

SALINITY REDUCTION THROUGH SYNERGETIC SUBSTITUTES: MgO AIDED LOW SALT SKIN PRESERVATION

REDUCEREA SALINITĂȚII PRIN ÎNLOCUITORI CU EFECT SINERGETIC: CONSERVAREA PIEILOR CU MgO ȘI CANTITATE REDUSĂ DE SARE

Victor JOHN SUNDAR*, Chellappa MURALIDHARAN, Asit Baran MANDAL

Central Leather Research Institute, Council of Scientific & Industrial Research, Adyar, Chennai – 600 020, India

SALINITY REDUCTION THROUGH SYNERGETIC SUBSTITUTES: MgO AIDED LOW SALT SKIN PRESERVATION

ABSTRACT. Conventionally the raw skins and hides are preserved using sodium chloride in many parts of the world with a quantity of 50-60% of their weight. Given the quantity of skins and hides processed at the rate of 25,000 tonnes or more per day globally, the amounts of salt to be disposed pose serious environmental concern. Salting still remains the major preservation methodology as it satisfies the major technological and commercial requirements. Given the large amounts of water and chemical pollution discharged during the process, the need to reduce on usage and find alternate techniques is gaining importance. Many successful research efforts carried out on salt free / low salt preservation have not gained commercial acceptance for not meeting one or a combination of requirements. In this study a low salt – MgO or soda ash substituted skin preservation methodology has been developed and significant economic and environmental benefits were found.

KEY WORDS: salinity reduction, chlorides, total dissolved solids, skins and hides preservation, leather processing.

REDUCEREA SALINITĂȚII PRIN ÎNLOCUITORI CU EFECT SINERGETIC: CONSERVAREA PIEILOR CU MgO ȘI CANTITATE REDUSĂ DE SARE

REZUMAT. În mod convențional, în multe părți ale lumii, pieile brute sunt conservate utilizând clorură de sodiu în cantitate de 50-60% din greutatea acestora. Având în vedere cantitatea de 25.000 de tone de piei prelucrate zilnic la nivel global, cantitatea de sare eliminată ridică probleme serioase legate de mediu. Sărarea rămâne metodologia de bază de conservare a pieilor, întrucât îndeplinește principalele cerințe tehnologice și comerciale. Având în vedere cantitățile mari de apă și de poluanți chimici eliminați în timpul procesului, nevoia de a reduce consumul și de a găsi tehnici alternative devine din ce în ce mai importantă. Multe eforturi reușite de cercetare efectuată asupra conservării fără sare sau cu o cantitate minimă de sare nu au fost acceptate din punct de vedere comercial deoarece nu au îndeplinit una sau mai multe cerințe. În acest studiu s-a dezvoltat o metodologie de conservare a pieilor cu o cantitate redusă de sare și cu înlocuitori pe bază de MgO sau sodă calcinată, constatându-se beneficii semnificative din punct de vedere economic și ecologic.

CUVINTE CHEIE: reducerea salinității, cloruri, substanțe solide dizolvate totale, conservarea pieilor, prelucrarea pielii.

LA RÉDUCTION DE LA SALINITÉ PAR DE SUBSTITUTS SYNERGIQUES: CONSERVATION DES PEAUX AVEC MgO ET À FAIBLE SEL

RÉSUMÉ. Conventionnellement, les peaux brutes sont conservées, dans de nombreuses régions du monde, à l'aide de chlorure de sodium en proportion de 50-60% de leur poids. Compte tenu de la quantité de 25.000 tonnes de peaux traitées par jour à l'échelle mondiale, la quantité de sel éliminée pose de sérieux problèmes environnementaux. Le salage reste encore la méthode majeure de préservation, car il répond aux principales exigences technologiques et commerciales. Compte tenu des grandes quantités d'eau et de produits chimiques éliminés au cours du processus, la nécessité de réduire l'utilisation et de trouver des techniques alternatives gagne en importance. De nombreux efforts de recherche sur la préservation des peaux sans sel ou à faible sel n'ont pas gagné l'acceptation commerciale pour ne pas respecter une ou plusieurs exigences. Dans cette étude, on a développé une méthodologie pour la conservation des peaux en utilisant une quantité minimale de sel et substitués à base de MgO ou de carbonate de sodium, en observant des avantages importants du point de vue économique et écologique.

MOTS CLÉS: réduction de la salinité, chlorures, solides dissous totaux, conservation des peaux, traitement du cuir.

INTRODUCTION

One of the natural by-products of the meat industry is hides and skins. Proteins are the second major constituent of the skin accounting for nearly 30% of the weight of the skin, next only to moisture, which is 60-70%. Proteinous substances with such high moisture content are susceptible for deterioration [1]. Very often autolytic degradation of skin commences within 5-6 hrs of the death of the animal. The purpose of curing a hide or skin is to prevent deterioration between the time it is flayed off from the animal until it

INTRODUCERE

Unul dintre subprodusele naturale ale industriei cărnii este pielea. Proteinele reprezintă a doua componentă majoră a pielii, constituind aproape 30% din greutatea pielii, alături de umiditate, care reprezintă 60-70%. Substanțele proteice cu un asemenea conținut ridicat de umiditate sunt predispuse deteriorării [1]. Deseori degradarea autolitică a pielii începe la 5-6 ore de la moartea animalului. Scopul conservării pielii este acela de a împiedica deteriorarea acesteia din momentul în care animalul este jupuit până ce pielea este supusă

* Correspondence to: Victor JOHN SUNDAR, Central Leather Research Institute, Council of Scientific & Industrial Research, Adyar, Chennai – 600 020, India, email: johnsundar70@yahoo.co.uk, telephone: +91 44 24437230, fax no: +914424430267

is taken up for further processing. Globally, the most widely practiced method of skin preservation is by salt curing. This method employs common salt to an extent of about 50-60% on the weight of skins [2]. Salt is a versatile preservative having dual function of dehydrating ability and bacteriostatic potential. Its most significant shortcoming is the limited disposal options after usage and consequent build up of total dissolved solids and salinity in surface and ground water [3]. Salt as a curing agent in the primary level of preservation is an inorganic chemical that strongly has been identified as a pollutant. Indeed it is the inherent characteristic nature of the salt used that causes concern as an environment impact [4]. This is due to its inertness and disruption of the soil biological activities that easily renders aridity to exposed terrestrial and aquatic ecosystems. Salinity in tannery effluents is measured as Total Dissolved Solids (TDS) which is mainly contributed with chlorides. Furthermore impurities associated with salts such as copper and iron aggravate the situation and renders its residual effect toxic at the microorganism's level. Salinity or ionic strength can cause a small decrease in the solubility of non-polar organic compounds through a process known as salting-out effect [5]. The uncontrolled release of tannery effluent to natural water bodies increases environmental pollution and health risks [6, 7]. Hence, this method is currently under tremendous pressure due to environmental concerns.

Most of the common salt used for preservation is discharged into effluent when the salted hides and skins are taken for processing in tanneries. Soaking, the first unit process of leather making, alone generates nearly 40-50% of the total salinity and Total dissolved solids in the effluent emanating from leather processing. It is also significant that there is no cost-effective treatment system available as of now for treatment of salinity and TDS present in the effluent. The need for an eco-acceptable curing system is now being increasingly recognized. Due to this reason alternative to salt curing and low salt curing methods are being explored intensively. Researchers and scientists have investigated and developed scores of preservation systems. Possibilities of using potassium chloride, sodium sulfite, sodium chlorite and preservatives such as benzalkonium chloride, antibiotics such as aureomycin, terramycin, radiation

prelucrării. La nivel global, cel mai des practică metodă de conservare a pielii este sărarea. Această metodă utilizează sare comună în proporție de aproximativ 50-60% din greutatea pieilor [2]. Sarea este un conservant versatil, având atât capacitate de deshidratare, cât și potențial bacteriostatic. Cel mai semnificativ neajuns al sării îl reprezintă opțiunile limitate de eliminare după utilizare și, în consecință, acumularea de salinitate și de materii solide dizolvate totale în apele de suprafață și în cele subterane [3]. La un nivel primar, sarea ca agent de conservare este o substanță chimică anorganică identificată ca poluant. Într-adevăr, natura inerentă specifică sării ridică probleme referitoare la impactul asupra mediului [4]. Acest lucru se datorează inerției sale și perturbării activităților biologice ale solului care facilitează apariția aridității ecosistemelor terestre și acvatice expuse la aceasta. Gradul de salinitate a efluenților din tăbăcării este determinat ca substanțe solide dizolvate totale (TDS) la care contribuie în principal clorurile. Mai mult, impuritățile asociate cu sărurile, precum cuprul și fierul, agravează situația, având un efect toxic la nivel de microorganism. Concentrația de sare sau tăria ionică poate cauza o mică scădere a solubilității compușilor organici nepolari printr-un proces cunoscut ca salifiere [5]. Evacuarea necontrolată a efluenților din tăbăcării în acumulări naturale de apă crește nivelul de poluare a mediului și riscurile de sănătate [6, 7]. Prin urmare, această metodă de conservare a pieilor se află în prezent sub o presiune imensă din cauza preocupărilor legate de mediu.

Cea mai mare parte din cantitatea de sare comună utilizată pentru conservare este eliminată în efluentul rezultat la prelucrarea pieilor în tăbăcării. Doar la înmuiere, prima etapă din procesul de prelucrare a pielii, în efluenți ajunge aproximativ 40-50% din concentrația totală de sare și din substanțele solide dizolvate totale care rezultă din acest proces. Semnificativ este și faptul că în acest moment nu există un sistem de tratament rentabil pentru reducerea concentrației de săruri și a substanțelor solide dizolvate totale prezente în efluenți. În prezent se admite din ce în ce mai mult necesitatea unui sistem de tratare acceptabil din punct de vedere ecologic. Din acest motiv, se cercetează intensiv metode alternative pentru conservarea cu săruri sau metode de conservare cu conținut redus de sare. Cercetătorii și oamenii de știință au investigat și dezvoltat zeci de sisteme de conservare. S-a explorat și posibilitatea de a utiliza clorură de potasiu, sulfid de sodiu, clorură de

using gamma rays and use of electron beams for preserving the skin and hide have also been explored [8-17]. Use of formaldehyde as the curing agent and hypo are also reported in the literature [18]. A novel method of preserving the skin by using silica gel has also evoked considerable interest [19]. The use of saturated solutions of boric acid has also been explored at laboratory scales [20]. Conventional alternatives like air-drying and refrigeration also suffer from inherent short comings [21]. High cost and sub-optimal preservation efficiency are the main factors for many of these methods not being adopted at commercial levels. Development of an alternative preservation technique shall take into consideration the ease of practice, cost effectiveness and feasibility given the technological and economical status of this activity [22-26]. Only a method which takes into consideration all these parameters can provide a long lasting solution to the long awaiting problem. In the present study, an attempt has been made to substitute salt partially with very minimal quantities of Soda ash and Magnesium oxide which produce synergetic effects for preservation and fulfill criteria for an ecological curing system. Based on the experiments it has been found that two low-salt combinations with 20% salt with 2% Soda ash and 2% Magnesium oxide with 20% salt could effectively function as preservative chemicals with decrease in salinity contamination of eco-systems.

MATERIALS AND METHODS

Freshly flayed South Indian origin goat skins of average weight one kilo and area of 5 sq.ft. per skin were taken for the study and were cut into two halves. The left halves were taken for experimental purpose and the right halves were taken for conventional salt curing to serve as control for comparison. The 20% salt and 2% Magnesium oxide premixed preservative was applied on the flesh side of left half skins (all percentages based upon the weight of the skin). Another batch of half skins were treated with 20% sodium chloride and 2% Soda ash mixture as in the previous experiment. For conventional experiments 40% salt was applied on the flesh side of the right half of skins. The skins were folded and stored at the ambient temperature of 32-35°C. The skins were monitored

sodiu și conservanți precum clorura de benzalconiu, antibiotice precum aureomicina, teramicina, radiații cu raze gamma și electroni accelerați pentru a conserva pielea [8-17]. În literatură se raportează și utilizarea formaldehidei și a hiposulfatului de sodiu ca agenți de conservare [18]. O metodă nouă de conservare a pielii care a suscitât un interes semnificativ este cea în care se utilizează silicagel [19]. La nivel de laborator s-a explorat și utilizarea unor soluții saturate de acid boric [20]. Alternative convenționale precum uscarea la aer și refrigerarea au, la rândul lor, neajunsuri [21]. Costul ridicat și eficiența de conservare sub nivelul optim reprezintă factorii principali care au dus la neadoptarea multor asemenea metode la scară comercială. Dezvoltarea unei tehnici alternative de conservare va lua în considerare ușurința de utilizare, rentabilitatea și fezabilitatea, având în vedere stadiul tehnologic și economic al acestei activități [22-26]. Numai o metodă care ia în calcul toți acești parametri poate să ofere o soluție pe termen lung acestei probleme ce așteaptă de mult timp o rezolvare. În acest studiu, s-a încercat substituirea parțială a sării cu cantități minime de sodă calcinată și oxid de magneziu care produc efecte sinergetice de conservare și îndeplinesc criteriile pentru un sistem de conservare ecologic. În urma experimentelor s-a constatat că două combinații cu cantitate redusă de sare, și anume: 20% sare cu 2% sodă calcinată și 2% oxid de magneziu cu 20% sare, ar putea constitui conservanți eficienți, având ca rezultat reducerea contaminării cu sare a ecosistemelor.

MATERIALE ȘI METODE

Studiul s-a efectuat pe piei de caprine proaspăt jupuite provenite din sudul Indiei, cântărind aproximativ un kilogram și având o suprafață de 0,46 m² per piele, care au fost tăiate în două jumătăți. Jumătatea stângă a fost supusă încercărilor experimentale, iar cea dreaptă a fost tratată în mod convențional cu sare, servind drept martor pentru comparație. Un conservant preparat din 20% sare și 2% oxid de magneziu amestecate în prealabil s-a aplicat pe partea de carne a jumătăților de piei din partea stângă (toate procente sunt raportate la greutatea pielii). Pe un alt lot de piei s-a aplicat un amestec de 20% clorură de sodiu și 2% sodă calcinată, la fel ca în experimentul anterior. La experimentele convenționale s-a aplicat 40% sare pe partea de carne a jumătăților de piei din partea dreaptă. Pieile au fost împăturite și depozitate la temperatura camerei de 32-

periodically for physical changes like smell and hair slip, which are indications for putrefaction [27]. Only skins which were preserved well were further processed into finished leather and evaluated through chemical analysis, physical testing and visual assessment. The efficacy of the systems was systematically assessed using parameters such as moisture content, total extractable nitrogen, bacterial count, shrinkage temperature of the tanned leather, pollution load and physical properties of finished leather.

Determination of Bacterial Count

Preserved skin pieces weighing 5 gm per piece were taken and each piece was soaked in the 50 ml sterile water and the skin extract was prepared by shaking in the orbital shaker at 200 rpm for 30 minutes. Soak liquor measuring 1 ml was taken in 9 ml of sterile water and shaken well to get uniform suspension of the bacteria. A volume of 0.1 ml of the respective diluted solution was taken in sterile Petri plates and molten nutrient agar at 40°C was poured and shaken gently to get uniform distribution of the bacteria. The plates were incubated at 37°C for 48 hours and the number of colonies on the agar medium was calculated [28].

Determination of Nitrogen Content

The preserved skin samples of known weight (5 gms) were treated with ten times (by volume) its weight of distilled water, shaken well in a bottle for 3 hours at an r.p.m. of 30-35. The liquor was then filtered, digested and the amount of nitrogen was determined using Kjeldahl method of extraction [29].

Determination of Hydrothermal Stability of the Skin

The thermal stability of collagen is an important property for the assessment of the quality of skin, as it indicates indirectly any structural destabilization of the skin matrix due to microbial attack. The thermal stability of stock is normally assessed by shrinkage temperature [30]. Theis shrinkage meter was used to determine the shrinkage temperature of the tanned skin preserved by both experimental and conventional methods.

35°C. Pieile au fost monitorizate periodic în vederea detectării modificărilor fizice precum mirosul și căderea părului, care sunt indicatori ai putrefacției [27]. Doar pieile care s-au păstrat bine au fost prelucrate în continuare în piei finite și au fost evaluate prin analize chimice, teste fizice și evaluare vizuală. Eficiența sistemelor a fost evaluată sistematic utilizând parametri precum conținutul de apă, azotul total extractibil, conținutul de germeni, temperatura de contracție a pielii tăbăcite, gradul de poluare și proprietățile fizice ale pielii finite.

Determinarea conținutului de germeni

S-au prelevat probe de piele conservată cântărind 5 g bucata; fiecare probă a fost înmuiată în 50 ml apă sterilizată, iar extractul de piele a fost preparat prin agitare în agitator la 200 rpm timp de 30 de minute. S-a introdus 1 ml din lichidul de înmuiere în 9 ml apă sterilizată și agitat bine pentru a obține o suspensie uniformă a bacteriilor. S-a introdus o cantitate de 0,1 ml din soluția diluată în vase Petri sterilizate, s-a turnat agar nutritiv topit la 40°C și s-a agitat ușor pentru a obține o distribuție uniformă a bacteriilor. Vasele au fost incubate la 37°C timp de 48 de ore și s-a calculat numărul de colonii pe mediul de cultură [28].

Determinarea conținutului de azot

Probele de piei conservate cu greutate cunoscută (5 g) au fost tratate cu apă distilată în cantitate de zece ori mai mare decât greutatea acestora (în volum), s-au agitat bine într-un flacon timp de 3 ore la 30-35 rpm. Lichidul a fost apoi filtrat, digerat și s-a calculat conținutul de azot prin metoda de extracție Kjeldahl [29].

Determinarea stabilității hidrotermice a pielii

Stabilitatea termică a colagenului este o caracteristică importantă pentru determinarea calității pielii, deoarece indică în mod indirect orice destabilizare a structurii pielii cauzată de atacuri microbiene. Stabilitatea termică a stocului de piei se evaluează în mod normal calculând temperatura de contracție [30]. S-a utilizat dispozitivul Theis pentru a determina temperatura de contracție a pieilor tăbăcite conservate atât prin metode experimentale, cât și convenționale.

Pollution Load Generated in Leather Processing

The spent liquor from the soaking operation was quantitatively collected and analyzed for parameters such as Biochemical Oxygen Demand (BOD), Chemical Oxygen Demand (COD), Total Dissolved Solids (TDS), Total Suspended Solids (TSS) and Chlorides (Cl) using standard analytical procedures [29]. The results are expressed in terms of emission in mg per kg of the raw material and presented in Table 5.

Physical Strength Properties of Leather

The preserved skins were converted to finished leathers and tested for physical strength properties. After conditioning the leather at $20 \pm 2^\circ\text{C}$ and $65 \pm 2\%$ relative humidity over a period of 48 hours, the properties such as tensile strength, elongation at break, tear strength and grain crack were assessed in comparison with conventional salt cured skins using standard methods [31]. The results are presented in Table 6.

RESULTS AND DISCUSSION

Table 1 shows the effect of new skin preservation systems in comparison with conventional method of salting. Experimental skins showed no degradation and odour was absent. Table 2 shows bacterial count of preserved skin for a minimum period of 14 days. The experimental methods of preservation exhibited lower bacterial count compared to conventionally cured skins. This shows that the experimental skins are well preserved against the autolytic microorganisms present in hide and skins. Table 3 shows the total extractable nitrogen for the skins preserved with less salt methods and control. Total extractable nitrogen is directly proportional to skin degradation. The decrease in volatile nitrogen content in the experiment is probably due to the fact that the use of Magnesium oxide and Soda ash inhibits the enzyme responsible for protein degradation.

Gradul de poluare generat la prelucrarea pielii

Lichidul eliminat în urma operațiunii de înmuiere a fost colectat cantitativ și analizat în vederea determinării unor parametri precum consumul biochimic de oxigen (CBO), consumul chimic de oxigen (CCO), substanțele solide dizolvate totale (TDS), substanțele solide în suspensie totale (TSS) și clorurile (Cl) utilizând proceduri standard de analiză [29]. Rezultatele sunt exprimate în emisii în mg per kg de materie primă și sunt prezentate în Tabelul 5.

Caracteristici de rezistență fizico-mecanică a pielii

Pieile conservate au fost prelucrate în piei finite și testate pentru a determina caracteristicile de rezistență fizico-mecanică. După condiționarea pielii la $20 \pm 2^\circ\text{C}$ și $65 \pm 2\%$ umiditate relativă pe o perioadă de 48 de ore, s-au evaluat caracteristici precum rezistența la rupere, alungirea la rupere, rezistența la sfâșiere și crăparea feței în comparație cu cele ale pieilor conservate în mod convențional cu sare utilizând metode standard [31]. Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 6.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Tabelul 1 arată efectul noilor sisteme de conservare a pielii în comparație cu metoda convențională de sărare. Probele experimentale nu au prezentat degradare, iar mirosul a fost absent. Tabelul 2 arată conținutul de germeni la pieile conservate timp de minim 14 zile. Metodele experimentale de conservare au indus un conținut de germeni mai mic în comparație cu cel al pieilor conservate în mod convențional. Acest lucru demonstrează că probele experimentale au fost bine ferite de acțiunea microorganismelor autolitice prezente în piei. Tabelul 3 indică azotul total extractibil pentru pieile conservate cu metode ce utilizează mai puțină sare și pentru probele martor. Azotul total extractibil este direct proporțional cu degradarea pielii. Scăderea conținutului de azot volatil în cadrul experimentului se datorează probabil faptului că oxidul de magneziu și soda calcinată inhibă enzima responsabilă de degradarea proteinelor.

Table 1: Assessment of preservation system
Tabelul 1: Evaluarea sistemului de conservare

Method <i>Metodă</i>	Days <i>Zile</i>					
	15 days <i>15 zile</i>			30 days <i>30 de zile</i>		
	1	2	3	1	2	3
20% salt with 2% Magnesium oxide <i>20% sare cu 2% oxid de magneziu</i>	Nil <i>Nul</i>			Nil <i>Nul</i>		
20% salt with 2% Soda ash <i>20% sare cu 2% sodă calcinată</i>	Nil <i>Nul</i>			Nil <i>Nul</i>		
Conventional 40% salt <i>Convențional, 40% sare</i>	Nil <i>Nul</i>			Nil <i>Nul</i>		

1 - hair slip; 2 - odor; 3 - signs of putrefaction
1 - căderea părului; 2 - miros; 3 - semne de putrefacție

Table 2: Bacterial count in the preserved skins
Tabelul 2: Conținutul de germeni în pieile conservate

Duration of preservation <i>Durata conservării</i>	20% salt with 2% Magnesium oxide <i>20% sare cu 2% oxid de magneziu</i>	20% salt with 2% Soda ash <i>20% sare cu 2% sodă calcinată</i>	Conventional 40% salt <i>Convențional, 40% sare</i>
Fresh <i>Proaspăt</i>	3×10^3	2×10^3	2×10^3
1 day <i>1 zi</i>	8×10^{10}	7×10^{10}	9×10^{10}
7 days <i>7 zile</i>	6×10^{10}	6×10^{10}	7×10^{10}
14 days <i>14 zile</i>	5×10^{10}	5×10^{10}	6×10^{10}

Samples drawn from two skins for analysis of each experiment.
Probe prelevate de la două piei pentru fiecare experiment.

Table 3: Total extractable nitrogen (g/kg) of the preserved skins
Tabelul 3: Azot total extractibil (g/kg) la pieile conservate

Duration of preservation <i>Durata conservării</i>	20% salt with 2% Magnesium oxide <i>20% sare cu 2% oxid de magneziu</i>	20% salt with 2% Soda ash <i>20% sare cu 2% sodă calcinată</i>	Conventional 40% salt <i>Convențional, 40% sare</i>
0 h <i>0 h</i>	2.30±0.10	2.35±0.10	2.40±0.10
12 h <i>12 h</i>	2.60±0.10	2.75±0.10	2.70±0.10
1 day <i>1 zi</i>	2.75±0.10	3.00±0.10	3.90±0.10

Table 3: Continued
Tabelul 3: Continuare

Duration of preservation <i>Durata conservării</i>	20% salt with 2% Magnesium oxide <i>20% sare cu 2% oxid de magneziu</i>	20% salt with 2% Soda ash <i>20% sare cu 2% sodă calcinată</i>	Conventional 40% salt <i>Convențional, 40% sare</i>
2 days 2 zile	3.35±0.10	3.60±0.10	3.80±0.10
4 days 4 zile	3.70±0.10	3.80±0.10	3.95±0.10
7 days 7 zile	4.80±0.10	4.75±0.10	4.65±0.10
14 days 14 zile	5.50±0.10	5.60±0.10	5.75±0.10

Values given are mean value of two determinants.
Valorile indicate reprezintă media a două determinări.

Shrinkage temperature of the leathers processed from conventional and less salt cured skins are comparable as shown in Table 4. Significantly, a substantial decrease (up to 60%) in chlorides and TDS was observed in the new methods of preservation compared to the conventional method of salting as shown in Table 5. Importantly, the leathers obtained from the skins cured with new systems possessed similar strength properties as that of leathers obtained from conventional method of salting (Table 6). This is an additional proof that this new method of curing has not damaged the protein matrix or skin quality.

Temperatura de contracție a pieilor prelucrate plecând de la pieile conservate convențional și cu mai puțină sare sunt comparabile, așa cum indică Tabelul 4. În mod semnificativ s-a observat o scădere substanțială (până la 60%) a clorurilor și a substanțelor solide dizolvate totale la noile metode de conservare în comparație cu metoda convențională de sărare, așa cum indică Tabelul 5. Un fapt important este că pieile finite obținute din pieile conservate cu noile sisteme au prezentat proprietăți de rezistență fizico-mecanică similare cu cele ale pieilor conservate prin metoda convențională de sărare (Tabelul 6). Acest fapt constituie o dovadă în plus că noua metodă de conservare nu a deteriorat matricea proteică sau calitatea pielii.

Table 4: Shrinkage temperature (in °C) of the preserved skins
Tabelul 4: Temperatura de contracție (în °C) a pieilor conservate

Type of sample <i>Tip de probă</i>	Shrinkage temperature, °C <i>Temperatură de contracție, °C</i>
20% salt with 2% Magnesium oxide <i>20% sare cu 2% oxid de magneziu</i>	106±1°C
20% salt with 2% Soda ash <i>20% sare cu 2% sodă calcinată</i>	103±1°C
Conventional 40% salt <i>Convențional, 40% sare</i>	100±1°C

Values given are mean value of two determinants.
Valorile indicate reprezintă media a două determinări.

Table 5: Pollution load generated in the soaking process
 Tabelul 5: Gradul de poluare generată în timpul procesului de înmuiere

Parameters <i>Parametri</i>	Pollution load generated (g/kg of raw material) <i>Grad de poluare generată (g/kg materie primă)</i>		
	20% salt with 2% Magnesium oxide <i>20% sare cu 2% oxid de magneziu</i>	20% salt with 2% Soda ash <i>20% sare cu 2% sodă calcinată</i>	Conventional 40% salt <i>Convențional, 40% sare</i>
BOD <i>CBO</i>	8±1	9±1	9.5±1
COD <i>CCO</i>	16±1	17±1	26±1
TDS <i>Substanțe solide dizolvate totale</i>	130±5	125±5	264±5
TSS <i>Substanțe solide în suspensie totale</i>	8±0.5	9±1	21±1
Cl <i>Cl</i>	80±5	75±2	195±5

Values given are mean value of two determinants.
 Valorile indicate reprezintă media a două determinări.

Table 6: Physical properties of leather
 Tabelul 6: Proprietățile fizico-mecanice ale pielii

Parameters <i>Parametri</i>	20% salt with 2% Magnesium oxide <i>20% sare cu 2% oxid de magneziu</i>	20% salt with 2% Soda ash <i>20% sare cu 2% sodă calcinată</i>	Conventional 40% salt <i>Convențional, 40% sare</i>
Tensile strength (kg/cm ²) <i>Rezistență la rupere (kg/cm²)</i>	200±5	210±5	205±5
Elongation at break (%) <i>Alungire la rupere (%)</i>	45±3	47±3	42±2
Tear strength (N) <i>Rezistență la sfâșiere (N)</i>	26±2	28±2	26±2
Lastometer (kg/mm) <i>Dinamometru (kg/mm)</i>			
Load grain crack (kg) <i>Crăparea feței la tracțiune (kg)</i>	18±0.5	18±0.5	17±0.5
Distension at grain crack (mm) <i>Alungire la crăparea feței (mm)</i>	10±0.5	11±0.5	9±0.5

Values given are mean value of two determinants.
 Valorile indicate reprezintă media a două determinări.

CONCLUSIONS

The new skin preservation system resulted in more than 60% reduction in chlorides and total dissolved solids in the leather processing effluents. The new curing system has been found to be effective in preserving the skin as demonstrated by the various parameters studied and the final leather quality. The application methodology of the curing agent has been maintained the same as that of the conventional system. Since the new preservation methodologies do not require any sophisticated instruments or new skills, there lies a great potential for the system to emerge as viable alternative for the conventional salt preservation system. As salinity reduction is a global priority, this new process is an ecologically and economically viable option for skin preservation.

CONCLUZII

Noul sistem de conservare a pieilor a avut ca rezultat o reducere a clorurilor și a substanțelor solide dizolvate totale de peste 60% în efluenții de la prelucrarea pieilor. S-a considerat că noul sistem de conservare este eficient la conservarea pieilor, așa cum demonstrează diverșii parametri studiați și calitatea finală a pielii. Metodologia de aplicare a agentului de conservare a fost aceeași ca în sistemul convențional. Întrucât noile metodologii de conservare nu necesită instrumente sofisticate sau abilități noi, acest sistem are un mare potențial de a deveni o alternativă viabilă pentru sistemul convențional de conservare cu sare. Din moment ce reducerea cantității de sare este o prioritate la nivel global, acest nou proces reprezintă o opțiune viabilă pentru conservarea pielii atât din punct de vedere economic, cât și ecologic.

REFERENCES

1. Shede, P.N., Kanekar, P.P., Polkade, A.V., Sarnaik, S.S., Dhakephalkar, P.K., Chiplonkar, S.A., Nilegaonkar, S.S., Effect of microbial activities on stored raw buffalo hide, *J. Env. Biol.*, **2009**, 30, 983-988.
2. Hausam, W., Progress report of the curing of hides and skins 1937 - 1949, *J. Soc. Leather Tech. Chem. Assoc.*, **1951**, 35, 44.
3. Moretton, J., Baro, P., Daquino, M., Genotoxic potential of waste waters from a leather industry, *Water Air Soil Poll.*, **1992**, 63, 81-85.
4. Kayaalp, N., Ersahin, M.E., Ozgun, H., Koyuncu, I., Kinaci, C., A new approach for chemical oxygen demand measurement at high salinity and low organic matter samples, *Environ. Sci Pollut Res*, **2010**, 17, 1547-1552.
5. Mwinyihija, M., Ecotoxicological diagnosis in the tanning industry, Springer, New York, **2010**.
6. Murugesan, A.G., Ramathilaga, A., Ponselvan, J.K.S., Michael, R.D., Immunotoxicity of tannery effluent to the freshwater fish Cyprinous carpio, *Bull Environ Contam Toxicol*, **2012**, 88, 639-643.
7. Mwinyihija, M., Meharg, A., Dawson, J., Strachan, N.J.C., Killham, K., An exotoxicological approach to assessing the impact of tanning industry effluent on river health, *Arch. Environ. Contam. Toxicol*, **2006**, 50, 316-324.
8. Floqi, T., Vezi, D., Malollari, I., Identification and evaluation of water pollution from Albanian tanneries, *Desalination* **2007**, 213, 56-64.
9. Bailey, D.G., Evergreen hide market ready, *Leather Manuf*, **1997**, 115, 22-26.
10. Bailey, D.G., Gosselin, J.A., The preservation of animal hides and skins with potassium chloride, *J. Am. Leather Chem. Assoc*, **1996**, 91, 317-333.
11. Berwick, P.G., Gerbi, S.A., Russel, A.E., Use of antibiotics for short-term preservation, *J. Soc. Leather Tech. Chem. Assoc*, **1996**, 74, 142-150.
12. Cooper, D.R., Galloway, A.C., Short-term preservation of hides and skins. Storage for three weeks, *J. Soc. Leather Tech. Chem. Assoc*, **1974**, 58, 120-124.
13. Cordon, T.C., Jones, H.W., Naghski, J., Jiffee, J.W., Benzalkonium chloride as a preservative for hide and skin, *J. Soc. Leather Tech. Chem. Assoc*, **1964**, 59, 317-326.
14. Didato, D.T., Steele, S.R., Stockman, G.B., Bailey, D.G., Recent developments in the short-term preservation of cattle

- hides, *J. Am. Leather Chem. Assoc*, **2008**, 103, 383-392.
15. Stockman, G., Didato, D.T., Hurlow, E., Antibiotics in hide preservation and bacterial control, *J. Am. Leather Chem. Assoc*, **2007**, 102, 62-67.
 16. Vankar, P.S., Dwivedi, A.K.R., Sodium sulphate as a curing agent to reduce saline chloride ions in the tannery effluent at Kanpur: A preliminary study on techno-economic feasibility, *Desalination*, **2006**, 201, 14-22.
 17. Vankar, P.S., Dwivedi, A.K.R., Sulphates for skin preservation – a novel approach to reduce tannery effluent salinity hazards, *J Hazard Mater*, **2009**, 163, 207-212.
 18. Sharpshouse, J.H., Kinwari, G., Formaldehyde – Preservation of rawhides and skins, *J. Soc. Leather Tech. Chem. Assoc*, **1978**, 62, 119-123.
 19. Kanagaraj, J., Chandrababu, N.K., Sadulla, S., Rajkumar, V.S., Visalakshmi, G., Kumar, N.C., A new approach to less-salt preservation of raw skin/hide, *J. Am. Leather Chem. Assoc*, **2000**, 95, 368-374.
 20. Barrett, J.C., Bactericides for pre-treatment in suspension drying of hides and skins, *J. Soc. Leather Tech. Chem. Assoc*, **1983**, 67, 74-85.
 21. Haines, B.M., Conservation of cattle hide by freezing, *J. Soc. Leather Tech. Chem. Assoc*, **1981**, 65, 41.
 22. Babu, T.G., Nithyanand, P., Babu, N.K.C., Pandian, S.K., Evaluation of cetyltrimethylammonium bromide as a potential short-term preservative agent for stripped goat skin, *World J. Microbiol. Biotechnol*, **2009**, 25, 901-907.
 23. John Sundar, V., Muralidharan, C., Eco-benign skin preservation through salt substitution – a low salt approach, *Desali. Water Treat*, **2009**, 11, 1-4.
 24. Kanagaraj, J., John Sundar, V., Muralidharan, C., Sadulla, S., Alternatives to sodium chloride in prevention of skin protein degradation – a case study, *J. Cleaner Prod*, **2005**, 13, 825-831.
 25. Rai, C.L., Suriyanarayanan, M., Sivasamy, A., Chandrasekaran, F., Pollution prevention by salt free preservation, *Int J Env Eng*, **2009**, 1, 295-305.
 26. Vedaraman, N., John Sundar, V., Rangasamy, T., Muralidharan, C., Bio-additive aided Skin preservation – An approach for salinity reduction, *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2009**, 9, 4, 251-257.
 27. Sivaparvathi, M., Nandy, S.C., Evaluation of preservatives for skin preservation, *J. Am. Leather Chem. Assoc*, **1974**, 69, 349-362.
 28. Cruickshank, R., Determination of bacterial count method, *Medical Microbiol*, **1965**, 20, 768-769.
 29. Eaton, A.D., Clesceri, L.S., Greenberg, A.E., Standard methods of the examination of water and wastewater, 19th Edn, APHA, Washington DC, **1995**.
 30. Society of Leather Technologists Chemists Association, Official methods of Analysis, **1965**.
 31. ISO standards, Physical test Methods, ISO 3376:**2002**.