalıcı lekeler incelenmiştir. Altı ay

süresince derilerde farklı pigment lekeleri oluşmasına rağmen deri mamul hale getirilince derinin bej renkli olmasına karşın herhangi bir kalıcı lekeye rastlanamamıştır.

Anahtar sözcükler:Funguslar, tabakhane, deri.

Kaynaklar

1. Adminis, U.,Huynh, C.,Money, CA, 2001, The Need For Improved Fungicides for Wet-Blue,International Union of Leather Technologists and Chemical Societies 16 Congress, Cape Town.
2. Anonymus, February 2001, Mould-cause and prevention, Leather International, Volume: 203, No:4708 ,UK.
3. Calnon, C.,N.,1985, Fungicides Used on Leather ,The Leather Conservation Centre, ,Northampton, 17.
4. Çolakoğlu,G.,1997,Fungal (Mantari) Büyüme İçin Kimyasal ve Fiziksel Çevre Koşulları, İstanbul, 272.
5. Harmancıoğlu,M.,Dikmelik, Y.,1993,Ham Deri, Özen Ofset.,İzmir,343 s.
6. Hakimoğlu, İ., 1995, Deri Sanayinde Fungisitler, Sepici Haber, Yıl:6, Sayı:8, İzmir.
7. Hausam,w.,1958, Bakterienschäden an Haut und Leder, Practischer Ratgeber über Vorkommen und Bekämpfung Dr. Sändig Verlag K-G, Weisbaden, Germany.
8. Karaboz, İ., 2001,Deri Mikrobiyolojisi Ders Teksiri, Basılmamış, 36 .
9. Krishnamurthy,V.S.,Sen,S.N. and Bsakaran,R.,1968, Anotes on Permanent Stain on Leather Caused By Fungi,Leather Science, 88-91.
10. Lindner,W., May 1998, Wet Blue Preservatives-Present and Future, World Leather, 61p.
11. Meriçli Yapıcı,B.,1998,Bitkisel Tabaklanmış Derilerde Sorun Oluşturan Küf Enfeksiyonlarının Bazı Fungisidlerle Kontrolü,Biyoloji A.B.D., Doktora Tezi.,Bornova-İzmir, 129.
12. Sarı,Ö., 1999, Uygulamalı Dericilik 1 Ders Notları, Basılmamış,E.Ü.Ziraat Fakültesi,Bornova-İzmir.
13. Sarı, Ö.,Eke,E.E,Afşar,A., 1999,Ham Deride Koruma Hataları ve Derilerin Bozulması Bülten.,TMMOB Ziraat Mühendisleri Odası,İzmir, 19.
14. Tancous, J.J,1986, Skin, Hide and Leather Defects , USA, 363.
15. Turhan,G.,2000,Mikoloji Ders Notları, Basılmamış,E.Ü. Ziraat Fakültesi,Bornova-İzmir.,130.
16. Unido, Acceptable Quality Levels in Leathers, 1976, New York, 46.