

Научный журнал «Костюмология» / Journal of Clothing Science <https://kostumologiya.ru>

2024, Том 9, № 2 / 2024, Vol. 9, Iss. 2 <https://kostumologiya.ru/issue-2-2024.html>

URL статьи: <https://kostumologiya.ru/PDF/17TLKL224.pdf>

2.6.16. Технология производства изделий текстильной и легкой промышленности (технические науки)

Ссылка для цитирования этой статьи:

Мавлонов, М. Х. Взаимодействие растительных экстрактов и солей цинка в водных растворах / М. Х. Мавлонов, В. И. Чурсин // Костюмология. — 2024. — Т. 9. — № 2. — URL: <https://kostumologiya.ru/PDF/17TLKL224.pdf>

For citation:

Mavlonov M.Kh., Chursin V.I. Interaction of plant extracts and zinc salts in aqueous solutions. *Journal of Clothing Science*. 2024;9(2): 17TLKL224. Available at: <https://kostumologiya.ru/PDF/17TLKL224.pdf>. (In Russ., abstract in Eng.)

УДК 675.024.4:541.49

Мавлонов Мирзоолим Хикматович

ФГБОУ ВО «Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина
(Технологии. Дизайн. Искусство)», Москва, Россия
Аспирант
АО «Р-ФАРМ», Москва, Россия
Химик-аналитик
E-mail: mirzo_mavlonov@mail.ru

Чурсин Вячеслав Иванович

ФГБОУ ВО «Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина
(Технологии. Дизайн. Искусство)», Москва, Россия
Преподаватель
Доктор технических наук, профессор
E-mail: mars8848@rambler.ru
РИНЦ: https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=475787

Взаимодействие растительных экстрактов и солей цинка в водных растворах

Аннотация. Природные возобновляемые материалы на основе растительных экстрактов представляют существенный научный и практический интерес из-за их широкой доступности и превосходной биоразлагаемости. В отличие от синтетических природные дубители являются экологически безопасными, при их использовании образуется меньше вредных отходов, а изделия из кожи, изготовленные с использованием натуральных дубителей, характеризуются отсутствием аллергенности. Замена традиционной системы хромового дубления экологически безопасными системами представляет собой актуальную проблему из-за строгих экологических требований к кожевенному производству. Использование комбинированных систем дубления будет способствовать значительному снижению содержания токсичных соединений в сточных водах. В настоящей статье рассмотрены вопросы взаимодействия в водных растворах растительных экстрактов и солей цинка, определены спектральные характеристики исследованных растворов. На основе полученных данных установлено образование комплексных соединений между фенольными компонентами растительных дубителей и солями цинка и определены их оптимальные соотношения. Показано, что цинк в присутствии полифенольного лиганда образует стабильные комплексы, за счет переноса заряда от лиганда к атому металла. Полифенольные соединения, содержащие ароматические гидроксильные группы, участвуют в образовывании стабильных цинк-полифенольных комплексов. Образование крупных комплексов подтверждено методом тонкослойной хроматографии. Для каждого анализируемого варианта на хроматограммах после разделения

были рассчитаны величины коэффициента распределения. Показано влияние класса танидов, вида соли цинка и значения pH на выход осадка, полученного в результате взаимодействия исследованных растворов.

Ключевые слова: растительный дубитель; соли цинка; спектрофотометрия; тонкослойная хроматография; комплексообразование; таниды; лиганд

Введение

Дубление является основным технологическим процессом, обеспечивающим получение высококачественной натуральной кожи. Именно в процессе дубления достигается структурирование белка, приводящее к устойчивости природного материала к действию микроорганизмов, температурным воздействиям, и формированию физико-механических свойств [1]. В процессе дубления используется достаточно широкий спектр химических соединений, способных образовывать межмолекулярные сшивки в структуре коллагена. Наибольшее распространение в кожевенной промышленности получило дубление соединениями хрома, поскольку этот метод позволяет изготавливать мягкие эластичные кожи с яркими колористическими эффектами, высокой термостойкостью и широким ассортиментом кож, применяемых в различных отраслях [2–4]. Диффузия дубящих соединений хрома в структуру дермы происходит достаточно быстро, а образующиеся в результате повышения основности координационные связи с функциональными группами белка обеспечивают высокую устойчивость кож хромового дубления к различным воздействиям.

В то же время, несмотря на указанные преимущества кож хромового дубления, в последние годы наблюдается устойчивая тенденция перехода к бесхромовым методам дубления. В первую очередь причиной этого являются жесткие экологические требования к содержанию соединений хрома в сточных водах, и в самой коже. Известно, что шестивалентный хром является канцерогеном [5], и считается доказанным, что при определенных условиях в процессе обработки, например на стадии красильно-жировальных процессов, возможно образование шестивалентного хрома. Авторами [6] приводятся сведения, что при определенной концентрации в присутствии некоторых лигандов и трехвалентный хром может обладать достаточной токсичностью.

В монографии проф. Чурсина В.И. [7] представлен обширный материал по проблемам и поиску альтернатив хромовому дублению. Среди них присутствуют неорганические соли, обладающие дубящей способностью, например, соли алюминия, кремния, железа, титана, циркония, цинка. Однако, эти дубители не нашли широкого применения по причине невысокой устойчивости, образующихся связей с белковым субстратом, как в случае с солями алюминия, железа и кремния, или по причине дефицитности и дороговизны, например солей титана и циркония.

Решением проблемы может быть использование органических дубителей, получаемых из возобновляемого сырья, например частей растений, известных в специальной литературе как дубильные материалы. Наибольшее распространение получили методы растительного дубления в комбинации с солями металлов, в основном с солями алюминия. Показано, что комбинированное дубление позволяет получать кожу с более высокой термостойкостью, чем при растительном дублении, и хорошей способностью окрашиваться кислотными красителями [8].

Соединения цинка в качестве дубителей в производстве кожи практически не используются, несмотря на то, что цинк способен образовывать хелатные соединения с аминокислотами. В ряде работ показано, что ионы цинка и короткие пептидные сегменты при определенных условиях могут образовывать устойчивую комбинацию [9–11].

В работах зарубежных исследователей представлены результаты комбинированного растительно-цинкового дубления свидетельствующие о получении полуфабриката с температурой сваривания близкой к 100°C [12]. Комбинированный дубитель на основе солей алюминия и цинка позволяет получить температуру сваривания более 90°C. Исследованиями, выполненными на кафедре «Технология кожи и меха» РГУ имени А.Н. Косыгина, показано, что при комбинированном цинк-хромовом дублении, помимо высокой гидротермической устойчивости, можно получить полуфабрикат с высокими физико-механическими и гигиеническими свойствами [13].

Однако, экологические проблемы, связанные с использованием дубящих соединений хрома в производстве кожи и меха, не потеряли своей актуальности, поэтому наиболее перспективным направлением все же следует признать использование солей хрома в комбинации с растительными дубителями.

Растительные дубители представляют собой водорастворимые полифенольные соединения, имеющие молекулярную массу в диапазоне 500–3 000. По химической структуре растительные дубители подразделяют на гидролизуемые, конденсированные и смешанные. Структура гидролизуемых дубильных веществ построена из основной молекулы — 1,2,3-тригидроксибензола (пирогаллола). Обычно гидролизуемые таниды состоят из полиолов в качестве основной структуры, которая связана с несколькими фенолкарбоновыми кислотами через сложноэфирные связи. В зависимости от природы фенольной кислоты эти таниды подразделяются на галлотаниды и эллаготаниды. Дубильные вещества, экстрагированные из коры и древесины дуба относятся к эллаготаннинам [14]. Конденсированные таниды содержат группу полигидроксифлаван-3-оловых олигомеров и полимеров, связанных связями С-С между субъединицами флаванола. Экстракт, полученный из коры и древесины квебрахо, относится к группе конденсированных танидов и представляет собой фенольные производные профизетинидина.

Следует принимать во внимание, что тип танида, по всей вероятности влияет на гидротермическую устойчивость полученной кожи. При растительном дублении взаимодействие танидов с белком происходит главным образом за счет образования большого количества водородных связей. В ряде работ показано, что температура сваривания полуфабриката растительного дубления во многом зависит от типа танида [14; 15].

Целью данной работы было исследование взаимодействий в системе растительный дубитель-соли цинка, в том числе в зависимости от типа дубителя и анионной составляющей соли цинка.

Методика эксперимента

В качестве объектов исследования были выбраны растительные дубители, представляющие два класса танидов — гидролизуемые (экстракт дуба) и конденсированные (экстракт квебрахо), а также сульфат цинка семиводный Ч (ГОСТ 4174-77), ацетат цинка двухводный Ч производства ООО «НПФ Невский химик» (ГОСТ 5823-78). Взаимодействие сульфата цинка семиводного и ацетата цинка двухводного с растительными дубителями исследовали методом изомолярных серий. Использовали водные растворы солей с концентрацией 1 %. Все измерения проводили при $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$. В модельных экспериментах использовали 1 % раствор пищевого желатина (ГОСТ 11293-89). Относительную вязкость растворов и их смесей измеряли на капиллярном вискозиметре ВПЖ-2, оптическую плотность определяли на спектрофотометре ПЭ-5400 УФ в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см. Значение pH растворов контролировали с помощью иономера 150МИ. Электропроводность измеряли на кондуктометре СОМ-100 (НМ-Digital). Взаимодействие растительных экстрактов

с солями цинка изучали методом тонкослойной хроматографии на пластинах Силуфол размером 10×15 см. Хроматографирование осуществляли в системе «вода : ацетон : н-бутанол : уксусная кислота (2 : 1,5 : 1,8 : 0,5)», обоснование выбора которой для разделения растительных экстрактов проведено ранее авторами в работе [15].

Обсуждение результатов

На рисунке 1 представлены результаты спектрофотометрии водных растворов, растительных экстрактов в диапазоне длин волн 200–400 нм. Из рисунка 1 видно, что в спектре водного раствора экстракта дуба присутствует интенсивная полоса поглощения при 210 нм и полоса с менее выраженным максимумом при 275 нм. На спектре водного раствора экстракта квебрахо присутствует более широкая полоса поглощения с максимумом при 225 нм и полоса с четко выраженным максимумом при 280 нм, что соответствует литературным данным [16].

В литературных источниках данные о комплексообразовании металлов с танидами, присутствующими в растительных дубителях, немногочисленны. Все исследованные растительные экстракты относятся к полифенольным соединениям и характеризуются способностью образовывать координационные связи с атомами металлов. Можно предположить, что взаимодействие солей цинка с растительными экстрактами, определенным образом скажется на расположении и интенсивности полос поглощения экстрактов.

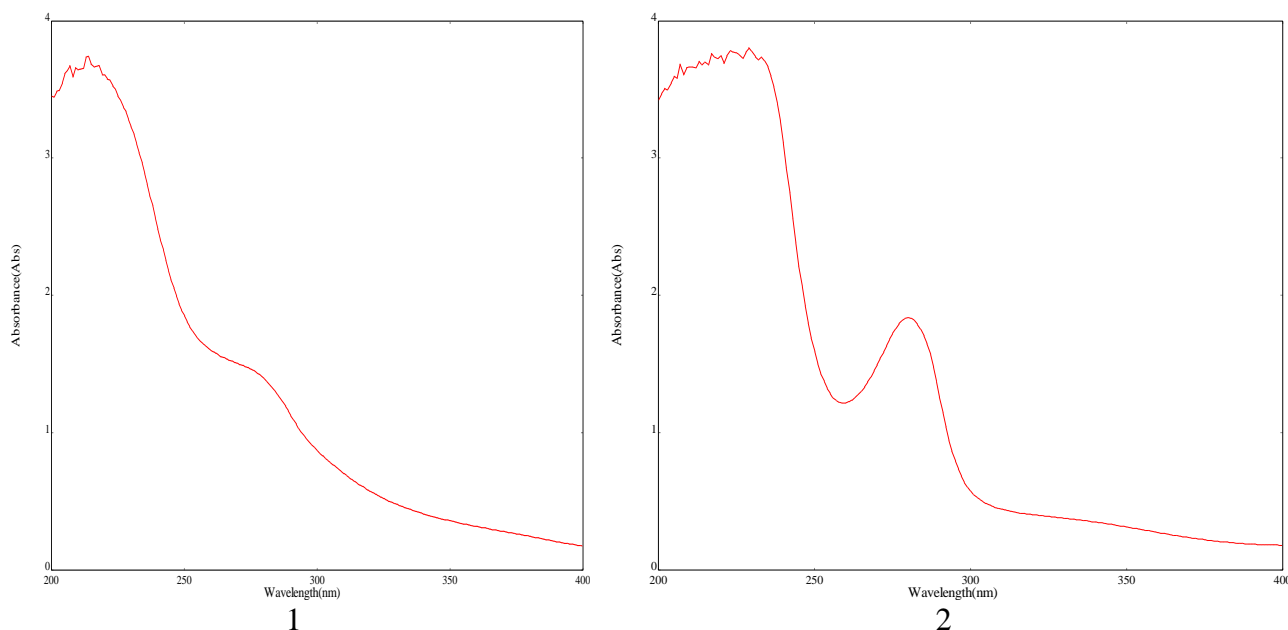
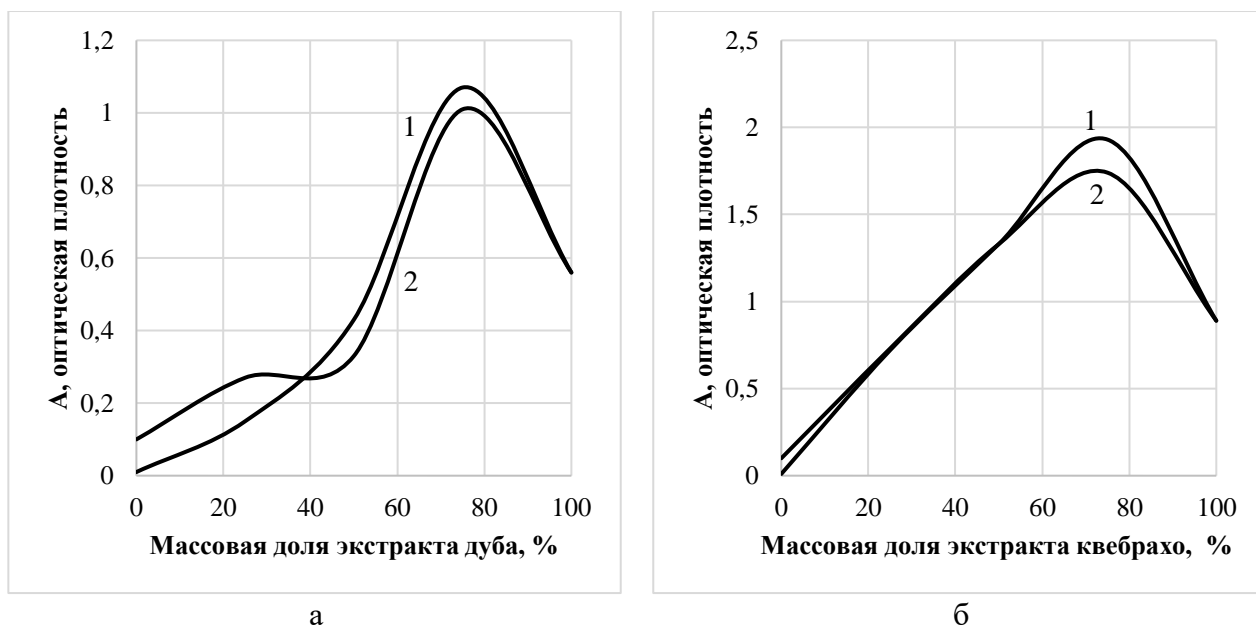


Рисунок 1. Спектры поглощения водных растворов экстрактов дуба (1) и квебрахо (2) (рисунок авторов)

В качестве наиболее информативной полосы поглощения выбрана длина волны 280 нм, характерная для многоатомных фенольных соединений — флавоноидов, присутствующих в составе танидов. На рисунке 2 представлены зависимости оптической плотности растворов солей цинка от массовой доли растворов экстрактов.

Из представленных зависимостей следует, что взаимодействие между солями цинка и растительными экстрактами происходит практически во всем диапазоне соотношений, однако оптимумом можно считать максимум оптической плотности, соответствующий соотношению соль цинка/растительный экстракт — 25/75. При этом ацетат цинка в этом взаимодействии проявляет несколько большую активность.



1 — ацетат цинка; 2 — сульфат цинка

Рисунок 2. Зависимость оптической плотности растворов от массовой доли экстрактов дуба (а) и квебрахо (б) (составлено авторами)

В дубовом экстракте содержатся гидролизуемые таниды, в составе которых присутствуют фрагменты галловой и эллаговой кислоты. В работе [16] показано, что полифенольная эллаговая кислота, содержащая ароматические гидроксильные группы, может образовывать стабильный цинк-эллагатный комплекс. Поэтому более интенсивный пик на рисунке 1 а можно объяснить образованием бинарных комплексов с производными галловой или эллаговой кислоты через мета- и парафенольные группы.

С конденсированными танидами экстракта квебрахо соли цинка могут взаимодействовать с образованием связей по катехиновым или пирогаллоловым группам, что также проявляется в максимуме оптической плотности при соотношении соли цинка — экстракт квебрахо, как 25/75 (рис. 1 б). Полученные данные свидетельствуют о том, что независимо от вида соли цинка, ионы металла включаются в систему полифенольных соединений.

Исследования взаимодействия растительных экстрактов с металлами вызывает много проблем, так как они представляют собой очень сложные системы. Одним из наиболее известных методов, применяемых при анализе природных соединений, является метод тонкослойной хроматографии.

В работе [17] были получены значения коэффициентов распределения R_f , характеризующие адсорбционную способность и подвижность отдельных фракций исследованных растительных дубителей (табл. 1).

Показано, что коэффициенты распределения для систем соли цинка — экстракт квебрахо, отличаются от аналогичных показателей для систем соли цинка-дубовый экстракт. Если диапазон значений R_f для систем с экстрактом квебрахо составляет 0,77–0,79, то для систем с экстрактом дуба — 0,88–0,91. По всей видимости, взаимодействие в системе экстракт дуба-соли цинка, приводит к снижению сорбционной способности молекул танидов на поверхности хроматографической пластины, что способствует более быстрому продвижению продуктов взаимодействия.

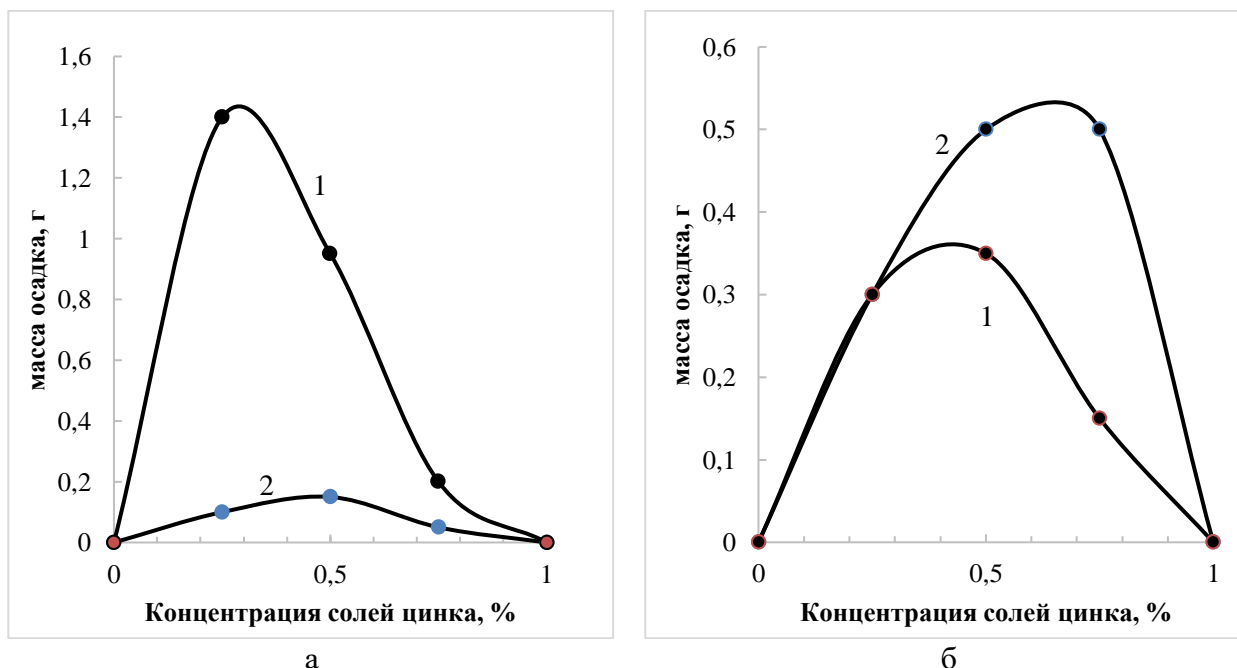
Таблица 1

**Влияние соотношения компонентов
в исследуемых системах на подвижность продуктов взаимодействия**

Соотношение компонентов	Коэффициенты распределения Rf продуктов взаимодействия в системах растительный дубитель — соли цинка			
	Квебрахо		Экстракт дуба	
	Сульфат цинка	Ацетат цинка	Сульфат цинка	Ацетат цинка
25/75	0,79	0,79; 0,90	0,90	0,88
50/50	0,78	0,74; 0,87	0,91	0,88
75/25	0,63; 0,73	0,77	0,91	0,89

Составлено авторами

Изучение процесса комплексообразования солей цинка с растительными дубителями в водных растворах продолжили в экспериментах по исследованию выхода осадка из концентрированных 10 % растворов. С этой целью растворы растительных дубителей и солей цинка смешивали в соотношениях принятых ранее и после перемешивания выдерживали в течение суток. Затем эти растворы отфильтровывали, полученные осадки высушивали и определяли массу каждого образца. Результаты эксперимента представлены в форме графиков (рис. 3).



1 — ацетат цинка; 2 — сульфат цинка

Рисунок 3. Выход осадков растительных дубителей из растворов в зависимости от массовой доли растворов для экстрактов дуба (а) и квебрахо (б) (составлено авторами)

Из рисунка 3 а следует, что образование осадка, сопровождающееся формированием комплексов, происходит во всем диапазоне взятых для эксперимента соотношений солей цинка и растительных экстрактов. Наибольший выход осадка из раствора дубового экстракта наблюдается при массовой доле ацетата цинка 25 %, что соответствует результатам, полученным ранее методом спектрофотометрии. Для сульфата цинка выход продукта незначителен, и максимум приходится на соотношение компонентов 50:50. Полученные зависимости выхода продуктов реакции в виде осадка позволяют предположить, что решающее значение в этом эксперименте играет значение рН растворов солей цинка. Так, для раствора сульфата цинка значение рН составило 5,05, а для ацетата цинка — 6,43.

В соответствии с литературными данными оптимальными условиями для образования комплексов между фенольными соединениями и солями переходных металлов являются значения рН 6,0 [15]. При значении рН исходного раствора дубового экстракта 4,48, диссоциация фенольных групп при более высоких значениях будет способствовать образованию фенолятов, то есть значительная часть молекул танидов будет находиться в диссоциированном виде и участвовать в реакции комплексообразования. Как следствие при взаимодействии дубового экстракта с ацетатом цинка наблюдается более высокий выход осадка, чем с сульфатом цинка.

При взаимодействии солей цинка с раствором экстракта квебрахо (рис. 3 б) фиксируется меньшее количество образующего осадка, при этом следует отметить небольшую разницу в зависимости от аниона соли цинка. По нашему мнению, причиной этого является несущественное отличие в значениях рН исходного раствора квебрахо и смеси его с солями, соответственно 6,04, для сульфата цинка — 5,09 и для ацетата цинка — 6,04. Максимальный выход осадка при взаимодействии танидов квебрахо и раствора сульфата цинка приходится на соотношение 75:25. Другим фактором, влияющим на выход осадка из растворов квебрахо, является стерический, обусловленный малой подвижностью звеньев С-С в молекуле конденсированных танидов. Это в свою очередь сказывается на меньшей способности конденсированных танидов к комплексообразованию с ионами цинка.

Заключение

Таким образом, результаты проведенных исследований позволили установить оптимальные соотношения растительных экстрактов и солей цинка, обеспечивающие максимальный выход продуктов взаимодействия. Показано, что полученные продукты представляют собой комплексные соединения на основе полифенольных соединений, являющихся основой растительных дубителей, и ионов цинка. Повышение подвижности металлрастительных комплексов, установленное на основе анализа методом тонкослойной хроматографии является подтверждением образования комплексных соединений.

Установлено, что на выход осадка, полученного при смешении растительных дубителей с солями цинка, оказывают влияние такие факторы, как значение рН раствора, вид аниона в соли цинка и принадлежность дубителей к классу гидролизуемых или конденсированных. Наиболее высокий выход осадка зафиксирован при взаимодействии гидролизуемых танидов дубового экстракта и ацетата цинка. Полученные результаты необходимо учитывать при разработке оптимальных технологических режимов комбинированного цинк растительного дубления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чернов Н.В., Аронина Ю.Н., Гайдаров Л.П., Страхов И.П., Шестакова И.С. Химия кожевенного и мехового производства. М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по легкой промышленности. 1957. с. 457.
2. Чурсин В.И. Технологические процессы и экология кожевенного производства: монография. — М.: ФГБОУ МО "РГУ имени А.Н. Косыгина" 2019. 161 с.
3. Garai Joudeb. Environmental aspects and health risks of leather tanning industry: a study in the Hazaribag area // Chinese Journal of population Resources and Environment / 2014. V. 12. N. 3. P. 278–282.

4. Sreeram K.J., Ramasami T. Sustaining tanning process through conservation, recovery and better utilization of chromium. *Resources, Conservation and Recycling* 2003, V. 38, N. 3. P. 185–212.
5. Dipu Ahmed, Kazi Madina Maraz, Ruhul Amin Khan. Prospects and Challenges of Chrome Tanning: Approach a Greener Technology in Leather Industry. // *Scientific Review*. 2021. V. 7. N. 3. P. 42–49.
6. Natesasn Sella Raja, H. Yamini Shrivastava, Balachandran Unni Nair. Chromium (III) mediated conformational changes associated with alterations in the enzymatic activity of BSA: Influence of the coordinated ligand. *Indian Journal of Chemistry*. 2011. V. 50A. P. 531–538.
7. Чурсин В.И. Бесхромовое дубление. Проблемы и перспективы: монография. — М.: ФГБОУ МО "РГУ имени А.Н. Косыгина" 2022. 183 с.
8. Musa A.E., Gasmelseed G.A. Eco-friendly Vegetable Combination Tanning System for Production of Hair-on Shoe Upper Leather. *Journal of forest products & industries*. 2013 N. 2(1) P. 5–12.
9. Krężel Artur, Maretb Wolfgang. The biological inorganic chemistry of zinc ions. // *Archives of Biochemistry and Biophysics*. 2016. V. 611. N. 1. P. 3–19.
10. Кадырова Р.Г., Кабиров Г.Ф., Муллахметов Р.Р. Биологические свойства и синтез комплексных солей α-аминокислот биогенных металлов. Казань. КГЭУ. 2014. 108 с.
11. Shaotang Yuan, Shiri Nawrocki, Michael Stranick, Ying Yang, Chong Zheng, James G. Masters, Long Pan. A Water-Soluble Cationic Zinc Lysine Precursor for Coating ZnO on Biomaterial Surfaces. // *Inorganic Chemistry*. 2016. V. 55. N. 20. P. 10094–10097.
12. Abdalla M.H., Musa A.E., Ali S.B., Gasmelseed G.A., Faki E.F., Ibrahim H.E., Haythem O.A., Manal M.A., Haythem S.B. Zinc-Vegetable Bark Extract Combination Tanning System for Leather Production. // *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*. 2019. V. 8. N. 10. P. 1202–1208.
13. Чурсин В.И., Еремина Е.А., Новиков И.Е. Исследование комплексообразования в системе соли цинка — хромовый дубитель. // *Дизайн и технологии*. 2021. № 81(123). С. 21–29.
14. Аксенов П.А., Коровин В.В. Химический состав древесины дуба, используемой для производства коньяка и бренди. *Лесной вестник*. 2009. № 1. с. 5–16.
15. Телекулова А.М., Назарова Ю.В., Немерешина О.Н. Роль тонкослойной хроматографии в оценке качества лекарственного растительного сырья // *Научное обозрение. Медицинские науки*. 2017. № 3. С. 79–82; URL: <https://science-medicine.ru/ru/article/view?id=1002> (дата обращения: 25.09.2023).
16. Булатов А.В., Фалькова М.Т., Пушина М.О., Москвин Л.Н., Алексеева Г.М. Спектрофотометрическое определение флавоноидов в растительном сырье *Аналитика и контроль*. 2012. Т. 16. № 4. с. 358–362.
17. Мавлонов М.Х., Чурсин В.И. Исследование взаимодействий в системе растительные экстракты — соли цинка *Инновационное развитие техники и технологий в промышленности: сборник материалов Всероссийской научной конференции молодых исследователей с международным участием. Часть 2.* — М.: ФГБОУ ВО «РГУ имени А.Н. Косыгина», 2023. с. 222–226.

Mavlonov Mirzoolim Khikmatovich

Russian State University named A.N. Kosygin (Technologies. Design. Art), Moscow, Russia
JSC «R-PHARM», Moscow, Russia
E-mail: mirzo_mavlonov@mail.ru

Chursin Vyacheslav Ivanovich

Russian State University named A.N. Kosygin (Technologies. Design. Art), Moscow, Russia
E-mail: mars8848@rambler.ru
RSCI: https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=475787

Interaction of plant extracts and zinc salts in aqueous solutions

Abstract. Natural renewable materials based on plant extracts are of significant scientific and practical interest due to their wide availability and excellent biodegradability. Unlike synthetic tanning agents, natural tanning agents are environmentally friendly; their use produces less harmful waste, and leather products made using natural tanning agents are characterized by a lack of allergenicity. Replacing the traditional chrome tanning system with environmentally friendly systems is a pressing issue due to the stringent environmental requirements for leather production. The use of combined tanning systems will significantly reduce the content of toxic compounds in wastewater. This article discusses the interaction of plant extracts and zinc salts in aqueous solutions and determines the spectral characteristics of the solutions studied. Based on the data obtained, the formation of complex compounds between the phenolic components of vegetable tanning agents and zinc salts was established and their optimal ratios were determined. It has been shown that zinc in the presence of a polyphenolic ligand forms stable complexes due to charge transfer from the ligand to the metal atom. Polyphenolic compounds containing aromatic hydroxyl groups are involved in the formation of stable zinc-polyphenol complexes. The formation of large complexes was confirmed by thin layer chromatography. For each analyzed variant, the distribution coefficient values were calculated in the chromatograms after separation. The influence of the class of tannides, the type of zinc salt and the pH value on the yield of the precipitate obtained as a result of the interaction of the studied solutions is shown.

Keywords: vegetable tanning agent; zinc salts; spectrophotometry; thin layer chromatography; complexation; tannids; ligand