

## Saponini kestena – “zelena” sredstva za pranje sirove vune

Tanja Pušić, Agata Vinčić, Željko Knezić, Zorana Kovačević, Tihana Dekanić

Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet, Zagreb, Hrvatska

\*Dopisni autor: [tanja.pusic@tff.unizg.hr](mailto:tanja.pusic@tff.unizg.hr)

Prispjelo: 22. siječnja 2025.

Prihvaćeno: 23. ožujka 2025.

UDK 677.027.25:677.016.25



Ovaj je rad licenciran pod licencom  
[Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

### Izvorni znanstveni rad\*\*

*Problemi onečišćenja otpadnih voda različitim zagađivačima iz procesa oplemenjivanja i njege tekstilija zahtijevaju traženje rješenja za ovaj disperzni sustav i njegove složene mehanizme. Za promociju održivosti i kružnog gospodarstva uvode se ekološki prihvatljiva sredstva, a obrtništvo i rukotvorstvo sve više koriste prirodna sredstva. U ovom istraživanju provjerena je mogućnost pranja sirove vune saponinima divljeg kestena i pitomog kestena kao prirodnih i zelenih proizvoda. U prvoj fazi istraživanja provedena je analiza divljeg kestena i pitomog kestena na osnovi ukupne aktivne tvari i vrijednosti pH. U drugoj fazi ispitana je učinkovitost pranja domaće sirove vune ovce pasmine “Lička pramenka”. Završno, nakon procesa pranja, analizirana su svojstva vunениh vlakana i sastav otpadne vode procesa pranja kako bi se potvrdio koncept funkcionalnosti i održivosti.*

**Ključne riječi:** „zelena” sredstva; saponini kestena; pranje vune; otpadna voda

### Original scientific paper\*\*

#### Chestnut saponins – “green” scouring agents for raw wool

*The problems of wastewater contamination with various pollutants from the textile finishing and care process require the search for a solution to this dispersed system and its complex mechanisms. In order to promote sustainability and a circular economy, environmentally friendly products are being introduced and natural products are increasingly being used in arts and crafts. In this study, a comparison was made between horse chestnut and sweet chestnut saponins as natural and green products. In the first phase of the study, an analytical evaluation of the horse chestnut and sweet chestnut was carried out based on the total active substance and pH value. In the second phase, the washing performance of domestic raw wool, the sheep breed “Lička pramenka” was tested. Finally, after the washing process, the properties of the wool fibres and the composition of the wastewater were analysed to verify the concept of functionality and sustainability.*

**Keywords:** “green” agents; chestnut saponins; wool scouring; wastewater

---

\*\*Izlaganje na 17. znanstveno-stručnom savjetovanju „Tekstilna znanost i gospodarstvo”, 28. siječnja 2025., Zagreb, Hrvatska

## 1. Uvod

Problemi onečišćenja tla, vode i zraka uzrokovani velikim količinama mikro- i/ili nano-plastike oslobođene iz primarnih i sekundarnih izvora potakli su rasprave o održivosti i nametnuli prednosti prirodnih sirovina. Vuna je sirovina koja se već dugi niz godina koristi u tekstilnoj industriji i drugim industrijskim sektorima, budući da se kao izvrstan materijal može iskoristiti na razne načine [1]. Prema [2] „ovce su ekonomski idealna tvornica jer daju mlijeko, meso i vunu a proizvode minimalan otpad. Budući da su vunena vlakna prirodna, obnovljiva i biorazgrađiva, ona su možda najodrživiji resurs u odnosu na ostala vlakna“.

Razvoj proizvoda i tehnologija za preradu prema načelima održivosti otvorio je nove putove za istraživanje kako bi se vuna, koja je često neželjeni otpad, mogla komercijalizirati kao vrijedna održiva sirovina. Potpunu održivost i sigurnost funkcionalnih tekstilnih mješavina vune potvrđuje BlueSign® oznaka koja jamči da se proizvodnja odvija u skladu sa strogim sigurnosnim i ekološkim standardima [3].

Međutim, vuna sadrži različite primjese, poput prljavštine i masnoća, koje je potrebno ukloniti prije daljnje obrade [4]. Ukupna količina nečistoća u masnoj, odnosno sirovoj vuni je oko 35 do 40 %, a ponekad i više, ukupne mase runa. Masna sirova vuna čisti se obradom / pranjem s oko 1 % površinski aktivne tvari u nekoliko kupelji [5], a *International Wool Textile Organization* (IWTO) obradu vune pranjem definira kao proces u vrućoj vodi i deterdžentu kako bi se uklonile prirodne i stečene primjese (masti, voskovi, proteini i druge komponente kao i prljavština, ulje i druge nečistoće) [6].

Proces pranja sirove vune može se provoditi na različite načine, a rezultat procesa je otpadna voda s određenim stupnjem kontaminacije i opterećenje okoliša [7,8]. Zbog razlika između različitih pasmina ovaca s obzirom na kontaminante koji nisu vuna, ne mogu se primijeniti standardizirani procesni parametri [4]. Bez obzira na procesne parametre, svrha pranja vune je uklanjanje nečistoća, odnosno primjesa uz očuvanje fizikalnih i mehaničkih svojstava vunenog vlakna koliko god je to moguće [9], pri čemu je važno optimirati procesne parametre za potrebe industrije i obrtnika.

Ovo istraživanje povezano je s projektom promicanja održivosti, u kojem je jedan od zadataka istražiti mogućnosti pranja domaće sirove vune alternativnim - prirodnim sredstvima kako bi se dobila čista vuna za rukotvorine.

Poznato je da su saponini prirodne površinski aktivne tvari koje imaju sposobnost čišćenja različitih površina [10]. Izvori ovih bioaktivnih spojeva su

uglavnom biljke, neki morski organizmi i kukci [11,12]. Saponinima se pripisuje čitav niz drugih aktivnosti, a posebice njihova farmakološka svojstva. Građeni su od glikozidne (šećerne) i neglikozidne komponente ili aglikona, koji se naziva i sapogenin. Aglikon predstavlja skelet izgrađen od prekursora oksidoskvalena s 30 atoma ugljika, najčešće triterpena i steroida, na koje su vezani glikozidi – šećeri [13,14].

Kao izvor saponina u ovom istraživanju odabrani su kesteni rasprostranjeni u ruralnim i urbanim područjima Hrvatske. Divlji kesten, *Aesculus hippocastanum*, listopadna je biljka iz porodice *Sapindaceae* čiji kesteni nisu jestivi već se koriste u druge svrhe (izvor škroba, hrana za konje, ljekoviti pripravci za vene i dr.). Kesteni mogu biti korisni za pranje rublja zbog saponina koje sadrže, a mnogi ih smatraju prirodnim deterdžentom. Njihov ekstrakt uglavnom se sastoji od escina i mješavine triterpenoidnih saponina ( $\alpha$ - i  $\beta$ -escin). Escini čine bogatu obitelj saponina (saponozida), a najaktivnije su komponente u sjemenu (kestenu) dok ih plod (bodljikava ovojnica) sadrži u znatno manjim količinama [15,16].

Pitomi kesten (*Castanea sativa* Mill.) je listopadno drvo iz porodice bukvi (*Fagaceae*) [17], a posebno je cijenjen zbog visokog udjela ugljikohidrata i bezglutenske prirode. Glavni sastojak svježeg kestena je voda, a ovisno o vrsti kestena suha tvar sadrži škrob i polisaharide (do 25 %) [18]. Za razliku od divljeg kestena, ekstrakt *Castanea sativa* Mill. može biti potencijalni izvor prirodnih tanina s mogućom primjenom u prehrani i terapiji [19].

Problematika ovoga rada obuhvaća analizu učinka procesa pranja sirove vune u suspenziji ploda divljeg kestena i ploda pitomog kestena kao prirodnih i zelenih proizvoda koji sadrže saponine. U prvoj fazi provedena je osnovna analitička procjena, ekstrakcija i izolacija aktivnih sastojaka divljeg i pitomog kestena. U drugoj fazi, učinak pranja oba ploda kestena ispitan je na domaćoj sirovoj vuni pasmine ovaca "Lička pramenka". Nakon procesa pranja analizirana su spektralna svojstva opranih uzoraka vune i stupanj oštećenja, te sastav otpadne vode kako bi se provjerio koncept funkcionalnosti i održivosti.

## 2. Eksperimentalni dio

### 2.1. Materijal

Sirova vuna (R-WO) pasmine „Lička pramenka“ odabrana je za provjeru učinka procesa pranja u suspenziji ploda divljega i pitomoga kestena.

Plodovi divljeg kestena (hc) sakupljeni su u zapadnom dijelu grada Zagreba, a plodovi pitomog kestena (sc) na području Majura, oba u listopadu 2024. godine. Plodovi su skladišteni u suhim i tamnim uvjetima.

## 2.2. Postupci

### 2.2.1. Priprema suspenzije ploda kestena

Suspenzija divljeg i pitomog kestena pripravljena je stupnjevitim postupkom. Plodovima je uklonjena ljuska, a sjemenke mase 100 g narezane su na čistoj tvrdoj podlozi na četvrtine i stavljene u laboratorijsku čašu u koju je dodano 2 L destilirane vode. Postupak pripreme suspenzije odvijao se na magnetskoj miješalici pri  $400 \text{ min}^{-1}$  pri  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  tijekom 2 sata. Suspenzija je ohlađena tijekom noći, kako bi se nakon uklanjanja kore s plodova filtrirala. Izolirana količina kestena usitnjena je u blenderu i vraćena u filtrat, a priređena suspenzija spremljena u staklene boce i skladištena u tamnom prostoru.

### 2.2.2. Proces određivanja iskoristivosti

Prije procesa pranja plodom divljeg i pitomog kestena, iskoristivost je određena internim postupkom konvencionalnog pranja (L) u pet kupelji s međufaznim cijedenjem, tab.1.

Tab.1 Protokol za određivanje iskoristivosti

Kupelj	Sastav	Uvjeti
I	2 g/L Felosan RG-N (CHT)* 0.05 g/L $\text{Na}_2\text{CO}_3$	$50 \text{ }^\circ\text{C}$ , 5 min
II	1 g/L Felosan RG-N 0,3 g/L $\text{Na}_2\text{CO}_3$	$50 \text{ }^\circ\text{C}$ , 5 min
III	0,2 g/L Felosan RG-N	$50 \text{ }^\circ\text{C}$ , 5 min
IV	Destilirana voda	$50 \text{ }^\circ\text{C}$ , 5 min
V	Destilirana voda	5 min

\* Felosan RG-N - neionsko sredstvo na bazi etoksiliranog masnog alkohola

Oprani uzorci osušeni su do konstantne mase.

### 2.2.3. Proces pranja sirove vune u suspenziji divljeg i pitomog kestena

Proces pranja vune mase 800 g suspenzijom divljeg i pitomog kestena odvijao se u terenskim uvjetima u dvije kupelji, pretpranje s međuispiranjem i pranje. Pripremni postupak pretpranja proveden je u vodovodnoj vodi temperature  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  tijekom 15 min u dvije odvojene kupelji, prva uz blago gnječenje i druga uz gnječenje i razvlaknjivanje. Nakon pretpranja u obje kupelji slijedilo je ispiranje hladnom vodom kroz 5 minuta.

Nakon procesa pretpranja i ispiranja sirove vune u oba postupka prikupljene su otpadne vode u zasebne posude (1-w, 2-w) kako bi se analizirao njihov sastav, tab.2.

Proces pranja nastavljen je u suspenziji ploda divljeg i pitomog kestena (volumen kupelji 2 L) temperature  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  tijekom 15 minuta. Uzorci vune su zatim ocijeđeni i isprani u vodi temperature  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  tijekom 3 ciklusa, a svaki ciklus je trajao 5 minuta.

Otpadne vode procesa pranja prikupljene su u zasebne spremnike (1-hc, 2-sc) kako bi se analizirao njihov sastav, tab.2, a oprani uzorci vune posloženi na tekstilnu mrežicu i osušeni su na zraku.

Tab.2 Oznake otpadnih voda pretpranja i pranja uzoraka vune

Oznaka	Prikupljene otpadne vode
1-w	pretpranje sirove vune
1-hc	pranje saponinima divljeg kestenom
2-w	pretpranje sirove vune
2-sc	pranje saponinima pitomog kestenom

## 2.3. Metode

Kako bi se što objektivnije procijenio učinak suspenzija divljeg i pitomog kestena u procesu pranja sirove vune, provedene su metode navedene u tab.3, a kojima je načinjena analiza:

- Ploda kestena,
- Suspenzija divljeg i pitomog kestena,
- Sirove i oprane vune,
- Otpadne vode.

Tab.3 Parametri analize

(i) plod kestena	(ii) suspenzija ploda kestena
Et-OH ekstrakt	
Wa-izolat	pH
(iii) vuna	(iv) otpadna voda
Iskoristivost (Yld)	pH
Stupanj bjeline (W)	Elektrovodljivost ( $\kappa$ )
Indeks požućenja (YI)	Mutnoća (M)
Remisija (R)	Kemijska potrošnja kisika (KPK)
Alkalna topivost (S)	Ukupna čvrsta tvar (TS)
FTIR	Ukupna suspendirana tvar (TSS)
	Ukupna otopljena tvar (TDS)

### (i) Analiza plodova kestena

Analiza plodova divljeg i pitomog kestena provedena je metodama ekstrakcije u etanolu i izolacije u vodi. Ovim postupcima prethodila je priprema ploda kestena dijeljenjem na četiri dijela kako bi se dobila približno jednaka masa oba ploda. Plodovi mase oko

6 g su osušeni i gravimetrijski pripremljeni na Kern vagi, model ALJ 220-5DNM, Njemačka. Nakon određivanja točne mase suhих plodova divljeg (hc-f) i pitomog kestena (sc-f) pristupilo se postupku ekstrakcije u 200 mL etanola (Et-OH) i postupku izolacije u vodi (Wa).

Nakon postupka ekstrakcije plodova kestena u u Et-OH kroz 2 sata u Soxhlet aparaturi provedeno je filtriranje, uparavanje ekstrakta i sušenje do konstantne mase. Izolacija tvari u vodi provedena je u Erlenmeyerovoj tikvici pri 60 °C kroz 1 sat. Nakon tog vremena, sadržaj je filtriran pomoću sinter lijevka u prethodno izvagane Erlenmeyerove tikvice. Filtrat je uparen do suhog na vodenoj kupelji, a tikvice s ostatkom stavljenе u eksikator, ohlađene i izvagane. Nakon ekstrakcije u Et-OH, izolacije u vodi (Wa) i uparavanja određen je sadržaj ekstrahiranih i izoliranih komponenti iz plodova divljeg i pitomog kestena.

#### (ii) Suspenzije divljeg i pitomog kestena

Vrijednost pH suspenzija divljeg (hc-s) i pitomog kestena (sc-s) izmjerena je multimetrom SevenCompact™ Duo S213 tvrtke Mettler Toledo, Hong Kong prije i nakon drobljenja u blenderu.

#### (iii) Analiza vune

Kako bi se odredio stupanj iskoristivosti (Yld) uzorci sirove vune prije i nakon procesa pranja konvencionalnim postupkom su osušeni i vagnuti.

Uzorci sirove i oprane vune konvencionalnim postupkom i suspenzijom divljeg i pitomog kestena procijenjeni su metodom remisijске spektrofotometrije na instrumentu DataColor 300, Švicarska kako bi im se odredile krivulje remisije (R), a uzorcima vune oprane u suspenzijama kestena izmjerio stupanj bjeline (W) i indeks požućenja (YI). Procjena kemijskog sastava površine vunenih vlakana provedena je FTIR spektrometrom Spectrum 100 (Perkin Elmer, Buckinghamshire, UK) primjenom metode prigušene totalne refleksije. Načinjeno je pet mjerenja na različitim mjestima za svaki uzorak, a rezultat je iskazan kroz prosječnu vrijednost. Svi spektri snimljeni su u području od 4000 cm<sup>-1</sup> do 500 cm<sup>-1</sup>, uz rezoluciju od 4 cm<sup>-1</sup> i četiri skeniranja. Za usporedbu FTIR spektri su ispravljeni na osnovnoj liniji, izgladnjeni i normalizirani na vibraciji amid I na 1627 cm<sup>-1</sup>.

Analiza alkalne topivosti (S) provedena je standardnom procedurom [20] kako bi se utvrdio stupanj oštećenja jer u normalnim, umjereno jakim alkalnim uvjetima, količina razgrađenog proteina pruža izravnu mjeru hidrolize glavnih lanaca. Postupak je proveden tako da se masa od oko 1 g fino usitnjene vune izvaže (w<sub>1</sub>) i obradi u 100 mL otopine NaOH

(0,1 M) pri 65 °C kroz 60 minuta, mućkajući kroz 5 sekundi svakih 15 minuta. Dobiveni talog se filtrira i ispere u nekoliko ciklusa destiliranom vodom, dva puta s 200 mL octene kiseline i u šest ciklusa vodom. Ostatak se suši (w<sub>2</sub>) i određuje se gubitak mase, na temelju čega se izračunava alkalna topivost (S) prema jednadžbi 1:

$$S = \frac{w_1 - w_2}{w_1} \cdot 100 \quad (1)$$

#### (iv) Analiza otpadnih voda od pranja

Otpadne vode procesa pretpranja i pranja sirove vune u suspenziji divljeg i pitomog kestena analizirane su mjerenjem i određivanjem vrijednosti pH, vodljivosti, mutnoće, kemijske potrošnje kisika (KPK), ukupne čvrste tvari (TS), ukupne suspendirane tvari (TSS) i ukupne otopljene tvari (TDS). Fizikalno-kemijska svojstva otpadne vode praćena su određivanjem vrijednosti pH [21] i elektrovodljivosti multimetrom SevenCompact™ Duo S213 tvrtke Mettler Toledo [22]. Mutnoća je mjerena [23] turbidimetrom TU5200 tvrtke Hach, KPK [24] termostatisiranih (HT200S) uzoraka i laboratorijskim spektrofotometrom DR3900 za analizu vode, oba tvrtke Hach Lange GmbH, Njemačka. Otpadna voda filtrirana je korištenjem filtra od staklenih vlakana, GF-veličina pora 0,7 μm, Ahlstrom-Munksjö, Njemačka. Parametri TSS, TS i TDS određeni su internim postupcima gravimetrijskim metodama pomoću Kernove vage, model ALJ 220-5DNM, Njemačka.

### 3. Rezultati

Rezultati preliminarnih analiza primjenjivosti ploda divljeg i pitomog kestena za proces pranja sirove vune prikazani su kroz četiri pristupa analizi primjenom prilagođenih metoda.

Rezultati ekstrakcije tvari iz plodova (f) divljeg i pitomog kestena u etanolu, Et-OH i izolacije u vodi, Wa prikazani su u tab.4.

**Tab.4** Ekstrahirani i izolirani sadržaj iz ploda divljeg (hc) i pitomog (sc) kestena

Uzorak	% ekstrakta (Et-OH)	% izolata (Wa)
hc-f	1,15	18,66
sc-f	2,26	13,44

Rezultati postotka ekstrakta u Et-OH i izolata u vodi količinski se razlikuju, pri čemu je maseni udio supstance ekstrahirane u etanolu značajno manji od udjela supstanci izoliranih u vodi.

Može se pretpostaviti da se izolati u alkoholu sastoje od saponina i nekih drugih tvari topivih u alkoholu, budući da se ovom metodom određuju površinski aktivne tvari u sredstvima za pranje. Udio supstance ekstrahirane iz pitomog kestena dvostruko je veći od onog iz divljeg kestena. Izolirani udio iz divljeg i pitomog kestena višestruko je viši u odnosu na ekstrahirane supstance. Količina izolirane supstance iz divljeg kestena veća je od one iz pitomog, a moguće objašnjenje većeg udjela izolata u divljem kestenu mogla bi biti u količini škrobne tvari.

Analize suspenzija ploda divljeg kestena i pitomog kestena obuhvatile su pH supernatanta i homogenizirane suspenzije supernatanta i usitnjenog ploda kestena, tab.5.

Tab.5 Vrijednosti pH suspenzija divljeg i pitomog kestena

Uzorak	pH	
	supernatant	suspenzija
hc-s	5,89	6,11
sc-s	5,46	5,79

Rezultati vrijednosti pH otopine i suspenzije razlikuju se za oko 0,4 pH jedinice, a više vrijednosti izmjerene su za supernatant i suspenziju divljeg kestena. Ovi odnosi potvrđuju razlike u sastavu ove dvije vrste kestena, kako je istaknuto u uvodnom dijelu.

Stupanj iskoristivosti sirove vune (Yld) oprane u laboratorijskim uvjetima iznosi 63,1 %, što je u skladu s prethodnim analizama vune drugih pasmina [24,25].

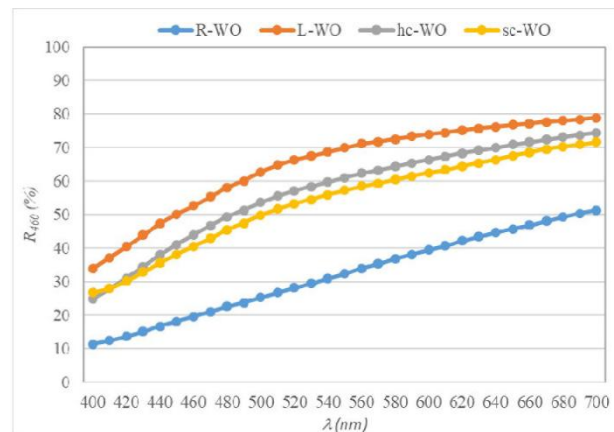
Na sl.1 prikazane su fotografije sirove vune (R-WO), vune oprane plodovima kestena u terenskim uvjetima (hc-WO, sc-WO) i vune oprane u laboratorijskim uvjetima (L-WO) kako bi se vizualizirao postignuti učinak procesa pranja [4].



Sl.1 Fotografije uzoraka vune: a. R-WO, b. hc-WO, c. sc-WO; d. L-WO

Vidljivo je da su u postupcima pranja uklonjene primjese i nečistoće. Uzorak vune oprane u laboratorijskim uvjetima kroz stupnjeviti postupak (L-WO) sadrži manje zaostalih vegetabilnih primjesa nego uzorci vune oprani u suspenzijama divljeg i pitomog kestena.

Remisijske krivulje uzoraka neoprane vune i vune oprane u laboratorijskim i terenskim uvjetima prikazane su na sl.2, dok su stupanj bjeline, indeks požućenja i alkalna topivost uzoraka vune oprane u terenskim uvjetima prikazane u tab.6.



Sl.2 Remisijske krivulje uzoraka sirove vune (R-WO), vune oprane plodovima kestena (hc-WO, sc-WO) te u laboratorijskim uvjetima (L-WO)

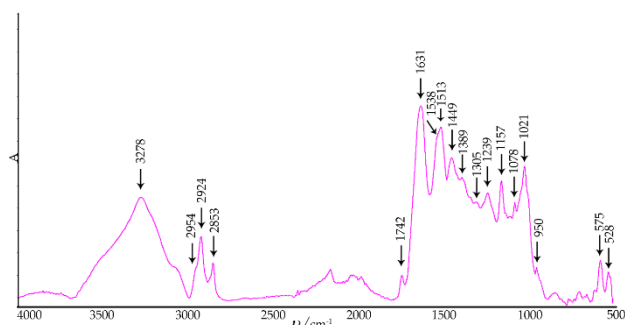
Remisijske krivulje vune oprane laboratorijski i terenski u suspenzijama divljeg kestena i pitomog kestena na sl.2 imaju isti oblik u cijelom spektralnom području (400-700 nm). Vrijednosti remisije uzorka laboratorijski oprane vune su najviše, što potvrđuje bolji učinak u odnosu na uzorke oprane u suspenziji divljeg kestena. Uzimajući u obzir uvjete provedbe postupaka pranja u laboratorijskim i terenskim uvjetima, dobivene razlike su očekivane. Remisija uzorka vune oprane u suspenziji divljeg kestena su oko 5 jedinica više u rasponu od 460 do 700 nm od vrijednosti za uzorak vune opran u suspenziji pitomog kestena.

Tab.6 Stupanj bjeline (W), indeks požućenja (YI) i alkalna topivost (S) uzoraka vune

Uzorak	W	YI	S (%)
hc-WO	-42,2	39,24	11,87
sc-WO	-46,9	40,07	15,10

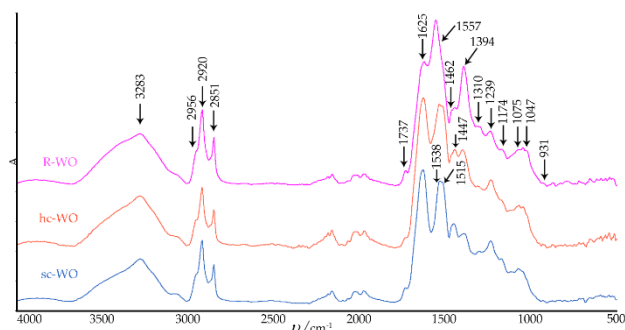
Spektralne vrijednosti (stupanj bjeline i indeks požućenja) u tab.6 potvrđuju žućkast ton opranih uzoraka. Razlike u indeksu požućenja su minorne, a vrijednosti stupnja bjeline uzoraka vune oprane u suspenziji divljeg kestena više za oko 4 jedinice u odnosu na uzorke oprane u suspenziji pitomog kestena, što je u skladu s vrijednostima remisije u plavom dijelu spektra.

Na sl.3 je FTIR spektar uzorka vune oprane u laboratorijskim uvjetima, a na sl.4 FTIR spektri uzoraka sirove vune i vune oprane u suspenzijama kestena.



Sl.3 FTIR spektar uzorka vune oprane u laboratorijskim uvjetima (L-WO)

FTIR spektar uzorka L-WO prikazuje signale karakteristične za peptidnu vezu koja je temeljna kod proteinskih lanaca. Signali koji se nalaze u području od  $3700\text{ cm}^{-1}$  do  $2700\text{ cm}^{-1}$  se pripisuju N-H, O-H, -CH<sub>3</sub> i -CH<sub>2</sub> skupinama, dok se signali za CH skupinu nalaze pri  $1449\text{ cm}^{-1}$  i  $1389\text{ cm}^{-1}$ . Signali pridruženi CH skupinama su izraženiji kod L-WO uzorka nego što su kod uzorka hc-WO ili sc-WO što može ukazati na promjene u bočnim CH skupinama tijekom procesa pranja. Signali na  $1742\text{ cm}^{-1}$  i  $1305\text{ cm}^{-1}$  mogu biti povezani s funkcionalnim skupinama srodnim lanolinu, dok nestanak signala na  $1174\text{ cm}^{-1}$  i  $1462\text{--}1468\text{ cm}^{-1}$  može ukazivati na smanjeni udio lanolina ili drugih komponenti povezanih s lipidima u usporedbi s vunom opranom kestenima. Vibracija istezanja amida I se pojavljuje na  $1631\text{ cm}^{-1}$  dok su signali karakteristični za amid II vidljivi na  $1538\text{ cm}^{-1}$  i  $1513\text{ cm}^{-1}$ . Signal pri  $1239\text{ cm}^{-1}$  pripada C-N skupini amida III i vidljiv je na svim spektrima analiziranih uzoraka. Signali u području  $1200\text{ cm}^{-1}$  do  $1000\text{ cm}^{-1}$  se pripisuju skupinama sumpora i kisika u keratinu. Savojna vibracija C-H pridružena je signalu na  $950\text{ cm}^{-1}$ . S-S vibracije istezanja odgovaraju signalu na  $528\text{ cm}^{-1}$ , a signal na  $575\text{ cm}^{-1}$  može se pridružiti C-S istezanju iz disulfida [27,28].



Sl.4 FTIR spektri uzorka sirove vune (R-WO) i vune oprane u suspenzijama divljeg (hc-WO) i pitomog (sc-WO) kestena

FTIR spektri uzorka vune pokazuju signale pridružene peptidnoj vezi (-CONH-) koja je karakteristična za polipeptidne lančaste strukture [27].

Širi apsorpcijski signali vidljivi u području  $3500\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju preklapanju N-H i O-H skupina [27]. Signal na  $2956\text{ cm}^{-1}$  odgovara CH<sub>3</sub> skupini. Intenzitet signala najviši je za R-WO uzorak, a najniži za hc-WO uzorak. Signali na  $2920\text{ cm}^{-1}$  i  $2851\text{ cm}^{-1}$  pridruženi su simetričnim i nesimetričnim istezanjima CH<sub>2</sub> skupine [29]. FTIR spektar uzorka vune opranog u suspenziji divljeg kestena (hc-WO) pokazao je najniži intenzitet signala, što može biti u skladu s nižim doprinosom površinskih organskih nečistoća.

Signali u području  $2700\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$  obično se ne pripisuju karakterističnim vibracijama keratina vune i stoga mogu biti povezane s nevlaknastim sastojcima prisutnim u sirovoj vuni. Ovo tumačenje podupire progresivno smanjenje intenziteta signala u R-WO do sc-WO i hc-WO. Signali na  $1735\text{--}1737\text{ cm}^{-1}$ ,  $1462\text{--}1468\text{ cm}^{-1}$ ,  $1303\text{--}1312\text{ cm}^{-1}$  i  $1174\text{ cm}^{-1}$  mogu se povezati s funkcionalnim skupinama srodnim lanolinu. Ovi signali izraženiji su u uzorku sirove vune (R-WO), a manje su izraženi u uzorku hc-WO, što može ukazivati na niži sadržaj rezidualnog lanolina nakon pranja suspenzijom divljeg kestena [30,31].

Signal za amid I pomaknut je prema višim valnim brojevima, od  $1625\text{ cm}^{-1}$  za R-WO uzorak do  $1631\text{ cm}^{-1}$  za hc-WO i sc-WO. Signali amida II pojavili su se na  $1557\text{ cm}^{-1}$  za R-WO i na  $1538$  i  $1515\text{ cm}^{-1}$  za druge analizirane uzorke. Savojne vibracije C-N-H iz amida II pripisane su signalu na  $1515\text{ cm}^{-1}$ . Očito je pomicanje signala prema nižim valnim brojevima u usporedbi sa sirovom vunom. Signal na  $1239\text{ cm}^{-1}$  vidljiv je u svim analiziranim uzorcima i pripisuje se C-N skupini iz amida III [27]. Slični intenziteti signala amida I i amida II u opranim uzorcima mogu odražavati strukturne promjene u keratinu vune nakon procesa pranja, sl.4 [28].

Signali na  $1447\text{ cm}^{-1}$  i  $1386\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$  pridružuju se CH skupini. Manji intenzitet ovih signala u sc-WO uzorku može se povezati s promjenama u polipeptidnim lanacima i boljom kompaktnošću proteinskih molekula [31]. Signali na  $1047\text{ cm}^{-1}$  i  $1075\text{ cm}^{-1}$  pridružuju se sumpor-kisik skupini (S=O istezne vibracije od cisteinske kiseline) [27,29].

Signal malog intenziteta na  $931\text{--}930\text{ cm}^{-1}$  koji se može pridružiti C-O-C vezi smanjuje se redom: R-WO, sc-WO i hc-WO [29].

Neoštećena vuna ima alkalnu topivost od 9 do 12 %, a ona se povećava sa stupnjem oštećenja. Vrijednost alkalne topivosti vune primjenjivije su za bijeljene uzorke vune, ali se mogu primijeniti i na oprane uzorke. Manja vrijednost alkalne topivosti vune oprane u suspenziji divljeg kestena (S=11,87 %) u odnosu na vrijednost vune oprane u suspenziji pitomog kestena (S=15,10 %) potvrđuje da je manje oštećena.

Tab.7 Fizikalno-kemijski parametri analize otpadne vode od procesa pretpranja i pranja

Uzorci otpadne vode	pH	$\kappa$ ( $\mu\text{S/cm}$ )	M (FNU)	KPK ( $\text{mg O}_2/\text{L}$ )	TS ( $\text{mg/L}$ )	TSS ( $\text{mg/L}$ )	TDS ( $\text{mg/L}$ )
1-w	8,86	2019,10	1004	472	4036	485,3*	2552,5
1-hc	5,59	518,06	366	460	2091	521,6	1094,3
2-w	9,23	2606,03	972	120	4778	724,7*	3110,0
2-sc	6,29	480,06	222	74	1880	1178,6	662,0

pH - vrijednost pH;  $\kappa$  - elektrovodljivost, M - mutnoća, KPK - kemijska potrošnja kisika; TS - ukupna čvrsta tvar; TSS - ukupne suspendirane tvari; TDS - ukupne otopljene tvari.

Rezultati analize otpadne vode od procesa pretpranja vodom (1-w, 2-w) i procesa pranja u suspenzijama divljeg kestena (1-hc) i pitomog kestena (2-sc) prikazani su u tab.7.

Vrijednosti pojedinih fizikalno-kemijskih parametara otpadnih voda iz pretpranja i pranja u suspenzijama divljeg kestena i pitomog kestena u tab.7 se razlikuju, što je i očekivano.

Alkalnost otpadnih voda pretpranja potvrđuju vrijednosti pH za oba uzorka. Međutim, razlike vrijednosti pH oko 0,4 jedinice nisu očekivane, budući da je sirova vuna tretirana u vodi. Te razlike mogu se pripisati različitim uvjetima ručnog tretmana nježnim gnječenjem i razvlaknjivanjem sirove vune u terenskim postupcima. Vrijednosti pH otpadnih voda procesa pranja vune divljim i pitomim kestenom znatno su niže i usklađene su s vrijednostima čistih suspenzija.

Sličan omjer vrijednosti vodljivosti i mutnoće utvrđen je za otpadnu vodu pretpranja i pranja vune u suspenzijama divljeg i pitomog kestena.

Prema [4] učinak različitih otpadnih voda na okoliš obično se opisuje kemijskom potrošnjom kisika (KPK), koja može biti visoka i do 45 000  $\text{mg/L}$  za otpadnu vodu pranja vune u industrijskim primjenama. Visoke vrijednosti KPK otpadne vode iz procesa pranja vune uzrokovane su emulgiranom vunenom masnoćom, dok znoj koji je topiv u vodi manje utječe na KPK [7].

Vrijednosti KPK prikazane u tab.7 izuzetno su niske za sve otpadne vode i nisu u skladu s drugim fizikalno-kemijskim parametrima i prethodno objavljenim podacima [4,7].

Ukupne krute tvari (TS) u otpadnim vodama pretpranja su izuzetno visoke, a TS otpadnih voda procesa pranja (1-hc, 2-sc) odgovaraju rezultatima prethodnih istraživanja [4]. TDS vrijednost izuzetno je visoka u otpadnoj vodi pretpranja, a višestruko niža u otpadnoj vodi od pranja.

Tijekom određivanja TSS (\*) pojavili su se tehnički problemi, tako da nije bilo moguće pravo objašnjenje dobivenih vrijednosti.

## 4. Zaključci

Preliminarni rezultati analize procesa pranja sirove vune pasmine “Lička pramenka” saponinima divljeg kestena i saponinima pitomog kestena pokazali su potencijal u primjeni, ali i potrebu za daljnjim istraživanjem i dubinskom analizom suspenzije, svojstava oprane vune i otpadnih voda. S obzirom na nutritivnu vrijednost pitomog kestena, daljnja istraživanja će se usmjeriti samo na divlji kesten. Osim toga, analizirat će se runo ostalih hrvatskih pasmina ovaca, posebice majurskog kraja. U planu je i usporedba ovog prirodnog i zelenog sredstva s tvorničkim proizvodima dostupnima na tržištu.

*Istraživanje je financirano projektom DRP0200404 - Green-Tex: Danube Green Textile and Garment Production and Consumption.*

*Autori se zahvaljuju dr. sc. Kristini Šimić i Ani Šaravanja, mag. ing. techn. text. za analize otpadne vode, te Branki Brkić, dipl. inž. za pomoć u pripravi suspenzija divljeg i pitomog kestena.*

*Autori zahvaljuju tvrtki CHT Group i predstavniku g. Joži Hrastniku za poklonjeni uzorak sredstva Felosan RG-N.*

## Literatura:

- [1] Rehman, A.; Houshyar, S.; Mirabedini, A.; Cheng, D.; Cai, G.; Padhye, R.; Wang, X. Durable, Lightweight, Washable and Comfortable Cooling Textiles from Nanodiamond/Polydopamine/Wool Nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering* **2022**, 307 (5), 2100856, pp. 1-9.  
<https://doi.org/10.1002/mame.202100856>

- [2] Kuffner, H.; Popescu, C. 8-Wool Fibers. In *Handbook of Natural Fibres*. Kozłowski, R.; Mackiewicz-Talarczyk, M. (Ed.), 2012, Oxford: Woodhead Publishing, Vol. 1, pp. 171-195. <https://doi.org/10.1533/9780857095503.1.171>
- [3] Blue sign. Dostupno na: <https://www.bluesign.com/en>  
Pristupljeno 20/11/2024
- [4] Koivu-Tikkanen, T. *Sheep wool scouring, membrane filtration of the scouring effluents and evaluation of the filtration efficacy*. Master Thesis, Lahti University of Technology, Lappeenranta 2022.
- [5] Popescu, C.; Stanescu, M.D. Eco-Friendly Processing of Wool and Sustainable Valorization of This Natural Bioresource. *Sustainability* **2024**, *16*, 4661. <https://doi.org/10.3390/su16114661>
- [6] International Wool Textile Organization (IWTO): *Guidelines for conducting a life cycle assessment of the environmental performance of wool textiles*. IWTO, April 2016, pp. 16.
- [7] Vujasinović, E.; Anić-Vučinić, A.; Ljubas, D. Scouring of Wool and its Impacts on the Environment. *Kemija u industriji* **2007**, *56*(11), pp. 569–574, <https://hrcak.srce.hr/17462>
- [8] Došen-Šver, D.; Pernar, E.; Bujević, I. Obrada otpadnih voda nakon poboljšanih pranja sirove vune. *Kemija u industriji* **2007**, *56*(11), pp. 575-581, <https://hrcak.srce.hr/17464>
- [9] Kunik, A.; Semeshko, O.; Asauljuk, T.; Saribyekova, Y.; Myasnykov, S. Development of a Two-step Technology of Scouring Wool by the Method of High-energy Discrete Treatment. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies* **2016**, *4*(10), pp. 36-43. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.76380>
- [10] Pušić, T.; Filipčić, M.; Dekanić, T.: Utjecaj frekvencije ultrazvuka na primarni učinak pranja pamučnih tkanina, *Tekstil* **65** (2016) 7-8, pp. 252-257. <https://hrcak.srce.hr/186390>
- [11] Savarino, P. Horse Chestnut Saponins-Escins, Isoescins, Transescins, and Desacylescins. *Molecules* **2023**, *28*, 2087. <https://doi.org/10.3390/molecules28052087>
- [12] Ghagi, R.; Satpute, S.K.; Chopade, B.A.; Banpurkar, A.G. Study of Functional Properties of *Sapindus mukorossi* as a Potential Bio-surfactant. *Indian journal of science and technology* **2011**, *4*, pp. 530-533.
- [13] Thakur, M.; Melzig, M.; Fuchs, H.; Weng, A. Chemistry and pharmacology of saponins: special focus on cytotoxic properties. *Botanics: Targets and Therapy* **2011**, *1*(10), pp. 19-29. <https://doi.org/10.2147/BTAT.S17261>
- [14] Vincken, J-P.; Heng, L.; de Groot, A.; Gruppen, H. Saponins, classification and occurrence in the plant kingdom, *Phytochemistry* **68** (2007) 3, pp. 275–297. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2006.10.008>
- [15] Abudayeh, Z-H.; Al Azzam, K-M.; Naddaf, A.; Karpiuk, U-V.; Kislichenko, VS. Determination of Four Major Saponins in Skin and Endosperm of Seeds of Horse Chestnut (*Aesculus Hippocastanum* L.) Using High Performance Liquid Chromatography with Positive Confirmation by Thin Layer Chromatography. *Adv Pharm Bull.* **2015**, *4*(11), pp. 587-591. <https://doi.org/10.15171/apb.2015.079>
- [16] Sirtori, C. R. Aescin: pharmacology, pharmacokinetics and therapeutic profile. *Pharmacological Research* **2001**, *44*(3), pp. 183-193. <https://doi.org/10.1006/phrs.2001.0847>
- [17] Pitomi Kesten. Dostupno na: <https://www.plantea.com.hr/pitomi-kesten>,  
Pristupljeno 25/11/2024
- [18] Abdelwahab, S.I.; Taha, M.M.E.; Aljahdali, I.; Oraibi, B.; Alzahrani, A.; Farasan, A.; Alfaif, A.; Babiker, Y. Exploring the potential of chestnut (*Castanea sativa* Mill.): a comprehensive review and conceptual mapping. *Bull Natl Res Cent* **2024**, *48*, pp. 1-17. <https://doi.org/10.1186/s42269-024-01238-7>
- [19] Živković, J.; Mujić, I.; Nikolić, G.; Vidović, S.; Mujić, A. Extraction and analysis of condensed tannins in *Castanea sativa* Mill, *Journal of Central European Agriculture* **2009**, *10*(3), pp. 283-288. <https://jcea.agr.hr/en/issues/article/764>
- [20] ISO 3072:1975, Wool — Determination of solubility in alkali
- [21] HRN EN ISO 10523:2012: Water quality - Determination of pH
- [22] HRN EN 27888:2008: Water quality - Determination of electrical conductivity
- [23] HRN EN ISO 7027-1:2016: Water quality - Determination of turbidity
- [24] HRN ISO 15705:2003, Water quality - Determination of chemical oxygen demand index (ST-COD) - Small-scale sealed-tube method.
- [25] Wool Yields: SGS Wool Testing Services, Info Bulletin, Vol 4.1B, 2014.
- [26] Woods, A.: Wool yield still low, 2020, Dostupno na: <https://mecardo.com.au/wool-yield-still-low/>  
Pristupljeno 20/12/2024
- [27] Belukhina, O.; Milasiena, D.; Ivanauskas, R. Investigation of the Possibilities of Wool Fiber Surface Modification with Copper Selenide.

- Materials* **2021**, 14(7), pp. 1648:1-1648:18.  
<https://doi.org/10.3390/ma14071648>
- [28] Yao, J.; Liu, Y.; Yang, S.; Liu, J. Characterization of Secondary Structure Transformation of Stretched and Slenderized Wool Fibers with FTIR Spectra. *J. Eng. Fiber. Fabr.* 2008, **3**(2), pp. 1-10.  
<https://doi.org/10.1177/155892500800300205>
- [29] Chican, I.; Varasteanu, D.; Oproiu, L. C.; Doncea, S. M.; Deaconu, M.; Diaconu, I. Effect of Surfactant – Assisted Enzymatic Treatment on the Structure and Specific Properties of Wool Fibre. *Rev. Chim. Bucharest* **2017**, 68(12), pp. 2918-2921.  
<https://doi.org/10.37358/RC.17.12.6006>
- [30] Bergamonti, L.; Cirlini, M.; Graiff, C.; Lottici, P. P.; Palla, G.; Casoli, A. Characterization of Waxes in the Roman Wall Printings of the Herculaneum Site (Italy). *Appl. Sci.* **2022**, 21(12), pp. 11264:1-11264:20.  
<https://doi.org/10.3390/app122111264>
- [31] Shanmugavel, M.; Nivedha lakshmi, J.; Vasantharaj, S.; Anu, C.; Edwin Paul, L.; Praveen Kumar, R.; Gnanamani, A. Wealth from Waste: Recovery from the Commercially Important Waxy Ester from Enzymatic Dehaired Sheep Wool. *Biocatal. Agric. Biotechnol.* **2019**, **20** (7), pp. 101255:1-101255:7.  
<https://doi.org/10.1016/j.bcab.2019.101255>