

Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen

Nr. 28 1990

Miljøvenlig afhåring ved hjælp af
mælkesyre eller beslægtede,
organiske kemikalier - hovedrapport

Miljøministeriet **Miljøstyrelsen**

Strandgade 29, 1401 København K, tlf. 31 57 83 10

504.064.43 : 675

B42-1

ex. 3

37387

Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen, nr. 28/1990

Miljøvenlig afhåring ved hjælp af mælkesyre
eller beslægtede, organiske kemikalier

Med tillæg om miljøvenlig afkalkning

Hovedrapport

Willy Frendrup og Stefan Rydin
Dansk Teknologisk Institut. Miljøteknik

MILJØSTYRELSEN
BIBLIOTEKET
Strandgade 29
1401 København K

Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

INDHOLDSFORTEGNELSE

	<u>Side</u>
1. Baggrund	1
2. Forsøg	3
3. Resultater	4
4. Økonomi	10
5. Behov for videre arbejde	13

1. Baggrund

Nærværende rapport omfatter udvikling af en ny hårskårende afhåringssmetode, finansieret inden for udviklingsprogrammet for renere teknologi 1987-1989, administreret af Miljøstyrelsen, med delfinansiering fra Nordisk Læderforskningsråd. Endvidere rapporteres forsøg med afkalkning og pyring med lavt nitrogenudslip, finansieret af Nordisk Læderforskningsråd og Winthers Garveri A/S.

Projektet blev fulgt af en styregruppe med følgende medlemmer:

Helle Rønsberg (formand)	Miljøstyrelsen
Birthe Jessen	Chr. Hansens Laboratorium A/S
Lars Rasmussen	Nordisk Læderforskningsråd
Stefan Rydin	Teknologisk Institut
Finn Volstrup	Specialarbejderforbundet i DK
Jørgen Winther	Foreningen af danske læderfabrikanter

Under den senere del af arbejdet deltog Jørgen Prins og Niels Henrik Sørensen fra Novo-Nordisk A/S i styregruppens møder.

Hovedgangen i anvendelsen af den friske hud til læder omfatter fire trin: 1) Elimination af alle uønskede bestanddele, herunder hår og underhud (disse processer kaldes under et for kalkhuset). 2) Garvning af den således rensede hudsubstans (collagen). 3) Våde efterbehandlinger til finjustering af læderegenskaberne. 4) Tørre behandlinger af læderoverfladen. Alt det her rapporterede vedrører kalkhusprocesserne. I garveriet benævnes varen huder (eller skind), indtil hårerne er fjernet. Dernæst benævnes den bløsser indtil garvningen, og efter garvningen taler man om læder.

BOD, nitrogen

Siden ca. 1900 har det været normal praksis at fjerne hårerne fra huder og skind ved at bringe hårsubstansen i opløsning. Opløsningen af hårerne er enkel og økonomisk, men er i flere henseender uhensigtsmæssig i vor tid. De opløste hår betyder et stort udslip af organisk substans og nitrogen (kvælstof, kvæve). Dette lader sig ganske vist nedbryde biologisk, men omkostningerne herved er stærkt stigende, bl.a. som følge af stigende krav til spildevandsrensningen (vandmiljøplanen). Hertil kommer, at elimination ved biologiskrensning indebærer et energiforbrug og ødelæggelse af en nyttig proteinkilde. Erstatning af den håropløsende afhåring med en hårskårende vil således være et særdeles ønskværdigt eksempel på renere teknologi.

Vandmiljøplanen

Et andet hensyn som taler imod den håropløsende afhåring, er den fremherskende interesse for anilinlæder, ofte i lyse farver. Ved opløsningen af hårene trænger afhåringsmidlet ofte ikke ned i hårsækkene, og hårrødderne efterlades derfor ofte i læderet, hvilket kan give narven (læderoverfladen) et mindre rent udseende og forringe dens egenskaber i øvrigt.

Der er derfor flere grunde til, at det vil være ønskeligt at finde en afhåningsmetode, som specifikt angriber det tynde lag (basalmembranen), som skiller hår og overhud (epidermis) fra læderhuden (corium), uden at angribe hverken hud- eller hårsubstans. Eftersom basalmembranen poser ned omkring hårsækkene, bør man på denne måde også kunne fjerne hårrødderne.

For at en hårskånende metode skal nå til praktisk anvendelse, må den opfylde følgende krav:

Krav til metoden

Afhåringstid højst 24 timer (i modsat fald ville der kræves en stærkt øget kapacitet af kalkhuset)
Lavere forurening (alt taget i betragtning)
Renere bløsсе
Intet angreb på narven
Blødt læder

Endvidere vil
større rendement (arealudbytte) end ved den
håropløsende afhåring og
lav forgiftningsrisiko på arbejdspladsen
være særlig ønskværdige.

Mælkesyreafhåring

Vore afhåringsforsøg tog udgangspunkt i en hårskånende afhåring, opfundet af professor E. Heidemann, Darmstadt, hvor hår og overhud kan stryges af i et sammenhængende lag, og man opnår en meget ren og glat bløsсе. En afgørende ulempe er dog, at afhåringstiden ikke har kunnet bringes under 2 - 2 1/2 døgn. Metoden var oprindelig baseret på en mælkesyregæring med velle som substrat, men det viste sig senere, at også ren mælkesyre og andre organiske syrer kunne anvendes.

Afhåringen synes at bero på en hydrodrop effekt (brydning af hydrogenbindinger), knyttet til grænselaget mellem narv og overhud. Mekanismen bringer også hudens interfibrillærsubstans (grundsubstans) i opløsning, således at man opnår et blødt læder.

pH og temperatur

Processen har temperaturopimum ved 32 - 33°C. pH-grænsen opadtil bestemmes af, at virkningen er knyttet til den udissocierede syre; pH-grænsen nedadtil bestemmes af risiko for syresvelning. Ved mælkesyre eller myresyre ligger pH-optimum omkring 3,6 - 3,8 (0,6 - 1,0% NaCl i badet). Reaktionen mellem hud og syre sker langsomt, således at huden under hele procesiden forbruger mere syre.

Bløssen sveller næsten ikke under disse betingelser, hvorfor man får meget glatte bløsser, og risikoen for slidskader er ringe. Der efterlades ligesom ved andre hårskårende afhåninger nogle resthår hist og her, således at der kræves en efterbehandling med kalk og natriumsulfid. Behandlingstid og kemikaliedosering kan dog holdes på et lavt niveau, og resthårene er ikke immuniserede.

2. Forsøg

Vor oprindelige hensigt var at gøre Heidemanns metode praktisk anvendelig ved at sænke afhåringstiden tilstrækkeligt, at udvikle en teknologi for praktisk anvendelse af bakteriekulturer i garveriet samt at løse eventuelle mekaniske problemer i forbindelse med hårfjernelsen. Den fornødne sænkning af procesiden ville vi søge at opnå ved egnede bakteriekulturer, suppling med egnede hydrotrope stoffer og ved optimering af procesbetingelserne i øvrigt. Endvidere måtte naturligvis læderegenskaber og den resulterende spildevandsbelastning kortlægges.

Syrer plus enzymer

Vor opmærksomhed vendtes dog hurtigt mod en kombination af hydrotrope midler (organiske syrer) med egnede enzymer. Hårskårende afhåring ved hjælp af enzymer har været kendt siden 1912; men det har været vanskeligt at opnå tilstrækkelig afhåring uden tillige at angribe narven (nubukisering) eller i værste fald selve hudsubstansen. Derfor er metoden hidtil mest blevet anvendt i tilfælde, hvor kvaliteten af de vundne hår (uld) er hovedsagen. Vi havde imidlertid en begrundet formodning om, at man måtte kunne finde enzymer, som specifikt angriber basalmembranen og derved skiller hår og overhud fra huden og dens narvlag uden at angribe nogen af delene.

Ved indledende forsøg i rystekolbe gennemprøvede vi en række mælkesyrekulturer og enzymer. De bedst egnede kombinationer blev gennemprøvet i Garverforsøgsstationens forsøgsgarveri (6-7 kg

hud pr. parti), hvorved læderegenskaber og spildevand kunne bedømmes.

Forsøg med af-kalkning-pyring

Nitrogen forekommer i udsippet fra samtlige kalkhusprocesser. En væsentlig kilde foruden opløste hår og andre proteiner fra afhåringen er udsippet fra afkalkning og pyring (pH-sænkning og enzymbehandling af de alkaliske bløsser før garvningen). Den del af dette, som består i opløst hudprotein og selve enzymet, kan ikke undgås; men hovedparten af nitrogenet skyldes ammoniumsalte, som anvendes til pH-sænkningen og som fortyndingsmiddel i de fleste pyreenzymer. Vi fulgte derfor tillige forsøg på et garveri med en nyudviklet metode, hvor pH sænkes med kuldioxid, og der anvendes et ammoniumsaltfrit enzympræparat.

(Fra garvning og efterfølgende processer kommer et mindre nitrogenudslip, som dels skyldes overslæb fra kalkhuset, dels anvendelse af nitrogenholdige kemikalier. Det sidstnævnte kan i stor udstrækning løses ved substitution, hvilket dog ikke er efterprøvet i forbindelse med nærværende forsøg).

3. Resultater

Ved forsøgene i rystekolbe og forsøgsgarveri fandt vi et egnet enzym, som sammen med organiske syrer (mælkesyre, oxalsyre eller myresyre) kunne bevirkede den ønskede afhåring på 29 timer mod 72 timer med mælkesyre alene. Enzymet havde ikke tilstrækkelig effekt uden organisk syre, og brug af syre uden enzym tog for lang tid. Kombinationen af syre og enzym medførte endvidere den fornødne oplukning af huden (opløsning af hudens interfibrillærsubstans).

Afhåring på 17 timer

Afhåringstiden kan sænkes yderligere ved opskalering (kraftigere mekanisk påvirkning af huderne). Afhåringstiden har kunnet bringes ned til 17 timer ved kørsel i pilot scale. Syreforbruget er 0,20 - 0,25 ækvivalent pr. kg råvare.

Der gennemførtes et enkelt forsøg med bakteriekultur i forsøgsgarveriet; men metoden blev opgivet, fordi processtiden blev for lang, og man ikke kunne sænke spildevandsbelastningen ad denne vej. Desuden havde vi fundet en løsning, som er enklere, og som muliggør brugen af billigere organiske syrer. Det skønnedes derfor formålsløst at søge den relativt komplicerede

teknik med bakteriekulturer introduceret i garverierne.

Receptur

Vort receptur er i hovedtrækkene som følger (procentsatser regnet på mængden af råhud):

Udblødning. Som normalt eller sur, enzymatisk hovedudblødning.

Afhåring. Ca. 100% H₂O, 32°C

1% NaCl

0,3% enzym

0,3% detergent

Omdrejning uafbrudt natten over. Syredoseringen styres med titrator, således at pH fastholdes på 3,6 - 3,8 (forbrug 0,20 - 0,25 økvivalent syre/kg saltvægt). Badet cirkuleres via en rotérende eller vibrerende si.

Skylning. 1/4 time

Efterkalkning. 1 - 2% Na₂S (60%)
i 10% H₂O₂, 20°C

1 time

+ 3% kalk

150-300% H₂O, 20°C

2 timer

Skylning

Skavning, evt. spaltning

Afkalkning, pyring

De anførte vandmængder er kun vejledende. Vandforbruget vil bl.a. afhænge af, om processerne udføres i valke eller mixer. En lille vandmængde under afhåringen vil øge valkeeffekten og dermed fremme afhåringen.

Læderegenskaber

Med hensyn til læderegenskaber opnåedes en god narvfasthed (skønt man på forhånd kunne have frygtet tendens til løsnarvethed), og også tilfredsstillende greb (følelsen af læderet i hånden) og farveegalitet (ensartethed henover fladen) blev opnået. Narvglatheden var af variabel standard, specielt ved uhensigtsmæssig indstilling af procesparametrene (kemikaliedosering, temperatur). Mikrofotos af snit gennem forsøgs-læder og læder fra en normal kalk-sulfid-afhåring viser, at der den nye metode til forskel fra den håropløsende afhåring opnås en tilbundsgående oprensning af hårsækene.

Afhåringen ved hjælp af bakteriekultur krævede 48 timer, og greb og fjernelsen af resthår var ringere end ved de øvrige forsøg.

En nærmere vurdering af en eventuel rendementsgevinst kræver forsøg i større skala.

CO_2 -afkalkning

Forsøgene med CO_2 -afkalkning viste ingen mærkbare ændringer af læderegenskaberne (forsøgene er ført op i stor skala). Med hensyn til den praktiske gennemførelse er der en tendens til, at afkalkningstiden øges lidt. Når man spalter i kalkhuset, er virkningen heraf minimal; men det forlyder fra udlandet, at det er vanskeligt at opnå en tilstrækkeligt hurtig penetration ved uspalte huder. Den nyudviklede afhåningsmetode efterlader mindre kalk i bløsserne end den håropløsende afhåring; og den nye metode fremskynder derfor afkalkningen og muliggør en formindskelse af CO_2 -forbruget (konstateret ved garveriforsøg).

Forureningsmængder Fra et typisk garveri med håropløsende afhåring og afkalkning med ammoniumsalte kan man regne med følgende udslip til spildevandet (regnet i kg/t råvare):

	Udbloeden ning	Afhåring pyr	Afkalkning- pyr	Pickling, garvning og eftf. processer	Virksomheden i alt
BOD ₅	11	29	3	17	60
COD	29	88	7	51	175
Total Kjeldahl nitrogen	1.5	6.0	4.9	1.9	14.3
Organisk bundet nitrogen	1.5	5.7	0.9	0.7	8.8
Ammonium-nitrogen	0	0.3	4.0	1.2	5.5
Sulfid (S ²⁻)	0	3-5	0	0	3-5

En mere detailleret opsplitning af kilderne til nitrogen-udslippet viser følgende fordeling (ligeledes i kg/t råvare):

	Organisk bundet nitrogen	Ammonium- nitrogen	Total Kjeldahl nitrogen
Udbloëdning	1.5 ¹⁾ 2) (H)		1.5
Afhåring	5.7 (H)	0.3 (H)	6.0
Afkalkning-pyring ³⁾	0.9 (H)	4.0 (K)	4.9
Pickel, garvning ³⁾	0.5 (H)	0.6 (K)	1.1
Efterbehandlinger	0.2 (K)	0.6 (K)	0.8
Fra huderne i alt	8.6	0.3	8.9
Fra kemikalier i alt	0.2	5.2	5.4
Udslip i alt	8.8	5.5	14.3

(H): fra huderne (K): fra kemikalier

- 1) kan variere med hudens tilsmudsning
- 2) kan variere med hårlængden
- 3) overslæb fra afkalkning-pyring

De anførte tal er som nævnt typiske værdier.
 Total-udsip indtil 70-80 kg BOD₅ og 20-21 kg N pr. t råvare kan forekomme ved iñddrift af stærkt tilsmudsede, langhårede huder.

Af garveriets samlede nitrogenudsip er ifølge det ovenstående ca. 38% tilsat som kemikalier, overvejende som ammoniumsulfat til afkalkning.

Hudernes bidrag til nitrogenudsippet har følgende kilder:

1. Hudproteiner af forskellig art, som skal bringes i opløsning inden garvningen og derfor repræsenterer et nulpunkts-udsip.

2. Gødning og andet smuds. Forholdsregler til formindskelse af dette bidrag må træffes af landbrug, slagterier og hudehandel.

3. Opløst hår- (og overhuds-)protein. Dette udgør langt hovedparten af den forurening, som hidrører fra huderne.

De opnåede forbedringer af spildevands-udsippet kan sammenfattes i de to nedenstående tabeller:

Udsip fra kalkhuset

	Mængder (kg/t råvare)		% reduktion
Typiske værdier nu	Hårskårende afh. afh. og CO ₂ -afkalkn.		(hårsk. afh. samt CO ₂)
BOD ₅	43	20	53
COD	124	105	15
Total Kjeldahl N	12.4	8.6	55
Organisk N	8.1	5.5	32
Ammonium-N	4.3	3.0	98
Sulfid (S ⁻⁻)	3-5	0.7	83

Udsip fra hele garveriet

	Mængder (kg/t råvare)		% reduktion
Typiske værdier nu	Hårskårende afh. afh. og CO ₂ -afkalkn.		
BOD ₅	60	37	38
COD	175	156	11
Total Kjeldahl N	14.3	7.5	48
Organisk N	8.8	6.2	30
Ammonium-N	5.5	1.3	76
Sulfid (S ⁻⁻)	3-5	0.7	83

CO_2 -afkalkning indbefatter brugen af et pyrenzym uden ammoniumsalte.

De anførte resultater baserer sig på analyser af kalkhusspildevandet fra 8 afhåningsforsøg på Garverforsøgsstationen samt på analyser af spildevandet fra 2 garveriforsøg med CO_2 -afkalkningen og fra garveriets normale afkalkning. De må opfattes som den på nuværende tidspunkt bedst mulige vurdering. En nøjagtigere vurdering må afvente en finindstilling af procesparametrene ved storforsøg.

Nitrogenudslippet fra garvning og efterfølgende processer kan ved substitution sænkes med yderligere 1 kg/t råvare til i alt ca. 6,5 kg/t råvare (i alt 55% reduktion fra nuværende niveau).

Den opnåedes BOD-reduktion er som venteligt, hvorimod COD-reduktionen er overraskende lille.

De til afhåringen anvendte organiske syrer bidrager selv til BOD og COD. Dette bidrag vil være lavest for oxalsyre og myresyre. En minimering af BOD- og COD-udslop peger ligesom kemikalieprisen på at anvende myresyre.

Formindskelsen i udsippet af sulfid bliver reelt større end ovenfor anført, idet en temmelig konstant sulfidmængde oxideres ved sammenblandingen af spildevandet fra de forskellige processer.

Udsippet af phosphor fra garverier er under alle omstændigheder minimalt (0,2 - 0,25 kg/t tørstof). Det stammer fra opløste hudkomponenter og påvirkes ikke af afhåningsmetoden.

Den nødvendige efterkalkning sikrer, at det sammenblandede total-spildevand er svagt alkalisisk, således at der opnås en gensidig udfaldning af spildevandets enkelte komponenter.

Ved en mængde inddreven råvare på 47000 t/år i Norden, hvoraf 6600 t/år i Danmark (tal for 1988), svarer det ovenfor anførte til følgende udslipsmængder pr. år:

	Danmark, t/år Nuværende tilstand	Hårske. afhåring og CO ₂ -afkalk.		Norden, t/år Nuværende tilstand	Hårske. afhåring og CO ₂ -afkalkn.
BOD ₅	400	240		2850	1750
COD	1160	1030		8250	7350
Total Kjeldahl N	94	50		675	350
Organisk bundet N	58	41		415	290
Ammonium-N	36	9		260	60

Ved brugen af en bakteriekultur i afhåringen opnås næppe anden miljøforbedring end reduktion af sulfidudslippet samt en moderat reduktion af nitrogenudslippet.

Arbejdsmiljø Med hensyn til arbejdsmiljø frembyder den hårskårende afhåring ingen ulemper; det lave sulfidforbrug må tværtimod opfattes som en forbedring. CO₂-afkalkningen skal foregå i et velventileret rum, men der bruges så lille en CO₂-mængde, at der ikke opstår problemer, når blot der er sørget for god almenventilation.

Udvundet hår Der udvindes typisk 35-40 kg hårsubstans (tørstof) ved hårskårende afhåring af 1 t saltede kvæghuder. Den klassiske anvendelse af kvæghår til filt har ikke været aktuel i adskillige år. En dansk virksomhed, som oparbejder textilafald til nålefilt, oplyste, at man teknisk set godt kunne anvende kvæghår, men allerede havde mere råvare end svarende til produktionskapaciteten.

Hårproteinet har gode egenskaber som fodermiddelet, men er sværere at oplukke end andre proteiner, og de hidtidige forsøg og praktiske erfaringer med denne anvendelse er derfor baseret på udfældning af proteinet fra de brugte afhåningsbade ved pH-sænkning til ca. 4. Dette forudsætter en pålidelig sulfidfjernelse, hvis risikoen for H₂S-afgivelse skal kunne udelukkes.

Hele hår kan oplukkes ved autoklavering ved højt tryk. Trykket må være højt nok til at oplukke hårene uden at være så højt, at de ernæringsmæssigt værdifulde svovlholdige aminosyrer destrueres. En japansk metode opløser hårene i myresyre plus hydrogenperoxid.

Vi har modtaget to henvendelser fra den danske kødfoderindustri vedrørende udnyttelse af hårene.

I forsøgsgarveriet blev hudstykkerne afhåret for hånden på bom. Ved gennemførelse i praksis kræves en mixer eller valke, som er udstyret til rundpumpning af badet, hvorved hårene kan sies fra kontinuert på en roterende eller vibrerende si. Mixer eller valke kan leveres eller udstyres med den fornødne pH- og temperaturregulering.

Forsøg i stor skala må afgøre, hvorvidt en efterfølgende afhåring på afhårmaskine er nødvendig eller den mekaniske påvirkning i mixer eller valke er tilstrækkeligt. Vi har kontaktet leverandører af afhårmaskiner.

4. Økonomi

Det er endnu for tidligt at opstille en sammenfattende kalkule, idet en række faktorer kun kan afklares ved forsøg i stor skala. Hertil kommer endvidere, at de konkrete forhold med hensyn til garveri, lokalsamfund og recipient vil have indflydelse på kalkulen.

Følgende faktorer vil (eventuelt) indgå i en kalkule:

Kemikalieomkostninger (ændrede)
Rendement (evt. øget)
Sortering (evt. forbedret)
Investering og lønomkostninger i forbindelse med en afhårmaskine (uvist, om nødvendig)
Spildevandsomkostninger (reducede)

Om de enkelte faktorer kan på nuværende tidspunkt siges følgende:

Kemikalieomkostninger

Prisen for afhåringsenzymet er endnu ikke fastsat. Oplysninger fra et dansk garveri (pr. december 1988) angiver, hvilket område man kan tænkes at bevæge sig inden for:

	Kemikalieomkostninger ved afhåringen DKr/kg råvare
Kalk-sulfid-afhåring	0,271
Hårskånende afhåring (Erhavit, Röhm)	0,602

Garveriet betragter en merudgift af denne størrelse som underordnet, hvis der opnås et større rendement og/eller en bedre sortering.

Syreforbruget til den nye afhåringsmetode koster ca. 0,05 - 0,10 DKr/kg råvare.

Spildevandsom-
kostninger

De opnåelige besparelser på spildevandsomkostningerne vil afhænge stærkt af de lokale krav til og muligheder for rensning. Størrelsesordenen kan dog vurderes med rimelig nøjagtighed. Den hårvskårende afhåring medfører direkte reduktion af BOD- og nitrogenudslip samt indirekte af mængden af slam fra BOD-nedbrydningen, men den relative betydning af disse faktorer for omkostningerne vil variere fra rensningsanlæg til rensningsanlæg.

For offentlige rensningsanlæg giver Glostrup-formlen, som alene er baseret på BOD, en rimeligt god tilnærmelse til formler, som også indrager andre faktorer. Med Glostrup-formlen beregnes en særbidragsfaktor

$$F = \frac{200 + x}{600}$$

hvor x er BOD_5 i mg/l.

For garverispildevand kan man regne med følgende værdier:

	Vandforbrug m^3 /t råvare	BOD_5 kg/t råvare	BOD_5 mg/l	F
Håropløsende afhåring	30	60	2000	3,67
Ny metode	30	37	1333	2,39

Indførelse af den nye metode reducerer altså særbidragsfaktoren og dermed spildevandsomkostningerne med 35%.

Med hensyn til omkostningernes absolutte størrelse er der høj grad af overensstemmelse for Vesteuropa, men med stor spredning inden for hvert enkelt land. Følgende tal kan angives:

	Omkostninger		
	DKr/m^3	DKr/kg råvare	$DKr/kvadratfod$
Nuværende tilstand (1989)	17,50	0,525	0,26
Ny afhåningsmetode	11,40	0,340	0,17
Besparelse	4,10	0,185	0,09

Tallene for den nuværende tilstand (rensningsomkostninger uden forebyggende foranstaltning i garveriet) stammer fra et møde i den internationale læderteknikerunions kommission for miljøproblemer (IUE), Budapest 24.-28. april 1989). Besparelsen er sat til 35% heraf (se ovf.).

Hvis en eventuel sulfidoxidation med margansulfat kan undværes, opnås en yderligere besparelse på ca. 0,04 DKr/kg råvare.

I tilfælde hvor en investering i et ny spildevandsrensningsanlæg er forestående, kan man typisk spare investeringer af størrelsesordenen 300.000 - 1.000.000 DKr/pr. t inddreven råvare/dag.

Afkalkning-pyring

Med hensyn til afkalkning-pyring bliver kemikalieomkostningerne ved de to processer tilsammen:

Afkalkningsmiddel, % på bløssevægten	Pris, incl. pyring DKr/kg råvare
Ammoniumsulfat; 2%	0,16
CO ₂ ; 1%	0,16
Organisk N-frit middel (Decaltal ES fl.); 1,8%	0,42

Rendement og sortering

Hvor meget der faktisk kan opnås i retning af større rendement og en bedre sortering, kan først afgøres efter forsøg i stor skala. Værdien af en rendementsforøgelse på 1% (hvilket må anses for realistisk) angives af et dansk garveri til ca. 0,20 DKr/kg råvare eller samme størrelse som det ovenfor angivne for spadele spildevandsomkostninger.

En begrænset indtægt ved salg af hårene kan forhåbentlig opnås. Størrelsen heraf kan endnu ikke angives.

Maskinel udrustning

Kravene til maskinel udrustning kan ikke afgøres med sikkerhed, førend forsøg i stor skala er gennemført. Hvis hårene kan fjernes uden afstrygning, og garveriet har mixer, kan man nøjes med at indbygge en si (pris for en dynamisk model ca. 120.000 DKr). En ny valke med vædskecirculation og filtrering (til 5-6 t partier) koster ca. 500.000 DKr eller ca. 115.000 DKr mere end en tilsvarende valke uden.

En konventionel afhåringsmaskine koster ca. 700.000 Dkr; en kombineret afhånings-skaremaskine ca. 850.000 Dkr.

CO₂-afkalkningen kræver kun minimale investeringer. CO₂ leveres i tanke, som udskiftes efter behov; og der kræves således blot rørledninger fra tanken til afkalkningsvalkerne.

Som afskrivningstid for garverimaskiner regnes 5 år.

Hvis skavemaskinen må suppleres med en konventionel afhåringsmaskine, må man påregne øgede lønomkostninger.

Opstilling af en egentlig kalkule må som nævnt afvente storskalaaforsøg, men man kan dog sammenstille de størrelsesordener, de rene driftsomkostninger bevæger sig i:

	DKr/kg
råvare	
Sammenfatning	
Nødvendige kemikalieomkostninger	
Afhåringeskemikalier, håropløsende/ hårskånende afhåring	0,27-0,60
Afkalkning, ammoniumsulfat eller CO ₂	0,16
Evt. opnåelige besparelser	
Besparelser, biologisk rensning	0,19
Besparelser, manganoxidation	0,04
Eventuel gevinst på rendement og sortering	
Størrelsesorden	ca. 0,40

Tallene viser, at læderareal og -egenskaber vil veje tungere til end spade miljøudgifter, og der er således mulighed for, at den mere miljøvenlige teknologi alt taget i betragtning ikke behøver at repræsentere nogen fordyrelse.

5. Behov for videre arbejde

Der kræves forsøg med metoden i pilot- og stor-skala. I forbindelse med disse forsøg må procesparametrene afkontrolleres og yderligere optimeres. Det kan forventes, at afhåringstiden vil blive lavere i stor skala som følge af den øgede mekaniske påvirkning. Kun storforsøg kan give svaret på konsekvenserne i henseende til

rendement og sortering, ligesom de også kan oplyse om, hvorvidt en afhåringsmaskine kan undværes.

Det kan oplyses, at sådanne forsøg er under udførelse, og at de viser, at afhåringstiden kan sænkes til 17-18 timer og dermed indpasses i garveriernes normale procesforløb. Endvidere tyder forsøgene på, at en afhåringsmaskine kan undværes.

Også CO₂-afkalkningen er efter projektets afslutning gennemprøvet i stor skala, tilsyneladende med godt resultat.

Der foreligger et fyldigt baggrundsmateriale til nærværende; dette materiale vil blive frigivet pr. 1/10 1990.



Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen

Nr. 28 1990

Miljøvenlig afhåring ved hjælp af
mælkesyre eller beslægtede,
organiske kemikalier - bilagsrapport

Miljøministeriet **Miljøstyrelsen**

Strandgade 29, 1401 København K, tlf. 31 57 83 10

504.064.43 : 675

B 112-2

ex. 2

3730

Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen, nr. 28/1990

Miljøvenlig afhåring ved hjælp af mælkesyre
eller beslægtede, organiske kemikalier

Med tillæg om miljøvenlig afkalkning

Bilagsrapport - teknisk baggrundsmateriale

Willy Frendrup og Stefan Rydin
Dansk Teknologisk Institut. Miljøteknik

MILJØSTYRELSEN
BIBLIOTEKET
Strandgade 29
1401 København K

Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

<u>Indholdsfortegnelse</u>	<u>Side</u>
<u>1. Resumé</u>	1
1.1 Baggrund	1
1.2 Forsøg	3
1.3 Resultater	4
1.4 Økonomi	10
1.5 Nødvendig videreudvikling	13
<u>2. Forord</u>	14
<u>3. Krav til afhåningsmetoden</u>	14
<u>4. Baggrund og forudsætninger</u>	15
4.1 Hudens histologi og biokemi	15
4.2 Kalkhusprocesserne og deres funktioner	29
4.2.1 Garveriprocesserne generelt	29
4.2.2 Den nuværende udformning af kalkhusprocesserne	31
4.2.3 Mulige afhåningsmetoder	32
4.3 Spildevandsforurening fra kalkhusprocesserne	42
<u>5. Projektets udvikling</u>	46
<u>6. Forsøgsarbejde og resultater</u>	48
6.1 Mjölkssyrbakterier	48
6.2 Skakkolvsförsök	50
6.3 Avhårningsförsök i försöksgarveri, läderegenskaper och rendement	52
6.4 Spildevandsudslip fra afhåningsforsøg	62
6.5 Afkalkning og pyring	66

	<u>Side</u>
<u>7. Diskussion</u>	68
7.1 Baggrund	68
7.2 Det opnåede	69
7.3 Behov for videre arbejde	73
<u>8. Anvendelse af hårene</u>	74
<u>9. Økonomi</u>	76
<u>10. Litteraturfortegnelse</u>	81

1. Resumé

1.1 Baggrund

Nærværende rapport omfatter udvikling af en ny hårskånende afhåringssmetode, finansieret inden for udviklingsprogrammet for renere teknologi 1987-1989, administreret af Miljøstyrelsen, med delfinansiering fra Nordisk Læderforskningsråd. Endvidere rapporteres forsøg med afkalkning og pyring med lavt nitrogenudslip, finansieret af Nordisk Læderforskningsråd og Winthers Garveri A/S.

Projektet blev fulgt af en styregruppe med følgende medlemmer:

Helle Rønsberg (formand)	Miljøstyrelsen
Birthe Jessen	Chr. Hansens Laboratorium A/S
Lars Rasmussen	Nordisk Læderforskningsråd
Stefan Rydin	Teknologisk Institut
Finn Volstrup	Specialarbejderforbundet i DK
Jørgen Winther	Foreningen af danske læderfabrikanter

Under den senere del af arbejdet deltog Jørgen Prins og Niels Henrik Sørensen fra Novo-Nordisk A/S i styregruppens møder.

Hovedgangen i anvendelsen af den friske hud til læder omfatter fire trin: 1) Elimination af alle uønskede bestanddele, herunder hår og underhud (disse processer kaldes under et for kalkhuset). 2) Garvning af den således rensede hudsubstans (collagen). 3) Våde efterbehandlinger til finjustering af læderegenskaberne. 4) Tørre behandlinger af læderoverfladen. Alt det her rapporterede vedrører kalkhusprocesserne. I garveriet benævnes varen huder (eller skind), indtil hårene er fjernet. Dernæst benævnes den bløsser indtil garvningen, og efter garvningen taler man om læder.

BOD, nitrogen

Siden ca. 1900 har det været normal praksis at fjerne hårene fra huder og skind ved at bringe hårsubstansen i opløsning. Opløsningen af hårene er enkel og økonomisk, men er i flere henseender uhensigtsmæssig i vor tid. De opløste hår betyder et stort udslip af organisk substans og nitrogen (kvælstof, kvæve). Dette lader sig ganske vist nedbryde biologisk, men omkostningerne herved er stærkt stigende, bl.a. som følge af stigende krav til spildevandsrensningen vandmiljøplanen). Hertil kommer, at elimination ved biologiskrensning indebærer et energiforbrug og ødelæggelse af en nyttig proteinkilde. Erstatning af den håropløsende afhåring med en hårskånende vil således være et særdeles ønskværdigt eksempel på renere teknologi.

Vandmiljøplanen

Et andet hensyn som taler imod den håropløsende afhåring, er den fremherskende interesse for anilinlæder, ofte i lyse farver. Ved opløsningen af hårene trænger afhåringssmidlet ofte ikke ned i hårsækkene, og hårrødderne efterlades derfor ofte i læderet, hvilket kan give narven (læderoverfladen) et mindre rent udseende og forringe dens egenskaber i øvrigt.

Der er derfor flere grunde til, at det vil være ønskeligt at finde en afhåringssmetode, som specifikt angriber det tynde lag (basalmembranen), som skiller hår og overhud (epidermis) fra læderhuden (corium), uden at angribe hverken hud- eller hårsubstans. Eftersom basalmembranen poser ned omkring hårsækkene, bør man på denne måde også kunne fjerne hårrødderne.

For at en hårskårende metode skal nå til praktisk anvendelse, må den opfylde følgende krav:

Krav til metoden

Afhåringstid højst 24 timer (i modsat fald ville der kræves en stærkt øget kapacitet af kalkhuset)
Lavere forurening (alt taget i betragtning)
Renere bløsсе
Intet angreb på narven
Blødt læder

Endvidere vil
større rendement (arealudbytte) end ved den
håropløsende afhåring og
lav forgiftningsrisiko på arbejdspladsen
være særdeles ønskværdige.

Mælkesyreafhåring

Vore afhåringssforsøg tog udgangspunkt i en hårskårende afhåring, opfundet af professor E. Heidemann, Darmstadt, hvor hår og overhud kan stryges af i et sammenhængende lag, og man opnår en meget ren og glat bløsсе. En afgørende ulempe er dog, at afhåringstiden ikke har kunnet bringes under 2 - 2 1/2 døgn. Metoden var oprindelig baseret på en mælkesyregæring med valle som substrat, men det viste sig senere, at også ren mælkesyre og andre organiske syrer kunne anvendes.

Afhåringen synes at bero på en hydrotrop effekt (brydning af hydrogenbindinger), knyttet til grænselaget mellem narv og overhud. Mekanismen bringer også hudens interfibrillærsubstans (grundsubstans) i opløsning, således at man opnår et blødt læder.

pH og temperatur

Processen har temperaturopimum ved 32 - 33°C. pH-grænsen opadtil bestemmes af, at virkningen er knyttet til den udissozierede syre; pH-grænsen nedadtil bestemmes af risiko for syresvelning. Ved mælkesyre eller myresyre ligger pH-optimum omkring 3,6 - 3,8 (0,6 - 1,0% NaCl i badet). Reaktionen mellem hud og syre sker langsomt, således at huden under hele proces-tiden forbruger mere syre.

Bløssen sveller næsten ikke under disse betin-gelser, hvorfor man får meget glatte bløsser, og risikoen for slidskader er ringe. Der efter-lades ligesom ved andre hårskånende afhåninger nogle resthår hist og her, således at der kræ-ves en efterbehandling med kalk og natriumsul-fid. Behandlingstid og kemikaliedosering kan dog holdes på et lavt niveau, og resthårene er ikke immuniserede.

1.2 Forsøg

Vor oprindelige hensigt var at gøre Heidemanns metode praktisk anvendelig ved at sænke afhå-ringstiden tilstrækkeligt, at udvikle en tekno-logi for praktisk anvendelse af bakteriekultu-rer i garveriet samt at løse eventuelle meka-niske problemer i forbindelse med hårfjernel-sen. Den fornødne sænkning af processtiden ville vi søge at opnå ved egnede bakteriekulturer, suppleret med egnede hydrotrope stoffer og ved optimering af procesbetringelserne i øvrigt. Endvidere måtte naturligvis læderegenskaber og den resulterende spildevandsbelastning kortlæg-ges.

Syrer plus enzymer

Vor opmærksomhed vendtes dog hurtigt mod en kombination af hydrotrope midler (organiske syrer) med egnede enzymer. Hårskånende afhåring ved hjælp af enzymer har været kendt siden 1912; men det har været vanskeligt at opnå til-strækkelig afhåring uden tillige at angribe narven (nubukisering) eller i værste fald selve hudsubstansen. Derfor er metoden hidtil mest blevet anvendt i tilfælde, hvor kvaliteten af de vundne hår (uld) er hovedsagen. Vi havde imidlertid en begrundet formodning om, at man måtte kunne finde enzymer, som specifikt angri-ber basalmembranen og derved skiller hår og overhud fra huden og dens narvlag uden at an-gribe nogen af delene.

Ved indledende forsøg i rystekolbe gennemprøve-de vi en række mælkesyrerekulturer og enzymer. De bedst egnede kombinationer blev gennemprøvet i Garverforsøgsstationens forsøgsgarveri (6-7 kg

hud pr. parti), hvorved læderegenskaber og spildevand kunne bedømmes.

Forsøg med af-kalkning-pyring

Nitrogen forekommer i udsippet fra samtlige kalkhusprocesser. En væsentlig kilde foruden opløste hår og andre proteiner fra afhåringen er udsippet fra afkalkning og pyring (pH-sænkning og enzymbehandling af de alkaliske bløsser før garvningen). Den del af dette, som består i opløst hudprotein og selve enzymet, kan ikke undgås; men hovedparten af nitrogenet skyldes ammoniumsalte, som anvendes til pH-sænkningen og som fortyndingsmiddel i de fleste pyreenzymer. Vi fulgte derfor tillige forsøg på et garveri med en nyudviklet metode, hvor pH sænkes med kuldioxid, og der anvendes et ammoniumsaltfrit enzympræparat.

(Fra garvning og efterfølgende processer kommer et mindre nitrogenudslip, som dels skyldes overslæb fra kalkhuset, dels anvendelse af nitrogenholdige kemikalier. Det sidstnævnte kan i stor udstrækning løses ved substitution, hvilket dog ikke er efterprøvet i forbindelse med nærværende forsøg).

1.3 Resultater

Ved forsøgene i rystekolbe og forsøgsgarveri fandt vi et egnet enzym, som sammen med organiske syrer (mælkesyre, oxalsyre eller myresyre) kunne bevirke den ønskede afhåring på 29 timer mod 72 timer med mælkesyre alene. Enzymet havde ikke tilstrækkelig effekt uden organisk syre, og brug af syre uden enzym tog for lang tid. Kombinationen af syre og enzym medførte endvidere den fornødne oplukning af huden (opløsning af hudens interfibrillærsubstans).

Afhåring på 17 timer

Afhåringstiden kan sænkes yderligere ved opskalering (kraftigere mekanisk påvirkning af huderne). Afhåringstiden har kunnet bringes ned til 17 timer ved kørsel i pilot scale. Syreforbruget er 0,20 - 0,25 økvivalent pr. kg råvare.

Der gennemførtes et enkelt forsøg med bakteriekultur i forsøgsgarveriet; men metoden blev opgivet, fordi processtiden blev for lang, og man ikke kunne sænke spildevandsbelastningen ad denne vej. Desuden havde vi fundet en løsning, som er enklere, og som muliggør brugen af billigere organiske syrer. Det skønnedes derfor formålsløst at søge den relativt komplicerede

teknik med bakteriekulturer introduceret i garverierne.

Receptur

Vort receptur er i hovedtrækkene som følger (procentsatser regnet på mængden af råhud):

Udblødning. Som normalt eller sur, enzymatisk hovedudblødning.

Afhåring. Ca. 100% H_2O , $32^{\circ}C$

1% NaCl

0,3% enzym

0,3% detergent

Omdrejning uafbrudt natten over. Syredoseringen styres med titrator, således at pH fastholdes på 3,6 - 3,8 (forbrug 0,20 - 0,25 åkvivalent syre/kg saltvægt). Badet cirkuleres via en rotende eller vibrerende si.

Skyldning. 1/4 time

Efterkalkning. 1 - 2% Na_2S (60%)

i 10% H_2O , $20^{\circ}C$

1 time

+ 3% kalk

150-300% H_2O , $20^{\circ}C$

2 timer

Skyldning

Skavning, evt. spaltning

Afkalkning, pyring

De anførte vandmængder er kun vejledende. Vandforbruget vil bl.a. afhænge af, om processerne udføres i valke eller mixer. En lille vandmængde under afhåringen vil øge valkeeffekten og dermed fremme afhåringen.

Læderegenskaber

Med hensyn til læderegenskaber opnåedes en god narvfasthed (skønt man på forhånd kunne have frygtet tendens til løsnarvethed), og også tilfredsstillende greb (følelsen af læderet i hånden) og farveegalitet (ensartethed henover fladen) blev opnået. Narvglatheden var af variabel standard, specielt ved uhensigtsmæssig indstilling af procesparametrene (kemikaliedosering, temperatur). Mikrofotos af snit gennem forsøgs-læder og læder fra en normal kalk-sulfid-afhåring viser, at der den nye metode til forskel fra den håroppløsende afhåring opnås en tilbundsgående oprensning af hårsækkene.

Afhåringen ved hjælp af bakteriekultur krævede 48 timer, og greb og fjernelsen af resthår var ringere end ved de øvrige forsøg.

En nærmere vurdering af en eventuel rendementsgevinst kræver forsøg i større skala.

CO_2 -afkalkning

Forsøgene med CO_2 -afkalkning viste ingen mærkbare ændringer af læderegenskaberne (forsøgene er ført op i stor skala). Med hensyn til den praktiske gennemførelse er der en tendens til, at afkalkningstiden øges lidt. Når man spalter i kalkhuset, er virkningen heraf minimal; men det forlyder fra udlandet, at det er vanskeligt at opnå en tilstrækkeligt hurtig penetration ved uspaltede huder. Den nyudviklede afhåningsmetode efterlader mindre kalk i bløsserne end den håropløsende afhåring; og den nye metode fremskynder derfor afkalkningen og muliggør en formindskelse af CO_2 -forbruget (konstateret ved garveriforsøg).

Forureningsmængder Fra et typisk garveri med håropløsende afhåring og afkalkning med ammoniumsalte kan man regne med følgende udslip til spildevandet (regnet i kg/t råvare):

	Udbladning	Afhåring	Afkalkning-pyr	Pickling, garvning og eftf. processer	Virksomheden i alt
BOD ₅	11	29	3	17	60
COD	29	88	7	51	175
Total Kjeldahl nitrogen	1.5	6.0	4.9	1.9	14.3
Organisk bundet nitrogen	1.5	5.7	0.9	0.7	8.8
Ammonium-nitrogen	0	0.3	4.0	1.2	5.5
Sulfid (S ²⁻)	0	3-5	0	0	3-5

En mere detailleret opsplitning af kilderne til nitrogen-udsippet viser følgende fordeling (ligeledes i kg/t råvare):

	Organisk bundet nitrogen	Ammonium-nitrogen	Total Kjeldahl nitrogen
Udbladning	1.5 ¹⁾ (H)		1.5
Afhåring	5.7 ²⁾ (H)	0.3 (H)	6.0
Afkalkning-pyring ³⁾	0.9 (H)	4.0 (K)	4.9
Pickel. garvning	0.5 (H)	0.6 (K)	1.1
Efterbehandlinger	0.2 (K)	0.6 (K)	0.8
Fra huderne i alt	8.6	0.3	8.9
Fra kemikalier i alt	0.2	5.2	5.4
Udslip i alt	8.8	5.5	14.3

(H): fra huderne (K): fra kemikalier

1) kan variere med hudens tilsmudsning

2) kan variere med hårlængden

3) overslæb fra afkalkning-pyring

De anførte tal er som nævnt typiske værdier.
 Total-udslip indtil 70-80 kg BOD₅ og 20-21 kg N pr. t råvare kan forekomme ved inddrift af stærkt tilsmudsede, langhårede huder.

Af garveriets samlede nitrogenudslip er ifølge det ovenstående ca. 38% tilsat som kemikalier, overvejende som ammoniumsulfat til afkalkning.

Hudernes bidrag til nitrogenudslippet har følgende kilder:

1. Hudproteiner af forskellig art, som skal bringes i opløsning inden garvningen og derfor repræsenterer et nulpunkts-udslip.
2. Gødning og andet smuds. Forholdsregler til formindskelse af dette bidrag må træffes af landbrug, slagterier og hudehandel.
3. Opløst hår- (og overhuds-)protein. Dette udgør langt hovedparten af den forurening, som hidrører fra huderne.

De opnåede forbedringer af spildevands-udslippet kan sammenfattes i de to nedenstående tabeller:

Udslip fra kalkhuset

	Mængder (kg/t råvare)		% reduktion
Typiske værdier nu	Hårskårende afhåring	Hårskårende afh. og CO ₂ -afkalkn.	(hårsk. afh. samt CO ₂)
BOD ₅	43	20	53
COD	124	105	15
Total Kjeldahl N	12,4	8,6	55
Organisk N	8,1	5,5	32
Ammonium-N	4,3	3,0	98
Sulfid (S ⁻)	3-5	0,7	83

Udslip fra hele garveriet

	Mængder (kg/t råvare)		% reduktion
Typiske værdier nu	Hårskårende afhåring og CO ₂ -afkalkn.		
BOD ₅	60	37	38
COD	175	156	11
Total Kjeldahl N	14,3	7,5	48
Organisk N	8,8	6,2	30
Ammonium-N	5,5	1,3	76
Sulfid (S ⁻)	3-5	0,7	83

CO_2 -afkalkning indbefatter brugen af et pyrenzym uden ammoniumsalte.

De anførte resultater baserer sig på analyser af kalkhusspildevandet fra 8 afhåningsforsøg på Garverforsøgsstationen samt på analyser af spildevandet fra 2 garveriforsøg med CO_2 -afkalkningen og fra garveriets normale afkalkning. De må opfattes som den på nuværende tidspunkt bedst mulige vurdering. En nøjagtigere vurdering må afvente en finindstilling af procesparametrene ved storforsøg.

Nitrogenudslippet fra garvning og efterfølgende processer kan ved substitution sænkes med yderligere 1 kg/t råvare til i alt ca. 6,5 kg/t råvare (i alt 55% reduktion fra nuværende niveau).

Den opnåedes BOD-reduktion er som venteligt, hvorimod COD-reduktionen er overraskende lille.

De til afhåringen anvendte organiske syrer bidrager selv til BOD og COD. Dette bidrag vil være lavest for oxalsyre og myresyre. En minimering af BOD- og COD-udsrippeger ligesom kemikalieprisen på at anvende myresyre.

Formindskelsen i udsippet af sulfid bliver reelt større end ovenfor anført, idet en temmelig konstant sulfidmængde oxideres ved sammenblanding af spildevandet fra de forskellige processer.

Udsippet af phosphor fra garverier er under alle omstændigheder minimalt (0,2 - 0,25 kg/t tørstof). Det stammer fra opløste hudkomponenter og påvirkes ikke af afhåningsmetoden.

Den nødvendige efterkalkning sikrer, at det sammenblandede total-spildevand er svagt alkaliisk, således at der opnås en gensidig udfældning af spildevandets enkelte komponenter.

Ved en mængde inddreven råvare på 47000 t/år i Norden, hvoraf 6600 t/år i Danmark (tal for 1988), svarer det ovenfor anførte til følgende udslipsmængder pr. år:

	Danmark, t/år		Norden, t/år	
Nuværende tilstand	Hårske. afhåring og CO ₂ -afkalk.		Nuværende tilstand	Hårske. afhåring og CO ₂ -afkalkn.
BOD ₅	400	240	2850	1750
COD	1160	1030	8250	7350
Total Kjeldahl N	94	50	675	350
Organisk bundet N	58	41	415	290
Ammonium-N	36	9	260	60

Ved brugen af en bakteriekultur i afhåringen opnås næppe anden miljøforbedring end reduktion af sulfidudslippet samt en moderat reduktion af nitrogenudslippet.

Arbejdsmiljø

Med hensyn til arbejdsmiljø frembyder den hårskårende afhåring ingen ulemper; det lave sulfidforbrug må tværtimod opfattes som en forbedring. CO₂-afkalkningen skal foregå i et velventileret rum, men der bruges så lille en CO₂-mængde, at der ikke opstår problemer, når blot der er sørget for god almenventilation.

Udvundet hår

Der udvindes typisk 35-40 kg hårsubstans (tørstof) ved hårskårende afhåring af 1 t saltede kvæghuder. Den klassiske anvendelse af kvæghår til filt har ikke været aktuel i adskillige år. En dansk virksomhed, som oparbejder textilaffall til nålefilt, oplyste, at man teknisk set godt kunne anvende kvæghår, men allerede havde mere råvare end svarende til produktionskapaciteten.

Hårproteinet har gode egenskaber som fodermiddelet, men er sværere at oplukke end andre proteiner, og de hidtidige forsøg og praktiske erfaringer med denne anvendelse er derfor baseret på udfældning af proteinet fra de brugte afhåningsbade ved pH-sænkning til ca. 4. Dette forudsætter en pålidelig sulfidfjernelse, hvis risikoen for H₂S-afgivelse skal kunne udelukkes.

Hele hår kan oplukkes ved autoklavering ved højt tryk. Trykket må være højt nok til at oplukke hårene uden at være så højt, at de ernæringsmæssigt værdifulde svovlholdige aminosyrer destrueres. En japansk metode opløser hårene i myresyre plus hydrogenperoxid.

Vi har modtaget to henvendelser fra den danske kødfoderindustri vedrørende udnyttelse af hårene.

I forsøgsgarveriet blev hudstykkerne afhåret for hånden på bom. Ved gennemførelse i praksis kræves en mixer eller valke, som er udstyret til rundpumpning af badet, hvorved hårene kan sies fra kontinuert på en roterende eller vibrerende si. Mixer eller valke kan leveres eller udstyres med den fornødne pH- og temperaturregulering.

Forsøg i stor skala må afgøre, hvorvidt en efterfølgende afhåring på afhåringsmaskine er nødvendig eller den mekaniske påvirkning i mixer eller valke er tilstrækkeligt. Vi har kontaktet leverandører af afhåringsmaskiner.

1.4 Økonomi

Det er endnu for tidligt at opstille en sammenfattende kalkule, idet en række faktorer kun kan afklares ved forsøg i stor skala. Hertil kommer endvidere, at de konkrete forhold med hensyn til garveri, lokalsamfund og recipient vil have indflydelse på kalkulen.

Følgende faktorer vil (eventuelt) indgå i en kalkule:

Kemikalieomkostninger (ændrede)
Rendement (evt. øget)
Sortering (evt. forbedret)
Investering og lønomkostninger i forbindelse med en afhåringsmaskine (uvist, om nødvendig)
Spildevandsomkostninger (reducede)

Om de enkelte faktorer kan på nuværende tidspunkt siges følgende:

Kemikalieomkostninger

Prisen for afhåringenzymet er endnu ikke fastsat. Oplysninger fra et dansk garveri (pr. december 1988) angiver, hvilket område man kan tænkes at bevæge sig inden for:

	Kemikalieomkostninger ved afhåringen DKr/kg råvare
Kalk-sulfid-afhåring	0,271
Hårskånende afhåring (Erhavit, Röhm)	0,602

Garveriet betragter en merudgift af denne størrelse som underordnet, hvis der opnås et større rendement og/eller en bedre sortering.

Syreforbruget til den nye afhåringsmetode kostet ca. 0,05 - 0,10 DKr/kg råvare.

Spildevandsom-
kostninger

De opnåelige besparelser på spildevandsomkostningerne vil afhænge stærkt af de lokale krav til og muligheder for rensning. Størrelsesordenen kan dog vurderes med rimelig nøjagtighed. Den hårværende afhæring medfører direkte reduktion af BOD- og nitrogenudslip samt indirekte af mængden af slam fra BOD-nedbrydningen, men den relative betydning af disse faktorer for omkostningerne vil variere fra rensningsanlæg til rensningsanlæg.

For offentlige rensningsanlæg giver Glostrup-formlen, som alene er baseret på BOD, en rimeligt god tilnærmelse til formler, som også indrager andre faktorer. Med Glostrup-formlen beregnes en særbidragsfaktor

$$F = \frac{200 + x}{600}$$

hvor x er BOD_5 i mg/l.

For garverispildevand kan man regne med følgende værdier:

	Vandforbrug m^3/t råvare	BOD_5 kg/t råvare	BOD_5 mg/l	F
Hårværende afhæring	30	60	2000	3,67
Ny metode	30	37	1333	2,39

Indførelse af den nye metode reducerer altså særbidragsfaktoren og dermed spildevandsomkostningerne med 35%.

Med hensyn til omkostningernes absolutte størrelse er der høj grad af overensstemmelse for Vesteuropa, men med stor spredning inden for hvert enkelt land. Følgende tal kan angives:

	Omkostninger		
	DKr/m^3	DKr/kg råvare	$DKr/kvadratfod$
Nuværende tilstand (1989)	17,50	0,525	0,26
Ny afhæringsmetode	11,40	0,340	0,17
Besparelse	4,10	0,185	0,09

Tallene for den nuværende tilstand (rensningsomkostninger uden forebyggende foranstaltung i garveriet) stammer fra et møde i den internationale læderteknikerunions kommission for miljøproblemer (IUE), Budapest 24.-28. april 1989). Besparelsen er sat til 35% heraf (se ovf.).

Hvis en eventuel sulfidoxidation med margansulfat kan undværes, opnås en yderligere besparelse på ca. 0,04 DKr/kg råvare.

I tilfælde hvor en investering i et ny spildevandsrensningssanlæg er forestående, kan man typisk spare investeringer af størrelsesordenen 300.000 - 1.000.000 DKr/pr. t inddrevne råvare/dag.

Afkalkning-pyring

Med hensyn til afkalkning-pyring bliver kemikalieomkostningerne ved de to processer tilsammen:

Afkalkningsmiddel, % på bløssevægten	Pris, incl. pyring DKr/kg råvare
Ammoniumsulfat; 2%	0,16
CO ₂ ; 1%	0,16
Organisk N-frit middel (Decaltal ES fl.); 1,8%	0,42

Rendement og sortering

Hvor meget der faktisk kan opnås i retning af større rendement og en bedre sortering, kan først afgøres efter forsøg i stor skala. Værdien af en rendementsforøgelse på 1% (hvilket må anses for realistisk) angives af et dansk garveri til ca. 0,20 DKr/kg råvare eller samme størrelse som det ovenfor angivne for sparede spildevandsomkostninger.

En begrænset indtægt ved salg af hårene kan forhåbentlig opnås. Størrelsen heraf kan endnu ikke angives.

Maskinel udrustning

Kravene til maskinel udrustning kan ikke afgøres med sikkerhed, førend forsøg i stor skala er gennemført. Hvis hårene kan fjernes uden afstrygning, og garveriet har mixer, kan man nøjes med at indbygge en si (pris for en dynamisk model ca. 120.000 DKr). En ny valke med vædskecirculation og filtrering (til 5-6 t partier) koster ca. 500.000 DKr eller ca. 115.000 DKr mere end en tilsvarende valke uden.

En konventionel afhåringsmaskine koster ca. 700.000 Dkr; en kombineret afhåringsskaremaskine ca. 850.000 Dkr.

CO₂-afkalkningen kræver kun minimale investeringer. CO₂ leveres i tanke, som udskiftes efter behov; og der kræves således blot rørledninger fra tanken til afkalkningsvalkerne.

Som afskrivningstid for garverimaskiner regnes 5 år.

Hvis skavemaskinen må suppleres med en konventionel afhåringsmaskine, må man påregne øgede lønomkostninger.

Opstilling af en egentlig kalkule må som nævnt afvente storskala forsøg, men man kan dog sammenstille de størrelsesordener, de rene driftsomkostninger bevæger sig i:

	DKr/kg
råvare	
Sammenfatning	<u>Nødvendige kemikalieomkostninger</u>
Afhåringeskemikaler, håropløsende/ hårskånende afhåring	0,27-0,60
Afkalkning, ammoniumsulfat eller CO ₂	0,16
Evt. opnåelige besparelser	
Besparelser, biologisk rensning	0,19
Besparelser, manganoxidation	0,04
Eventuel gevinst på rendement og sortering	
Størrelsesorden	ca. 0,40

Tallene viser, at læderareal og -egenskaber vil veje tungere til end spade miljøudgifter, og der er således mulighed for, at den mere miljøvenlige teknologi alt taget i betragtning ikke behøver at repræsentere nogen fordyrelse.

1.5 Behov for videre arbejde

Der kræves forsøg med metoden i pilot- og stor-skala. I forbindelse med disse forsøg må procesparametrene afkontrolleres og yderligere optimeres. Det kan forventes, at afhåringstiden vil blive lavere i stor skala som følge af den øgede mekaniske påvirkning. Kun storforsøg kan give svaret på konsekvenserne i henseende til

rendement og sortering, ligesom de også kan oplyse om, hvorvidt en afhåringsmaskine kan undværes.

Det kan oplyses, at sådanne forsøg er under udførelse, og at de viser, at afhåringstiden kan sænkes til 17-18 timer og dermed indpasses i garveriernes normale procesforløb. Endvidere tyder forsøgene på, at en afhåringsmaskine kan undværes.

Også CO₂-afkalkningen er efter projektets afslutning gennemprøvet i stor skala, tilsyneladende med godt resultat.

Der foreligger et fyldigt baggrundsmateriale til nærværende; dette materiale vil blive frigivet pr. 1/10 1990.

2. Forord

Nærværende projekt er opstået ud fra kendskabet til den af Heidemann opfundne afhåring med mælkesyre (106) og ønsket om at gøre metoden anvendelig i praksis og dermed udnytte dens store fordele (lavere spildevandsbelastning, renere bløsser). Projektet er finansieret inden for udviklingsprogrammet for renere teknologi 1987-1989, administreret af Miljøstyrelsen, med delfinansiering af Nordisk Læderforskningsråd.

Kalkhusprocesserne hænger nært sammen indbyrdes; og nitrogen forekommer i spildevandet fra dem alle. Der er derfor ved rapporteringen medtaget resultater fra de undersøgelser af nitrogenudslip fra afkalkning og pyring, som Nordisk Læderforskningsråd sideløbende har ladet udføre (30).

3. Krav til afhåningsmetoden

Krav til afhåningsmetoden

Følgende krav:

Lavere forurening

Renere bløsse

Større rendement end ved den håropløsende afhåring

kunne alle opfyldes med en af de gammeldags hårskårende metoder, som anvendtes før 1900; men også følgende krav må opfyldes:

Blødt læder

Afhåringstid højst 24 timer

Intet angreb på narven

Lav forgiftningsrisiko på arbejdspladsen.

Ved tidligere tiders metoder varede afhåringen væsentligt mere end 24 timer, men dette kan ikke accepteres under moderne driftsforhold.

4. Baggrund og forudsætninger

4.1 Hudens histologi og biokemi

Fig. 1 viser et skematisk snit gennem huden.

Fig. 2 er et mere detaljeret snit gennem epidermis, og fig. 3 viser et snit gennem en enkelt hårsæk.

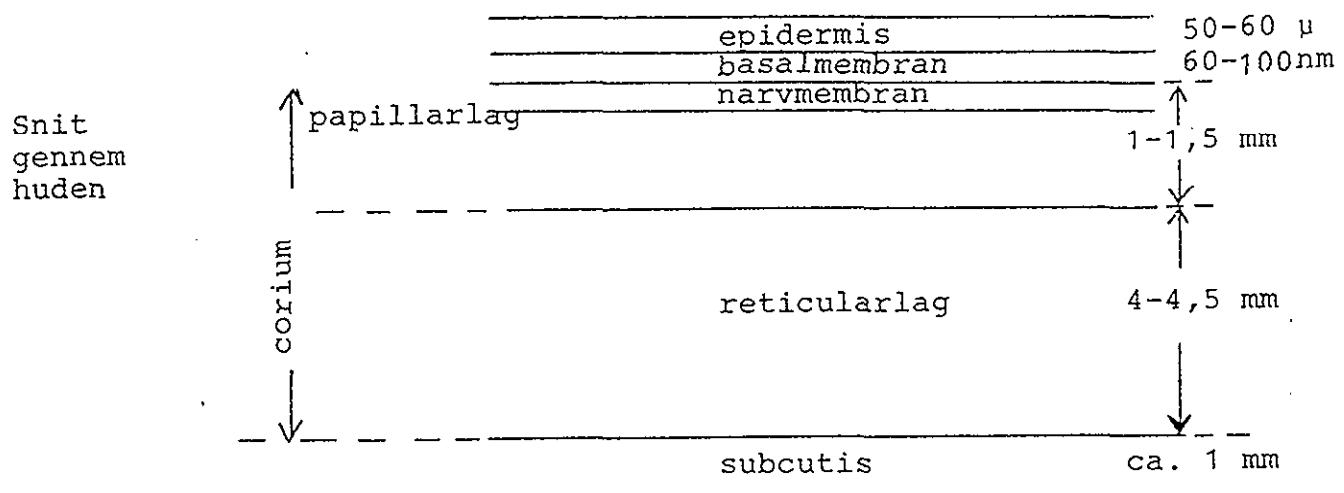


Fig. 1

$$\begin{aligned}1 \text{ mm} &= 1000 \mu = 1.000.000 \text{ nm} \\1 \mu &= 0,001 \text{ mm} \quad 1 \text{ nm} = 0,000001 \text{ mm}\end{aligned}$$

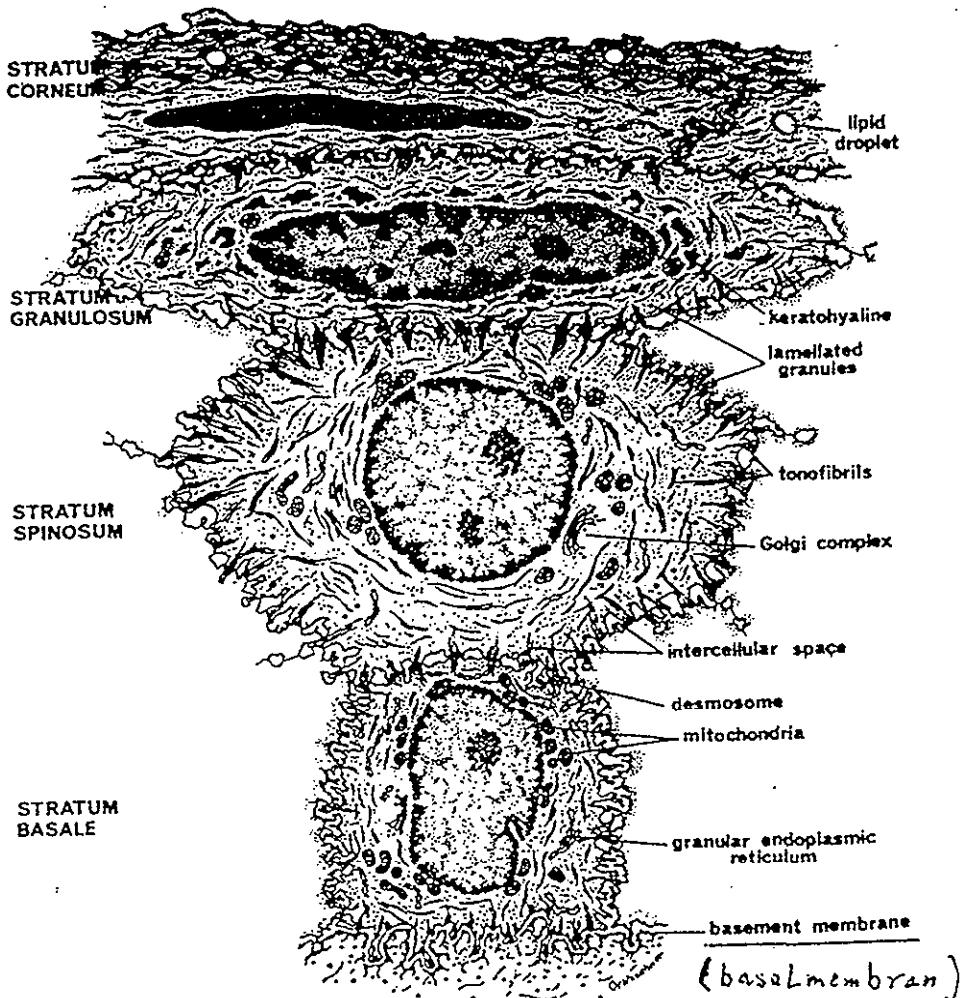


FIG. 7-10. Drawing based on electron micrographs of stratified squamous keratinizing epithelium. Shown are a representative cell of each layer and the keratin of the stratum corneum. Note in particular desmosomes and tonofibrils. (Preparation courtesy of A. Weinstock)

Fig. 2 Snit gennem epidermis

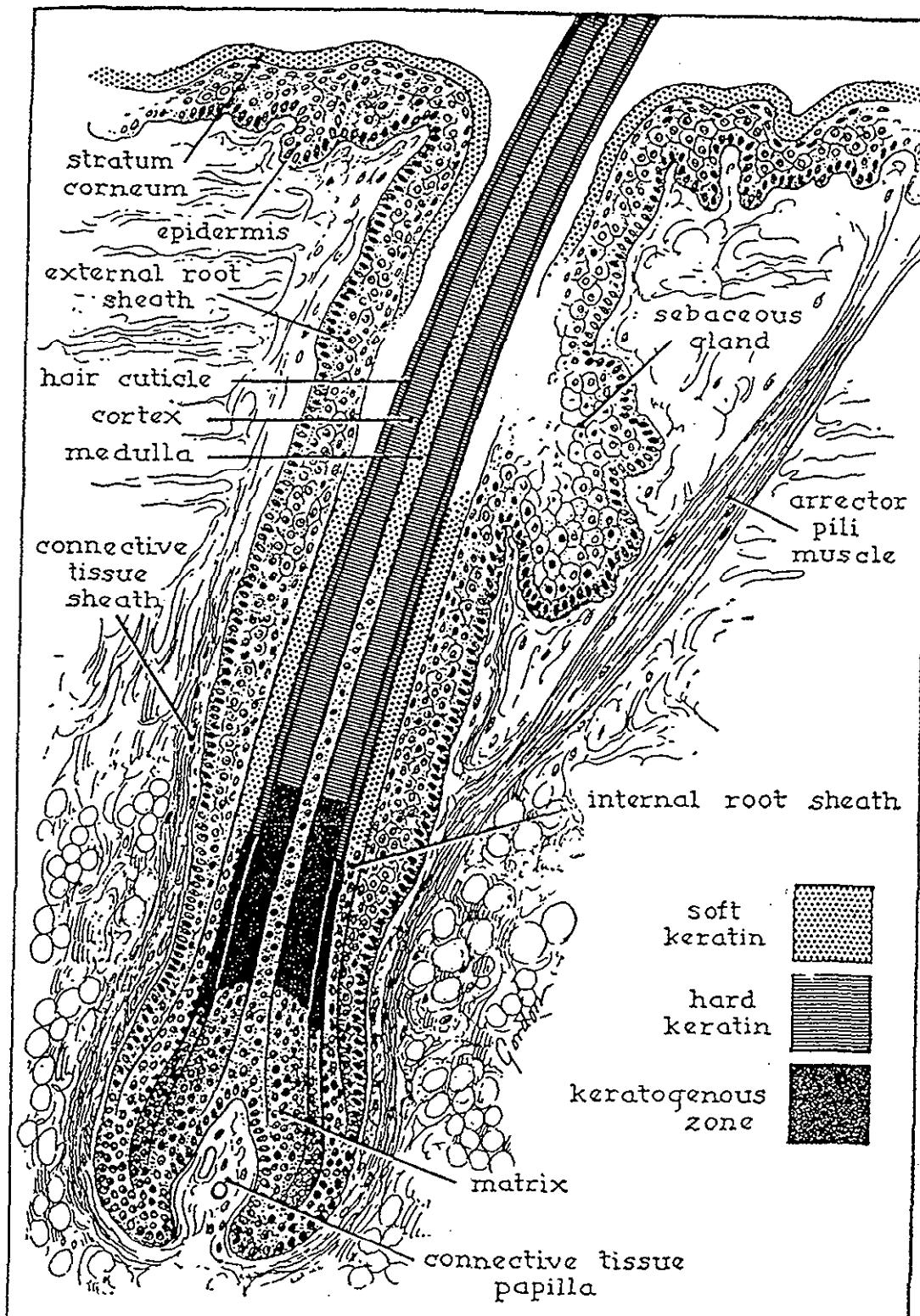


FIG. 20-10. Diagram of a hair follicle, showing the distribution of soft and hard keratin and the keratogenous zone in which hard keratin is produced. (Based on Leblond, C. P.: Ann. New York Acad. Sci., 53:464)

Fig. 3 Snit gennem hårskæk

Huden består histologisk set af 3 lag: Yderst epidermis (overhuden) med hårene, her nedenunder den meget tynde basalmembran, som forankrer epidermis plus hår til den underliggende hud, og endelig corium (læderhuden). Det nederste lag, subcutis (underhuden), er ingen selvstændig bestanddel, men udgør en glidende overgang mellem corium og det underliggende fedt og bindevæv. Epidermis plus hår fjernes ved afhåring (og eventuelt pyring); underhudsvæv ved skavningen (maskinlimlæder). Epidermis plus hår må betragtes som et epithelium, mens corium ligesom det underliggende er et bindevæv. Dette afspejler sig i, at epidermis og hår kemisk set er nært beslægtede, men forskellige fra corium, hvorimod corium i sin kemiske opbygning er beslægtet med andet bindevæv, såsom brusk.

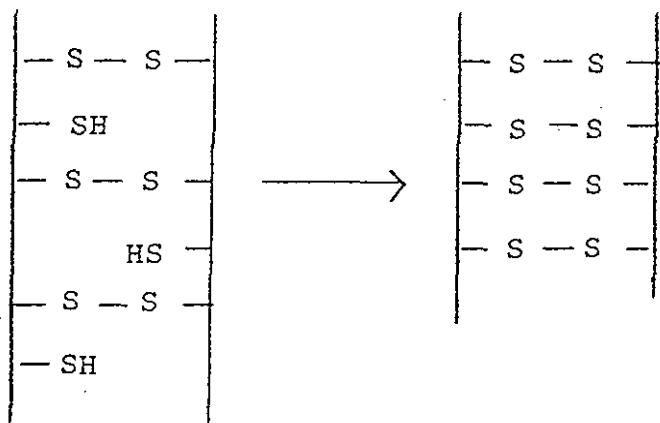
Epidermis og hår

Hvert af de 3 lag har igen en finstruktur. Epidermis falder således i 4 forskellige lag (se fig. 2): yderst stratum corneum (hornlaget), som består af døde celler, som til stadighed afstødes som skæl. Derunder 2 lag levende celler (stratum granulosum og stratum spinosum) og nederst basallaget, stratum basale (ikke at forveksle med den nedenunder liggende basalmembran). I stratum basale (ca. 50 nm tykt) foregår den vækst, som til stadighed fornyer epidermis; og det er forankringen af cellerne i stratum basale til basalmembranen, som fastholder epidermis og hår til corium.

Fig. 3 viser et snit gennem en hårskænk. Hårskænken rager ned i corium (til grænsen mellem papillar og retikularlaget), og nederst i hårskænken sidder en hårpapil, som hører til corium og forsyner det fremvoksende hår med den fornødne næring. Epidermis omgiver hårskænken som et hylster i form af en indre og en ydre hårroddsskede, svarende til henholdsvis hornlaget og de levende cellelag. Fra hårpapillen spirer håret (nederst i form af et løg) og de to hårroddsskeder op. Hårloge og hårroddsskeder er ligesom den øvrige epidermis afgrænset fra hårpapillen og det øvrige corium ved basalmembranen (85). Så længe håret er i aktiv vækst, er det forankret til hårpapillen. Herefter brydes denne forbindelse, og det fuldt udvoksede hår hænger mekanisk fast i den indre hårroddsskede. De fremvoksende hår, grundhårene, er hos udvoksede dyr i afgjort mindretal, men er særligt svære at fjerne ved afhåringen (69).

Den dominerende bestanddel af hår og epidermis er keratin (10) (69) (82) (117), et fiberprotein, hvis proteinkæder er forbundet indbyrdes med disulfidtværbindinger mellem svovlholdige aminosyrer. Det er disse covalente tværbindinger, som giver keratinet dets høje kemiske modstandsdygtighed.

I de levende cellelag i epidermis og ved hårroden findes mange frie sulfhydrylgrupper, mens disse i hornlag og hår er omdannet til disulfidbindinger:



Keratinet i de levende celler kan resorberes i organismen, hvorimod det "færdige" keratin i hornlag eller hår er for modstandsdygtigt og falder af som skæl (hornlag) eller må klippes bort (hår og negle). Denne forskel i nedbrydelighed er søgt udnyttet til hårskånende afhåninger (se ndf., afsnit 4.2.2).

Der er forskel på hår- og epidermiskeratin; keratin i hår indeholder ca. 4% S (hvoraf 97% som cystin, resten som methionin); keratin i epidermis ca. 1% S (hvoraf 12% som cystin, 37% som methionin, resten som andre svovlholdige aminosyrer).

Basalmembran

Mellem epidermis og corium ligger basalmembranen (8) (9) (17) (24) (34) (60) (63) (64) (80) (110) (121) (123) (124) (131) (133), som altid består af to forskellige lag: lamina lucida (tykkelse 20-40 nm) nærmest epidermiscellerne og lamina densa (tykkelse 30-60 nm) nærmest corium. Hovedbestanddelen af lamina densa er et tæt netværk af en særlig type collagen, collagen IV (61). Dette net er fæstnet meget stærkt med covalente bindinger til corium (17), og systemets svageste led er befæstelsen af epidermiscellerne gennem lamina lucida til netværket i lamina densa. Lamina lucida er gennemskinnelig for elektronstråler (deraf navnet) og overvejende amorf; men der kan dog erkendes et netværk af tråde af 3-8 nm diameter, som strækker sig fra netværket op gennem lamina lucida til cellemembranerne, som de i nogle tilfælde krydser (17) (56). Trådene består af collagen IV, laminin, proteoglycaner etc. (56).

Nærmere om systemets kemi, se nedenfor. Det skal dog bemærkes, at de fleste af de molekuler, der indgår, er større end 100 nm og herved i stand til at spænde over hele basalmembranen (133). Basalmembranen er med særlige strukturer forankret ca. 250 nm ned i corium (85).

Corium

Også corium kan inddeltes i to tydeligt adskilte lag; øverst papillarlaget, svarende til hårsækkenes dybde, og derunder reticularlaget, som fortsætter glidende over i de subcutane lag. Papillarlaget adskiller sig fra reticularlaget foruden ved hårsækkene også ved, at fibrene i papillarlaget er finere og fibervævet tættere end i reticularlaget. I den øverste del af papillarlaget, selve narven, er fiberstrukturen så fin, at den kun kan ses ved stærk forstørrelse, hvilket har givet anledning til betegnelsen narvemaille.

Papillarlaget udgør typisk ca. 20-25% af corium; mere i de tynde partier af kvæghuder eller i småskind. I svineskind kan man ikke i praksis skelne de to lag fra hinanden, og børsterne går igennem corium og er forankrede i spæklaget. Grænsen findes dog og ligger omrent midt i corium (6). Også i øvrigt er tallene i fig. 1 blot typiske tal for kvæghuder; der forekommer store variationer ved dyrets art og alder samt positionen på huden; således udgør epidermis i hud med veludviklet hårsvækst ca. 1% af tykkelsen, men i svinehud ca. 5% af tykkelsen (6); og hudens tykkelse hos et voksent menneske varierer fra 0,5 mm på øjenlægene til 4-5 mm på ryg og skuldre (43).

Collagen

Den dominerende bestanddel af corium er fiberproteinet collagen (36) (42) (96) (98) (125) (145), som er ansvarligt for hudens og læderets høje trækstyrke. Collagen findes i mindst 4 varianter, som adskiller sig fra hinanden ved en lidt forskellig aminosyresammensætning. Collagen I er hovedkomponenten af corium, collagen II findes i brusk, collagen III forekommer i de fine fibre i narvemaillen, og collagen IV er collagenkomponenten af basalmembranen.

Collagen I-molekulet har en molvægt på ca. 300.000, en længde på ca. 290 nm og en diameter på 1,4 nm. Det består af 3 peptidkæder med hver 1050 aminosyrerester, som er snoet sammen til en tripelhelix (helix = sneglegang, som i Rundetårn). Kæderne er bundet sammen dels ved

relativt få covalente bindinger, dels ved et stort antal hydrogenbindinger.

Nogle få molekuler er bundet sammen til protofibriller, disse igen til fibriller med en diameter på ca. 100 nm (i narvlaget kun 50 nm) og disse atter til elementarfibre med en diameter på ca. 5 μ . Hvad man ser i lysmikroskopet som "fibre", er bundet af disse med en diameter på 20-125 μ .

Også collagen III-molekulet et opbygget som en tripelhelix.

Collagenmolekulet indeholder en vis mængde carbohydrate, som er bundet covalent gennem (β -)O-glycosidbindinger til hydroxylysinrester i proteinet. I collagen I og III er det kun ca. 0,4% af molvægten; men i collagen IV (som indeholder væsentligt mere hydroxylysin og hydroxyprolin end de øvrige typer) er det mere end 10% af molvægten (36) (124).

Collagen IV

Også i øvrigt adskiller collagen IV sig fra de øvrige collagentyper. Molvægten er ca. 550.000 (110) (131), og til forskel fra collagen i øvrigt indeholder molekulet en væsentlig mængde cystein. Molekulet indeholder områder med tripelhelixstruktur, men også andre områder, og danner et gitteragtigt netværk omtrent som hønsetråd. I knudepunkterne ligger 4 collagenkæder parallelt over ca. 30 nm og forbindes indbyrdes af disulfidbindinger og andre covalente bindinger (72) (103) (110) (124) (136). Både glycosid- og disulfidbindingerne er tillige væsentlige for collagenets binding til basalmembranens øvrige komponenter.

På grund af afbrydelserne i tripelhelixstrukturen er collagen IV lettere angriveligt for proteaser (ex. pepsin) end de øvrige collagentyper (103) (133).

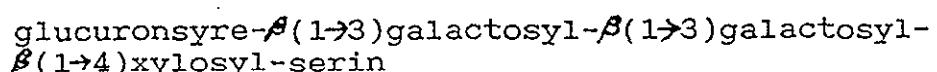
Det gælder ikke blot for collagen, men også for basalmembranens øvrige komponenter, at de er både proteiner og carbohydrater (andelen af carbohydrates kan variere fra 1 til over 85%). Hele denne gruppe af stoffer kan sammenfattes under betegnelsen glycoproteiner (en generel gennemgang findes i (112)), men de inddeltes oftest i proteoglycaner og glycoproteiner. En forskel er den, at i proteoglycaner er carbohydrate den dominerende del, hvorimod det i glycoproteiner er proteinet; men det afgørende er ikke mængdeforholdet, men derimod proteoglycanernes karakteristiske opbygning.

Proteoglycaner

Proteoglycaner (PG) består af en proteinkærne, til hvilken er knyttet et større eller mindre antal polysaccharidkæder, de såkaldte glycosaminoglycaner (GAG'er) (44) (86) (112) (114). Polysaccharidkæderne er opbygget af disaccharidenheder, som hver består af en hexosamin-(glucosamin- eller galactosamin-) og en hexuronsyre- (D-glucuronsyre- eller L-iduronsyre-, i et enkelt tilfælde dog en galactose-) monomer. De enkelte monomere er substituerede med sulfat- og/eller carboxylgrupper, således at GAG-kæderne og dermed PG-moleculet har en stærkt anionisk karakter. Mens GAG-kæderne er hydrofile, har proteinkærnen lipofil karakter.

I pattedyrvæv findes stort set kun 7 - nært beslægtede - GAG'er. De adskiller sig indbyrdes gennem arten af de monomere, position og konfiguration af de glycosidbindinger, som holder dem sammen, samt ved mængde og placering af sulfatgrupperne. Hver GAG kan variere stærkt i kædelængde og dermed molekulvægt.

GAG-kæderne er knyttet til serin eller threonin i proteinkærnen gennem covalente bindinger af typen:



Disse bindinger spaltes, til forskel fra de β -galactosyl-hydroxylsinbindinger, som befæster carbohydrat i collagen, meget let af alkali (112). Også selve GAG-kæderne kan spaltes af alkali, hvorimod de er meget modstandsdygtige over for sur hydrolyse (16).

Hyaluronsyre adskiller sig fra de øvrige PG'er ved, at den kan bestå af en meget lang GAG-kæde, som ikke er knyttet til nogen proteinkærne, og den kan derfor egentlig ikke betegnes som en PG. Hyaluronsyre danner ofte aggregater med de øvrige PG'er.

Hvad de øvrige PG'er angår, har de højmolekulære form som en flaskebørste, hvor proteinkærnen svarer til metaltråden, og GAG'erne stritter ud ligesom børstehårene. Mindre PG-enheder kan have form som en kort stav med 3 kæder fra den ene ende eller med 2 kæder fra hver ende.

Figur 1 og 2 illustrerer disse forhold (114); figur 3 illustrerer den indbyrdes størrelse af et stort PG-molecule, et collagenmolecule og en collagenfibril (86).

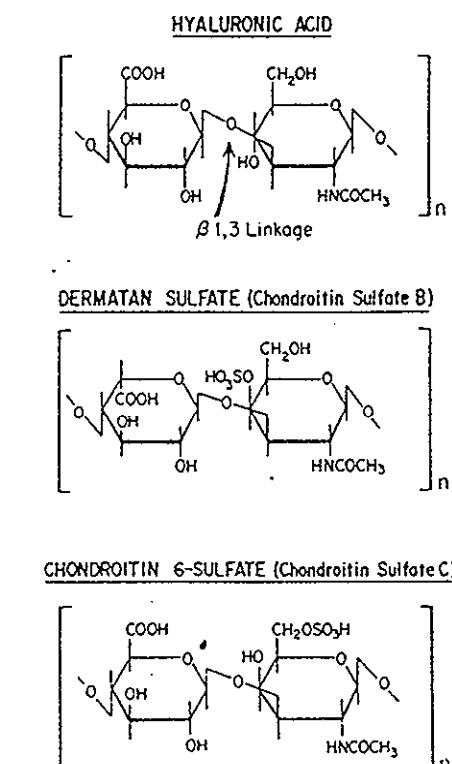


FIG. 1. Disaccharide repeating units of glycosaminoglycans.

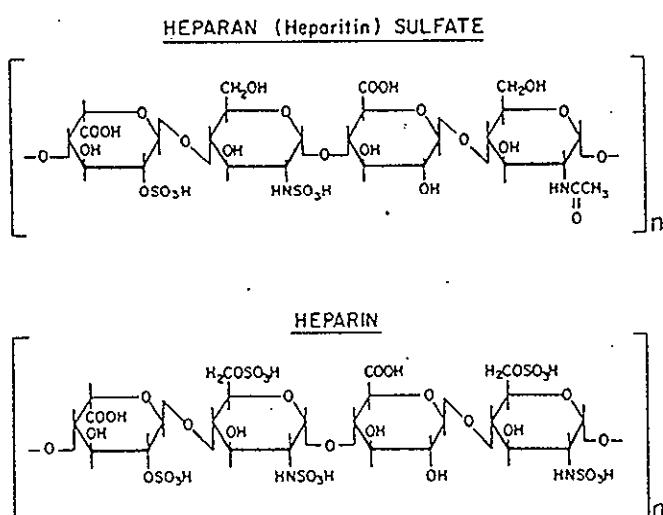


FIG. 2. Typical oligosaccharide structures of heparin and heparan sulfate.

Fig. 1

Components of the glycosaminoglycan portion of proteoglycans

	Approximate MW of glycosaminoglycan chains	Major component sugars	Location of sulfate	Linkage
Hyaluronic acid	$5-50 \times 10^5$	N-Acetylglucosamine	—	$\beta-1, 4$
Chondroitin 4-sulfate (chondroitin sulfate A)	$2-5 \times 10^4$	Glucuronic acid	4	$\beta-1, 3$
		N-Acetylgalactosamine	4	$\beta-1, 4$
		Glucuronic acid		$\beta-1, 3$
Chondroitin 6-sulfate (chondroitin sulfate C)	$2-5 \times 10^4$	N-Acetylgalactosamine	6	$\beta-1, 4$
		Glucuronic acid		$\beta-1, 3$
Dermatan sulfate (chondroitin sulfate B)	$2-5 \times 10^4$	N-Acetylgalactosamine	4	$\beta-1, 4$
		Iduronic acid	2	$\alpha-1, 3''$
		Glucuronic acid (trace)		$\beta-1, 3$
Heparin	$0.5-4 \times 10^4$	Glucosamine	6, N	$\alpha-1, 4$
		Glucuronic acid		$\beta-1, 4$
		Iduronic acid	2	$\alpha-1, 4''$
Heparan sulfate	$1-5 \times 10^4$	Glucosamine	6, N	$\alpha-1, 4$
		N-Acetylglucosamine		$\alpha-1, 4$
		Glucuronic acid		$\beta-1, 4$
		Iduronic acid	2	$\alpha-1, 4''$

* These linkages are identical to the $\beta-1,3$ or $\beta-1,4$ linkages found in hyaluronic acid and chondroitin sulfates or heparin. However, iduronic acid has an L rather than a D configuration, which results in these bonds being designated as α rather than β .

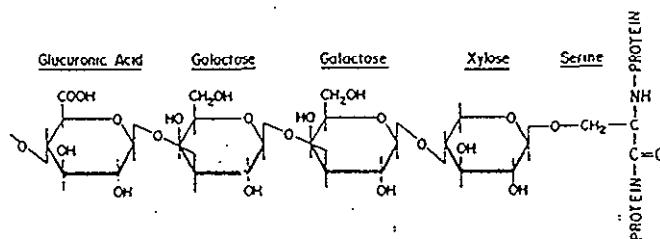


FIG. 3. Oligosaccharide linkage between glycosaminoglycans and protein core.

PROTEOGLYCAN AGGREGATE

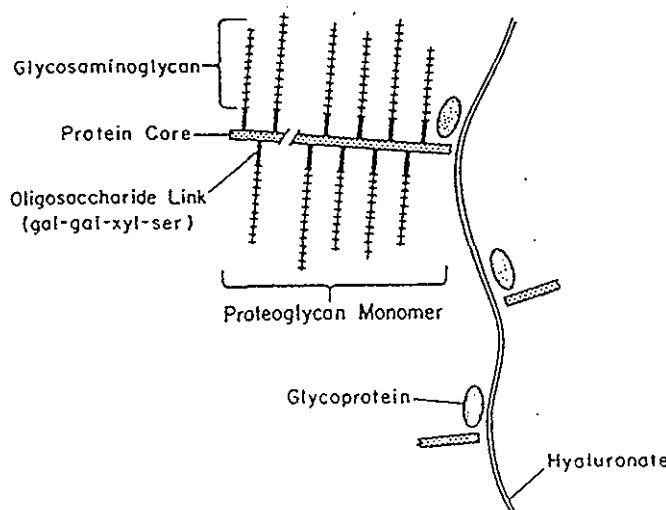


FIG. 4. Proteoglycan monomer and aggregate.

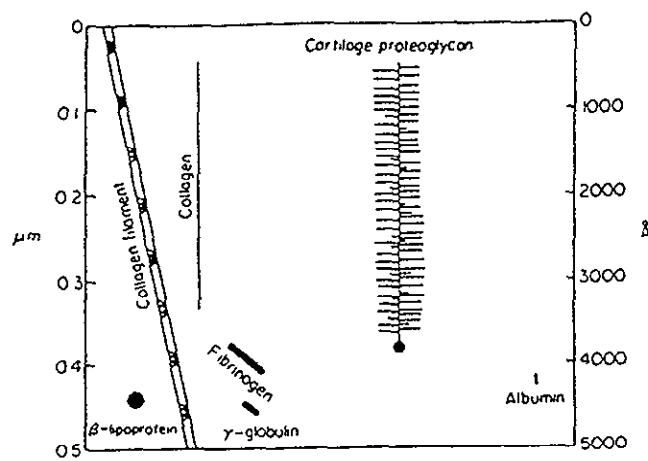


Figure 4.1 Dimensions of cartilage proteoglycans and other common fibrous and globular proteins. (With the exception of proteoglycan, the figure was supplied by Dr. E. A. Balazs)

Fig. 3

Hascall (44) inddeler efter sammensætning og funktion PG'erne i 6 grupper:

1. Hyaluronsyre
2. Dermatansulfat i hud
3. PG'er i basalmembran
4. PG'er i cellevægge
5. PG'er i brusk
6. Små PG'er med forskellige funktioner

I frisk hud findes 0,5 - 1% proteoglycan, regnet på tørstoffet (124) (141), i narvlaget dog ca. 1,7% (2). Indholdet fordeler sig som følger: ca. 52% dermatansulfat, 42% hyaluronsyre, 3% heparansulfat, resten er heparin og chondroitinsulfat (141). Hyaluronsyre og dermatansulfat findes i grundsubstansen (interfibrillærsubstansen i corium), mens heparansulfat overvejende findes i basalmembranen.

Grundsubstans (interfibrillærsubstans)

Grundsubstansen er en gel, som foruden af PG'erne består af vand, uorganiske salte, protein og carbohydrater fra blodet og en række stofskifteprodukter (udsikkelser fra cellerne eller byggesten for fiberproteiner). Grundsubstansen er fast, fordi PG'erne kan opuge og fastholde 1000 gange deres egen vægt i vand. Grundsubstansen spærre for mikroorganismer og en række kemikalier, deriblandt farvestoffer, men lader de ovennævnte bestanddele passere frit. Endvidere giver den huden fylde og modstandsevne mod tryk (6).

Hyaluronsyre er ikke kemisk bundet til collagen og udvaskes af huden i udblødningen, hvilket er nødvendigt for at opnå tilstrækkelig penetrations i de efterfølgende processer.

Dermatansulfat og heparansulfat binder derimod meget stærkt til collagen. Bindingen af en PG til collagen er stærkest ved stor tæthed af de negative ladninger, stor kædelængde samt tilstedeværelsen af L-iduronsyre i GAG-kæderne (74) (75), hvilket netop er karakteristisk for dermatansulfat og heparansulfat (112). L-iduronsyre udgør i dermatansulfat fra svine- eller oksehud 75-85% af uronsyreindholdet (15) (93).

Med hensyn til bindingens art synes der at foreligge såvel ionbindinger som hydrogenbindinger, og bindingerne synes at ske såvel gennem GAG-kæderne som gennem proteinkærnen (75) (108) (109). For at frigøre dermatansulfat-

proteoglycan fra collagen må man bruge alkali, enzym eller høj koncentration af hydrotrope midler (25) (57) (86). Eliminationen sker i praksis i kalkning og pyring (2) og er vigtig, fordi dermatansulfat-proteoglycan binder til den region af collagenmolekølet, hvor tværbinding, altså garvning, kan finde sted (108) (109).

- Dermatansulfat-PG Dermatansulfat-proteoglycan har en molvægt på 100.000-200.000, hvoraf proteinkærnen ca. 50.000 og hver GAG-kæde ca. 20.000.
- Dermatansulfat angribes på grund af iduronsyre-indholdet ikke af hyaluronidase, men nok af chondroitinase ABC (86). Papain eller cathepsiner spalter PG'ernes proteinkærner og dermed hele molekølet (86). PG'er spaltes ikke af lysozym, og GAG'erne synes at modvirke dettes effekt (75).
- Heparansulfat-PG Heparansulfat-proteoglycan findes ligesom collagen IV og laminin i alle basalmembraner (60) (110). Den udgør vægtmæssigt kun få %, men har signifikant betydning for membranens biologiske egenskaber (133). Heparansulfat indeholder 30-55% iduronsyre (74). Heparansulfat-proteoglycan er den mest variable af basalmembranens komponenter (53) (60) og optræder med molvægt og sidekædelængder rækende lige fra en molvægt på ca. 800.000 (proteinkærne 400.000, sidekæder à 70.000) til en molvægt på 130.000 (protein-kærne ca. 10.000, sidekæder à 29.000). Tilsyneladende syntetiseres proteoglycanen i den store form, og en del af mængden nedbrydes til mindre enheder, men de store og de små former har hver deres funktion (59) (80).
- Heparansulfat-proteoglycan findes i lamina densa og lamina lucida, men specielt i grænselaget mellem dem, som molekølet ofte rækker over (45) (58) (60). Endvidere findes proteoglycanen i væggene af epidermis-basalcellerne, således at proteinkærnen er forankret inde i cellen, mens heparansulfatkæderne rager ud i lamina lucida (26) (44) (53) (55). På tilsvarende vis synes der at rage heparansulfatkæder op i lamina lucida fra proteinkærner, forankret i lamina densa (73).
- Forankringen via proteinkærnen til lamina densa eller i epidermiscellerne synes overvejende at ske via disulfidbindinger (44) (53) (55) (89). Heparansulfat-proteoglycan binder sig til alle basalmembranens øvrige komponenter, ofte gennem GAG-kæderne (33) (53) (54) (55) (133); det bemærkes, at iduronsyreindholdet har betydning for bindingsevnen (53).

Laminin

Basalmembranens øvrige komponenter tilhører kategorien glycoproteiner. Langt den vigtigste af disse er laminin (81) (134), som ligeledes findes i samtlige basalmembraner i en andel af 30-50 vægt-% (80). Laminin forekommer (tæt associeret med heparansulfat-proteoglycan (54)) overvejende i lamina lucida, hvor det dominerer (24) (34), men også i lamina densa, hvor det indhyller collagennetværkets fibre (66).

Laminin binder til samtlige øvrige komponenter af basalmembranen, inclusive collagen, men også til cellemembranen i epidermis-basalcellerne, hvor det knytter til et særligt receptor-protein (66) (78) (80) (133).

Laminin har en molvægt på ca. 900.000 og består af proteinkæder, som er forbundet indbyrdes gennem disulfidbindinger. Molekulet indeholder 12-15% carbohydrat, fordelt på ca. 40 oligosaccharidkæder, som overvejende er befæstet gennem N-bindinger til asparagin (32) (78) (135). Molekulet har form som et latinsk kors med globulære områder på enden af armene (78) (100); en form som gør det særligt egnet til bindingsfunktionen (20).

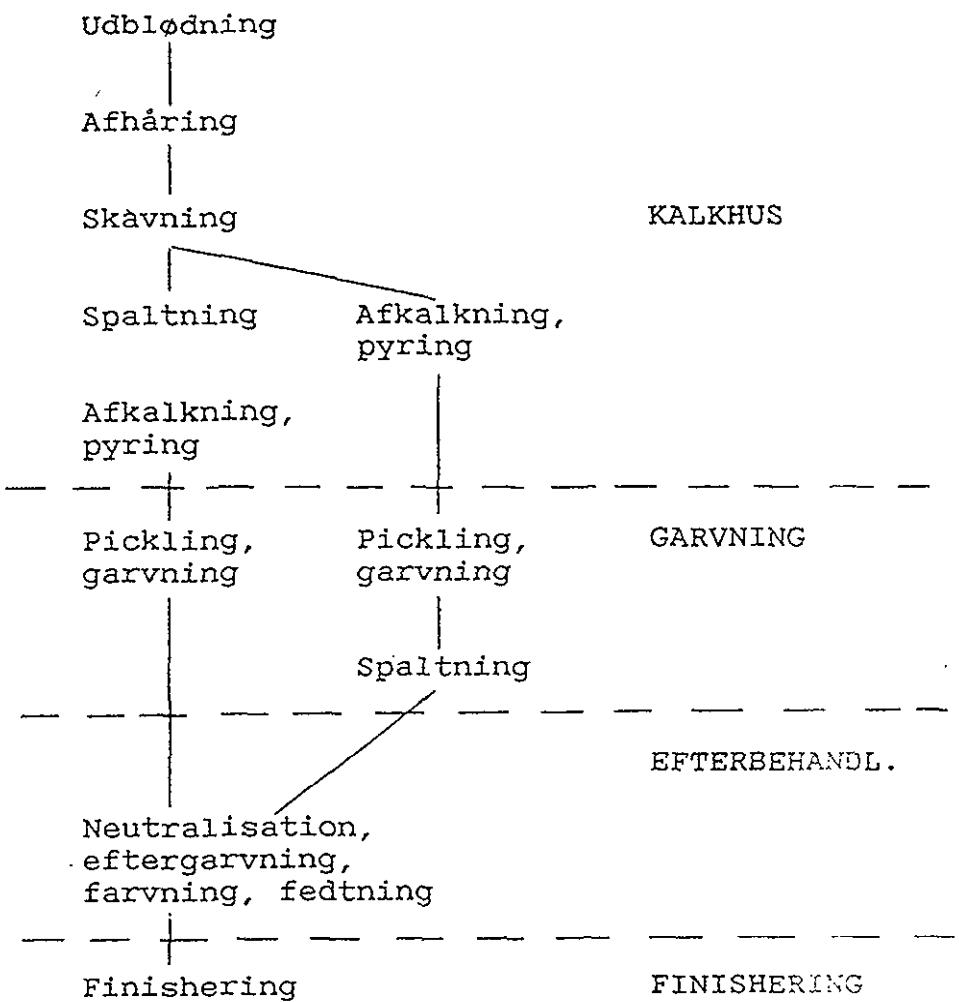
Laminin er, understøttet af heparansulfat-proteoglycan (131) (133), afgørende for vedhæftningen af epidermiscellerne til collagen IV (78) (97) (104) (129) (130) (135).

Øvrige komponenter Øvrige glycoproteiner, som synes at have specielle funktioner i basalmembranen (og alle indeholder disulfidbindinger), er entactin (12) (133) (molvægt 150.000), nidogen (132) (133) (molvægt 100.000) og det såkaldte bullous pemphigoid antigen (60) (121) (kæder af molvægt 220.000), som findes i det øverste lag af lamina lucida op mod epidermiscellerne. Fibronectin (102), som ligeledes findes i basalmembraner og har affinitet til deres øvrige komponenter, synes ikke at have større betydning for vedhæftningen af epidermis (24) (110), men derimod for sårheling og blodcoagulation (129) (130).

Mængdeforhold

Der angives følgende mængdeforhold for basalmembranen: 30-50 vægt-% laminin (80); 30-80% collagen og i alt 5-15% carbohydrat (131); 0,3-6,0% heparansulfat-proteoglycan (90). Der angives et molforhold laminin: collagen IV:heparansulfat-proteoglycan = 1:1:0,1 (66), hvilket med fornøden plads til andre komponenter vil svare til ca. 50, 35 og 5%.

Basalmembranens struktur	Laurie, Bing et al. (72) sammenfatter følgende moleculdimensioner: collagen IV 400 nm langt filament laminin 3 arme à 36 nm, 1 arm à 77 nm (dvs. i alt 115 nm på langs) heparansulfat- proteoglycaner fra <42 til 176 nm fibronectin 2 arme à 61 nm
	Sammenholdes dette med en samlet tykkelse på højst 100 nm, er det rimeligt med Timpl et al. (133) at konkludere, at membranens komponenter må være tæt sammenpakket og have talrige tværbindinger. At disse tværbindinger findes, og at stort set samtlige komponenter kan bindes til hinanden, fremgår af det ovenfor refererede. Flere teorier om den geometriske organisering foreligger (72) (80) (136).
	Samtlige komponenter er højmolekulære glycoproteiner (eller proteoglycaner) med indbyggede cysteinrester. De stabiliseres gennem deres indbyrdes reaktioner, som må antages at omfatte såvel ikke-covalente bindinger (hydrogen- og ionbindinger) som covalente bindinger (disulfidbindinger og bindinger via proteinsekærder). Sammenfatningsvis foreligger der i hvert fald 5 forskellige midler til at angribe strukturen:
Muligheder for nedbrydning	Proteaser (via samtlige komponenter) Sulfid plus alkali (via samtlige komponenter) Alkali (via proteoglycaner) Carbohydraser (via proteoglycaner) Hydrotrope midler (indvirkning på strukturen)
Garveriets procesgang	<u>4.2 Kalkhusprocesserne og deres funktioner</u> <u>4.2.1 Garveriprocesserne generelt</u> En skematisk oversigt over procesgangen i et garveri ser ud som følger:



De tre første hoveddele omfatter våde behandlinger samt maskinelle bearbejdninger, hvorimod finisheringen forløber tørt.

De 4 afsnit har følgende funktioner:

- Kalkhus
 - 1. Kalkhuset: At fjerne alle uønskede komponenter fra den rå hud. Kalkhusprocesserne, som leverer den altovervejende del af garveriets spildevandsforurening (se afsnit 4.3), gennemgås mere detailleret i afsnit 4.2.2.
- Pickling, garvning
 - 2. Pickling og garvning tjener til at garve den nu helt rensede hudsubstans (dvs. omdanne huden til læder).
- Våde efterbehandl.
 - 3. De våde efterbehandlinger tjener til at indstille læderets egenskaber i den ønskede retning og forberede det til finisheringen.
- Finishering
 - 4. Finisheringen tjener til at bibringe læderet en tiltalende og modstandsdygtig overflade.

4.2.2 Den nuværende udformning af kalkhusprocesserne

- Kalkhusprocesserne Huderne ankommer normalt i saltet tilstand, og den første proces de gennemgår, er en udblødning. Denne tjener dels til at fjerne gødning og andet smuds, dels til at gengive huderne deres oprindelige vandindhold. Endvidere udtrækker saltvandet hyaluronsyren fra huderne og letter derved indtrængningen af kemikalierne i de følgende processer. Dette er årsagen til, at det ved inddrift af friske huder kan være gavnligt at sætte lidt salt til blødevandet.
- Udblødning
- Afhåring Efter udblødningen følger afhåringen med kalk (Ca(OH)_2) og sulfid (Na_2S eller NaHS). Foruden at opløse hårene bringer den også hudens indhold af grundsubstans i opløsning (alkalisk spaltning), hvilket ytrer sig som oplukning af hudsubstansen.
- Skønt hårene opløses, får afhåringeskemikalierne i de færreste tilfælde adgang til hårsækkene, hvor der efterlades rester af hårsubstans (se mikrofotografier af snit i denne rapport). Bidragende hertil er bl.a. den alkaliske svelning af huden.
- En stærk alkalisk svelning har endnu en ulempe, idet den nedsætter rendementet.
- Efter afhåringen skaves (underhud, fedt og bindevæv skrabes af kødsiden) og spaltes, hvis dette udføres før chromgarvningen.
- Afkalkning Herefter udføres afkalkning og pyring, ofte i samme procesgang. Med afkalkningen ønsker man at opnå 3 ting: At bringe den alkaliske svelning til ophør; at indstille pH på pyreenzymets optimum (i reglen pH 8) samt at fjerne bløssens kalkindhold. Trods processens navn er det sidstnævnte ikke den vigtigste funktion, og kun ca. 50% af kalkindholdet fjernes ved en normal afkalkning.
- Som afkalkningsmiddel anvendes traditionelt ammoniumsulfat, men en række ammoniumfri afkalkningsmidler foreligger (30). Det er en ufravigelig betingelse, at pH ikke, selv ikke i kortvarige stød, synker ned til 5. Ved denne pH-værdi genudfældes opløste proteiner på bløsseoverfladen, og ved pH 4 indtræder endvidere syresvelning.
- Pyring Pyringen er en behandling med proteolytiske enzymer for at eliminere uønskede proteiner, først og fremmest elastin, fra huden. Pyringen gør nytte ved at eliminere rester af grund m.v.

fra huden; og den angriber i det hele taget de samme proteiner, som angribes ved afhåringen og kan derved afhjælpe en utilstrækkelig oplukning (120). Omvendt består der mulighed for, at visse afhåringsmetoder kan overflødiggøre pyrin-

gen.

Pickling

Fra pyringen går bløsserne til pickling (behandling med syre og salt for at sænke pH), hvorefter hudsubstansen (som nu er rent collagen) kan garves. Pickelbadet er medtaget ved spildevandsanalyserne på grund af overslæb fra kalkhuset.

4.2.3 Mulige afhåringsmetoder

De afhåringsmetoder, der omtales nedenfor, kan sammenstilles i følgende oversigt:

Håropløsende	reducerende	alkali + sulfid alkali + mercaptan (højt pH)
Hårskånende	oxiderende	chlordioxid
	div. mekanismer	alkali alene (hvidkalk)
	reducerende	alkali plus sulfid, mercaptan (lavt pH), sulfoxylat, borhydrid, sulfit, cyanid, rhodanid eller aminer
	hydrotrope	organiske syrer, temperatur ("skoldning"), urea, aminer, rhodanider, phenoler, kogsalt (høj konc.), natriumsiliciumfluorid
Enzymatiske	forrådnelse svedning enzympræparater	
Forrådnelse	Bidrag til afhåringsteknikkens historie findes i (11) (70) (71). Den ældste afhåringsmetode var utvivlsomt en enzymafhåring i form af en naturlig forrådnelse. Lidt mere styring kom ind med den første svedningsproces, hvor man fandt på at stakke skindene for bedre at kontrollere forløbet. Svedeprocessen gik stort set af brug omkring 1900, men anvendes dog stadig ved fåreskind med uld af høj kvalitet. I vor tid ophænges skindene i kamre med fugtig luft ved 10-15°C, men selv i denne udformning kan processen være vanskelig at styre.	
Svedning		

Alkali alene

Omtrent lige så gammel er afhåringen med alkali i form af kalk eller træaske; en metode som var altdominerende indtil ca. 1900. Som et kuriosum kan nævnes, at afhåring med mælkesyre og andre organiske syrer i form af sur mælk, gæret byg etc. var kendt og anvendt omkring 1780-1850 (146). Metoden blev efter forladt, fordi den med datidens teknik var for vanskelig at styre.

Sulfid

Arsensulfid (realgar, As_4S_4) var kendt som afhåringssmidde, bl.a. til kosmetiske formål, siden middelalderen. Omkring 1800 fandt man på at sætte det til kalken. 1840 påviste Böttger, at det virksomme stof var $Ca(SH)_2$. I de samme år kunne garverierne fra gasværkerne aftage kalk, som havde været brugt til at rense gassen for svovlbrinte og fandt herved den samme effekt. 1874 lancerede Eitner brugen af svovlnatrium (18), hvilket slog igennem i løbet af 1880'erne. Herved rådede man for første gang over en håropløsende afhåring, og den endnu anvendte afhåringssmetode var en realitet. Skønt brugen af svovlnatrium sankede processtiden og overflødigjorde den mekaniske afhåring, holdt kalk-arsen processen sig temmelig lange til bl.a. handskeskind, fordi fraværet af natriumioner giver mindre svelning og renere narv.

Af de talrige metoder, der siden er bragt i forslag, har kun enzym- (101), amin- (77) og mercaptanafhåring (83) fået nogen praktisk anvendelse. Aminafhåring blev anvendt frem til 1970'erne, men forsvandt på grund af risikoet for dannelsen af carcinogener (N-nitrosodimethylamin) i fabrikslokalet; mercaptaner indgår i Röhm's Erhavit HS-afhåring og en italiensk hårskånende metode.

Håropløsende afhåring må ske ved sprængning af disulfidbindingerne i keratinet (hårsbstansen).

Hårskånende afhåring, mekanismer

Hårskånende afhåring ved nedbrydning af grænselaget mellem corium og epidermis + hår (basalmembranen eller eventuelt de nederste, uforhørnede lag af epidermis) kan ske ad flere veje, fordi basalmembranens stabilitet beror på både hydrogenbindinger, de covalente glycosid- og disulfidbindinger og endelig ionbindinger (mellem heparansulfat-proteoglycan og collagen); og virkningsmekanismen af et middel lader sig da heller ikke altid beskrive entydigt.

Rygraden i alle hudens komponenter er naturligvis proteinskelettets peptidbindinger; men et angreb på dem er ensbetydende med forlimning eller total nedbrydning af hudematerialet.

Oplukning af huden (nedbrydning af interfibrillærsubstansen) sker med alkali, men da interfibrillærsubstansen er beslægtet med basalmembranen, er der mulighed for, at også ikke-alkaliske hårskånende afhåninger kan give en god op-lukning af huden.

Håropløsende af-håring, mekanismer

Håropløsende afhåring udføres i praxis kun med sulfid og alkali. Sulfid og andre reduktionsmidler opløser kun keratin i stærkt alkalisk opløsning (118) (122); alkali spalter disulfidbindegerne, og reduktionsmidlet hindrer, at de gendannes. Behandling med stærk alkali alene fører til, at der dannes nye tværbindinger med kun et svovlatom som i aminosyren lanthionin. Disse bindinger kan ikke nedbrydes sidenhen; hårene er blevet immuniseret (21).

Selv opløsningen af hårsubstansen kan ske på få timer, hvorimod oplukningen af huden tager længere tid, beroende på at alkalien skal nå at trænge ind i huden. Selv den stærke alkaliske svelning af huden, som følger med brugen af natriumsulfider, modvirker fjernelsen af hårrester i hårsækken, idet den presser hårsækkens vægge sammen og dermed både hindrer indtrængning af afhåningsbadet og klemmer resthåret fast i hårsækken, så det forbliver i læderet (82). Det samme vil gælde en syresvelning, som derfor må undgås ved mælkesyreafhåringen (se ndf.).

For stærk svelning medfører endvidere risiko for narvtrækning og slidskader på narven.

En høj afhåringstemperatur vil både sænke prøcestiden og nedsætte svelningen og dermed give en renere bløsсе. En grænse opadtil sættes dog ved en temperatur, hvor collagenet angribes. Ellement har udført en grundig undersøgelse af temperaturens betydning ved kalk-sulfid-afhåringen (19). Han fandt, at angrebet på collagen begynder at stige kraftigt ved 35°C og foreslog som sikker øvre grænse i praxis $30-32^{\circ}\text{C}$.

Oxidativ afhåring

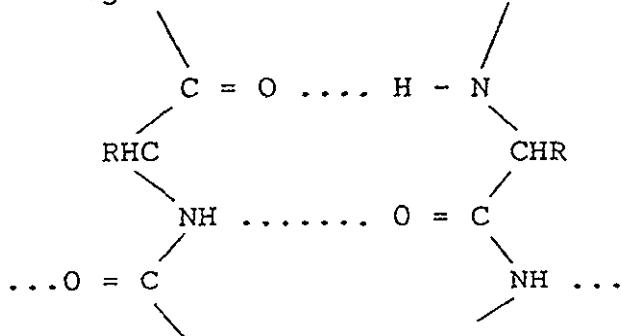
Hårene kan også opløses ved en oxidativ spaltning af disulfidbroerne. Rosenbusch fremlagde i 1960'erne en metode hertil (med chlordioxid i surt bad), som dog var for risikabel i anvendelse og desuden gav et vist angreb på collagenet.

Klædemølllets larve kan spalte keratin ved et system af en reduktase og en protease, virksomme ved pH ca. 9,5 (76).

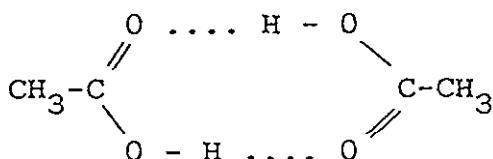
Hårskånende af håringer	De hårskånende afhåninger kan inddeltes i følgende hovedgrupper:
Reducerende	Reducerende afhåninger (angriber disulfid-bindinger)
Hydrotrope	Hydrotrope afhåninger (angriber hydrogen-bindinger)
Enzymatiske	Enzymafhåninger
Ren hvidkalk	Den klassiske afhåring, den rene hvidkalk, virker fra starten ved et angreb på basalmembranen; efter 5 døgn kan hår og epidermis skrabes af; efter 3 uger - 5 måneder opløses hår og epidermis; efter 5 - 7 måneder hydrolyseres collagenet (51) (68). Dette mønster er i flere henseender karakteristisk for de hårskånende afhåninger; afhåringen tager i mange (dog ikke alle) tilfælde lang tid, ved lang tids påvirkning eller for kraftig påvirkning angribes også collagenet, og der foreligger i reglen flere mekanismer kombineret.
Erhavit HS (mercaptopan)	Med hensyn til de hårskånende metoder, som i dag markedsføres (på basis af sulfider, mercaptaner, urea-sulfoxylat og enzymer) henvises til (30). Det bemærkes dog, at Röhms Erhavit HS-afhåring er baseret på kalk og mercaptan.
Hårskånende afhåinger reducerende	Hårskånende afhåninger med alkali og reduktionsmiddel angriber disulfid-bindingerne i epidermis, hårrødder og basalmembran. Keratinet i epidermis eller hårrødder er lettere opløseligt end keratinet i det udvoksede hår (119) (127); ifølge (119) opløses ved behandling i 24 timer med 2% Na ₂ S og 160% vand: 80% af epidermis-keratinet, 70% af keratin i hvide hårrødder, 50% af keratin i sorte hårrødder og kun 20% af keratin i udvoksede, sorte hår. Mange af de reduktionsmidler, som kan anvendes hårskårende, virker i større koncentrationer og ved andre pH-værdier håropløsende.
Hydrotrope	Som reduktionsmiddel kan benyttes sulfider (hårskånende afhåring med sulfider varer mindst 24 h (118)), mercaptaner, borhydrid, nitrit, sulfit, sulfoxylat, cyanid, rhodanid eller aminer. Rhodanider og aminer virker både reducerende og hydrotrop.
	Ved hydrotrope (i garverikemi ofte benævnt lytrop) midler forstår man stoffer, som kan bryde hydrogenbindinger. En hydrogenbinding er en binding mellem en funktionel gruppe A-H og et atom eller en atomgruppe B i det samme eller et andet molecule. Såvel A som B skal være elektronegative, og bortset fra specielle undtagelser kan såvel A som B kun være F-, O- eller N-atomer (ordnet efter aftagende effekt). Hy-

drogenbindingen er en slags ionbinding, idet det aktive hydrogenatom er elektropositivt, og en elektronegativ substituent i α -stilling (-OH eller $-\text{NH}_2$, men også fx $>\text{C}=\text{O}$ eller $-\text{NO}_2$) øger aktivitetén. Vedrørende hydrogenbindingér se (94), vedrørende hydrotrope effekter i garveriet generelt se (42).

Hydrogenbindinger forekommer bl.a. i collagenmolekulet:



eller i carboxylsyrer:



Hydrogenbindingernes styrke er ca. 1/10 af styrken af ion- eller covalente bindinger, men ca. 10 gange så stor som den generelle tiltrækningskraft mellem molekuler. De kan således forekomme svage, men dette opvejes ofte af, at de forekommer i massevis, således som det bla. er tilfældet i collagen.

Den hydrotrope effekt beror på, at hydrogenbindingen spaltes gennem konkurrence fra et stærkere hydrogenbindende organisk stof eller et uorganisk salt, som så selv tillejres til et af dens atomer.

Basalmembran og interfibrillærsubstans er væsentligt mere følsomme over for hydrotrope nedbrydning end collagen, således at der normalt består et rigeligt spillerum mellem en afhåring og en begyndende collagennedbrydning. Dog opnås i reglen en større eller mindre pyreeffekt som bivirkning.

Blandt de hydrotrope afhåringsmidler findes som allerede nævnt rhodanider og aminer (dog ikke tertiære aminer, som ikke har noget aktivt hydrogenatom (51)), endvidere en lang række uor-

ganiske forbindelser (ammoniak (6) (71), kog-salt (68), natriumsiliciumfluorid (68) eller calciumchlorid (42) (70)).

Blandt aktive organiske forbindelser kan nævnes urea (41), phenoler (42) og forskellige organiske syrer (42). Ved de alifatiske carboxylsyrer er det den udissocierede form, som danner hydrogenbindinger, ved de aromatiske hydroxycarboxyl- eller hydroxysulfonsyrer er det fortrinsvis den dissocierede form (42).

Også afhåring ved skoldning er en form for hydrotrop afhåring. Denaturering af et protein består overvejende af en sprænging af de tværbindinger, bl.a. hydrogenbindinger, som stabiliserer dets struktur. Ved krympningen af collagén er der i altovervejende grad tale om, at den tilførte varmeenergi sprænger hydrogenbindingerne (42) (98). Basalcelleerne i epidermis og den derunder liggende basalmembran er mere følsomme over for varme end hudens øvrige lag, og efter kortvarig opvarmning til temperaturer lige under collagenets krympningstemperatur kan epidermis og hår skrabes af. Dette udnyttes til skoldning af grise, men kan også benyttes til afhåring af kvæghuder (46) (87) (142). Der kræves opvarmning til 55°C i 15 min, 58° i 7 min eller 60° i 5 min. Systemet vil dog være omrent umuligt at styre i praxis; det vil ikke være muligt at opnå nøjagtigt samme varme-påvirkning over hele hudens areal.

De eneste hydrotrope afhåringsmidler, der har været anvendt i praxis (bortset fra skoldning af svin) er carboxylsyrer. Det er allerede nævnt, at mælkesyre har været anvendt (146); men i nyere tid har også eddikesyre været benyttet.

Marriott (79) konstaterede 1921, at hvis saltet hud lægges i 0,25% eddikesyre (i badet), går hår og epidermis af. Hvis der ikke er salt til stede, sker der ingen afhåring (syresvelning). Svoovlsyre eller saltsyre havde ingen afhåringseffekt. Mekanismen, som indbefattede fraspaltung af carbohydratholdig substans (glycoproteiner), var ikke af enzymatisk eller mikrobiel karakter.

Carrie et al. (13) afhårede fåreskind med eddikesyre og fandt ved pH 4 afhåring efter 16 h med 0,3% eddikesyre (i badet) ved 35°C eller med 0,6% eddikesyre ved 32°C . Både uld og bløsse var i god stand. Der skete ingen afhåring ved pH 5 eller derover. Der foreligger et australsk patent om eddikesyreafhåring af fåre-

skind (37). Yates fandt ved histologiske studier, at eddikesyreatfåringen virker på selve hårpapillen (143). Money og Scroggie (84) fandt, at såvel eddikesyreatfåringen som den fremskyndende effekt på afhåninger af en forudgående frysning af huderne (111) måtte opfattes som en enzymafhåring, forårsaget af cellernes lysozym, der var frigivet ved henholdsvis syrebehandlingen og frysningen (herom se nedenfor, vedr. enzymafhåring).

De hydrotrope afhåninger opfylder flere af de stillede kvalitetskrav; hår og epidermis går af sammenhængende og uskadte, og man får en god oplukning og dermed et blødt læder uden den stærke alkaliske svelning. På den anden side tager de fleste hydrotrope afhåninger lang tid. Nedenfor er sammenstillet de foreliggende oplysninger herom (temperaturen er 20°C, hvor intet andet er nævnt):

	Konc. i badet	Tid
NH ₄ OH	0,5-2% (0,1-0,6 m)	2 døgn
NaCl	5-10% (ca. 2m)	3-7 døgn
Na ₂ SiF ₆	0,6% (0,03 m)	6-14 døgn
Urea	36% (6 m)	3-6 døgn
Eddikesyre	0,3% (0,05 m)	2 døgn (20°C) 16 h (35°C)
	0,6% (0,1 m)	16 h (32°C)
Mælkesyre	0,6% (0,07 m)	2-3 døgn

Scroggie fandt som nævnt, at en forudgående frysning af de friske huder (som alternativ til saltning) kan fremskynde de fleste hydrotrope afhåninger væsentligt (111).

Enzymatisk afhåring

Den enzymatiske afhåring lanceredes af Röhm få år efter de første enzympræparer til pyringen (101); en udmarket oversigt over nyere forskning på området findes i (128). Til enzymafhåringen benyttes normalt proteaser (proteinspaltende enzymer). Deres virkning over for huden er langtfra entydig, spaltning af hydrogenbindinger indgår formentlig også, men Yates konkluderer, at "the only type of enzyme activity that can be identified with depilation is a proteolytic activity of a broad specificity of the endopeptidase type" (144). Keratinet er af sine disulfidbroer beskyttet mod enzymangreb, og metoden er derfor pålideligt hårskårende. Med hensyn til bløssens hudsubstans har de hidtil anvendte proteaser derimod ikke været selektive nok. Man risikerer på den ene side, at ikke blot basallaget, men også corium angribes (med nubukisering og et "tomt" læder til føl-

Proteaser

ge), på den anden side en utilstrækkelig nedbrydning af hudens dermatansulfat-proteoglycaner (utilstrækkelig oplukning af huden). Enzymafhåring er derfor kun blevet en succes, hvor hårenes kvalitet er afgørende (får, ged, vildsvin) eller ved vegetabilialæder, hvor de vegetabiliske garvestoffer kan fylde den angrebne hudstruktur ud (70).

Herfeld har vist, at enzymafhåringen fungerer, hvis den kun fører til ca. 80% hårfjernelse og efterfølges af en kalk-sulfid-behandling til fjernelse af resthår og oplukning af huden (52). BLC har udviklet en metode baseret på anvendelsen af enzymer i kalk-sulfid-badet (1). Herved nedsættes afhåringstiden, og enzymkoncentrationen holdes så lav, at tendenser til nubukisering skal kunne holdes under kontrol.

Simoncini (115) rekapitulerer enzymafhåringens status som følger: "The end object should be a new enzymatic technology that will make it possible to obtain good unhairing without using sulphide and other chemical products at all, attacking only the root of the hair so that it is detached but not destroyed, by using a very selective proteolytic action. Furthermore there should also be a hydrolytic attack on the part of the proteoglycans in order to achieve adequate opening-up of the hide and baiting, especially in the areas of the neck and shoulder." "In spite of the progress so far achieved with new enzymes, enzymatic depilation still does not give completely satisfactory and certain results, which makes it necessary to then treat hides and skins with reduced quantities of traditional products, such as lime and sulphide. That is probably a result of the fact that the enzymatic action is not sufficiently specific". Problemet med resthår er dog alment for hårskånnende afhåringer (48); og det anføres udtrykkeligt i forbindelse med Sirolime-metoden, en rent kemisk metode, at en efterfølgende svag kalk-sulfid-afhåring er nødvendig af denne grund (5).

Yates fandt, at 70% af den tid, der medgik til en enzymatisk afuldning af fåreskind (enzymet blev strøet på kødsiden) gik til penetration af huden (144). En forudgående behandling med ammoniak sænkede afhåringstiden, formentlig fordi den angreb cellerne i den ydre hårrodsskede. Pauckner har forsøgt injektion af enzymopløsning under tryk fra kødsiden for at fremme afhåringen (92).

Carbohydraser

Muligheden for brug af mucolytiske enzymer (carbohydraser), som ikke angriber collagenet, nævnes første gang af Burton, Reed og Flint (19). De fandt, at "pectinase, diastase eller pancreaselastase" afhårede kalveskind på 3 døgn, således at hårene løsnedes hele, med vedhængende stykker epidermis. Narven var ren, lys og glat, bløsserne virkede pyrede, og farvningen blev egal. De fandt endvidere, at der også fernes mucoider (hyaluronsyre) ved udblødningen, men at hyaluronidase ikke havde nogen afhåringseffekt.

Gillespie (35) kunne ikke reproducere resultaterne, hvorimod Cordon (14) med en række α -amylasepræparer fik en afhåringseffekt, men kun efter en forudgående udblødning med kogsalt eller behandling med urea. Trabitzsch konkluderer, at såvel proteaser som carbohydraser kan angribe proteoglycaner (137), og 3 Röhm-patenter omhandler en kombineret indsats af svampeproteaser og svampe- β -glycosidaser som forbehandling for kalk-sulfid-afhåring (38), som pyremiddel (39) og som afhåringsmiddel uden kalk eller sulfid (40). Polgar et al. afhårede med bacterieproteaser og bacterieamylaser (95).

I Bulgarien har man arbejdet med α -amylaser til udblødning af pelsskind for at eliminere interfibrillarsubstansen, gøre skavningen lettere og forbedre penetrationen.

Bagatell og Dimitrov (4) fandt, at lysosompræparationer kunne afhåre skind. På grundlag heraf foreslog Money og Scroggie (84), at den tidligere konstaterede afhåring ved frysning eller ved eddikesyrebehandling i virkeligheden skyldes lysozym, som frigøres ved sprængning af lysosomerne. Lysozym er et enzym, som spalter $\beta(1,4)$ -glycosidbindinger (126). Det angives dog, at glycosaminoglycaner synes at modvirke effekten af lysozym (75). Tilsvarende mente Parvathi et al. (91), som opnåede god afuldning af fåreskind efter 18 timers behandling med forskellige carboxylsyrer ved pH 2-4, og ved extraktion af skindene udvandt en protease med optimum ved pH 3,3, at det var denne, som var ansvarlig for afuldningen.

Mælkesyreatfåring

Til slut skal omtales den af professor Heide-mann, Technische Hochschule Darmstadt, opfundne metode, som danner udgangspunkt for nærværende arbejde. Ifølge sin virkemåde hører metoden til under de hydrotrope afhåninger. Metoden blev patenteret i 1984 (47) (50), og patenterne er siden fulgt op af en række publikationer med

yderligere oplysninger om metoden (49) (65) (105) (106) (107). Heidemann sågte oprindelig efter en konserveringsmetode for huder og prøvede den fra levnedsmiddelbehandlingen kendte mælkesyregærning, idet valle (Vassle) er et lettilgængeligt og billigt råstof. Eftersom temperatur- og pH-betingelserne ved mælkesyregæringen svarer godt til betingelserne for en afhåring med en organisk syre, fandt man uventet en afhåringseffekt. Først på et senere tidspunkt opklaredes det, at også ren mælkesyre (105) eller andre organiske syrer (65) virkede tilsvarende. Det er dog aldrig blevet undersøgt til bunds, om der desuden foreligger nogen afhåringseffekt fra enzymer, produceret af de anvendte bacterier (Lactobacillus plantarum). Visse indicier tyder på, at det er tilfældet (105).

Den foreliggende viden om metoden kan sammenfattes som følger:

Mekanismen synes at være en hydrotrop virkning, knyttet til grænselaget corium-epidermis. Virkningen indtræder i fortyndet opløsning af mange organiske syrer. Der er visse forskelle mellem de forskellige syrer indbyrdes, bl.a. synes en OH-substitution i α -stilling at virke aktiverende, men forskellene er kun gradueringer.

Mælkesyrebehandlingen bringer proteoglycaner i opløsning (65-70% af hudens indhold er elimineret efter mælkesyrebehandlingen, ca. 85% efter efterkalkningen).

Collagen angribes ikke, men der frigøres en vis mængde ikke-collagene proteiner fra narvlaget.

Procesbetingelser: Temperaturopimum $32-33^{\circ}\text{C}$. Processen virker næppe under $28-29^{\circ}\text{C}$, ved temperaturer over ca. 35°C angribes hudsubstansen.

pH-grænsen opadtil bestemmes af, at det er den udissocierede syre, som er aktiv. pH-grænsen nedadtil bestemmes af, at syresvelning ødelægger hudematerialet og endvidere sinker afhåringen. For mælkesyre ($\text{pK}_a = 3,85$) ligger pH-optimum ved $3,6 - 3,8$ ($0,6 - 1,0\%$ NaCl i badt); ved $\text{pH} < 3,4$ fås syresvelning ved denne saltkoncentration, og ved $\text{pH} > 4,2$ er effekten for ringe. Mælkesyre uden NaCl giver syresvelning ved pH 4,2.

Reaktionen mellem syre og hudemateriale sker langsomt, således at huden endnu efter 12 timers forløb forbruger mere syre.

Mælkesyre kan nedbrydes biologisk, hvorved der bl.a. dannes smørsyre, afhåringen hæmmes, og der kan opstå skader på hudsubstansen. For at forebygge dette må der tilsættes lidt konserveringsmiddel, fx 0,05% sorbinsyre, regnet på badet. Dette er naturligvis ikke nødvendigt, hvis der anvendes fx myresyre eller oxalsyre.

Med hensyn til afhåringstiden, metodens achilleshæl, er det ikke lykkedes at sænke den under 2-2 1/2 døgn. Ved en spaltning af huden før afhåringen (næppe muligt i praksis) kan man dog nå ned på 1-1 1/2 døgn.

I lighed med andre hårskånende afhåninger efterlader metoden her og der nogle resthår, og en efterbehandling er nødvendig. Denne kan holdes ganske mild; Heidemann angiver selv 30-50% vand, 1% Na₂S samt kalk, således at man undgår for stærk alkaliske svelning af bløssen og holder sulfidmængden i spildevandet ganske lav. Til forskel fra en hårskånende kalk-sulfid-afhåring risikerer man ved mælkesyrebehandlingen ingen immunisering af resthårene. Skulle sulfidkoncentrationen i garveriets spildevand ikke være lav nok, kan efterkalkningsbadet til forskel fra et normalt afhåningsbad genanvendes.

Mælkesyreafhåringen synes at fungere bedst ved ferske huder. Disse må dog gives en kortvarig udblødning før mælkesyrebehandlingen.

Eftersom bløssen næsten ikke sveller, får man meget glatte bløsser, og risikoen for slidskader er ringe. Man får en god rensning af grunden. Man får et meget blødt læder (men der består risiko for en tendens til løs narv). Muligheden af at udelade pyren nævnes, men dette må nok vurderes i hvert enkelt tilfælde.

4.3 Spildevandsforurening fra kalkhusprocesserne

Spildevandsforurening

Garveriernes spildevandsproblem er af gammel dato, men blev først for alvor taget op efter 1960. Det viste sig, at garverispildevand, når man tager de fornødne forholdsregler, uden videre lader sig rense i biologiske anlæg (29), og det forebyggende arbejde blev derfor koncentreret om stoffer, som var uønsket i disse, først og fremmest chrom. Det store udslip af organisk stof, specielt fra kalkhuset, var det derimod billigst at lade rense sammen med letnedbrydelige proteiner på offentlige biologiske anlæg.

Imidlertid stilles der stigende krav til kvaliteten af den biologiske rensning, således som det fx kommer til udtryk i den danske vandmiliøplans krav om, at alt renset spildevand senest pr. 1/1 1993 skal overholde følgende grænser:

BOD ₅	max 15 mg/l
Total N	max 8 mg/l
Total P	max 1,5 mg/l

I mange tilfælde kan kravene blive endnu strengere.

Dette medfører stærkt stigende rensningsomkostninger og kan desuden risikere at medføre direkte krav til garveriet om at nedbringe sit N-udslip. Herved opstår et kraftigt incitament til at formindske udslippet fra kalkhuset specielt ved at afhåre hårskånende. På længere sigt kan hårproteinet også opfattes som en ressource, som med fordel kan tilvaretages.

Fra et typisk garveri med håropløsende afhåring kan man regne med følgende udslip (i kg/t saltvægt):

	Udblødning	Afhåring	Afkalkning -pyr	Kalkhus i alt	Virksomheden i alt	Kalkhus i % af total
BOD ₅	11	29	3	43	60	72
COD	29	88	7	124	175	71
Total Kjeldahl nitrogen	1,5	6,0	4,9	12,4	14,3	87
Organisk bundet nitrogen	1,5	5,7	0,9	8,1	8,8	92
Ammonium-nitrogen		0,3	4,0	4,3	5,5	78
Sulfid (S ⁻)		3-5		3-5		100

Nitrogenudslip En mere detailleret opsplitning af kilderne til nitrogen-udslippet viser følgende fordeling (i kg/t saltvægt):

	Organisk bundet nitrogen	Ammonium- nitrogen	Total Kjeldahl nitrogen
Udblødning	1,5 ¹⁾ (H)		1,5
Afhåring	5,7 ²⁾ (H)	0,3 (H)	6,0
Afkalkning -pyring	0,9 (H)	4,0 (K)	4,9
Pickel, garvning ³⁾	0,5 (H)	0,6 (K)	1,1
Efterbehandlinger	0,2 (K)	0,6 (K)	0,8
Fra huderne i alt	8,6	0,3	8,9
Fra kemikalier i alt	0,2	5,2	5,4
Udslip i alt	8,8	5,5	14,3

(H): fra huderne (K): fra kemikalier

- 1) kan variere (overvejende opad) med hudens tilsmudsning
- 2) kan variere med hårlængden
- 3) overslæb fra afkalkning-pyring

Af garveriets samlede nitrogenudslip er altså ca. 38% tilsat som kemikalier, overvejende i form af ammoniumsulfat til afkalkningen.

De anførte tal er som nævnt typiske værdier. Højere værdier, indtil 70-80 kg BOD₅ og 20-21 kg N pr. t saltvægt, kan forekomme ved inddrift af stærkt tilsmudsede, langhårede huder.

Nitrogenudslippet fra huderne har følgende kilde:

1. Hudproteiner af forskellig art, som skal bringes i opløsning inden garvningen (årer, kirtler, elastin, interfibrillærsubstans). Dette bidrag repræsenterer et nulpunkts-udslip.
2. Gødning og andet smuds. Forholdsregler til formindskelse af dette bidrag må træffes af landbrug, slagterier og hudehandel.
3. Opløst hår- (og epidermis-) protein. Dette udgør langt hovedparten af den forurening, der hidrører fra huderne.

Nogle ældre litteraturhenvisninger angiver følgende hårmængder på de saltede huder (28):

Mængde hårsubstans	Hårsubstans kg tørstof/t saltvægt
kvæghuder	45 (20-60)
kalveskind	60-70
gedeskind	100-250

Nyere henvisninger angiver i overensstemmelse hermed 35-40 kg hårsubstans pr. t kvæghuder (48) (99) (117). Heidemann (48) angiver følgende mængder:

	kg tørstof/t saltvægt	Hår	Epidermis
kvæghuder	30-50		3
kalveskind	50-70		10

Ud fra et indhold på ca. 16,3% nitrogen og 3,3% svovl (22) (117) svarer dette til 5,9 kg N og 1,2 kg S pr. t saltvægt.

De opløste proteiner i brugte afhåningsbade kan udfældes ved pH-sænkning til 4-4,5, hvilket på grund af den dermed forbundne afdrivning af H₂S i gasform kun undtagelsesvis praktiseres. Metoden har været praktisk anvendt i et ungarsk garveri, hvor man udvandt 60-70% af proteinet (23); Toyoda fandt ved storskalaafprøvning en udvindingsgrad på 57% (138); Reich angiver - noget optimistisk - 85% (99). Heidemann angiver, at man kan reducere N-udsippet fra afhåringen med 75% ved at indføre hårskånende afhåring (48).

På to garverier udvindes med henholdsvis Siro-lime- og Røhm-metoden ca. 300 kg våde hår, svarende til 60 kg hår-tørstof pr. t saltvægt.

Angelinetti et al. (3) udfældede afhåningsbade ved pH 4,0 og udvandt pr. t saltvægt 40 kg proteinmel med i alt 3,5 kg N (22 kg protein).

Bidraget fra kemikalier til afkalkning og pyring er ovenfor angivet til 4,6 kg N/t saltvægt (incl. overslæbet til pickling-garvning). Heraf stammer ca. 3,8 kg/t fra ammoniumsulfat til afkalkningen; de resterende 0,8 kg/t fra pyremidlet (det meste af dette udgøres også af ammoniumsulfat).

De 0,8 kg N/t saltvægt fra efterbehandlingen har tre mulige kilder:

1. Syntetiske garvestoffer (aromatiske sulfosyrer) foreligger ofte som ammoniumsalte.
2. Visse syntaner samt harzgarvestoffer er kondensationsprodukter af urea, dicyandiamid eller melamin.
3. Ammoniak bruges til fixering af farvningen.

Et typisk forbrug er 1-2% NH₃ (25%), regnet på falsevægten. 1% NH₃ (25%) på falsevægten svarer til 0,5 kg ammonium-N pr. t saltvægt.

Efterbehandlingen behandles ikke nærmere i nærværende rapport. Hvis nitrogen-udsippet herfra skal nedbringes, bør det ske ved ombytning af produkterne med nitrogenfrie produkter.

Teoretisk minimum-udslip Ved en tidligere undersøgelse fastlagdes som udtryk for det minimale forureningsudslip forureningsmængderne fra en hydro trop afhåring med natriumsiliciumfluorid (31) og som et praktisk minimum udslippene fra en enzymafhåring inclusive en alkalisk efterbehandling.

I nedenstående tabel er sammenstillet forureningsmængder fra disse metoder og til sammenligning fra den håropløsende kalk-sulfid-afhåring (i kg/t saltvægt).

	Nulpunkts-værdi	Enzymaf-håring	Håropl.-kalk-S-afhåring
BOD ₅	4,8	11	29
DOOD	13	25	88
Total Kjeldahl nitrogen	1,1	2,3	6,0
Organisk bundet nitrogen	1	2,1	5,7
Ammonium-nitrogen	0,05	0,21	0,3
Sulfid (S ²⁻)	-	0,06	3-5

5. Projektets udvikling

Projektets udvikling
Udgangspunkt

Projektets udgangspunkt var behovet for en brugbar hårskånende afhåring i forbindelse med, at vi ved besøg havde set Heidemann i sit forsøgsgarveri kunne afstryge hår og epidermis og opnå en ren, glat bløsse. Vor hensigt var at overføre disse resultater til praksis, herunder

Bakteriekulturer først og fremmest at sænke afhåringstiden og i samarbejde med maskinleverandører at løse de mekaniske problemer ved hårfjernelsen. På dette tidspunkt var metoden knyttet til brug af bakteriekulturer og valle i valken, også fordi ren mælkesyre er forholdsvis dyr, og udviklingen af en teknologi for praktisk anvendelse af bakteriekulturer i garveriet indgik derfor i programmet. Med hensyn til den fornødne sænkning af procestiden ville vi såge at opnå den ved egnede kulturer, ved supplering med egnede hydrotrope stoffer og ved optimering af procesbetingelserne i øvrigt.

Organiske syrer Efter at vi havde gennemprøvet metoden i vort forsøgsgarveri, fik vi ved hjælp af en ingeniørstuderende, Søren Peter Nielsen (88) gennemført en orienterende undersøgelse af et antal organiske syrer. Næsten samtlige undersøgte syrer virkede afhårende. På grund af undersøgelsens lille skala var en nøjagtig graduering ikke mulig, men undersøgelsens resultater gav ikke umiddelbart håb om at halvere afhåringstiden. Derimod viste undersøgelsen, at også billigere syrer som fx. myresyre synes at have en rimelig god effekt.

Vor forsøgsplan omfattede oprindelig den ovennævnte optimering inclusive en gennemprøvning i forsøgsgarveriet, således at forureningsmængder og lænderegenskaber ved processen kunne testes. Planen blev dog modifieret gennem vore overvejelser over afhåningsprocessens karakter.

Organiske syrer plus enzymer Målet er at finde midler, som angriber basalmembranen uden at angribe corium. Af de midler, som ifølge afsnit 4.1 kan angribe basalmembranen, benyttes alkali og sulfid til den håropolsende afhåring, og proteolytiske enzymer kan angribe hudsubstansen. Tilbage er så carbohydraser og hydrotrope midler (de sidstnævnte angriber ganske vist også collagen, men kun i høje koncentrationer og efter lang tids påvirkning). Vi besluttede derfor at undersøge kombinationer af carbohydraser og hydrotrope midler. Endvidere medtog vi enkelte proteaser i undersøgelserne, deriblandt papain, som spalter proteoglycaner (se afsnit 4.1) og lysozym, som af Money og Scroggie anses for en afgørende faktor ved eddikesyreafhåringen (84) (se afsnit 4.2).

Enzymerne blev stillet til rådighed af Novo Industri A/S og Chr. Hansens Laboratorium A/S.

Eftersom vi opnåede så gode resultater ad denne vej og mindre opmuntrende resultater med bakteriekulturer og valle, blev planerne om at

tilpasse bakterieteknologien til garveribrug
stillet i bero.

6. Forsøgsarbejde og resultater

Forsøgsarbejde

Forsøgsarbejdet omfattede:

Indledende forsøg med at reproducere Heidemanns
metode i vort forsøgsgarveri. Hertil anvendtes
indkøbt mælkesyre.

Dyrkning af 4 bakteriekulturer.

Testning af forskellige afhåringsmetoder i rys-
tekolbe (skakkolv) som grovsortering.

Gennemprøvning af de bedst egnede metoder i
forsøgsgarveriet, hvilket muliggør vurdering af
spildevandsudslip og læderegenskaber.

Samtidig udførtes i A/S Winthers Garveri forsøg
med afkalkning uden ammoniumsalte (disse forsøg
er ikke finansieret under nærværende projekt).

6.1 Mjölkssyrabakterier

Mælkesyrebak- terier

Mjölkssyrabakterierna är gram-positiva kocker
eller stavar, som ofta ligger i längre eller
kortare kedjor. Dessa bakterier kan växa under
såväl anaeroba som aeroba förhållanden.

Mjölkssyrabakterierna växer ofta på mono- eller
disacharider. En grupp, de homofermentativa
mjölkssyrabakterierna, bildar mjölkssyra som enda
slutprodukt, medan de heterofermentativa dess-
utom producerar koldioxid och etylalkohol, i-
bland också ättiksyra.

Bakterierna saknar de flesta anabola reaktions-
vägar till uppbyggnad av enklare molekyler så
de har krav på komplexa näringssmedium för att
kunna tillväxa.

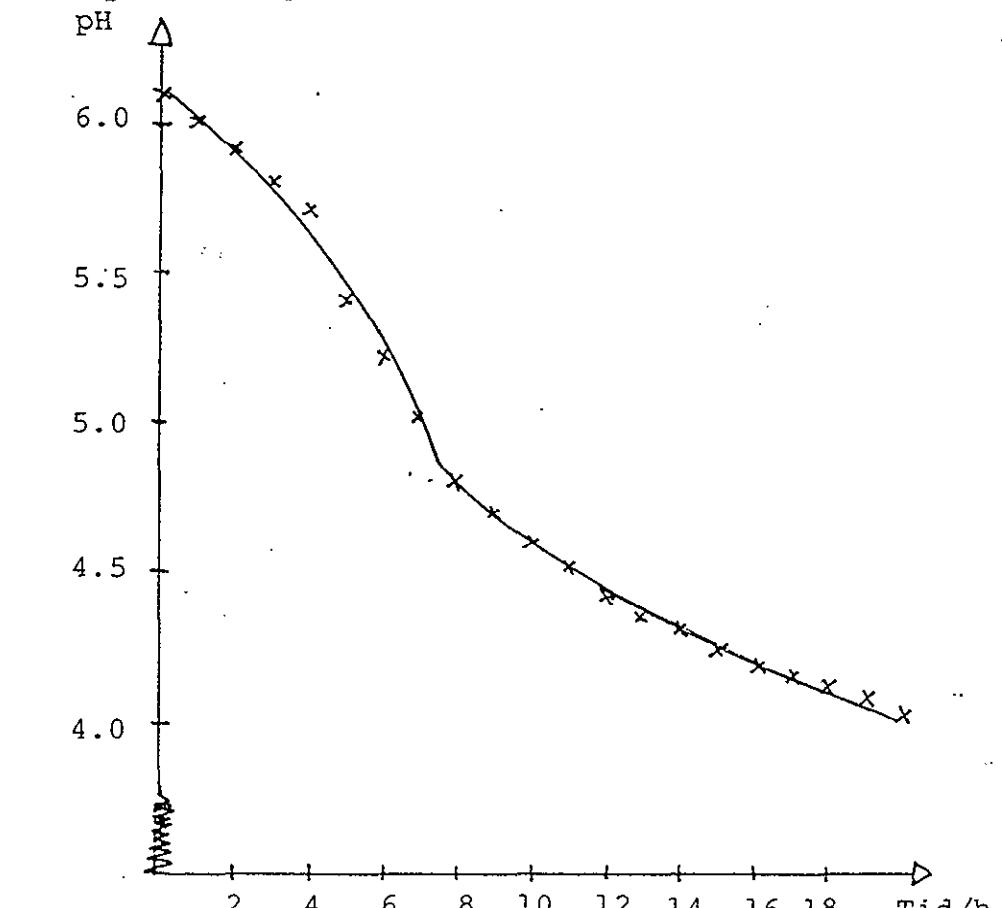
Exempel på släkten som tillhör mjölkssyrabakte-
rierna är Lactobacillus, Lactococcus, Strepto-
coccus, Enterococcus, Leuconostoc, Pediococcus
och Bifidobacterium.

Då föremålet med att använda mjölkssyrabakterier
till avhärningen var att dessa skulle producera
mjölkssyra så snabbt och i så stor mängd som
möjligt användes i våra försök enbart homofer-
mentativa mjölkssyrabakterier. Fyra olika bakte-
riekulturer testades (samliga erhölls från
Chr. Hansens Lab. AS, Hørsholm, Danmark). Dessa
var Lactobacillus helveticus, Youghurtkultur
(Lactobacillus bulgaricus och Strepto- coccus
thermophilus), Lactostart 03 samt Pediostart
40.

För att bakterierna skulle ha ett näringssmedium att växa på tillsattes ett överskott av vassle (valle) till skakkolivarna och försöksvalkarna på Garverforsøgsstationen. I vissa fall tillsattes även 2% glukos och 1% jästextrakt (gär-extrakt) till reaktionsmediet.

Av de fyra mjölkysyrbakterierna visade sig L. helveticus vara den som snabbast kunde sänka pH ned till 4.0 i reaktionsblandningen (dvs. snabbast kunde producera mjölkysra) oavsett vilket av de två tidigare nämnda bakteriemedierna som användes. På grundval av detta valdes denna mjölkysyrbakterie ut till försök i större skala.

Vid försöken i försökgarveriet visade det sig att L. helveticus kunde sänka pH till ungefär 4.0 på 18 timmar när vassle, glukos och jästextrakt tillsattes avhårningsbadet, (figur 1). Såsom senare nämns i avsnittet om garvningsförsöken medförde detta att avhårningstiden förlängdes med motsvarande tid. Reaktionen tog för lång tid för att den skulle kunna anses vara praktiskt genomförbar på garverier.



Figur 1. pH-kurva vid avhårningsförsök med L. helveticus

6.2 Skakkolvsförsök

Forsøg i rystekolber

För att snabbt kunna göra en screening och därvid jämföra effekten av ett flertal enzymer och olika reaktionsbetingelser såsom pH, temperatur och tid genomfördes ett hundratals skakkolvsförsök.

Hudbitar från olika positioner på huden (kärna, buk och hals) vektes (udblödtes) i 300% vatten över natt. Därefter placerades tre utstansade bitar (ca. 30 g) från varje position i en 300 ml Erlenmeyer-kolv. E-kolvarna sattes därefter i ett termostaterat skakvattenbad.

Som standard till varje försök användes två olika reaktionsblandningar. Den första bestod av enbart ett referensmedium. Referensmediet innehöll 300% vatten, 2.4% NaCl (0.8% baserat på vätskan), 0.15% sorbinsyra (0.05% baserat på vätskan) samt 2% mjölkssyra (0.67% baserat på vätskan). Den andra standarden bestod förutom referensmediet även av 2% (baserat på vätskan) SP 423 (det enzym som tidigt visade sig ha en positiv inverkan på avhårningen).

Hudbitarna kontrollerades visuellt med avseende på avhårningseffekt efter 6h, 24h, 30h och 48h. I samband med denna provtagning kontrollerades även pH i kolvarna.

I skakkolvsförsöken testades 17 st olika enzymer och deras effekt på avhårningen (tillsammans med mjölkssyra). Enzymerna doserades i en koncentration av 2% (baserat på vätskan). Denna höga dosering berodde på att avsikten med försöken var att jämföra olika enzymers verkan och sålunda var det önskvärt att få en stor effekt på hudbitarna. Vid senare försök i garveriskala nedsattes enzymmängden väsentligt för att undvika skador på narven. Vidare minskar kostnaden för processen om man minimerar enzymkoncentrationen.

De processvariablar som undersöktes var temperatur och pH. Temperaturen varierades mellan 32°C och 38°C, och pH varierades mellan 4.0 och 5.0.

Resultat

Resultater,
rystekolber

Vid skakkolvsförsöken gjordes en indelning av enzymerna i sex olika grupper baserad på deras avhårningseffekt (tabell 1). Eftersom papain som ligger i grupp 1 kan ge narvskador utvaldes de två enzymen i grupp 2 till försök i större skala (Garverforsøgsstationens försöksgarveri).

Tabell 1. Relativ avhärningseffekt hos olika enzymer tillsammans med mjölktsyra vid pH 3.9

<u>Grupp</u>	<u>Enzym</u>	<u>Typ av enzym (proteas alt. carbohydrase)</u>
1.	Papain	P
2.	SP 423	C
	SP 230	C
3.	Gammanase	C
4.	Pectinex	C
	Pectinex AR	C
5.	Glucanex	C
	Neutraser 0.5 L	P
	Ceremix 2 XL	P/C
	Cereflo	P/C
	Finizym	C
	Novozym 188	C
6.	Rennilase	P
	Celluclast	C
	Hansozym (Lysozym)	C
	Celluzyme	C
	Lactozyme	C

Variationerna i pH (4.0-5.0) visade sig inte ha särskilt stor effekt medan däremot temperaturen (32-38°C) påverkade avhärningstiden. En högre temperatur ökade hastigheten på avhärningen. Nackdelen med en högre temperatur är att samtidigt ökar risken för narvskador. Detta sågs tydligt vid försöken i försöksgarveriet där man kan kontrollera effekterna på det färdiga lädret.

SP 423 utan tillsats av syre gav ej samma goda resultat som tillsammans med syran. Slutsatsen är, att man behöver en kombination av syra och enzym.

6.3 Avhärningsförsök i försöksgarveri, läder-egenskaper och rendement

Forsøg i forsøgsgarveri

Sexton garvningsförsök med olika avhärningar har genomförts i Garverforsøgsstationens försöksgarveri. De garvningsförsök som genomförts har som grund haft Garverforsøgsstationens standardgarvning. För att erhålla jämförelsemöjligheter mellan resultaten av olika avhärningsmetoder användes som råvara standardsidor av danska ungnötshudar som sammansatts på följande sätt:

10 stycken prima, väl avslaktade saltade röda danska kvighudar i viktklassen 17-24 kg veks över natt, skavs och halveras varefter de 20 sidorna skärs upp i vardera 10 stycken rektangulära (25x50 cm) positionsbitar efter samma plan. Därvid fås 20 stycken rektanglar i position 1 och lika många i övriga 9 positioner. Styckena från varje position blandas. Då man därefter till varje försök tar ett stycke från varje position erhålls en standardsida, sammansatt av 10 positioner där de olika positionsstyckena härstammar från olika djur. Standardreceptet för de olika processerna ges i tabell 8. De ändringar och variationer som gjorts under avhärningarna ges i tabell 9. Syraförbrukning, omräknat till ekvivalenter ges i tabell 10. Avhärningen med syra samt en carbohydrase följdes av en behandling med kalk och sulfid för att ta bort resthår från hudarna.

Sortering

Lædersortering

Crust läder (ofinisherat läder) sorterades med avseende på fyra olika läderegenskaper. Dessa var narvfasthet, narvglatthet, färgjämhet och grepp. Läderbitarna jämfördes med referensbitar som var graderade enligt en standardiserad skala där 3 poäng gavs för en perfekt läderbit och 0 poäng för en värdelös. Ett värde uppskattades för varje läderbit och för att erhålla ett medelvärde för varje parti dividerades summan med antalet av läderbitar som genomgått den aktuella avhärningen.

Narvfasthet

Narvfasthed

I stort sett samtliga partier visar prov på god narvfasthet, (tabell 2). Undantagen är dels ett parti som endast behandlats med mjölkpsyra utan tillsats av enzym och dels det parti som erhållit en hög enzymdosering med SP 423 (3% baserat hudvikt). I det sistnämnda fallet kan den sämre narvfastheten förklaras med att den höga enzymkoncentrationen förorsakar ett angrepp på narven hos lädret.

Tabell 2. Narvfasthet hos crust läder vid olika avhårnningar

<u>Avhårnning</u>	<u>Temp.</u> ($^{\circ}$ C)	<u>Valk-drift</u>	<u>Narv-fasth.</u>
Mjölkysyra I (enligt Heidemann)	32	D	0.60
Mjölkysyra + 0.3% SP 423	35	D	0.77
Mjölkysyra + 0.3% SP 423	32	D	0.93
Mjölkysyra II (enligt Heidemann)	32	D	0.40
Mjölkysyra + 0.3% SP 423	35	D	0.73
Mjölkysyra + 0.3% SP 423 utan pyr	32	D	0.80
Mjölkysyra + 0.3% SP 423 utan pyr	32	K	0.93
Mjölkysyra + 0.3% SP 423 Pellvit-udblödn.	32	K	0.77
Mjölkysyra + 3% SP 423	32	K	0.47
Mjölkysyrabakterier + 0.3% SP 423	32	K	0.83
Ättiksyra + 0.3% SP 423	32	K	0.73
Mjölkysyra + 0.3% SP 423 + 0.3% SP 230	32	K	0.60
Oxalsyra + 0.3% SP 423 + 0.3% SP 230	32	K	0.63

D = Diskontinuerlig valkdrift

K = Kontinuerlig valkdrift

Narvglatthet

Narvglatthed

En del varierande resultat erhölls när det gäller narvglatthet, (tabell 3). De främsta resultaten erhölls vid en kort enzymatisk vekning (udblödning) samt i försöken med enbart mjölkysyra. Dessa försök hörde till dem med en lång processtid.

Det parti som avhårrats med en kombination av mjölkysyrabakterier (L. helveticus) och enzym (SP 423) har en dålig narvglatthet och narvrenhet beroende på att hårrester sitter kvar på lädret. Det ger ett intryck av "obarberad hud". I övrigt erhölls en dålig narvglatthet

vid hög enzymkoncentration (3% SP 423, baserat på hudvikt) samt vid temperaturer på 35°C och därutöver. Detta beror på att narven under dessa betingelser skadats.

Tabell 3 Narvglatthet hos crust läder vid olika avhärningar

<u>Avhärning</u>	<u>Temp.</u> (°C)	<u>Valk-</u> <u>drift</u>	<u>Narv-</u> <u>glatth.</u>
Mjölksyra I (enligt Heidemann)	32	D	0.70
Mjölksyra + 0.3% SP 423	35	D	0.47
Mjölksyra + 0.3% SP 423	32	D	0.63
Mjölksyra II (enligt Heidemann)	32	D	0.70
Mjölksyra + 0.3% SP 423	35	D	0.23
Mjölksyra + 0.3% SP 423 utan pyr	32	D	0.63
Mjölksyra + 0.3% SP 423 utan pyr	32	K	0.47
Mjölksyra + 0.3% SP 423 Pellvit-udblödn.	32	K	0.70
Mjölksyra + 3% SP 423	32	K	0.20
Mjölksyrabakterier + 0.3% SP 423	32	K	0.13
Ättiksyra + 0.3% SP 423	32	K	0.43
Mjölksyra + 0.3% SP 423 + 0.3% SP 230	32	K	0.57
Oxalsyra + 0.3% SP 423 + 0.3% SP 230	32	K	0.53

D = Diskontinuerlig valkdrift
K = Kontinuerlig valkdrift

Färgjämhet

Farvningens
egalitet

I stort sett samtliga partier visar en god färgjämhet, (tabell 4) med ett extra plus till de partier som antingen behandlats med enzym under vekningen (udblödningen) eller som avhärrats enbart med mjölksyra.
Dålig färgjämhet kan konstateras på det parti

som haft en hög enzymkoncentration (3% SP 423 baserat på hudvikt) under avhårningen. En viss tendens till sämre färgjämnhet ses när hudarna ej genomgått pyrning vid en kontinuerlig valkdrift på 29 timmar.

Tabell 4. Färgjämnhet hos crust läder vid olika avhårningar

<u>Avhårning</u>	Temp. ($^{\circ}$ C)	Valk- drift	Färgjämhet
Mjölkpsyra I (enligt Heidemann)	32	D	0.80
Mjölkpsyra + 0.3% SP 423	35	D	0.60
Mjölkpsyra + 0.3% SP 423	32	D	0.70
Mjölkpsyra II (enligt Heidemann)	32	D	0.67
Mjölkpsyra + 0.3% SP 423	35	D	0.50
Mjölkpsyra + 0.3% SP 423 utan pyr	32	D	0.53
Mjölkpsyra + 0.3% SP 423 utan pyr	32	K	0.43
Mjölkpsyra + 0.3% SP 423 Pellvit-udblödn.	32	K	0.70
Mjölkpsyra + 3% SP 423	32	K	0.17
Mjölkpsyrabakterier + 0.3% SP 423	32	K	0.50
Ättikpsyra + 0.3% SP 423	32	K	0.60
Mjölkpsyra + 0.3% SP 423 + 0.3% SP 230	32	K	0.50
Oxalsyra + 0.3% SP 423 + 0.3% SP 230	32	K	0.63

D = Diskontinuerlig valkdrift

K = Kontinuerlig valkdrift

Grepp

Greb

Höga värden för grepp kunde registreras för de partier som behandlades med enzym under vekningen (udblödningen) samt för de partier som avhårades med enbart mjölkssyra. Låga värden dvs. ett dåligt grepp visade hubbitarna som avhårats med hjälp av mjölkssyrabakterier. Vidare gav avhärningen vid 35°C i vissa fall ett sämre grepp än normalt. Resultaten kan ses i tabell 5.

Tabell 5. Grepp hos crust läder vid olika avhärningar

<u>Avhärning</u>	Temp. (°C)	Valk-drift	Grepp
Mjölkssyra I (enligt Heidemann)	32	D	0.97
Mjölkssyra + 0.3% SP 423	35	D	0.63
Mjölkssyra + 0.3% SP 423	32	D	0.57
Mjölkssyra II (enligt Heidemann)	32	D	0.80
Mjölkssyra + 0.3% SP 423	35	D	0.40
Mjölkssyra + 0.3% SP 423 utan pyr	32	D	0.70
Mjölkssyra + 0.3% SP 423 utan pyr	32	K	0.37
Mjölkssyra + 0.3% SP 423 Pellvit-udblödn.	32	K	0.70
Mjölkssyra + 3% SP 423	32	K	0.47
Mjölkssyrabakterier + 0.3% SP 423	32	K	0.37
Ättikssyra + 0.3% SP 423	32	K	0.47
Mjölkssyra + 0.3% SP 423 + 0.3% SP 230	32	K	0.63
Oxalsyra + 0.3% SP 423 + 0.3% SP 230	32	K	0.43

D = Diskontinuerlig valkdrift
K = Kontinuerlig valkdrift

Avhårningstid

Afhåringstid

Tiden för avhårningen är en viktig parameter då avhårningen i den färdiga processen bör kunna genomföras på ett dygn för att passa in i garveriernas produktionsschema. Med avhårningstid i försöksvalken menas här den tid det tog för att kunna avhåra samtliga tio bitar manuellt med hjälp av hårjärn på avhårningsbom utan att använda allt för mycket krafter. En liten mängd resthår på kanterna av bitarna tillåts dock eftersom hudbitarna i nästa process behandlades med kalk och sulfid. Då variationer kunde ses mellan de enskilda bitarna i ett parti, medför detta att flertalet av hudbitarna ofta kunde avhåras några timmar tidigare än den angivna avhårningsstiden.

Man kan i tabell 6 se att avhårningsstiden för en avhåring med enbart mjölkpsyra enligt Heide-mann tar ca. 72 timmar. Vid en tillsats av 0.3% SP 423 (carbohydrase) reduceras denna tid till 54 timmar vid en diskontinuerlig valkdrift (valken roterar 5 min/h). Om ändemot valken får rotera kontinuerligt minskar avhårningsstiden till 29 timmar. När valken roterar kontinuerligt ökar den sk valkbelastningen av hudarna. Denna effekt kan uppnås dels genom kontinuerlig rotation av valken samt vidare genom att minska mängden vätska i valken. Detta resultat visar med stor sannolikhet att enzymets transport genom huden från köttsidan till hårrötterna är en tidsbegränsande faktor i processen.

Om koncentrationen av SP 423 höjs till 3% (baserat på hudvikten) minskar avhårningsstiden till 24 timmar och en stor del av håren har efter denna tid ramlat av huden. Nackdelen med denna höga enzymkoncentration är såsom nämns på annat ställe i rapporten att det blir betydande narvskador på lädret.

Avhårningsstiden vid avhåring med mjölkpsyrbakterier (*L. helveticus*) samt 0.3% SP 423 tog 48 timmar vilket är väsentligt högre än om bakteriekulturen ersätts av ren mjölkpsyra. Dette beror på att det tar tid (18 timmar) innan bacterierna hunnit producera den mängd syra som behövs för avhårningen.

Den relativt långa avhårningsstiden för de hudar som behandlats med enzym (0.7% Pellvit SPH) under huvudveken (hovedudblödningen) samt enbart haft en kort vekning (udblödning) kan bero på att Pellvit SPH verkar vid ett högre pH än det som används senare vid mjölkpsyraavhårnin-gen. Det tog därför tid att under avhårningen få ned pH till 3.8-4.0.

Tabell 6. Avhårningsstider

<u>Avhårningsmedel</u>	<u>Temp. (°C)</u>	<u>Valk-drift</u>	<u>Avhårnings-tid(h)</u>
Mjölk + 0.3% SP 423	32	D	54
Mjölk (enligt Heidemann)	32	D	72
Mjölk + 0.3% SP 423	35	D	30
Mjölk + 0.3% SP 423 utan pyr	32	D	54
Mjölk + 0.3% SP 423 utan pyr	32	K	29
Mjölk + 0.3% SP 423 Pellvit-udblödn.	32	K	40
Mjölk + 3% SP 423	32	K	24
Mjölkysrabakterier + 0.3% SP 423	32	K	48
Ättiksyra + 0.3% SP 423	32	K	30
Mjölk + 0.3% SP 423 + 0.3% SP 230	32	K	29
Oxalsyra + 0.3% SP 423 + 0.3% SP 230	32	K	29

D = Diskontinuerlig valkdrift

K = Kontinuerlig valkdrift

RENDEMENT

Rendement

Rendementet som här defineras som arean av läderret i crust (ofinisherat läder) dividerat med vikten av antingen råhudar, saltade hudar eller blösse kan vara svårt att avgöra vid försök i denna skala. Det viktigaste värdet vid dessa försök är råviktsrendementet då saltviktsrendementet påverkas av hur stor mängd salt som hudarna behandlats med under saltningen.

Råhudsrendementet ligger relativt konstant (tabell 7) dock med en viss tendens till högre värden för de hudar som antingen behandlats enbart med mjölk (1158 och 1161) eller de som behandlats med mjölk samt en hög enzymkoncentration på 3% SP 423 (1167).

Tabell 7. Rendementstal vid avhärningsförsök

Parti- nummer	Råvikts- rendement	Saltvikts- rendement	Blössevikts- rendement
1157	1,55	1,92	1,86
1158	1,64	1,92	1,45
1159	1,48	1,80	1,55
1160	1,44	1,82	1,45
1161	1,68	2,09	1,54
1162	1,53	1,90	1,67
1164	1,64	2,04	1,63
1165	1,61	1,93	1,52
1166	1,55	1,87	1,55
1167	1,66	1,98	1,68
1168	1,52	1,82	1,44
1169	1,62	1,90	1,55
1170	1,59	1,88	1,56
1171	1,56	1,89	1,54

Tabell 8. Standard garvning på Teknologisk
Institut

STANDARD GARVNINGSRECEPT

SMUTSVEK (smudsudblödning)	300% vatten Bad töms	20°C	2 timmar
HUVUDVEK (hovedudblödning)	300% vatten Bad töms	20°C	10 min + 5 min/t 22 tim
AVHÄRNING	Varierad under processerna (tabell 9)		
SVÄLLNING (efterkalkning) I	1% Na ₂ S (60%) upp- löst i 10% vatten (20°C)	20°C	1 timme
SVÄLLNING (efterkalkning) II	300% vatten 3% Ca(OH) ₂ Bad töms		
SKÖLJNING	300% vatten Bad töms	30°C	10 min
SKÖLJNING	300% vatten Bad töms	35°C	10 min
AVKALKNING	30% vatten 3% NaHSO ₃ (38%) 1,5% (NH ₄) ₂ SO ₄ Bad töms ej	35°C	30 min
PYRNING	1% Oropon OR Bad töms	35°C	30 min

PICKLING I	50% vatten 6% salt 1% Ca-formiat Bad töms ej	20 °C	10 min
PICKLING II	1,8% H2SO4 (96%) i 15% vatten Bad töms ej	20 °C	3 tim.
GARVNING	9% Baychrom A/D Bad töms	30 °C	över natt
SKÖLJNING	300% vatten Bad töms	40 °C	10 min
SKÖLJNING	300% vatten Bad töms	40 °C	15 min
NEUTRALISERING	100% vatten 2% Ca-formiat Bad töms ej	40 °C	30 min
EFTERGARVNING	3% Tanigan P2 3% Retingan R7 Bad töms	40 °C	40 min
SKÖLJNING	300% vatten Bad töms	60 °C	10 min
SKÖLJNING	300% vatten Bad töms	60 °C	10 min
FÄRGNING I	200% vatten 0,5% Luganilbraun N 3 G i 12,5% vatten (60 °C) Bad töms ej	60 °C	15 min
FÄRGNING II	0,5% Luganilbraun N 3 G i 12,5% vatten (60 °C) Bad töms ej	60 °C	30 min
FETTNING	5% Coripol DX-W och 1% Coripol ICA i 25% vatten (60 °C) Bad töms ej	60 °C	30 min
FIXERING I	0,5% HCOOH (85%) 1:10 Bad töms ej	60 °C	15 min
FIXERING II	0,33% Retingan R 4 B 1:10	60 °C	15 min

Tabel 9. Variationer i recepturet for afhåningsforsøgene

Forsøg nr.	Syre % på hudevægten	Enzym	Temp. °C	Drift af valken	Specielle forhold
1156	2% mælkesyre(90%)		32	D	
1157	"		38	D	
1158	"		32	D	
1159	"	0,3% SP 423	35	D	
1160	"	0,3% SP 423	32	D	
1161*)	"		32	D	
1162	"	0,3% SP 423	35	D	
1163	"		32	D	
1164*)	"	0,3% SP 423	32	D	uden pyring
1165	"	0,3% SP 423	32	K	uden pyring
1166*)	"	0,3% SP 423	32	K	Pellvit-udblødn. 3)
1167*)	"	3,0% SP 423	32	K	
1168*)	- **)	0,3% SP 423	32	K	
1169*)	2% eddikesyre(80%)	0,3% SP 423	32	K	
1170*)	2% mælkesyre(90%)	0,3% SP 423+0,3% SP 230	32	K	
1171*)	0,5% oxalsyre	0,3% SP 423+0,3% SP 230	32	K	

*) Spildevandet opsamlet og analyseret

**) 17,1% valle, 6% glucose, Lactobacillus helveticus

3) Smudsblødning 1 h 20°C. hovedudblødning med tilslætning af Pellvit SPH 4 h ved 28°C

Tabel 10. Anvendte syremængder

Doseret % på hudevægten	Ækviva- lent/l bad	Ækviva- lent/kg hud
2% mælkesyre (90%)	0,067	0,20
2% eddikesyre (80%)	0,088	0,27
0,5% oxalsyre	0,026	0,08

6.4 Spildevandsudslip fra afhåningsforsøg

Afhåningsforsøg,
spildevand

Fra 8 afhåningsforsøg blev spildevandet fra samtlige processer til og med picklingen vejet og analyseret, hvorefter forureningsmængderne i kg/t råvare for de enkelte processer kunne adderes. For hvert forsøg bestemtes dog tillige pH i en mængdeproportional blandprøve af spildevandet fra samtlige processer.

Afhåningsbadene, men ikke efterkalkningsbadene, er siet før analyseringen.

Ved de 4 første forsøg var udslippet fra udblødningen ganske konstant, og for at spare analyseseomkostninger anvendtes derfor ved de sidste 4 forsøg som udtryk for bidraget fra udblødningen et gennemsnit af tallene fra de 4 første forsøg.

Resultaterne fra de enkelte forsøg er anført i tabel 11 - 18 og en sammenstilling findes i tabel 19.

Tabel 11. Forureningsmængder, forsøg 1161

(2% mælkesyre)

	pH	Total N	Ammonium N	Organisk N	BOD5	COD	Phosphor (P)
	kg/t råvare						
Smudsblødn.	6,6	0,54	0,04	0,49	2,8	11,6	0,05
Hovedblødn.	6,8	0,58	0	0,58	2,0	9,7	0,03
Afhåring + skyln.	4,2	1,70	0	1,70	12,1	37,7	0,04
Efterkalk. + skyln.	12,0	2,25	0,05	2,20	4,5	29,9	0,06
Afkalkning - pyr	8,2	4,07	3,31	0,76	1,9	6,9	0,02
Pickling	3,0	1,89	1,53	0,36	2,4	11,1	0,01
I alt	-	11,02	4,94	6,08	25,7	106,9	0,21

Tabel 12. Forureningsmængder, forsøg 1170

(2% mælkesyre, 0,3% SP 423, 0,3% SP 230)

	pH	Total N	Ammonium N	Organisk N	BOD5	COD
	kg/t råvare					
Udblødn.		1,05	0,04	1,01	5,3	23,7
Afhåring + skyln.	4,3	3,11	0	3,11	15,9	68,2
Efterkalk. + skyln.	12,3	0,98	0	0,98	1,7	25,0
Afkalkning - pyr	6,1	3,30	2,53	0,77	0,9	4,2
Pickling	2,9	1,51	0,63	0,88	1,5	9,7
I alt	-	9,94	3,20	6,74	25,4	130,8

Tabel 13. Forureningsmængder, forsøg 1166

(2% mælkesyre, 0,3% SP 423, Pellvit-udblødning)

	pH	Total N	Ammonium N	Organisk N	BOD5	COD
kg/t råvare						
Smudsblødn.	7,0	0,38	0,03	0,35	2,9	12,0
Hovedblødn.	9,5	0,61	0,02	0,59	2,9	13,5
Afhåring + skyln.	4,4	2,38	0	2,38	17,3	53,0
Efterkalk. + skyln.	12,1	1,42	0	1,42	1,9	20,0
Afkalkning - pyr	6,6	3,45	3,04	0,40	1,0	4,5
Pickling	3,0	1,73	1,28	0,45	1,8	7,3
I alt	-	9,95	4,37	5,58	27,7	110,3

Tabel 14. Forureningsmængder, forsøg 1164

(2% mælkesyre, 0,3% SP 423, ingen pyring)

	pH	Total N	Ammonium N	Organisk N	BOD5	COD
kg/t råvare						
Smudsblødn.	6,9	0,51	0,03	0,48	2,9	16,9
Hovedblødn.	7,1	0,59	0,03	0,56	2,0	7,2
Afhåring + skyln.	4,3	2,71	0,01	2,70	13,9	50,9
Efterkalk. + skyln.	12,1	1,55	0	1,55	5,2	23,0
Afkalkning - pyr	5,8	2,03	1,69	0,04	0,6	3,0
Pickling	2,8	1,27	1,18	0,09	2,4	10,8
I alt	-	8,66	2,94	5,72	27,0	111,8

Tabel 15. Forureningsmængder, forsøg 1169

(2% eddikesyre, 0,3% SP 423)

	pH	Total N	Ammonium N	Organisk N	BOD5	COD
kg/t råvare						
Udblødn.		1,05	0,04	1,01	5,3	23,7
Afhåring + skyln.	4,3	1,85	0	1,85	17,7	44,4
Efterkalk. + skyln.	12,3	1,44	0,01	1,43	4,6	23,5
Afkalkning - pyr	6,6	2,95	2,62	0,33	1,0	3,6
Pickling	3,0	2,31	1,36	0,95	2,0	11,1
I alt	-	9,60	4,03	5,57	30,6	106,3

Tabel 16. Forureningsmængder, forsøg 1171

(0,5% oxalsyre, 0,3% SP 423, 0,3% SP 230)

	pH	Total N	Ammonium N	Organisk N	BOD5	COD
	kg/t råvare					
Udblødn.		1.05	0.04	1.01	5.3	23.7
Afhåring + skyln.	4.0	2.66	0	2.66	9.9	41.4
Efterkalk. + skyln.	12.2	1.32	0	1.32	1.3	20.6
Afkalkning - pyr	5.8	3.41	2.54	0.87	0.9	4.3
Pickling	2.9	1.55	0.80	0.75	1.3	7.0
I alt	-	9.98	3.38	6.60	18.7	97.0

Tabel 17. Forureningsmængder, forsøg 1167

(2% mælkesyre, 3% SP 423)

	pH	Total N	Ammonium N	Organisk N	BOD5	COD
	kg/t råvare					
Smudsblødn.	6,9	0.49	0.01	0.48	3.3	15.0
Hovedblødn.	6,9	0.57	0	0.57	2.4	9.0
Afhåring + skyln.	4,2	5.24	0	5.24	28,5	89.6
Efterkalk. + skyln.	12.1	1.65	0.03	1.62	4.3	21.1
Afkalkning - pyr	6,0	2.84	2.46	0.38	0.6	3.2
Pickling	2.9	1.93	1.58	0.35	1.5	9.0
I alt	-	12.72	4.08	8.64	40.6	146.8

Tabel 18. Forureningsmængder, forsøg 1168

(valle, mælkesyrekulturer, 0,3% SP 423)

	pH	Total N	Ammonium N	Organisk N	BOD5	COD
	kg/t råvare					
Udblødn.		1.05	0.04	1.01	5.3	23.7
Afhåring + skyln.	4,3	7.74	0	7.74	105.7	292.7
Efterkalk. + skyln.	12.1	2.47	0.03	2.44	13.8	46.5
Afkalkning - pyr	6,9	2.49	2.11	0.38	1.3	5.1
Pickling	3.1	2.49	1.49	1.00	2.3	11.7
I alt	-	16.24	3.67	12.57	128.3	379.7

Tabel 19. Totale forureningsmængder fra kalkhuset

Forsøg nr		pH	Total N	Ammonium N	Organisk N	BOD5	COD
			kg/t råvare				
1161	2% mælkesyre	9.9	11.0	4.9	6.1	25.7	106.9
1170	2% mælkesyre; 0,3% SP 423; 0,3% SP 230	9.5	9.9	3.2	6.7	25.4	130.8
1166	2% mælkesyre; 0,3% SP 423; Pellvit-udblødn.	9.7	10.0	4.4	5.6	27.7	110.3
1164	2% mælkesyre; 0,3% SP 423; ingen pýring	9.3	8.7	2.9	5.7	27.0	111.8
1169	2% eddikesyre; 0,3% SP 423	8.8	9.6	4.0	5.6	30.6	106.3
1171	0,5 oxalsyre; 0,3% SP 423; 0,3% SP 230	9.5	10.0	3.4	6.6	18.7	97.0
1167	2% mælkesyre; 3% SP 423	9.2	12.7	4.1	8.6	40.6	146.8
1168	mælkesyrekultur; 0,3% SP 423	7.5	16.2	3.7	12.6	128	380

Ved forsøg nr. 1161 undersøges phosphor-udslippet. Det androg ialt 0,21 kg P/t råvare, svarende til normalværdien for kalkhuset (0,20 - 0,25 kg/t råvare). Phosphorindholdet i garverispildevand (som i øvrigt er af underordnet betydning) må antages at hidrøre fra opløste hudkomponenter, og hårsubstansen bidrager altså ikke hertil.

Ved samme forsøg bestemtes sulfidindholdet i afhåringsbadet og fandtes (som venteligt) at være 0. Sulfidmængden fra efterkalkning og skylining var ved forsøgene 1161, 1166 og 1167 henholdsvis 0,3, 1,0 og 0,8 kg/t råvare (gennemsnit 0,7 kg/t råvare).

Vandforbruget ved forsøgene har været ca. 25 m³/t råvare, men det er ikke søgt minimeret og vil kunne nedbringes til ca. 15 m³/t råvare eller mindre (jvf. afsnit 7).

Ved forsøg 1166 er vandet fra hovedudblødningen alkalisk, idet der er tilsat enzym og alkali til blødevandet (jvf. afsnit 7).

Som det fremgår af tabel 19, afviger forsøg 1167 og - navnlig - forsøg 1168 fra de øvrige forsøg ved et stærkt forøget udslip af organisk stof (proteiner), udtrykt ved organisk bundet nitrogen, BOD₅ og COD. Udsippet af ammonium-nitrogen er derimod normalt. I begge tilfælde hidrører det forøgede udslip fra afhåringen.

Stor enzym-koncentration

Ved forsøg 1167 (tidobbelt enzymkoncentration) må det skyldes angreb på hudsubstansen (læderet viser også tydeligt angreb på narven). Udsippet fra efterkalkningen er normalt, mens udsippet fra afkalkning-pyr er omtrent lige så lavt som ved det forsøg, hvor der ikke blev pyret; hvilket angiver, at pyringen af huderne i dette tilfælde er sket under afhåringen, og den senere pyring kun var skadelig.

Bakteriekultur

Ved forsøg 1168 udgøres det overskydende organiske stof af den tilsatte valle og glucose. Udsippet fra efterkalkningen var let forhøjet (overslæb), udsippet fra afkalkning-pyring normalt.

Heidemann tilsætter 100% valle, regnet på saltvægten (107), svarende til 64 g valle-tørstof, 45 g lactose eller 1,3 g nitrogen pr. kg råvare. For at være sikre på, at reaktionen først tilfredsstillende, tilsatte vi 17,1% vallepulver, svarende til 3,5 g nitrogen/kg råvare samt yderligere 6% glucose. Det store udslip af BOD og COD vi fandt var mindre end svarende til den tilsatte mængde valle og glucose; en følge af den mikrobielle omsætning i vanken.

Det af Heidemann anvendte niveau må anses for realistisk, men selv ved denne mængde opnås næppe anden miljøforbedring end en moderat reduktion af nitrogenudslippet. Brugen af mælkesyrebakterier blev derfor opgivet.

6.5 Afkalkning og pyring

Afkalkning-pyring

Om disse processer og de muligheder, der foreligger for at nedbringe udsippet fra dem, se nærmere (30). Ved afkalkningen er det nødvendigt at undgå pH-fald ned til 5 (genudfældning af opløst protein på narven) eller endnu lavere værdier (syresvelning). Ammoniumsalte har været (er) generelt anvendt, fordi de har god buffervirkning og er billige.

Der foreligger følgende nitrogenkilder ved afkalkning-pyring:

Nitrogenkilder	Ammoniumsalte til afkalkningen Ammoniumsalte i pyremidler (ofte 50-70 vægt-%)	kan undgås kan undgås
	Pyreenzymet	kan <u>eventuelt</u> undgås (hvis pyreprocessen kan undværes)
	Opløst hudprotein	kan ikke undgås (det skal fernes i kalkhuset)

CO_2 -afkalkning Også afkalkning med CO_2 udmarker sig ved at være sikret mod for store pH-fald. Et kommersiel afkalkningsmiddel, Decaltal ES (BASF) består af en organisk kulsyreester, som under afkalkningen fraspalter CO_2 . Firmaet AGA AB har udviklet en metode til afkalkning ved indblæsning af CO_2 i valken (30) (147), som praktiseres i fuld skala på et finsk garveri, Viialan Nahkatehdas og gennemprøves i mindre skala i en række europæiske lande.

Forsøg på Winthers Garveri Samtidig med udførelsen af afhåringsforsøgene blev metoden gennemprøvet i mindre skala på Winthers Garveri A/S. Nedenfor er sammenstillet forskellige nitrogenbalancer for afkalkning-pyring:

Nitrogenbalancer		Total	Ammonium	Organisk
		Kjeldahl N	N	N kg/t saltvægt
	Garverforsøgsstationen, afkalkn.-pyring	5,2	4,0	1,2
	Garverforsøgsstationen, afkalkn. uden pyring	3,3	2,9	0,4
	Winthers Garveri, "normal" proces 1)	2,1	0,6	1,5
	Winthers Garveri, CO_2 -afkalkning 2)	1,2	0,02	1,2

- 1) Baseret på nitrogenfattige afkalkningskemikalier og pyreenzym med ammoniumsulfat
- 2) CO_2 samt ammoniumsulfatfrit pyreenzym

Tabellens sidste linie må antages at svare til de opnæelige minimumsværdier. Hvis pyringen kan udelades, betyder det blot, at den samme mængde protein skal elimineres ved afhåringen (forbliver det i læderet, bliver dette alt for stift).

CO_2 -afkalkningen medførte ingen ændring af bløsse- eller læderegenskaber (dette undersøges nu i større skala). pH i badet falder til den ønskede slutværdi i løbet af ca. 10 min, men det tager lidt længere tid end normalt, før end bløssten er afkalket helt igennem. Ved spaltede bløsster spiller dette ingen større rolle, men det oplyses (K.H. Munz, personlig meddelelse), at ved uspaltede bløsster er penetrationstiden så lang, at man ikke kan klare sig med CO_2 alene.

Ved en håropløsende afhåring medgår ca. 1 1/2 - 2 % CO_2 , regnet på bløssevægten; ved vor metode, hvor der anvendes mindre kalk, forbruges kun ca. 1 %, regnet på bløssevægten.

7. Diskussion

7.1 Baggrund

Krav til
spildevand

Som allerede nævnt består der for de danske garveriers vedkommende et behov for at nedbringe udslip af organisk substans og nitrogen i perioden fra nu til 1/1 1993. Også i Sverige er behovet begyndt at melde sig; eksempelvis har et svensk garveri fået krav om at halvere sit nitrogenudslip til et kommunalt rensningsanlæg.

Også i mange andre europæiske lande er behovet for en hårskånende afhåring og nitrogenfri afkalkning pludselig blevet akut i løbet af vor forsøgsperiode.

Tilgængelige
metoder

Af de kommersielt tilgængelige hårskånende metoder kræver Sirolime-metoden meget nøjagtig styring for at undgå immunisering af hårene og/eller H_2S -afgivelse under processen. Den østrigske metode har uforholdsmaessigt høje kemikalieomkostninger. Det eneste realistiske alternativ vil være Röhm's Erhavit HS-proces, baseret på anvendelse af mercaptaner og mindre sulfidmængder efter delvis immunisering af hårene. Erhavit-processen vil medføre et væsentligt større sulfidudslip og (på grund af et vist angreb på hårsubstansen) formentlig også et større udslip af organisk substans og nitrogen end enzym-syre-processen (sammenlignende data søges fremskaffet). En efterkalkning af hensyn til resthår (5) (138) kan i visse tilfælde også være nødvendig ved Erhavit-processen.

7.2 Det opnåede

Afhåring med carbohydraser og organiske syrer

Den mulighed, som først blev foreslået af Reed i 1953, at afhåre med mucolytiske enzymer (11), har ved kombination med organiske syrer vist sig brugbar. Den organiske syre viste sig nødvendig for en tilfredsstillende effekt af enzymet.

Afhåringstiden reduceret

Afhåringstiden kunne reduceres fra 72 timer med mælkesyre alene til 29 timer og vil givetvis kunne reduceres yderligere, når processen udføres i større skala med en kraftig mekanisk påvirkning af huderne.

Temperatur- og pH-område

Temperaturopimum ligger omkring 32°C og pH-optimum (lidt afhængigt af den anvendte syre) omkring 3,8. Det er nødvendigt at fastholde temperaturen i et interval på $2-3^{\circ}\text{C}$ og pH i et interval på 0,4 - 0,5 enhed. Den fornødne pH- og temperaturstyring kan gennemføres i et garveri og kan let monteres på udstyr til rundpumpning af badet, som under alle omstændigheder bliver nødvendigt for en hårskånende proces (se afsnit 7.3).

Syreforbrug

De syreforbrug, der er anført i tabel 10, er i det store og hele bekræftet ved senere forsøg. Dog kan de ved kørsel i større skala og med automatisk pH-regulering reduceres lidt (indtil 10%).

Dé undersøgte proteaser blev opgivet på grund af risikoen for narvskader. Også det foretrukne carbohydasepræparat, SP 423, havde så meget proteaseaktivitet, at man ikke kunne øge enzymkoncentrationen vilkårligt uden risiko for narvskader i det mindste ikke ved den lange afhåringstid i den lille skala i forsøgsgarveriet (økonomien ville naturligvis også forhindre dette). Anvendelsen af valle og mælkesyrerekultur blev opgivet, fordi den tog for lang tid og ikke indebar nogen miljømæssig forbedring, og en anden vej til målet viste sig.

De opnåelige forbedringer af spildevandsudslippet kan sammenstilles som følger:

Udslip fra kalkhuset

Spildevandsudslip	Mængder (kg/t råvare)	Hårskå- nende af- håring	Hårskå- nende af- håring og + CO ₂ CO ₂ -afkalkn.	% reduktion (hårsk. afh.)
BOD	43	20	20	53
COD	124	105	105	15
Total Kjeldahl N	12,4	8,6	5,6	55
Organisk N	8,1	5,5	5,5	32
Ammonium-N	4,3	3,0	0,1	98
Sulfid (S ²⁻)	3-5	0,7	0,7	83

Udslip fra hele garveriet

	Mængder (kg/t råvare)	Hårskå- nende af- håring og CO ₂ -afkalkn.)	% reduktion
BOD	60	37	38
COD	175	156	11
Total Kjeldahl N	14,3	7,5	48
Organisk N	8,8	6,2	30
Ammonium-N	5,5	1,3	76
Sulfid (S ²⁻)	3-5	0,7	83

Nitrogenudslippet kan ved substitution i garving og efterfølgende processer sænkes med yderligere 1 kg/t råvare til i alt ca. 6,5 kg/t råvare (ialt 55% reduktion).

De anvendte organiske syrer har et eget BOD. For de syrer, der kan komme på tale i praksis, er dette BOD-bidrag lavest for oxalsyre og myresyre (jvf. BOD- og COD-mængder fra forsøg 1171).

Sulfider Formindskelsen i udsippet af sulfid bliver reelt større end de 83%, der er anført, idet en vis mængde altid bliver oxideret ved sammenblandingen af det forskellige spildevand fra virksomheden, og dette har størst betydning ved lave udslip fra kalkhuset.

Total-spildevand svagt alkalisk Den nødvendige efterkalkning sikrer, at det sammenblandede total-spildevand er alkalisk, således at der opnås en gensidig udfældning af spildevandets enkelte komponenter.

Læderegenskaber

Mikrofotos (forstørrelse 40 X eller 100 X) af snit gennem læder fra forskellige af forsøgene og fra en normal kalk-sulfid-afhåring viser, at der ved forsøgene til forskel fra den håropløsende afhåring opnås en tilbundsgående oprensing af hårssækkene (se fig. 1-8). Der opnås en god narvfasthed (hvor man kunne frygte tendens til løsnarvethed), og også tilfredsstillende greb og farveegalitet kunne opnås.

Narvglatheden var af variabel standard; angreb på narven indtrådte ved for høj enzymkoncentration eller temperatur, men kunne undgås ved hensigtsmæssig indstilling af disse parametre. Man undgår den stærke alkaliske svelning af bløssen med den deraf følgende risiko for narvtrækninger, lavere rendement og mekanisk beskadigelse af narven.

Mikrofotos af lædersnit

Fig. 1. Mælkesyre (forsøg 1161)	100 X
Fig. 2. Mælkesyre + SP 423 (forsøg 1160)	100 X
Fig. 3. Mælkesyre + SP 423 (forsøg 1165)	100 X
Fig. 4. Mælkesyre + SP 423 (forsøg 1165)	100 X
Fig. 5. Eddikesyre + SP 423 (forsøg 1169)	100 X
Fig. 6. Oxalsyre + SP 423 + SP 230 (forsøg 1171)	40 X
Fig. 7. Oxalsyre + SP 423 + SP 230 (forsøg 1171)	100 X
Fig. 8. Kalk-sulfid, håropløsende	40 X

FIGUR 1.



FIGUR 2.



FIGUR 3.



FIGUR 5.



FIGUR 6.



FIGUR 7.



CO_2 -afkalkning	Afkalkning med CO_2 synes at være en velegnet metode for garverier, som spalter i kalkhuset. Garverier, som er nødt til at spalte efter chromgarvningen, og som stiller over for krav om væsentlige formindskelser af nitrogenudslippet, kan muligvis opnå en brugbar løsning gennem en kombination af CO_2 og andre nitrogenfri afkalkningsmidler, hvilket ganske vist bliver dyrere end brugen af CO_2 alene.
Arbejdsmiljø	Med hensyn til arbejdsmiljø frembyder den hårskårende afhåring ingen ulemper. Det lave sulfidforbrug må opfattes som en forbedring. Hvad CO_2 -afkalkningen angår, vil den CO_2 , man blæser ind i valken, naturligvis forlade valken igen. CO_2 er ikke giftigt, men fortrænger luftens oxygen, således at afkalkningen skal foregå i et velventileret rum. Med de begrænsede CO_2 -mængder, som bruges, er dette ikke noget problem, når blot man er opmærksom på forholdet.
Behov for videre forsøg	<p><u>7.3 Behov for videre forsøg</u></p> <p>Metoden bør gennemprøves i større skala for at opnå en mere sikker bedømmelse af læderegenskaber og afhåringstid samt for i det hele taget at kunne bedømme rendementet nøjagtigt.</p> <p>Afhåringstiden må afkortes yderligere. Under i øvrigt ens betingelser går afhåringen hurtigere i større skala som følge af den kraftigere mekaniske påvirkning. Også udførelse af afhåringen i kortere flotte (fx 100 - 150% af valke og endnu mindre i mixer) må antages at formindske afhåringstiden.</p> <p>Andre organiske syrer, fx myresyre, bør prøves. Automatisk pH-styring under processen må indføres for at afkorte processtiden og reducere syreforbruget, men navnlig for at forebygge syreselving som følge af momentan overdosering.</p> <p>Der består en reel mulighed for at forbedre processen ved anvendelse af beslægtede enzymer eller enzymkombinationer.</p> <p>Det udførte forsøg med enzymatisk udblødning viste ingen forbedring (bortset fra selve den kortere udblødningstid), idet temmelig lang tid medgik til at sænke hudernes pH fra svagt alkalisk i udblødningen til svagt surt i afhåringen. En udblødning med enzym i svagt surt</p>

bad vil have større chance for at fremskynde også selve afhåningsprocessen. Et enzym, som virker i svagt surt milieu, vil fortsætte sin virkning, også i afhåningsbadet; og ved vurdering af afhåringseffekt og læderegenskaber må hele enzymsystemet i udblødning-afhåring-pyring betragtes som en helhed.

Af maskinel udrustning kræves en mixer eller valke, som er udstyret med rundpumpning af badet. Sådanne valker leveres af firmaerne Valiero (140) og Olcina. Valke eller mixer kan udstyres med den fornødne pH- og temperaturregulering.

Hårene kan sies fra kontinuert på en rotosieve eller en vibrerende hydrosieve.

En afklaring af, hvorvidt en efterfølgende afhåring på afhåningsmaskine er nødvendig, kræver ligeledes forsøg i stor skala. Vi har kontaktet 9 firmaer, som kunne tænkes at levere en sådan maskine og fået positive reaktioner fra flere tyske og italienske leverandører.

En anden mulighed, som måske kan blive aktuel, er den af Westdeutsche Gerberschule Rentlingen udviklede injektionsmetode (92). Rettighederne til maskinen er overgået til BMD, og den vil blive udstillet på Semaine du Cuir 1989. Afhåningsbadet injiceres i huderne, og de henligner et par timer, hvorefter hår og epidermis kan stryges af på en afhåningsmaskine.

8. Anvendelse af hårene

Anvendelse af hårene

Den klassiske anvendelse af kvæghår til filt har ikke været aktuel i adskillige år. En dansk virksomhed, som oparbejder textilaffald til nålefilt (Tambour Tex A/S, Nyholmvej 7, Randers), oplyste på forespørgsel, at man teknisk set godt kunne anvende kvæghår, men at man allerede havde mere råvare end svarende til produktionskapaciteten.

Hårproteinet har gode egenskaber som fodermiddel. I sammenhæng med forsøg på Garverforsøgsstationen med proteinudfældning fra brugte afhåningsbade undersøgte Dr. Bjørn O. Eggum, Landøkonomisk Forsøgsanstalt, København, kvaliteten af det udfældede proteinpulver med følgende resultater (27):

	Hårprotein	Kødbenmel	Fjermel	Fiskemel
Sand fordøjelighed, %	80,2	87,5	53,0	96,6
Biologisk værdi %	82,9	48,2	61,8	77,1
Nettoproteinudnyttelse %	66,5	42,3	33,1	74,4
<hr/>				
<u>Aminosyrer, g/16 g N:</u>				
Threonin	4,9	2,9	5,2	5,0
Methionin	0,9	1,2	0,7	2,8
Cystin	7,2	0,6	6,1	1,0
Lysin	4,7	4,9	2,0	7,9
Tryptophan	1,0	1,3	-	1,2
<hr/>				

Tilsvarende positive resultater er fundet af Feairheller et al. (22), Angelinetti et al. (3) og Shivas (113).

Cystinindholdet i frisk hår er højere end i afhåningsbad-proteinet som følge af delvis omdannelse af cystin til det ikke udnyttelige lanthionin ved den alkaliske afhåring (immunisering) (27). Denne omdannelse sker ikke ved den svagt sure afhåring.

På grund af disulfidbindingerne er hårproteinet sværere at oplukke end andre proteiner, og de hidtidige forsøg og praktiske erfaringer (3) (22) (23) (27) (113) (138) er baseret på udfaldning af proteinet fra de brugte bade fra håropløsende afhåring ved pH-sænkning til ca. 4. Dette forudsætter en sikkert virkende sulfidfjernelse, således at afgivelse af luftførig H_2S kan udelukkes.

Hele hår kan (ligesom fjer) oplukkes ved autoklivering ved højt tryk. Det gælder her om, at trykket er højt nok til at oplukke hårrene, uden at det er så højt, at de værdifulde svovlholdende aminosyrer destrueres.

Uehara et al.. (139) har udført forsøg med oplosning af hele hår, dels friske, afklippede, dels hår fra Sirolime-afhåringen. Til opløsningen anvendtes dels 0,1 m natriumthioglycollat ved pH 11, dels 90% myresyre + 3 % hydrogenperoxid. Begge dele var effektive, mest det sidstnævnte. Sirolime-afhåringen medførte nogen lanthionindannelse og dermed en forringet opløselighed.

Vi har modtaget to henvendelser fra den danske kødfoderindustri vedrørende udnyttelse af hårrene.

9. Økonomi

Det er endnu for tidligt at opstille en sammenfattende kalkule, idet en række faktorer kun kan afklares ved forsøg i stor skala. Hertil kommer endvidere, at de konkrete forhold med hensyn til garveri, lokalsamfund og recipient vil have indflydelse på en kalkule.

Følgende faktorer vil (eventuelt) indgå i en kalkule:

Kemikalieomkostninger (ændrede)
Rendement (evt. øget)
Sortering (evt. forbedret)
Investering og lønomkostninger i forbindelse med en afhåringsmaskine (uvist, om nødvendig)
Spildevandsomkostninger (reducede)

Om de enkelte faktorer kan på nuværende tids-punkt siges følgende:

Prisen for afhåringssenzymet er endnu ikke fastsat. Oplysninger fra et dansk garveri (pr. december 1988) angiver, hvilket område man kan tænkes at bevæge sig inden for:

	Kemikalieomkostninger ved afhåringen DKr/kg råvare
Kalk-sulfid-afhåring	0,271
Hårskårende afhåring (Erhavit, Röhm)	0,602

Garveriet betragter en merudgift af denne størrelse som underordnet, hvis der opnås et større rendement og/eller en bedre sortering.

Prisen for syreforbruget til den nye afhåringss-metode er følgende:

	Aktuel pris (dec. 1988)	ækv/kg rå-	DKr/kg råvare
Myresyre (85%)	4,37	0,20	0,05
Mælkesyre (80%)	13	0,20	0,29

Brugen af oxalsyre medfører omkostninger på ca. 0,19 DKr/kg råvare.

I sammenhæng med disse omkostninger må man se de opnåelige besparelser på spildevandsomkostningerne. Også disse kan vurderes med rimelig nøjagtighed.

Udsippene af BOD og nitrogen reduceres. Reduktionen af BOD medfører en formindskelse af den mængde slam, som skal behandles og disponeres (ved nedbrydningen af 1 kg BOD opstår ca. 0,4 kg slam). Rensningsanlæg varierer så meget fra sted til sted, at også disse besparelser kun kan beregnes nøjagtigt for hvert enkelt garveri.

Et rimeligt skøn opnås som følger: Glostrup-formlen, som alene er baseret på BOD, er en rimelig god tilnærmede til mere komplicerede formler, der også indrager andre faktorer (148). Ved Glostrup-formlen beregnes en særbidragsfaktor F.

$$F = \frac{200 + x}{600}$$

hvor x er BOD_5 i mg/l.

For garverispildevand kan man regne med følgende værdier (jvf. afsnit 7.2):

Vand- forbrug m/t råvare	BOD_5 kg/t råvare	BOD_5 mg/l råvare	F
Håropløsende afhåring	30	60	2000
Ny metode	30	37	1333

Indførelse af den nye metode reducerer altså særbidragsfaktoren og dermed spildevandsomkostningerne med 35%.

Med hensyn til omkostningernes absolutte størrelse viste der sig ved et møde i den internationale garveri-miljø-kommision (IUE) i Budapest 1989 en høj grad af overensstemmelse for hele Vesteuropa (med stor spredning inden for hvert enkelt land, afhængigt af de lokale forhold). Nedenfor er sammenfattet de oplysninger, som fremkom på mødet (og som refererer til håropløsende afhåring) samt opnåelige besparelser i henhold til det ovenstående:

DKr/m ³	Omkostninger	
	DKr/kg råvare	DKr/kvadratfod
Nuværende tilstand (IUE, 1989)	17,50	0,525
Ny afhånings- metode	11,40	0,340
Besparelse	4,10	0,185

Disse 0,185 DKr/kg råvare kan sammenholdes med omkostningerne til afhåringeskemikalier.

Såfremt den nye metode betyder, at en sulfid-oxidation med mangansulfat kan undværes, opnås herved en yderligere besparelse. Denne angives af et nordisk garveri til ca. 0,04 DKr/kg saltvægt (incl. kapitalomkostninger i et stort set afskrevet anlæg).

I tilfælde, hvor en investering i et nyt spildevandsrensningsanlæg er forestående, kan man typisk spare investeringer af størrelsesordenen 300.000 - 1.000.000 DKr pr. t inddreven råvare/dag.

Med hensyn til afkalkning og pyring opløses følgende priser:

	Indsatsmængde % på bløsse- vægten	Pris (1988) DKr/kg pro- dukt
Ammoniumsulfat	ca. 2	1,38
CO ₂	ca. 1	2,60
Decaltal ES fl. (BASF) 1)	1,8	16,05

- 1) en kulsyreester med samme virkning som CO₂-indblæsning.

Omkostningerne ved Decaltal ES-afkalkning og pyring, beregnet på saltvægten, angives til:

	DKr/kg råvare
Decaltal ES	0,289
Detergent	0,060
Pyreenzym	0,069
Ialt	0,418
Ialt, ved CO ₂	0,155
Ialt, ved ammoniumsulfat	0,157

Som allerede nævnt ventes en hårskånende afhåring at give større rendement samt en renere bløsse og i det hele taget en bedre sorteringsend en håropløsende. Hvor meget der rent faktisk kan opnås, kan først afgøres efter forsøg i stor skala.

Værdien af en rendementsforøgelse på 1% (hvilket absolut må anses for realistisk) angives af et dansk garveri til ca. 0,20 DKr/kg råvare. Værdien af den renere bløsse lader sig kun vanskeligt kvantificere (den afhænger bl.a. helt af den anvendte råvares kvalitet).

Med alt muligt forbehold for en sammenstilling af størrelser, som hver især er behæftet med stor usikkerhed, bør læderværdien kunne øges med ca. 0,40 DKr/kg råvare eller mere forudsat tilfredsstillende resultater i stor skala. Det bemærkes, at dette udgør et dobbelt så stort beløb som det ovenfor skønnede for spildevandsomkostninger.

En begrænset indtægt ved salg af hårene kan forhåbentlig opnås. Denne har dog endnu ikke kunnet angives nøjere.

Heller ikke kravene til maskinel udrustning kan opgøres med sikkerhed, førend forsøg i stor skala er gennemført.

Det kan tænkes, at hårene løsnes så meget, at de kan fjernes fra afhåningsbadet ved en filtrering under processen, og resthårene fjernes ved den nødvendige efterkalkning. Alternativt kræves en maskinel afhåring (afstrygning af hårene) med en konventionel afhåningsmaskine eller med en kombineret afhånings-skavemaskine.

Hvis garveriet har mixer, kan man nøjes med at indbygge en si (pris for en dynamisk model ca. 120.000 DKr). En ny valke med indbygget vædskecirkulation og filtrering (til 5-6 t partier) koster ca. 500.000 DKr eller ca. 115.000 DKr mere end en tilsvarende valke uden.

En konventionel afhåningsmaskine koster ca. 700.000 DKr; en kombineret afhånings-skavemaskine ca. 850.000 DKr.

Som afskrivningstid kan regnes 5 år.

Hvis skavemaskinen må suppleres med en konventionel afhårmaskine, må man påregne øgede lønomkostninger.

Opstilling af en egentlig kalkule forudsætter som allerede nævnt forsøg i stor skala, men man kan dog ud fra det ovenstående sammenstille de størrelsesordener, de rene driftsomkostninger bevæger sig i:

	DKr/kg råvare
Afhårmekalier, håropløsende og hårskårende afhåring	0,27 - 0,60
Afkalkning, ammoniumsulfat og CO ₂	0,16 - 0,18
Besparelser, biologisk rensning	0,19
Besparelser, manganoxidation	0,04
Gevinst på rendement og sortering	ca. 0,40

Tallene viser, at læderareal og -egenskaber kommer til at veje tungere end sparede miljøudgifter og giver håb om, at den mere miljøvenlige teknologi, alt taget i betragtning, ikke behøver at repræsentere nogen fordyrelse.

10. Litteraturfortegnelse

- (1) K.T.W. Alexander: Enzymes in the tannery - catalysts for progress. 1988. J.A. Wilson Memorial lecture. JALCA 83, 289-316 (1988)
- (2) K.T.W. Alexander, B.M Haines, M.P. Walker: Influence of proteoglycan removal on opening-up in the beamhouse. JALCA 81, 85-102 (1986)
- (3) A.R. Angelinetti, C. Cantera et al: Proteins recovery from spent unhairing liquor: Its utilization as fertilizer and animal food. Foredrag, IULTCS' XVII kongres, Buenos Aires 2-6/11 1981. Leder 33, 205-10 (1982)
- (4) Bagatell, Dimitrov. Acta Dermato-Venereol. 47, 181 (1967)
- (5) J.R. Barlow: Wet processing. Leather. Febr. 1989, 17-20
- (6) K. Bienkiewicz. Physical Chemistry of Leather Making. Malabar, Florida 1983
- (7) I. Botev, D. Bileva, L. Papazyan: Methods for determining the action of enzyme preparations on the quality of lamb and sheep woolskins. Special session in fundamental research, IULTCS Congress, Venezia 14/9 1983, p. 9-13
- (8) R.A. Briggaman: Basement membrane formation and origin with special reference to skin. Front. Matrix Biol. 9, 142-54 (1981)
- (9) R.A. Briggaman, C.E. Wheeler: The epidermal-dermal junction. J. Invest. Dermatol. 65, 71-84 (1975)
- (10) P.R. Buechler, R.M. Lollar: Some sulfur distribution studies on cattle hair and epidermis. JALCA 44, 359-70 (1949)

- (11) D. Burton, R. Reed, F.O. Flint: The use of mucolytic enzymes. JSLTC 37, 82-87 (1953)
- (12) B. Carlin, R. Jaffe et al: Entactin, a novel basal-lamina-associated sulfated glycoprotein. J. Biol. Chem., 256, 5209-14 (1981)
- (13) MS Carrie, JB Moore, JS Chisholm N.Z.J. Sci. Technol. 38 B, 19 (1956)
- (14) TC Cordon: Unhairing of hides and skins by amylase preparations. JALCA 50, 270-4 (1955)
- (15) S.P. Damle, L. Cöster, J.D. Gregory: Proteodermatan sulfate isolated from pig skin. J. Biol. Chem. 257, 5523-7 (1982)
- (16) I. Danishefsky, R.L. Whistler, F.A. Bettelheim: Introduction to poly-saccharide chemistry. Structural characteristics. I: W. Pigman, D. Horton: The Carbohydrates (2. ed), Vol. IIA, Acad. Press 1970. pp 378-82
- (17) J. Daroczy, J. Feldmann: Microfilaments of the human epidermal-dermal junction. Frontiers of Matrix Biol. 9, 155-74 (1981)
- (18) W. Eitner: Schwefelnatrium.. Der Gerber 1874, 73
- (19) PG Ellement: Temperature effects in liming. JSLTC 48, 388-96 (1964)
- (20) J. Engel, E. Odermatt et al: Shapes, domain organizations, and flexibility of laminin and fibronectin, two multi-functional proteins of the extracellular matrix. J. Mol Biol. 150, 97-120 (1981)

- (21) SH Feairheller, MM Taylor, EM Filachione, W Windus: New amino acids formed in hair during unhairing. JALCA 67, 98-110 (1972)
- (22) SH Feairheller, MM Taylor et al: Recovery and analyses of hair proteins from tannery unhairing wastes. J. Agr. Food Chem. 20, 668-70 (1972)
- (23) K. Fekete: Ausnutzung und perspektivische Verarbeitungsmöglichkeiten von Abfällen der Lederindustrie in Ungarn. Leder, Schuhe, Lederwaren 16, 274-8 (1981)
- (24) J.M. Foidart, M. Yaar: Type IV collagen, laminin and fibronectin at the dermo-epidermal junction. Front. Matrix Biol. 9, 175-88 (1981)
- (25) L.Å. Fransson: Structure and metabolism of the proteoglycans of dermatan sulfate. I: E.A. Balazs (ed): Chemistry and Molecular Biology of the Intercellular Matrix. Acad. Press 1970, pp 823-42
- (26) L.Å. Fransson, I. Carlstedt et al: The functions of the heparan sulphate proteoglycans. CIBA Foundation Symp. No. 124. Functions of the proteoglycans, London 1986. John Wiley & Son, Chichester 1986. pp 125-37
- (27) W. Frendrup: Garverispildevand XV. Genanvendelse af brugte afhårbingsbade og udfældning og oparbejdning af deres proteinindhold. Rapport til Nordisk Læderforskningsråd Nov. 1974
- (28) W. Frendrup: A study of best practicable tannery processes with regard to environment. Report to the UNIDO, febr. 1975
- (29) W. Frendrup: Biologisk rensning af garverispildevand. Rapport, Nordisk Læderforskningsråd, juni 1980

- (30) W. Frendrup: Garveriprocescer med formindsket nitrogenudslip. Rapport til Nordisk Læderforskningsråd. Dec. 1988
- (31) W. Frendrup, A. Larsson: Der Einfluss von Enthaarungsmethoden auf Menge und Zusammensetzung des Abwassers. Leder 21, 81-90 (1970)
- (32) S. Fujiwara, H. Shinkai et al: Structure and distribution of N-linked oligosaccharide chains on various domains of mouse tumour laminin. Biochem. J 252, 453-61 (1988)
- (33) S. Fujiwara, H. Wiedemann, R. Timpl et al: Structure and interactions of heparan sulfate proteoglycans from a mouse tumor basement membrane. Eur. J. Biochem 143, 145-7 (1984)
- (34) H. Furthmayr, F.J. Roll et al: Composition of basement membranes as viewed with the election microscope. New Trends in Basement Membrane Res., Workshop Conf, Hoechst, 10th. 1981, pp 31-48. Raven, N.Y. 1982
- (35) J.M. Gillespie: The depilation of sheepskins with enzymes. JSLTC 37, 344-53 (1953)
- (36) RW Gianville, K. Kühn: The primary structure of collagen. I: D.A.D. Parry, L.K. Creamer (ed): Fibrous Proteins: Scientific, industrial and medical aspects. Acad. Press 1979
- (37) Graham. Austr. Pat. 208.964 (1957)
- (38) O. Grimm (Röhm & Haas): Verfahren zum Äschern von Fellen und Häuten mit Hilfe von Schimmelpilztryptase. Ty. Pat. 1.023.183 (28/8 1958)
- (39) O. Grimm (Röhm & Haas): Verfahren zur Herstellung gerbfertiger Blössen. Ty. Pat. 1.134.474 (21/2 1963)

- (40) O. Grimm (Röhm & Haas): Verfahren zur Herstellung gerbfertiger Blössen. Ty. Ausl. 1.230.169 (8/12 1966)
- (41) K.H. Gustavson: Depilatory action of urea. JSLTC 33, 162-4 (1949)
- (42) K.H. Gustavson: The chemistry and reactivity of collagen. Acad. Pres. 1956
- (43) A.W. Ham: Histology. 7th ed. Philadelphia 1974
- (44) V.C. Hascall: Introduction. CIBA Foundation Symp. No 124. Function of the Proteoglycans, London 1986. John Wiley & Son, Chichester 1986. pp 1-8
- (45) J.M. Hassell, D.M. Noonan et al: Biosynthesis and structure of the basement membrane proteoglycan containing heparan sulphate side-chains. CIBA Foundation Symp. No. 124. Functions of the proteoglycans, London 1986. John Wiley & Son, Chichester 1986. pp 204-14
- (46) R. Hauck: Some notes on thermal un-hairing. JALCA 53, 676-82 (1958)
- (47) E. Heidemann: Mikrobielles Verfahren zur Gewinnung von Blössen aus tierischer Haut. Ty. OS 3.439.490 A1 (27/10 1984, 7/5 1986)
- (48) E. Heidemann: Wie kann die Zukunft der Nassarbeiten der Lederindustrie aussehen? Leder 37, 79-90 (1986)
- (49) E. Heidemann, MB Bakim: Haarlockierung und gelöstes Eiweiss bei Behandlung von Haut mit Milchsäure und anschliessender Trypsineinwirkung. Leder 39, 41-47 (1988)
- (50) E. Heidemann, L. Schlösser, W. Keller: Mikrobielles Verfahren zur Gewinnung von Blössen aus tierischer Haut. Eur. Pat. Anm. 0180135 A2 (23/10 1985)

- (51) H. Herfeld: Die Methoden der Haar-lockerung. I: W. Grassmann (Her-ausg): Handbuch der Gerbereichemie und Lederfabrikation. Bd. I, 2 Die Wasser-werkstatt. Wien 1938.
- (52) H. Herfeld, B. Schubert: Untersuchung über die Enzymenthaarung von Rind-häuten. Leder- und Häutemarkt, 21, 110- (1969)
- (53) M. Höök, J. Couchman et al: Proteo-glycans in basement membranes. CIBA Foundation Symp. No 108. Basement Membranes and Cell Movement, London 1984. Pitman, London 1984. pp 44-59
- (54) M. Höök, L. Kjellén et al: Cell-surface glycosaminoglycans. Ann. Rev. Biochem. 53, 847-69 (1984)
- (55) M. Höök, A. Woods et al: Functions of proteoglycans at the cell surface. CIBA Foundation Symp. no 124. Functions of the proteoglycans. London 1986, John Wiley & Son, Chichester 1986
- (56) S. Inoué, C.P. Leblond, G.W. Laurie: Ultrastructure of Reichert's membrane, a multilayered basement membrane in the parietal wall of the rat yolk sac. J. Cell Biol. 97, 1524-37 (1983)
- (57) R.W. Jeanloz: Mucopolysaccharides of higher animals: I: W. Pigman, D. Horton: The Carbohydrates (2.ed), Vol. I B. Acad. Press 1970. pp 589-625
- (58) Y.S. Kanwar, M.G. Farquhar: Presence of heparan sulfate in the glomerular basement membrane. Proc. Natl. Acad. Sc. USA 76, 1303-7 (1979)
- (59) M. Kato, Y. Koike et al: Basement mem-brane proteoglycan in various tissues: characterization using monoclonal an-tibodies to the Engelbreth-Holm-Swarm mouse tumor low density heparan sul-fate proteoglycan. J. Cell Biol. 106, 2203-10 (1988)

- (60) S.I. Katz: The epidermal basement membrane: structure, ontogeny and role in disease. CIBA Foundation Symp. 108. Basement Membranes and Cell Movement. Pitman, London 1984. pp 243-59
- (61) N.A. Kefalides: Structure and biosynthesis of basement membrane. Int. Rev. Connect. Tissue Res, 6, 63-104 (1973)
- (62) N.A. Kefalides: Basement membranes: Structural and biosynthetic considerations. J. Investigative Dermatology 65, 85-92 (1975)
- (63) N.A. Kefalides (ed): Biology and Chemistry of Basement Membranes. Academic Press, N.Y. 1978
- (64) N.A. Kefalides, R. Alper, CC Clark: Biochemistry and metabolism of basement membranes. Int. Rev. Cytol. 61, 167-228 (1979)
- (65) W. Keller: Die Wirkung von Säure auf Haut und Blösse, Einsatz in der Wasserwerkstatt. Foredrag, 39. VGCT-årsmøde, Krefeld 28-30/5 1987. Ref: Leder 38, 232-3 (1987)
- (66) H.K. Kleinman, F.B. Cannon et al: Biological activities of laminin. J. Cell. Biochem. 27, 317-25 (1985)
- (67) NT Konstantinov, AI Hadjioloff, IN Botev: Studies into the changes in the mucopolysaccharides in the lamb skin upon its treatment with pancreatic amylase (Bioferm) and bacterial alpha-amylase. Comptes rendus de l'Academie bulgare des Sciences 37, 1249-52 (1984). Morphological changes in Lambskins after treatment with pancreatic amylase (Bioferm) and bacterial alpha amylase. Ibid 37, 1407-9 (1984)

- (68) C.C. Kitzinger: A new approach to beamhouse processes. JALCA 46, 350-62 (1951)
- (69) A. Küntzel: Histologie der tierischen Haut. I: W. Grassmann (Herausg): Handbuch der Gerbereichemie und Lederfabrikation. Bd. I, 1. Die Haut. Wien 1944
- (70) A. Küntzel: Neue Ergebnisse und Erfahrungen auf dem Aeschergebiet. Foredrag, Nordisk Læder Kemiker Forening, Bergen juni 1951
- (71) R. Lasserre: L'épilage sans sulfure. BAFICTIC 25, 229-53 (1963)
- (72) G.W. Laurie, J.T. Bing et al: Localization of binding sites for laminin, heparan sulfate proteoglycan and fibronectin on basement membrane (type IV) collagen. J. Mol. Biol. 189, 205-16 (1986)
- (73) G.W. Laurie, S. Inoué, J.T. Bing, J.R. Hassell: Visualization of the large heparan sulfate proteoglycan from basement membrane. Amer. J. Anat. 181, 320-6 (1988)
- (74) U. Lindahl: Structure and biosynthesis of iduronic acid-containing glycosaminoglycans. Internat. Rev. of Science. Organic Chemistry, Ser. 2, vol. 7. Carbohydrates. Ed. G.O. Aspinall. Butterworths 1976. pp 283-312
- (75) U. Lindahl, M. Höök: Glycosaminoglycans and their binding to biological macromolecules. Ann. Rev. Biochem. 47, 385-417 (1978)
- (76) K. Linderstrøm-Lang, F. Duspiva: Beiträge zur enzymatischen Histochemie. XVI. Die Verdauung von Keratin durch die Larven der Kleidermotte (*Tineola bisselliella* Humm). Hoppe-Seyler's Z. für physiol. Chemie 237, 131-8 (1935)

- (77) GD McLaughlin, JH Highberger, EK Moore: On the chemistry of liming. JALCA 22, 345-63 (1927), 23, 318-36 (1928)
- (78) K. von der Mark, U. Kühl: Laminin and its receptor. Biochim. Biophys. Acta 823, 147-60 (1985)
- (79) R.H. Marriott: Acid unhairing. JSLTC 5, 2-9 (1921)
- (80) G.R. Martin, H.K. Kleinman et al: The regulation of basement membrane formation and cell-matrix interactions by defined supramolecular complexes. CIBA Foundation Symp. 108. Basement Membranes and Cell Movement. Pitman, London 1984. pp 197-209
- (81) G.R. Martin, R. Timpl: Laminin and other basement membrane components. Ann. Rev. Cell Biol 3, 57-85 (1987)
- (82) H.B. Merrill: The Mechanism of Unhairing. I: F. O'Flaherty (ed): The Chemistry and Technology of Leather. Vol. I. Reinhold, N.Y., 1956, pp 257-96
- (83) L. Michaelis: A study of keratin. JALCA 30, 557-68 (1935). W. Windus, HG Turley: The unhairing problem II A proof of the reduction theory of unhairing. JALCA 33, 246-53 (1938)
- (84) C.A. Money, J.G. Scroggie: Lysosomal hair-loosening of hides. JSLTC 55, 333-43 (1971)
- (85) W. Montagna, P.F. Parakkal: The Structure and Function of Skin. 3rd ed. Acad. Press 1974
- (86) H. Muir, T.E. Hardingham: Structure of Proteoglycans. I: MTP Internat. Rev. of Science. Biochemistry, Ser I, vol 5. Biochemistry of Carbohydrates. London, Butterworth 1975, pp 153-222

- (87) L. Müller: Sulfidfreie Enthaarung von frischen Häuten. Foredrag, VIII. Internat. læderkongres, Budapest, I/B, 49-57 (1986)
- (88) Nielsen, Søren Peter: Hårskånende afhåring. Grundfagligt speciale ved Institutet for Bioteknologi, Danmarks tekniske Højskole 1987
- (89) N. Parthasarathy, R.G. Spiro: Characterization of the glycosaminoglycan component of the renal glomerular basement membrane and its relationship to the peptide portion. J. Biol. Chem 256, 507-13 (1981)
- (90) N. Parthasarathy, R.G. Spiro: Basement membrane glycosaminoglycans: Examination of several membranes and evaluation of the effect of sonic treatment. Arch. Biochem. Biophys. 213, 504-11 (1982)
- (91) M. Parvathi, SC Nandy, M. Santappa: Über die Wirkung saurer Hautproteasen bei der Entwöllung von Schafsfellen. Foredrag, V. Internat. Rohhäute-Konferenz, Gottwaldov 1978. Ref. Leder- u. Häutemarkt 31, 64 (1979)
- (92) W. Pauckner: Die Enthaarung von Häuten durch Einspeisen von Enzymen von der Fleischseite. Foredrag, VIII. Internat. Kongress für Leder-, Schuh- und lederverarbeitende Industrie, Budapest 13-19/19 1986
- (93) C.H. Pearson, N. Winterbottom et al: The NH₂-terminal amino acid sequence of bovine skin proteodermatan sulfate. J. Biol. Chem 258, 15101-4 (1983)
- (94) G.C. Pimentel, A.L. McClellan: The Hydrogen Bond. Freeman & Comp, San Francisco, London 1960

- (95) I. Polgar, P. Erdi, G. Losonci: Enzymic unhairing. Bör- és Cipötech. 14, no. 2, 33-7 (1964). Ref: CA 61, 4605 (1964)
- (96) G.N. Ramachandran (ed): Treatise on Collagen. vol. 1. Chemistry of Collagen. Acad. Press 1967
- (97) C.N. Rao, I.M.K. Margulios, L.A. Liotta: Binding domain for laminin on type IV collagen. Biochem. Biophys. Res. Communic 128, 45-52 (1985)
- (98) G. Reich: Kollagen. Dresden 1966
- (99) G. Reich: Stand und Tendenzen der Verwertung von Sekundärrohstoffen der Lederindustrie. Leder, Schuhe, Lederwaren 19, 263-7 (1984)
- (100) H. Rohde, G. Wick, R. Timpl: Immunochemical characterization of the basement membrane glycoprotein laminin. Eur. J. Biochem 102, 195-201 (1979)
- (101) O. Röhm: Ein neuer Aescher. Collegium 1913, 374-6.
- (102) E. Ruoslahti, E. Engvall, E.G. Hayman: Fibronectin. Current concepts of its structure and function. Collagen Res. 1, 95-128 (1981)
- (103) H. Sage: Collagens of basement membranes. J. Investigative Dermatol 79, 51s-59s (1982)
- (104) O. Saksela, K. Alitalo et al: Basal lamina components in experimentally induced skin blisters. J. Invest. Dermatol 77, 283-6 (1981)
- (105) L. Schlösser, E. Heidemann: Proteolyse von Haut in Enthaarungskultursätzen von *Lactobacillus plantarum*. Leder 37, 33-45 (1986)

- (106) L. Schrösser, W. Keller, A. Hein, E. Heidemann: Enthaaren mit Kulturen von Milchsäurebakterien. Leder 37, 17-27 (1986)
- (107) L. Schrösser, W. Keller, A. Hein, E. Heidemann: The utilisation of a *Lactobacillus* culture in the beamhouse. JSLTC 70, 163-8 (1986)
- (108) J.E. Scott: Proteoglycan-collagen interactions. CIBA Foundation Symp. no. 124. Functions of the Proteoglycans, London 1986. John Wiley & Sons, Chichester 1986. pp 104-17
- (109) J.E. Scott: Proteoglycan-fibrillar collagen interactions. Biochem. J. 253, 313-23 (1988)
- (110) P.G. Scott: Macromolecular constituents of basement membranes: a review of current knowledge on their structure and function. Canadian J. Biochem. Cell Biol. 61, 942-8 (1983)
- (111) JG Scroggie: The enhancement of hair loosening by preliminary freezing of the hide. JALCA 65, 479-95 (1970)
- (112) N. Sharon, H. Lis: Glycoproteins. The Proteins, vol V. Acad. Press 1982
- (113) S.A.J. Shivas: A study of tannery pulped hair sols. JALCA 71, 144-51 (1976)
- (114) J.E. Siibert: Structure and metabolism of proteoglycans and glycosaminoglycans. J. Investigative Dermatol. 79, 31s-37s (1982)
- (115) A. Simoncini: Biotechnology in the leather industry. J.A. Wilson Memorial lecture 1987. JALCA 82, 226-41 (1987)

- (116) A. Simoncini, M. Tessitore: Depilazione enzimatica accelerata a partire da "Bacillus subtilis vellens" con pre-trattamento al solfuro di sodio. Cuoio, Pelli, Mat. conc. 47, 201-14 (1971) (Enzymafhåring, fremskyndet ved forudgående sulfidbehandling).
- (117) A. Simoncini, M. Tomaselli: Reattività collagene-prodotto chimico: teoria e pratica (reaktion mellem collagen og kemikalier i teori og praxis). Cuoio, Pelli, Mat. concianti 64, 430-48 (1988)
- (118) J. Smidek, E. Heidemann: Entwicklung von sulfidfreien und sulfidarmen Enthaarungen. Leder 38, 48-57 (1987)
- (119) J. Smidek, D. Valeli, HG Neiss, H. Kröll, E. Heidemann: Untersuchungen der Auflösbarkeit von Haarwurzeln und Epidermis der Rindshaut in Sulfidäscherlösungen. Leder 38, 225-31 (1987)
- (120) R. Staiger, G. Gran: Untersuchung über das Äschern und Beizen in ihrer gegenseitigen Beeinflussung beim Einwirken auf das Kollagen und die nichtkollagenen Begleitproteine der Kalbshaut. Leder 11, 273-9 (1960)
- (121) J.R. Stanley, DT Woodley, S.I. Katz, G.R. Martin: Structure and function of basement membrane. J. Investigative Dermatology 79, 69s-72s (1982)
- (122) E. Stiasny: Die Wirkungsweise der Kalkäscher. Der Gerber 1906, 200
- (123) T. Stiritz: Die morphologischen Angriffsstellen für Enthaarungsenzyme in tierischer Haut. XVIII. IULTCS-Kongres, Venezia 1983. Kongresref. pp. 485-94
- (124) T. Stiritz, I. Schröder: Vorgänge in der Haut unter der Einwirkung von Beizezymen. Leder 32, 155-65 (1981), 33, 67-78 (1982)

- (125) T. Stölzel, T. Feigel, E. Döring:
Solubilisierung von Schweinshautcollagen. Leder, Schuhe, Lederwaren 1988,
4-7
- (126) L. Styer: Biochemistry. San Francisco
1975
- (127) T. Taeger: Technologieänderungen in den
Nasswerkstätten der Lederherstellung in
den nächsten zehn Jahren. Foredrag,
Nordisk Læder Kemiker Forening, Tylö-
sand 20/8 1988
- (128) MM Taylor, DG Bailey, SH Fairheller:
A review of the uses of enzymes in
the tannery. JALCA 82, 153-65 (1987)
- (129) V.P. Terranova, M. Aumailley et al:
Regulation of cell attachment and cell
number by fibronectin and laminin.
J. Cell Physiol 127, 473-9 (1986)
- (130) V.P. Terranova, D.H. Rohrbach, G.R.
Martin: Role of laminin in the at-
tachment of PAM 212 (epithelial) cells
to basement membrane collagen. Cell
22, 719-26 (1980)
- (131) R. Timpl: Molecular aspects of basement
membrane structure. Progr. in Clinical
and Biol. Res 171, 63-74 (1985)
- (132) R. Timpl, M. Dziadek et al: Nidogen:
a new self-aggregating basement mem-
brane protein. Eur. J. Biochem 137,
455-65 (1983)
- (133) R. Timpl, S. Fujiwara et al: Laminin,
proteoglycan, nidogen and collagen IV:
structural models and molecular inter-
actions. CIBA Foundation Symp. 108.
Basement Membranes and Cell Movement
Pitman, London 1984. pp 25-43

- (134) R. Timpl, H. Rohde et al: Laminin - a glycoprotein from basement membranes. J. Biol. Chem. 254, 9933-7 (1979)
- (135) R. Timpl, H. Rohde et al: Laminin. Methods in Enzymology 82, 831-8 (1982)
- (136) R. Timpl, H. Wiedemann et al: A network model for the organization of type IV collagen molecules in basement membranes. Eur. J. Biochem. 120, 203-11 (1981)
- (137) H. Trabitzsch: Concerning the possibilities of employing enzymes in the beamhouse. A review. JSLTC 50, 382-9 (1966)
- (138) H. Toyoda, Y. Niwa et al: Studies in the closed water system of tannery. Foredrag, IULTCS' XVI kongres, Versailles 1979. Italiensk text: Cuoio, Pelli, Mat. Conc. 56, 290-9 (1980)
- (139) K. Uehara et al: Solubilization of cattle and pig hair keratins by reduction with sodium thioglycollate or oxidation with performic acid. JALCA 81, 331-7 (1986). Solubilization of intact hair keratins and cattle hair recovered by the Sirolime process. Foredrag, IULTCS' XIX. Kongres, Melbourne 2-6/3 1987
- (140) G. Vallero: Recycling drums. Leather Manufacturer 106, no. 2, 6-19 (1988)
- (141) R.S. Varma, R. Varma: Glycosaminoglycans and proteoglycans of skin. I: R.S. Varma, R. Varma: Glycosaminoglycans and proteoglycans in physiological and pathological processes of body systems. Basel, Karger 1982. pp 151-64

- (142) H. Wang, FL de Beukelaar, N. Maynard: Histological study of the hog skin de-hairing process. JALCA 49, 728-47 (1954)
- (143) J.R. Yates. Austr. J. Biol. Sci. 21, 1249 (1968)
- (144) J.R. Yates: Studies in depilation. IX. Effect of skin thickness and diffusion on the rate of depilation of sheepskins. JALCA 64, 71-81 (1969)
- (145) H. Zahn: Gerbereichemie und Querbrückenwissenschaft. Leder- und Häute-markt 39, 317-22 (1987)
- (146) The Arts of Tanning & Currying Leather. Dublin Society, J. Nourse, London 1780
- (147) NN: New carbon dioxide deliming is environmentally friendly. Leather April 1989, 105-7
- (148) K. Holm Jørgensen, E. Larsen: Særbidrag i kloakbetalingsvedtægter. Stads- og Havneingenøren 77, 358-60, 362-3 (1986)



