

Enzimatik Etki ile Kromlu Derilerdeki Kırışıklıkların Giderilmesi ve İşlemin Dayanım Özellikleri Üzerine Etkilerinin Araştırılması¹

**Altan AFŞAR² Gürbüz GÜLÜMSER³ M.Mete MUTLU³
Hasan ÖZGÜNAY⁴**

Summary

An Investigation About Elimination of Wrinkles on Chrome-Tanned Leathers by Enzymatic Action and Its Effect on Physical Properties

For some chrome-tanned leathers, wrinkles that occurred due to careless piling together with high pressure and effect of tanning materials are undesired properties. These areas cause economic lost. It's difficult to remove these wrinkles by regular processes, but an enzymatic method seems as a solution for that. By the way, if it is applied under uncontrolled conditions considerable protein lost and structural weakness are unavoidable. In this paper, enzymatic effect usage for elimination of wrinkles and further possible changes on physical properties are researched. It is concluded that wrinkles are removable by the enzymatic action and the resulting physical properties are also acceptable but it should be applied under controlled conditions because of the decreasing trends of physical properties.

Key words : Enzyme, wrinkles, goat skin

Giriş

Tabaklama işlemi sonrasında, derilerin özensiz istiflenmesiyle oluşan gelişigüzel kırışıklıklar, uzun süre istif basıncı altında beklediğinde ve tabaklayıcı maddenin fikse edici katkısıyla birlikte, derilerde açılması zor alanlar oluşturmaktadır. Bu kat izleri derinin düzgün görünümünü bozmakta, kaliteyi düşürmekte, alan ve bunların sonucu olarak da ekonomik kayba neden olmaktadır. Bu sorun, normal işlenti proseslerinde giderilememektedir. Açık ve traş makinalarında

¹ Bu proje EBİLTEM ve TURKUVAZ Mak.Kim.San.Tic.A.Ş. tarafından desteklenmiştir

²Doç.Dr.E.Ü.Mühendislik Fakültesi, altanaf@bornova.ege.edu.tr

³Prof.Dr.E.Ü.Mühendislik Fakültesi

^{4,5}Ar.Gör. .E.Ü.Mühendislik Fakültesi

uygulanan ek mekanik etki de yetersiz kalmaktadır. Uygun çözüm, ikinci bir enzimatik işlem olabilmektedir. Geleneksel sama işlemi, deri üretim proseslerinden kireç giderme işlemi sonrasında alkali proteazların kullanımı ile gerçekleştirilmektedir(9). Ham deri yapısında bulunan globüler proteinler parçalanmakta ve strüktür açılımı sağlanmaktadır.

Tabaklama sonrası katyonik yüke sahip derilerdeki kırışıklıkların açılması amacı ile alkali proteazlar kullanılamaz. Bu amaçla; *Aspergillus satoi*, *Penicillium roqueforti*, *Aspergillus niger* gibi funguslardan elde edilen ve asit ortamda işlerlik gösteren enzimlerden yararlanılabilir (5,13) .

Farklı sınıflara ait pankreatik, bakteriyel ve fungal enzimler değişik pH ve sıcaklıklarda işlerlik gösterirler. Örneğin; pankreatik proteaz pH 7.5 – 8.5 arasında aktif iken, fungal proteaz pH 3.5 – 5, bakteriyel proteaz ise pH 6 dan başlayan pH 10-11'e kadar olan aralıkta aktivite gösterir(4).

Enzimler, diğer proteinler gibi peptid bağları ile bir arada tutulan uzun zincirli aminoasitlerden oluşurlar. Besinleri enerji ve yeni hücrelere dönüştürmelerinin yanısıra metabolik prosesleri kontrol etmek sureti ile yaşamsal bir işlevi yerine getirirler ve tüm canlı hücrelerde bulunurlar. Enzimler aktiflenme enerjisini düşürürler, çok az miktarlarda bile kullanıldıklarında çok yavaş ilerleyen prosesleri hızlandırır, prosesler sırasında tüketilmezler. Bu nedenle enzimler biyolojik katalizörler olarak bilinir. Besin maddelerinin daha basit bileşiklere parçalanmasında rol oynarlar. Örneğin; pepsin, tripsin ve peptidazlar proteinleri aminoasitlere; lipazlar, yağları gliserol ve yağ asitlerine; amilazlar ise nişastayı basit şekerlere parçalar(6,8). Asit, baz, metal ve metal oksitler gibi inorganik katalizörlerle kıyaslandıklarında oldukça spesifiktirler. Ayrıca, enzimlerin katalitik aktiviteleri doğal yapılarının korunmasına bağlıdır ve çok küçük değişimler bile bu aktivitede önemli sapmalarla sonuçlanabilir(8).

Günümüzde tıp, farmakoloji ve gıda sanayinde büyük ölçüde kullanım alanı bulan enzimler, aslında deri sanayinde dericilik sanatının başladığı günden bu yana kullanılmaya başlanmıştır. Ancak, enzimlerden hazır ticari preparat olarak yararlanılmaya 1909 yılında Otto Röhm'ün pankreas enzimini izole etmesi ve bu preparatı sama maddesi olarak kullanıma sunması ile başlamıştır(12). Sonraki dönemlerde bitkisel, hayvansal, bakteri ve fungus kültürlerinden izole edilebilen çeşitli tür ve nitelikteki enzimlerden deri sanayinde; yumuşatma, kireçlik, kıl ve yağ giderme, pikle ve kromlu deri strüktürünün açılması, etleme ve kromlu deri atıklarının saflaştırılması ve atıksuların temizlenmesine

kadar çok sayıda proseste kullanım alanı bulmuş, kullanımları giderek yaygınlaşmıştır(5,7,12).

Son dönemlerde, gerek yetersiz sama etkisine maruz kalmış ve gerekse hatalı uygulama sonucu beklemeye kırışıklar meydana gelmiş pikle ve kromlu (wet-blue) derilerin bu olumsuzluklarının giderilmesinde, özellikle asidik sama enzimlerinin kullanımı yaygınlaşmaktadır. Ancak, bu işlem sırasında deri materyalinden bir miktar protein kaybı sözkonusu olduğundan, derinin dayanım değerlerinde kimi olumsuz değişiklikler beklenmektedir(1,3,11).

İşletmelerde kullanılan enzim miktarı ve süreler farklı ve denetimsiz olabilmektedir. Oysa, bir deri işletmesinde istenen nitelikte bir örnek ürünün eldesi; kullanılan malzeme, alet ekipman, işlenti yöntemi ve insan faktörünün yanı sıra, büyük ölçüde uygulanan işlemlerin yerinde ve zamanında denetimine bağlıdır(2). Öte yandan, mamül derilerin kullanım amaçlarına uygun olarak belirli fiziksel özellikleri taşımaları istenmektedir. Bilinçli uygulanmayan bir enzimatik işlem ile bu istemler risk altına atılmaktadır. Bu çalışmada, denetimli koşullar altında yapılan asidik sama işlemi ile hem kırışıklıkların optimal olarak açılması, hem de işlem sonrası deri dayanım özelliklerinde meydana gelen değişimlerin ortaya konması ve bulguların sanayiye aktarılması projenin amacını oluşturmuştur.

Materyal ve Yöntem

Materyal

Araştırmada materyal olarak, krom kırışığı kusuruna sahip, Afrika kökenli kromlu keçi derileri kullanılmıştır. Deriler, araştırma materyalinin bir örnekliliğini geliştirmek ve sayısını arttırmak amacı ile sırt çizgisinden iki eşit parçaya ayrılmıştır.

Yöntem

Derilerin İşlenmesi

Deriler, işaretlendikten sonra tartımları yapılmıştır. Bir ön yıkama sonrası enzim etkisine maruz bırakılmayacak kör örnekler ayrılmış, diğerlerine 38 °C de asidik sama işlemi kontrollü olarak uygulanmıştır. 10 dakikalık aralıklarla enzim etkisi ve kırışıklıkların açılma oranı kontrol edilerek 45 dakikalık uygulama sonunda yeterli görünen işleme son verilmiştir. Daha sonra her iki grup deriler birleştirilerek giysilik amaçlı üretilmek üzere: krom retenaj, nötralizasyon, boyama ve yağlama, fiksasyon işlemleri ile yaş işlenti basamakları tamamlanmıştır(Çizelge 1).

Çizelge 1. Derilerin yaş işlenti reçetesi

İşlem	Ürün	°C	Miktar (%)	Süre (dk)	Düşün-celer
Yıkama	Su	35	200		
	Formik Asit		0,2		
	Yağ Alkol Poliglikoeter esaslı noniyonik yıkama maddesi		0,2	30	
Yıkama	Su	35	200	15	
Asidik Sama	Su	38	200		
	Asidik sama enzimi		1	45	10 dk. Aralıkla kontrol
Krom Retenaj	Su	38	100		
	Tankrom		2	90	
	Sodyum formiat		0,5	30	
	Sodyum bikarbonat		0,2	30	
Nötralizasyon	Su	35	100		
	Sodyum formiyat		1,5	30	
	Sodyum bikarbonat		1,5	30	
	Akrilik reçine		2	30	pH 5.5
Yıkama	Su	40	200	15	
Boyama	Su	35	100		
	Amonyak		0,5	10	
	Boya		4	30	
	Su	50	50		
Yağlama	Sülfite hayvansal yağ		5		
	Kombine yağlama maddesi		2		
	Yağ asidi derivatı		5		
	Lesitin		1	60	
Fiksasyon	Formik asit		1	20	
	Formik asit		0,5	20	
	Formik asit		0,5	20	pH 3.8
Yıkama	Su	30	200	10	

Yaş işlemler sonrası sehpalanan deriler, istif halinde sabaha kadar bekletilmiş, ardından asılarak kurutulmuştur. Kuruyan deriler tav, açkı ve gergi işlemleri tamamlandıktan sonra fiziksel testlere hazırlanmıştır.

Fiziksel Testler

Araştırma materyalinin yapısında ikinci bir enzimatik işlerlik sonucu meydana gelen değişikliklerin fiziksel dayanım parametrelerini ne ölçüde etkilediğinin saptanması amacı ile Türk Standartları

Enstitüsü Mamul Deri Standartlarından: TS-4113, TS-4114, TS-4115, TS-4117, TS-4118, TS-4119, TS-4131, TS-4138 kullanılmıştır(14).

Bulgular ve Tartışma

Çizelge 2. Deri örneklerinden elde edilen fiziksel test sonuçları

		Kopma mukav.	% Uzama	Yırtılma mukav.	Dikiş Yırtılma	Çatlama Kuv	Çatlama uzaması
Enzimsiz1	A	328	64	37	114	24	13,24
	B	312	52	39	104	28	12,51
Enzimsiz2	A	213	60	51	117	26	14,67
	B	265	70	46	151	40	15,38
Enzimsiz3	A	229	60	33	91	30	13,95
	B	328	66	35	117	30	15,44
Enzimsiz4	A	222	78	35	100	34	14,37
	B	229	70	34	78	20	12,67
Ortalama		265	65	38	109	29	14,02
Enzimli1	A	218	50	41	98	30	14,73
	B	170	60	39	103	32	14,6
Enzimli2	A	201	72	52	105	14	12,6
	B	172	62	47	112	30	13,98
Enzimli3	A	254	58	39	100	36	12,57
	B	264	62	40	96	28	14,39
Enzimli4	A	220	60	32	97	34	14,17
	B	222	72	36	96	28	14,62
Enzimli5	A	266	62	36	102	24	13,52
	B	307	58	34	111	22	13,05
Enzimli6	A	220	64	38	102	26	15,3
	B	254	82	36	98	28	15,88
Enzimli7	A	252	68	33	100	26	13,13
	B	209	66	36	89	18	12,03
Enzimli8	A	222	60	26	101	18	12,48
	B	205	54	28	86	28	13,36
Ortalama		228	63	34	92	26	13,77

Kopma Dayanımı ve Kopma Anındaki Uzama

Kopma dayanımı; artan bir kuvvet etkisi altında kalan deri birim alanının, kopma anında bu kuvvete karşı gösterdiği direncin daN/cm² olarak değeridir. Bu anlamda; enzim etkisi uygulanmayan kör grubun kopma dayanımı değer ortalaması 265 daN/cm² olarak ve bu anda gösterdiği uzama değeri %65 olarak bulunmuştur. Kırışıklıkların

giderilmesi için enzim uygulaması yapılan derilerde ise ortalama kopma ve yüzdesel uzama değerleri sırası ile 228 daN/cm² ve %63'dür.

Her iki grubun kopma değeri sonucu, aynı özellik yönü ile UNIDO (United Nations Industrial Development Organization) tarafından önerilen giysilik deri sınır değeri olan minimum 100 daN/cm² ile karşılaştırıldığında bu amaç için uygun olduğu, dayanım değerinde düşme olmasına karşın gereken sınırın üzerinde bulunduğu anlaşılmıştır(15).

Dikiş Yırtılma Dayanımı

Mamül derilerin kullanım şartlarında dikiş yerlerindeki yırtılmaya karşı dayanım özelliklerini belirlemeye yönelik Dikiş Yırtılma Dayanımı testi kullanılır. Giysilik ve ayakkabılık gibi, kullanımında dikiş yerine yük binebilen deri ürünlerinin birleşme yerlerinden ayrılıp ayrılmayacağı uygulanan bu test sonucu belirlenir(2). Enzim uygulanmayan örneklerin dikiş yırtılma dayanımı değerleri ortalaması 109 daN/cm bulunurken, enzim uygulaması yapılmış örneklerin ise 92 daN/cm'lik ortalama bir dayanım değerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Değerler karşılaştırıldığında yine kopma dayanımında olduğu gibi, enzim uygulaması yapılmış örneklerin dikiş yırtılma değerlerinde bir azalma saptanmıştır. Ancak sonuçlar kabul edilebilir sınırlar içerisindedir(15).

Yırtılma Dayanımı

Yırtılma dayanımı; derilerin üzerlerinde standart şablonla açılmış kesik ya da deliği yırtmaya yönelik uygulanan kuvvete karşı gösterdiği direncin daN/cm cinsinden değeridir. Araştırma kapsamında yapılan test sonucunda; enzim uygulamasız örneklerde yırtılma dayanımı ortalaması 38 daN/cm, enzim uygulanan örneklerde ise söz konusu değer 34 daN/cm olduğu bulunmuştur. Yine, enzim uygulanan örneklerin dayanım değerleri ortalamalarının, enzim uygulanmayan örnek değerlerine göre düşük olduğu dikkat çekmektedir. UNIDO'da kromla tabaklanmış giysilik deriler için önerilen minimum 15 daN/cm'lik sınır değeri ise her iki örnek grubu da karşılamaktadır(15).

Sırça Dayanımı ve Gerilebilirlik

Bir bilye uçlu milin zorlaması ile deri cildinin uzama, çatlama ve patlama özelliklerini belirlemeye yönelik olarak kullanılan sırça dayanımı ve gerilebilirlik testi, genellikle ayakkabı yüzük olarak kullanılacak deriler için özel bir öneme sahiptir. Ancak yapılan

çalışmada kırışıklıkların açılması amacıyla uygulanan enzimatik etki sonucu derilerin fiziksel dayanım özelliklerinde meydana gelebilecek değişimler araştırıldığından, söz konusu test elde edilen deri örneklerine de uygulanmış ve enzim uygulanmayan örneklerin cilt çatlama kuvveti ortalamaları 29 kgf, çatlama anındaki uzama ortalamaları 14.02mm olarak tesbit edilmiştir. Buna karşın enzim uygulanan örneklerin çatlama kuvveti ortalama değeri 26 kgf, çatlama anındaki uzama ortalaması 13.77mm olarak saptanmıştır. Bu sonuçlar gözönüne alındığında enzim uygulaması ile sırça dayanım değerlerinin az da olsa gerilediği, gerilebilirlik değerlerinin ise bir birine yakın olduğu saptanmıştır. Lastometre test cihazında ölçümü yapılan yüzlük derilerden istenilen fiziksel test sonuçları genellikle sırça çatlama anında 7.00 mm uzama ve 20 kg'lık kuvvet şeklindedir(10).

Sonuç

Araştırma kapsamında, kırışıklık kusuruna sahip keçi derilerinin bu olumsuzluğu giderilmiş ve kullanılan asidik sama işleminin mamül derilerin dayanım özellikleri üzerine olan etkisi belirlenmiştir. Bu amaçla asidik sama işlemi denetimli olarak uygulanmış ve enzim etkisiyle söz konusu kırışıklıkların belirginliğinin oldukça azaldığı 45 dakikalık süre sonunda işleme son verilmiştir. Asidik sama işlemi uygulanan ve uygulanmayan deri örneklerinden aynı işlenti reçetesine göre üretilen mamül derilerde çeşitli fiziksel testler yapılmıştır. Elde edilen veriler değerlendirildiğinde tüm örneklerin dayanım özelliklerinin UNIDO'nun giysilik deriler için belirlediği standart değerleri sağladığı saptanmıştır. Ancak, kırışıklıkların açılması amacıyla asidik sama işlemi ile ikinci kez enzim etkisi uygulanan deri örneklerinin tüm dayanım parametrelerinde, enzim etkisi uygulanmayan örneklerin dayanım değerleri ortalamalarına göre, azalmaların belirlenmesi; deri sanayinde işlemin çok denetimli bir şekilde yapılması gerektiğini, karşıt durumda mamul derilerde dayanım kaybının ve buna bağlı kalite ve standart düşüklüklerinin söz konusu olabileceği sonucunu ortaya koymuştur.

Özet

Bazı kromla tabaklanmış derilerde, özensiz istif ve depolama sırasında tabaklama maddeleri ve yüksek basınç etkisi ile meydana gelen kırışıklıklar arzu edilmeyen özelliklerdendir. Bu bölgeler ekonomik kayba neden olurlar. Bu kırışıklıkların klasik işlemlerle giderilmesi zordur, ancak enzimatik bir yöntem buna çare olarak görülmektedir. Bunun yanısıra bu enzimatik etki, kontrolsüz şartlarda uygulanırsa bir miktar protein kaybına ve strüktürel zayıflığa yol açar. Bu çalışmada; enzimatik etkiyle kırışıklıkların giderilmesi ve derilerin fiziksel dayanım

özelliklerinde meydana gelmesi muhtemel değişimler araştırılmıştır. Sonuç olarak kırışıklıkların enzimatik etki ile giderilebileceği ve elde edilen fiziksel test sonuçlarının kabul edilebilir olduğu, ancak fiziksel test sonuçlarındaki azalma eğiliminden dolayı işlemin kontrollü şartlar altında uygulanması gerektiği saptanmıştır.

Anahtar sözcükler: Enzim, Kırışıklık, Keçi Derisi

Kaynaklar

1. Afşar, A., 1983. Kürk-Süet Deri Özelliklerinin Kimi Yerli Koyun Irklarında Araştırılması. (Doktora Tezi). Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu Veterinerlik ve Hayvancılık Araştırma Grubu Proje No:VHAG-492.
2. Afşar, A., 1986. İşlem Kontrolleri. Giysilik Deri Üretimi ve Sorunları Semineri. 1-23. T.C. Sanayi ve Ticaret Bakanlığı, Sınai Geliştirme Merkezi Genel Müdürlüğü, SEGEM. Ankara.
3. Cabeza, L.F., Taylor, M.M., Brown, E.M., Marmer, W.N., 1997. Influence of Pepsine and Trypsin on Chemical and Physical Properties of Isolated Gelatine from Chrome Shavings. Journal of American Leather Chemists Association, 200-207.
4. Deselnicu, M., Bratulesco, V., Siegler, M., Anghel, A., 1994. A New Enzyme Process For Improved Yield And Softer Leather. Journal of American Leather Chemists Association, 352-356.
5. Feigel, T., 1998. Use of enzymes in the Beamhouse- Possibilities and Imitations. World Leather, May, 54.
6. Holme, D.J., Peck, H., 1997. Analytical Biochemistry. Pierson Education, Harlow, England, 488.
7. http://enzymes.novo.dk/enzymes/industries_Leather.htm
8. <http://www.maps-enzymes.com/enzymes.htm>
9. Ivanova, D., 2000. Bating with Protease and Lipase. Leather, November, 35.
10. Landman, A., 1999. Leather Technologist Pocketbook. Physical Testing, Chapter 14, The Society of Leather Technologists and Chemists, East Yorkshire, England, 232.
11. Rasmussen, L., 2002. Wet Blue Enzymes – New Treatment for Area Gain., World Leather, February-March, 44.
12. Sarı, Ö., 1992. Deri Teknolojisinde Enzimlerden Yararlanma. Deri Dünyası, 2(7):6-11.
13. Sarı, Ö., 1992. Deri Teknolojisinde Enzimlerden Yararlanma. Deri Dünyası, 2(8):9-14.
14. T.S. (4113, 4114, 4115, 4117, 4118, 4119, 4128), 1984. Türk Standartları Enstitüsü Ham ve Mamul Deri Standartları, Ankara.
15. UNIDO, 1976. Acceptable Quality Levels in Leathers. New York, United Nations.