



مقایسه روش‌های متداول ضد میکروبی

پوشاک جین با روش نانو نقره

تهیه و تنظیم: مهندس علی صادقیان مریان*

چکیده

به دلیل اهمیت و کثرت استفاده از پوشاک جین، عملیات مختلفی به جهت ایجاد طرح متفاوت انجام می‌شود. ترکیبات ضد میکروبی مختلفی با ساختارهای طبیعی و مصنوعی معرفی شده‌اند. این تحقیق به بررسی اثر مواد ضد میکروبی مختلف شامل نیترات نقره، ترکیبات کاتیونیک آمونیوم نوع ۴ و نانو نقره و تاثیر ضد باکتری کالای جین حاصل با دو نوع باکتری مذکور به روش آزمون ۱۰۰ AATCC می‌پردازد.

مقدمه

حمایت کننده از مصرف کننده منسوجات از حملات بیولوژیکی باشند بعلاوه از کالا نیز محافظت می‌کنند. ۲- مواد biostatic یا جلوگیری کننده از رشد میکروارگانیسم، عملکرد این مواد شامل جلوگیری از رشد میکروارگانیسم‌ها روی کالا و جلوگیری از تخریب می‌باشد و در مفهوم کلی فقط حالت محافظت کننده از منسوج را دارد. [۱۹-۲۵].

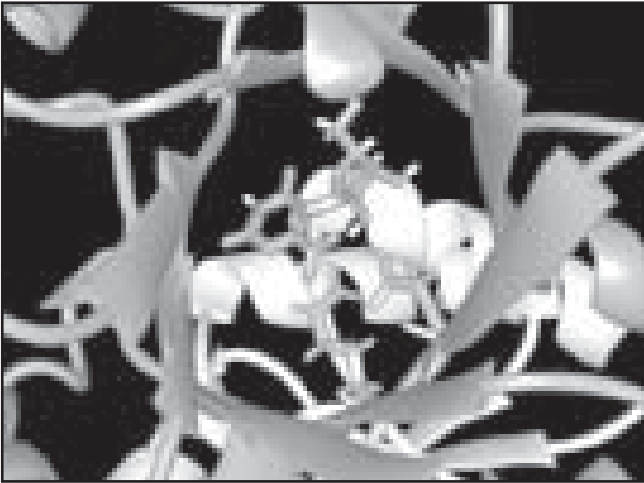
بسیاری از فلزات سنگین نسبت به میکروبیها سمی و اثرگذار می‌باشند، سلول‌های داخلی پروتئین میکروب با فلزات واکنش داده و میکروب از بین می‌رود. فلزاتی شامل مس، روی، کبالت، به عنوان مواد ضد میکروب بکار می‌رود اما در حال حاضر نقره کاربرد وسیعی دارد. [۲۶-۳۰]. ترکیبات آمونیوم نوع ۴ بویژه آن زنجیره‌هایی که شامل ۱۸ کربن می‌باشد به طور وسیعی به عنوان مواد ضد عفونی کننده بکار می‌رود. این ترکیبات دارای شارژ مثبت در اتم N در محلول هستند و سبب اثرات زیانبخش برای میکروبیها و آسیب به غشاء سلولی، دناتوره کردن پروتئین و تجزیه ساختار سلول می‌شوند. رمق کشی این ترکیبات به pH، غلظت ترکیبات، دما و زمان رمق کشی بستگی دارد [۳۱-۳۲]. یک مخلوط غیر دیسپرس پلی‌هگزامتیلن‌بیوگوانید با متوسط وزن مولکولی حدود ۲۵۰۰ Da به عنوان ضد عفونی کننده غذا و استخرهای شنا بکار رفته است، به عنوان یک بایوساید در دهان شویه کاربرد دارد و در بانداژ زخم نیز استفاده می‌شود. PHMB غشاء سلولی باکتری را تضعیف می‌کند و بدین شکل به عنوان مواد ضد میکروب دسته بندی می‌شود [۳۳-۳۵]. تری کلوزان (۴ و ۲ تری کلرو-۲- هیدروکسی دی فنیل اتر) یک ماده ضد باکتری با طیف وسیع می‌باشد. این ترکیبات با بلوکه کردن لیپید مصنوعی مانع از رشد میکروبیها می‌شوند و به راحتی به همراه رزین پلی یورتان و پلاستی سایزر روی الیاف پنبه بکار می‌روند. تری کلوزان همانند رنگینه دیسپرس می‌تواند به روش رمق کشی قبل از رنگرزی، همراه رنگرزی و بعد از آن جهت الیاف پلی استر و نایلونی بکار رود [۳۶-۳۷]. چیتوسان مشتق دی استتیل شده چیتین که از اجزاء اصلی پوست سخت پوستانی همچون میگو، خرچنگ، و ... می‌باشد مانع از رشد میکروبیها می‌شوند. مکانیزم اصلی ضد میکروبی این مواد مشخص نمی‌باشد اما به طور کلی می‌توان بیان کرد که گروه‌های آمینه دارای شارژ مثبت این مواد با باقیمانده

با توجه به تاریخچه پیدایش جین، Levi Strauss را پدر جین می‌نامند. کارخانه‌های که او بنا نهاد هنوز به عنوان یکی از برجسته‌ترین کارخانه‌های تولیدکننده البسه در بازار جهانی نساجی مشغول به کار است. محصولات این کارخانه با تغییرات و پیشرفت‌های زیادی که داشته است هنوز هم تحت نام Levi's شناخته می‌شود [۱ و ۲]. سلولازها، کاتالیست‌های پروتئینی کلوئیدی با وزن مولکولی بالا در شکل متابولیسم به طور معمول توسط باکتری و قارچ تولید می‌شوند [۳ و ۴]. به طور عمومی، دو نوع آنزیم تجاری براساس کاربرد موجود است: سلولاز اسیدی، بیشترین فعالیت در محدوده $\text{pH}=4/5-5/5$ در دمای $45-55^{\circ}\text{C}$ دارد در حالیکه سلولاز خنثی بیشترین فعالیت را در $\text{pH}=5/5-8/0$ و دمای $50-60^{\circ}\text{C}$ دارد. مکانیزم عمل آنزیم بر روی پنبه به صورت کاتالیزور می‌باشد و فرآیند آنزیمی سبب برداشت الیاف کوتاه در سطح کالا می‌شود [۳].

یکی از فاکتورهای اصلی لکه گذاری زیاد ایندیگو بر پارچه‌های جین، توانایی زیاد پروتئین آنزیم سلولاز به منظور پیوند با سلولز پنبه می‌باشد. در این مورد، مکانیسم پایه بازنشینی ایندیگو، مستلزم پیوند رنگینه با مولکول‌های آنزیم جذب شده بر سطح الیاف سلولز می‌باشد. [۴-۵]. لکه گذاری رنگینه ایندیگو در پشت به pH و نوع آنزیم بستگی دارد [۶-۷].

رنگینه ایندیگو حاصل از کالاهای جین، از پساب‌های صنعتی بسیار آلوده و مضر محیط زیست شناخته شده است و سبب مشکلات زیادی در محیط زندگی انسان می‌شود. به نظر می‌رسد تجزیه و رنگبری آنزیمی روش مؤثرتری برای برداشت این آلودگی‌ها از محیط زیست باشد و شاید امکان استفاده مجدد از فاضلاب رنگرزی و کاهش مصرف آب بوجود آید. [۸-۱۵].

میکروب‌ها موجودات بسیار ریزی هستند که توسط چشم دیده نمی‌شوند با این حال به راحتی می‌توانند آشکار شوند و همه آنها برای رشد نیاز به رطوبت و زمان دارند و می‌توانند سلامتی افراد را به خطر اندازند. [۱۷-۱۸]. مواد ضد میکروب به ۲ قسمت دسته بندی می‌شوند: ۱- مواد biocidal یا میکروب کش که این مواد آماده کشتن و حذف کردن رشد میکروارگانیسم‌ها می‌باشند، بنابراین می‌توانند به عنوان مواد محافظ و



۶۵°C و pH=۴-۵ با فعالیت ۱۲۰ LAMU/g مورد استفاده قرار گرفته است. مواد ضد میکروب شامل نیترات نقره تهیه شده از شرکت مرک آلمان، نانو نقره تهیه شده از شرکت نرمین شیمی ایران و دی متیل بنزیل آمونیوم نوع ۴ تهیه شده از شرکت closite امریکا می باشد. نمک NaCl از شرکت مرک آلمان تهیه شده است. باکتری های مورد استفاده Escherichia coli (ATCC ۸۷۳۹) و Staphylococcus aureu (ATCC ۶۵۳۸) از دانشگاه آزاد اسلامی علوم پزشکی تهران بدست آمده است. محیط کشت اگر با نام تجاری tryptone soya agar از شرکت مرک آلمان تهیه شده است. دستگاه شستشو آزمایشگاهی با ظرفیت ۱۰۰ gr، سبد استیل و ۲۵ r.p.m و کنترل دما و حجم جهت انواع عملیات شستشو استفاده شده است.

روش کار

آهارگیری

کلیه نمونه ها توسط ۳g/L آنزیم آمیلاز به مدت ۱۵min، pH=۷ و در دمای ۷۰°C آهارگیری شده اند (Desized). در کلیه آزمایشات آنزیمی بر روی پارچه ۱:۷۰ L:G، مقدار دیسپرس کننده ۳g/L و ضدشکستگی ۵ g/L در نظر گرفته شده است.

شستشو با آنزیم سلولاز خنثی

نمونه آهارگیری شده در pH=۷، دمای ۵۵°C فقط با ۱۰ g/L آنزیم سلولاز خنثی (Nc) به مدت یک ساعت عمل شده است.

شستشو با آنزیم سلولاز اسیدی

نمونه آهارگیری شده در دمای ۵۵°C و pH=۵/۵ به مدت یک ساعت با ۱۰ g/L آنزیم سلولاز اسیدی (Ac) عمل شده است.

شستشو با آنزیم لاکاز

نمونه آهارگیری شده در pH=۴/۵، دمای ۶۵°C با ۱۰ g/L آنزیم لاکاز (L) به مدت یک ساعت عمل شده است.

شارژشده منفی بر سطح میکروب واکنش می دهد، چنین واکنشی سبب تغییرات گسترده در سطح سلول و تراوایی سلول می شود که نهایتاً منجر به نشست مواد داخل سلولی می گردد (۳۸-۴۰). گروه جدید رنگینه های دیسپرس آزو تهیه شده توسط واکنش مشتقات سولفونیل آمید و دی آزونیم کلراید با ایندان-۳و۱-دیول هم رنگری عالی و هم یک تکمیل ضد میکروب بر پارچه های پشم و نایلون بدست می دهد. رنگینه جدید کاتیونیک توسط گروه های آمونیوم نوع ۴ متصل به کروموفور آمینو آنتراکینون سنتز شده است که از خود فعالیت ضد میکروبی نشان می دهد و بر الیاف اکریلیکی هم دوام خوبی نشان داده است (۴۱-۴۲).

طراحان معروف لباس همه روزه به طراحی مدل های مختلف جین با مارک های اختصاصی خود می پردازند و فروش پوشاک جین دائماً رو به افزایش می باشد. با توجه به اینکه کالای جین یک کالای پنبه ای پر مصرف می باشد و کالای پنبه ای به علت ساختار طبیعی محل مناسبی برای رشد باکتری می باشد لذا ضد میکروب کردن کالای جین اهمیت زیادی داشته و در این مقاله انواع روش های معمول ضد میکروب کردن کالای جین مورد بحث قرار می گیرد.

تجربیات

مواد و وسایل

پارچه جین صددرصد پنبه ای با بافت سرژه ۲S/۱ با پرش ۱ و تراکم پودی ۱۹ و تار ۲۷ بر سانتی متر با نمره نخ تار و پود ۸Ne و سیستم ریسندگی OE و وزن متر مربع ۳۲۲g/m^۲ به منظور تهیه نمونه آزمایشگاهی به ابعاد ۱۰×۱۰ سانتی متر مربع که اطراف آن دوخته شده است مورد استفاده قرار می گیرد. ضمناً یک تکه آستر سفید پنبه ای بافت تافته، تراکم تار ۱ و پودی ۲۶ در سانتی متر با نخ این اند (OE) و نمره نخ تار ۲۰ Ne و پود ۱۵Ne با وزن متر مربع ۱۶۶ g/m^۲ به شکل آستر جیب در پشت کالا دوخته شده است. مواد مورد استفاده شامل اسید استیک ۷۰٪، آزمایشگاهی، دیسپرس کننده (Super Jean) ترکیبی از پلی اکریلات و آلکیل فسفات جهت جلوگیری از لکه گذاری در پشت کالا از شرکت Alkemi ترکیه با ساختار نانیونیک، ضد شکستگی (Alkasol Ac) ترکیبی از پلی اکریل آمید، نانیونیک جهت جلوگیری از شکستگی پارچه به عنوان ضد شکستگی (anti creasing) در فرآیند سنگشویی و آهارگیری از شرکت Alkemi ترکیه، دترجنت نانیونیک با ساختار آلکیلی، آنزیم سلولاز خنثی با نام تجاری Denimax XT (EC ۳،۲،۱،۴) از شرکت Novozymes دانمارک با دمای بهینه ۴۰-۵۰°C محلول و PH=۶-۷ و فعالیت ۱۶۰۰ DAU/g بوده است. آنزیم سلولاز اسیدی با نام تجاری Denimax L (EC ۳،۲،۱،۴) ۹۹۲ از شرکت Novozymes دانمارک با دمای بهینه فعالیت ۴۵-۴۰°C و pH=۵-۶ و با فعالیت ۷۵۰ ACU/g و آنزیم آمیلاز با نام تجاری Hi-CONS از شرکت Novozymes دانمارک در محدوده دمای ۶۰-۱۰۰°C و pH=۶-۸ با فعالیت ۱۲۰ LAMU/g استفاده شده است. آنزیم لاکاز با نام تجاری Denilite IT (EC ۱،۱۰،۳،۲) از شرکت Novozymes دانمارک در دمای



شستشو با مخلوط آنزیم سلولاز خنثی و لاکاز

نمونه آهارگیری تحت دمای 60°C و $\text{pH} = 7$ به مدت یک ساعت با 10 g/L آنزیم سلولاز خنثی و 10 g/L لاکاز NCL عمل شده است.

شستشو با مخلوط آنزیم سلولاز اسیدی و لاکاز

نمونه آهارگیری تحت دمای 60°C و $\text{pH} = 5$ به مدت یک ساعت با 10 g/L آنزیم سلولاز اسیدی و 10 g/L لاکاز (ACL) عمل شده است.

تکمیل با ترکیب آمونیوم کاتیونیک

نمونه آهارگیری، نمونه های عمل شده با سلولاز، لاکاز و ترکیب سلولاز و لاکاز تحت دمای جوش، در $\text{pH} = 5$ و $40:1 \text{ L:G}$ به مدت یک ساعت با 1% نمک آمونیوم نوع 4 عمل شده است (C).

تکمیل با نیترات نقره

نمونه آهارگیری، نمونه های عمل شده با سلولاز، لاکاز و ترکیب سلولاز و لاکاز تحت دمای جوش، در $\text{pH} = 7$ و $40:1 \text{ L:G}$ به مدت یک ساعت با 0.2% نیترات نقره عمل شده است (S).

تکمیل با نانو نقره

نمونه آهارگیری، نمونه های عمل شده با سلولاز، لاکاز و ترکیب سلولاز و لاکاز تحت دمای جوش، در $\text{pH} = 7$ و $40:1 \text{ L:G}$ به مدت یک ساعت با 0.2% نانو نقره عمل شده است (NS).

شستشوی خانگی

هریک از نمونه های عمل شده با مواد ضد میکروب 5 بار در دستگاه شستشوی آزمایشگاهی عمل شده و سپس فعالیت ضد میکروبی کالاهای شسته شده اندازه گیری شده است. شستشو با 5 g/lit در دمای 60°C صورت می گیرد.

روش اندازه گیری

مقادیر انعکاس طیفی نمونه ها توسط دستگاه اسپکتروفتومتر Datacolor اندازه گیری شد و مقادیر رنگی تحت زاویه 10° درجه و روشنایی $D65$ محاسبه گردید. هر نمونه از 3 قسمت روی نمونه (F)، پشت نمونه (B) و آستر جیب (P) تشکیل شده است. به جهت از بین بردن خطای احتمالی از هر نمونه و از هر 3 قسمت آن 5 بار در نواحی مختلف اطلاعات رنگی تهیه شده و مقادیر متوسط (روشنائی) $\times L$ (قرمزی - سبزی) $\times a$ ، (زردی - آبی) $\times b$ (خلوص رنگ) $\times C$ (زاویه متریک فام) ΔE_{gh} (اختلاف رنگ نسبت به نمونه آهارگیری شده) گزارش شده است. برای آستر جیب علاوه بر مقادیر مولفه های رنگی، مقدار سفیدی (W) نیز گزارش شده است. از هر نمونه ابعاد 0.5×0.5 بریده و هر یک روی یک پایه چسبیده و توسط دستگاه Sputter couter شرکت BAL-TEC سوئیس مدل SCD00S توسط فلز طلا پوشش داده می شود. از هر نمونه توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی SEM شرکت فیلیپس هلند، مدل

XL30 با 2 بزرگنمایی متفاوت تصاویر میکروسکوپی تهیه شده است.

روش انتخابی کشت میکروب، روش کشت آمیخته یا پورپلیت (Four Plate) با استاندارد 200 AATCC می باشد هر آزمایش میکروبی 2 بار انجام می شود و نتایج بدست آمده متوسط گیری شده است. درصد کاهش کلنی ها میکروب (C) طبق رابطه 1 بدست آمده است: در این رابطه M_1 : تعداد کلنی قبل از مجاورت با نمونه ها (نمونه شاهد) و M_2 : تعداد کلنی بعد از مجاورت با نمونه ها می باشد.

$$C = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100 \quad \text{رابطه 1}$$

بحث و بررسی نتایج

بررسی خواص ضد میکروبی

درصد کاهش تعداد کلنی های هر دو باکتری قبل و بعد از مجاورت با نمونه ها طبق رابطه 1 محاسبه شده و در نمودار های 1 تا 3 نشان داده شده است. باکتری های مورد استفاده شامل باکتری گرم مثبت *S. aureus* (Staphylococcus aureus) و گرم منفی *E. coli* (Escherichia coli) می باشد. همانطور که از نمودار 1 مشخص است در نمونه آهارگیری شده (عمل نشده با ماده ضد میکروب) پس از مجاورت با هر 2 نوع از باکتری ها، تعداد کلنی ها باکتری بیشتر شده است به شکلی که قابل شمارش نبوده است. به نظر می رسد پارچه آهارگیری به دلیل نداشتن ماده ضد میکروب و همچنین سلولز محیط مناسب برای رشد نیز می باشد لذا تعداد کلنی های میکروب افزایش یافته است. نمونه عمل شده با نانو نقره سبب کاهش تعداد کلنی ها شده است که نشان از خواص عالی ضد میکروبی نانو نقره می باشد، بنابراین بر اساس نفوذ ذرات نانو به دیواره سلولی میکروب یا جذب سلول میکروبی توسط ذرات نانو سبب کاهش تعداد کلنی های در باکتری گرم مثبت و منفی مانند می شود. در کلیه نمونه های عمل شده با آنزیم های سلولز/اسیدی، سلولاز خنثی و لاکاز زمانی که با نانونقره عمل شود تا بالاترین حد امکان درصد کاهش نشان داده است لذا ترکیب نانو نقره بر روی عملیات آنزیمی خواص ضد میکروبی خوبی نشان داده است و همچنین قابل ذکر می باشد نمونه های عمل شده با آنزیم های مختلف بدون ماده ضد میکروب افزایش رشد میکروب را نشان داده است.

نمودار 2 درصد کاهش کلنی های نمونه های عمل شده با نیترات نقره را نشان می دهد. نمونه آهارگیری شده و نمونه های عمل شده با سلولاز، لاکاز و ترکیب سلولاز و لاکاز همانند نمونه های اشاره شده در نمودار 1 بدون ماده ضد میکروب کاهش کلنی نداشته است. اما نیترات نقره سبب کاهش کلنی های باکتری ها نمونه های عمل شده پس از مجاورت با باکتری گرم مثبت *Staphylococcus aureus* (S. aureus) و گرم منفی *Escherichia coli* (E. coli) شده است. بنابر این ماده ضد میکروب نیترات نقره بر نمونه های عمل شده با آنزیم موثر می باشد و در مقایسه با نمودار 1 می توان گفت که نمونه های عمل شده با نانو نقره درصد کاهش کلنی بیشتری را نشان داده است و بیان می شود که نانو نقره نسبت به نیترات نقره موثر به عنوان ماده ضد میکروب موثر تر می باشد.



رنگ سنجی

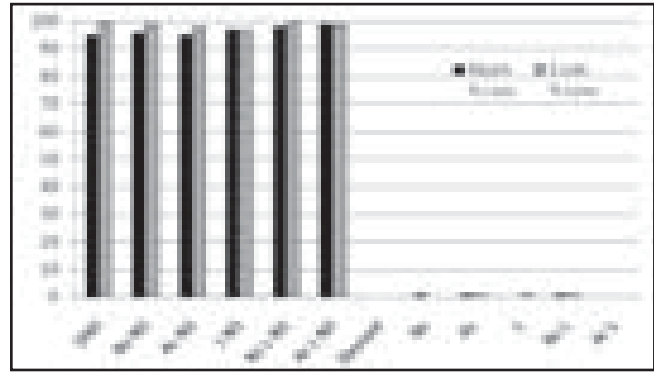
نتایج مقادیر مولفه های رنگی و تغییر رنگ روی نمونه های عمل شده در شرایط متفاوت آنزیمی در جدول ۱ آمده است. مقادیر L^* جدول ۱ نشان می دهد که عملیات آنزیمی سبب افزایش روشنایی نسبت به نمونه آهارگیری می شود و در ادامه نمونه های عمل شده با آنزیم لاکاز دارای L^* (روشنایی) بیشتری نسبت به نمونه های عمل شده با آنزیم سلولاز هستند. این اختلاف با آنزیم سلولاز اسیدی بیش از آنزیم سلولاز خنثی است. همچنین روشنایی نمونه عمل شده با آنزیم سلولاز خنثی از سلولاز اسیدی بیشتر است که می تواند با توجه به میزان فعالیت آنزیم توجیه شود همانطور که از مقادیر L^* نمونه های عمل شده با سلولاز و لاکاز مشخص است استفاده از آنزیم لاکاز به همراه سلولاز سبب افزایش روشنایی نمونه ها شده است.

جدول ۱: بررسی مولفه های رنگی روی سطح کالای جین در اثر آنزیم های سلولاز و لاکاز

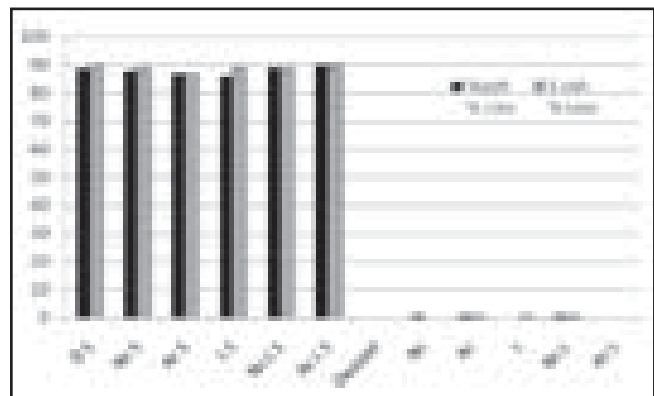
Sample	L^*	a^*	b^*	C^*	h	ΔE	Batch is
Untreated F	۲۵/۷	۰/۱	-۵/۳	۵/۳	۲۷۱/۹	۴/۴۴	Lighter less red less blue
Desized F	۲۲/۱	۱/۰	-۸/۷	۸/۷	۲۷۶/۹	۰	Zero
Nc F	۲۳/۲	۰/۸	-۹/۱	۹/۴	۲۷۳/۹	۰/۹	Lighter less red bluer
Ac F	۲۲/۳	۰/۹	-۸/۹	۹/۰	۲۷۵/۹	۰/۷	Lighter less red bluer
L F	۲۳/۹	۰/۶	-۸/۳	۸/۷	۲۷۴/۲	۰/۵	Lighter less red
L Nc F	۲۳/۳	۰/۷	-۸/۵	۹/۵	۲۷۳/۷	۰/۹	Lighter less red bluer
L Ac F	۲۲/۹	۰/۷	-۸/۴	۹/۰	۲۷۴/۷	۰/۴	Lighter less red bluer

از مقایسه مقادیر a^* نمونه های عمل شده با آنزیم لاکاز و سلولاز مشخص می گردد که نمونه عمل شده با لاکاز سبتر از نمونه های عمل شده با سلولاز هستند. به بیان دیگر نمونه های عمل شده با سلولاز تهرنگ قرمزتری نسبت به نمونه های عمل شده با لاکاز دارند و همچنین افزایش لاکاز در مخلوط آنزیمی سبب سبز تر شدن نمونه ها نسبت به نمونه های عمل شده با سلولاز می گردد. عملیات آنزیمی لاکاز باعث تغییر ته رنگ در کالاهای جین می شود و از ته رنگ قرمز به ته رنگ سبز منتقل می شود. مقادیر b^* نمونه ها نشان می دهد که آبی بودن کالاهای جین عمل شده با آنزیم لاکاز کاهش می یابد. این کاهش نشانگر کاهش لکه گذاری روی کالای جین در نمونه های عمل شده با آنزیم لاکاز نسبت به نمونه های عمل شده با آنزیم سلولاز است. می توان نتیجه گرفت که لاکاز باعث تغییر رنگ از آبی به سمت زردی و کاهش لکه گذاری روی کالا می شود.

جدول ۲ مقادیر رنگی پشت نمونه ها را نشان می دهد. مقادیر L^* پشت نمونه های عمل شده با سلولاز و لاکاز نشان می دهد که همراهی لاکاز با سلولاز سبب افزایش روشنایی پشت نمونه ها شده است.

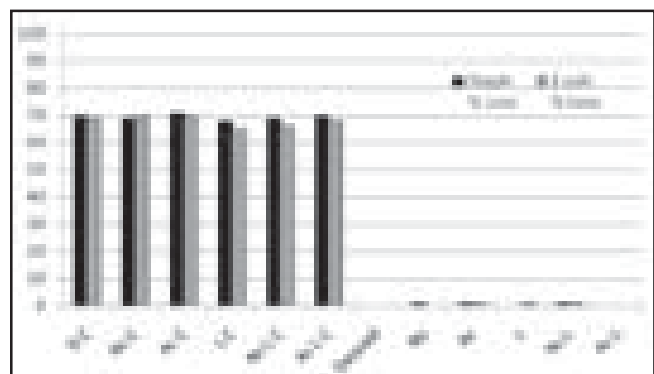


نمودار ۱: درصد کاهش باکتری ها پس از مجاورت با نمونه های عمل شده با نانو نقره



نمودار ۲: درصد کاهش باکتری ها پس از مجاورت با نمونه های عمل شده با نیترات نقره

نمودار ۳ درصد کاهش کلنی های باکتری نمونه های عمل شده با ترکیب کاتیونیک نوع ۴ را نشان می دهد. نمونه آهارگیری عمل شده با ترکیب آمونیوم بعد از مجاورت با باکتری های گرم مثبت و گرم منفی سبب کاهش تعداد کلنی ها شده است. کلیه نمونه های آنزیمی عمل شده با نمک نوع ۴ پس از مجاورت با باکتری ها، تعداد کلنی آنها کاهش یافته است. اثر ضد میکروبی برای هر دو باکتری در نمونه عمل شده با ترکیب آمونیوم مشهود می باشد. با مقایسه نمودار های ۱ تا ۳ مشخص می شود که نانو نقره نسبت به ۲ ترکیب دیگر خواص ضد میکروبی بهتری را نشان می دهد که البته نیترات نقره نسبت به نوع ۴ اثر بهتری را نشان داده است.



نمودار ۳: درصد کاهش باکتری ها پس از مجاورت با نمونه های عمل شده با نمک آمونیوم نوع ۴



جدول ۲: بررسی مولفه های رنگی پشت کالای جین در اثر آنزیم های سلولاز و لاکاز

Sample	L*	a*	b*	C*	h	w	ΔE	Batch is
Untreated B	۴۷	-۱/۶	۰	۱/۶	۱۸۰/۱	۷۰	۴/۸	Lighter greener less blue
Desized B	۴۴/۵	-۱/۲	-۴/۱	۴/۳	۲۵۳/۰	۴۹	۰	zero
Nc B	۴۴/۷	-۱/۶	-۵/۴	۵/۷	۲۵۲/۹	۵۹/۸	۲/۲	lighter greener bluer
Ac B	۴۴/۵	-۱/۷	-۵/۳	۵/۹	۲۵۳/۰	۶۱/۳	۱/۵	Lighter greener bluer
L B	۴۵/۱	-۱/۱	-۲/۴	۲/۶	۲۴۵/۶	۳۴/۸	۱/۸	lighter less green less blue
L Ac B	۴۵/۱	-۲/۰	-۴/۱	۴/۷	۲۴۴/۴	۵۰/۲	۰/۹	Lighter greener bluer
L Nc B	۴۴/۶	-۱/۵	-۳/۶	۳/۹	۲۴۷/۳	۴۴/۴	۰/۶	Lighter greener less blue

همچنین مقادیر b^* در جدول ۲ نشان می دهند که با افزایش آنزیم لاکاز، میزان لکه گذاری پشت کاهش یافته و همچنان نسبت به نمونه های عمل شده با آنزیم سلولاز از لکه گذاری پشت کمتری برخوردارند. نمونه های عمل شده با آنزیم لاکاز از لکه گذاری پشت کمتری نسبت به نمونه آهارگیری شده برخوردارند.

نتایج مقادیر مولفه های رنگی، تغییر رنگ و سفیدی آستر جیب نمونه های عمل شده در شرایط متفاوت آنزیمی در جدول ۳ آمده است. در جدول ۳ مقایسه سفیدی آستر جیب و b^* بیشتر مورد توجه بوده است. از مقادیر W آستر جیب مشخص می گردد که با انجام عملیات آنزیمی شامل سلولاز اسیدی و سلولاز خنثی، سفیدی آستر جیب کاهش می یابد که نشان از لکه گذاری ایندیگو طی عملیات آنزیمی می باشد. مقادیر b^* آستر جیب در اثر عملیات آنزیمی کمتر شده است که نشان از آبی شدن آستر جیب می باشد. آنزیم لاکاز سبب افزایش سفیدی آستر جیب شده است و از مقایسه مقدار b^* مشخص می گردد که میزان آبی آستر جیب کاهش و زردی آن بیشتر شده است به طوریکه ایندیگو منتقل شده روی آستر کاملاً از بین رفته و تغییر رنگ به سمت سفید (از روی مقدار W) و زردی (از روی مقدار b^*) است. از طرفی در مقایسه با آنزیم سلولاز معلوم می شود که آنزیم لاکاز در کاهش لکه گذاری روی آستر جیب موثر بوده و حتی کاملاً آن را از بین می برد.

جدول ۳: بررسی مولفه های رنگی آستر جیب کالای جین در اثر آنزیم های سلولاز و لاکاز

Sample	L*	a*	b*	C*	h	w	ΔE	Batch is
Untreated P	۸۶/۸	۰/۲	۱۱/۹	۱۱/۹	۸۸/۸	۷۰/۲	۹/۲	lighter less green yellow
Desized P	۸۰/۸	-۱/۸	۴/۹	۵/۴	۱۱۰/۱	۳۱/۵	۰	zero
Nc P	۷۹	-۲/۸	۲/۳	۴/۰	۱۳۴/۷	۳۰/۵	۳/۰	Lighter greener less yellow
Ac P	۸۰/۵	-۲/۷	۲/۹	۴/۰	۱۳۳/۵	۳۲/۳	۲/۳	Lighter greener less yellow
L P	۸۲/۵	۰/۰	۷/۲	۹/۲	۹۰/۰	۴۷/۲	۴/۷	Lighter less green yellow
L Ac P	۸۰/۸	-۱/۴	۵/۳	۷/۴	۱۰۱/۰	۳۹/۹	۲/۲	Lighter less green yellow
L Nc P	۸۱/۶	-۰/۹	۴/۹	۸/۹	۹۵/۹	۳۸/۶	۴/۰	lighter less green yellow

مقدار L^* آستر جیب نشان می دهد که عملیات آنزیمی بعلت لکه گذاری سبب کاهش روشنایی آستر جیب می شود. استفاده از آنزیم لاکاز روشنایی کالای آهارگیری شده را افزایش می دهد اما نسبت به نمونه عمل نشده روشنایی کاهش یافته است که به نظر می رسد افزایش زردی آستر به وسیله لاکاز سبب این تغییر شده است. همچنین در مخلوط آنزیم ها استفاده از آنزیم لاکاز سبب کاهش لکه گذاری و افزایش روشنایی آستر جیب و البته افزایش زردی آن می شود. به طور کلی به نظر می رسد که آنزیم لاکاز، ایندیگو لکه گذاری شده در پشت پارچه جین را طی عملیات آهارگیری و... تخریب کرده و به رنگ زردی تبدیل می شود.

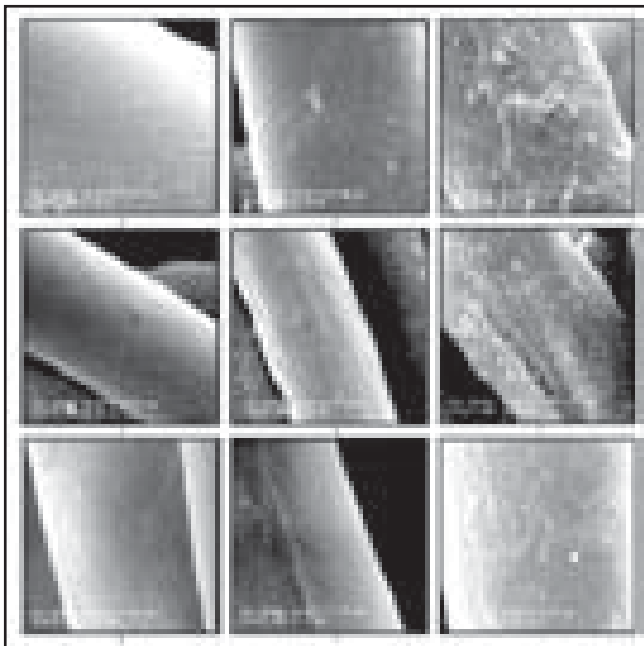
جدول ۴ مقادیر مولفه های رنگی روی نمونه های عمل شده با نانو نقره را نشان می دهد همانطور که مشخص است با توجه به مقدار L^* روشنایی نمونه ها پس از عملیات با نانو نقره کاهش یا افزایش جدی نیافته است اما مقادیر a^* نمونه ها نشان می دهد که نمونه های آنزیمی عمل شده با نانو نقره سبتر از نمونه های عمل نشده با ماده ضد میکروب می باشد. جدول ۵ مقادیر رنگی نمونه های آنزیمی عمل شده با نیترات نقره و نمک آمونیوم را نشان می دهد.



که ذرات نانو نقره نسبت به نیترات نقره نفوذ بهتر در لایه های الیاف داشته و روی سطح آنها قرار گرفته اند. در مورد نمونه های عمل شده با لاکاز و نانو نقره می توان گفت که ذرات نقره بر سطح الیاف قرار گرفته اند.

بررسی ثبات شستشویی تکمیل ضد میکروب

درصد کاهش تعداد کلنی ها هر دو باکتری گرم مثبت (*Staphylococcus aureus*) و گرم منفی (*Escherichia coli* (E. coli)) قبل و بعد از مجاورت با نمونه های عمل شده با مواد ضد میکروب پس از شستشو طبق رابطه ۱ محاسبه شده و در نمودار های ۴ نشان داده شده است. جهت اندازه گیری ثبات شستشویی نمونه های تکمیل شده فقط نمونه های عمل شده با سلولاز و لاکاز انتخاب شده است. همانطور که از تفاوت بین نمودارهای ۳-۱ و ۴ مشخص می گردد پس از ۵ بار شستشوی نمونه های عمل شده با مواد ضد میکروب، نمونه های عمل شده با نانو نقره از ثبات بهتری برخوردار می باشد و پس از آن، نمونه های عمل شده با نیترات نقره از نمونه های عمل شده با نمک آمونیوم نوع ۴ ثبات بهتری نشان داده است. درصد کاهش فعالیت ضد باکتری نمونه های شسته شده با نمونه های مشابه مشخص می کند که نمونه های عمل شده با نانو نقره پس از ۵ بار شستشو، ۴٪ کاهش فعالیت داشته است و این در حالی است که نیترات نقره، ۱۱٪ و نمک آمونیوم نوع ۴ بالای ۲۰٪ کاهش فعالیت ضد میکروبی داشته است. از لحاظ ثبات شستشویی رنگ کالای جین در اثر شستشو های خانگی مورد نظر این طرح نمی باشد اما خاطر نشان می شود که کالای جین به علت رنگینه ایندیگو و رنگرزی حلقه ای، دارای ثبات شستشویی عالی نمی باشد و در اثر شستشوهای مکرر به کاهش رنگ منجر می شود.



a- نمونه آهارگیری، b- آهارگیری عمل شده با نیترات نقره، c- آهارگیری عمل شده با نانو نقره، d- نمونه عمل شده با سلولاز (NC)، e- نمونه عمل شده با سلولاز و نیترات نقره، f- نمونه عمل شده با سلولاز و نانو نقره، g- نمونه عمل شده با لاکاز، h- نمونه عمل شده با لاکاز و نیترات نقره-ا

شکل ۳- بررسی تصاویر الیاف با بزرگنمایی ۷۵۰۰X

جدول ۴: بررسی مولفه های رنگی روی سطح کالای جین عمل شده با نانو نقره

Sample	L*	a*	b*	C*	h	ΔE	Batch is
DNS	۲۳/۹۷	۳/۹	-۸/۳	۸/۳	۲۷۶/۱	۱/۰	Lighter greener less blue
Nc NS	۲۲/۸۹	-۳/۹	-۸/۰	۸/۱	۲۷۷/۳	۰/۶	greener less blue
Ac NS	۲۳/۸۳	-۳/۵	-۹/۵	۹/۵	۲۷۲/۹	۱/۳	Lighter greener bluer
L NS	۲۲/۲۱	-۳/۹	-۸/۹	۹/۰	۲۷۶/۰	۰/۸	Darker greener bluer
Nc L NS	۲۴/۴۱	-۳/۴	-۹/۱	۹/۱	۲۷۳/۰	۱/۶	Lighter greener bluer
Ac L NS	۲۴/۳۴	-۳/۳	-۹/۰	۹/۰	۲۷۲/۱	۱/۵	Lighter greener bluer
L MC F	۲۳/۶	-۳/۵	-۸/۷	۸/۷	۲۷۳/۸	۰/۷	Lighter greener

جدول ۵: بررسی مولفه های رنگی روی سطح کالای جین عمل شده با نیترات نقره و نمک نوع ۴

Sample	L*	a*	b*	C*	h	ΔE	Batch is
D S	۲۳/۱	-۲/۸	-۹/۴	۹/۴	۲۷۴/۷	۰/۸	Lighter greener bluer
Nc S	۲۳/۲	-۲/۸	-۹/۳	۹/۲	۲۷۷/۵	۰/۹	Lighter greener blue
Ac S	۲۳	-۲/۹	-۹/۲	۹/۱	۲۷۶	۰/۵	Lighter greener bluer
L S	۲۳	-۲/۷	-۹/۱	۹/۲	۲۷۵/۴	۰/۴	Lighter greener bluer
Nc L S	۲۳/۷	-۲/۶	-۸/۶	۸/۶	۲۷۲/۷	۱/۷	Lighter greener bluer
Ac L S	۲۳/۸	-۲/۷	-۸/۵	۸/۷	۲۷۳/۲	۱	Lighter greener less blue
D C	۲۳/۲	-۰/۸	-۸/۷	۸/۷	۲۷۳/۵	۱/۸	Lighter less red
Nc C	۲۳/۳	-۰/۹	-۸/۶	۸/۸	۲۷۷/۱	۱/۳	Lighter less red less blue
Ac C	۲۳/۱	-۰/۶	-۸/۶	۸/۶	۲۷۱/۷	۲/۷	Lighter less red less blue
L C	۲۳/۲	-۰/۴	-۸/۵	۸/۵	۲۷۳/۹	۱/۳	Lighter less red less blue
Nc L C	۲۴/۱	-۰/۹	-۸/۶	۸/۶	۲۷۳/۸	۳/۸	Lighter less red less blue
Ac L C	۲۴/۲	-۰/۸	-۸/۴	۸/۵	۲۷۴/۴	۴	Lighter less red less blue

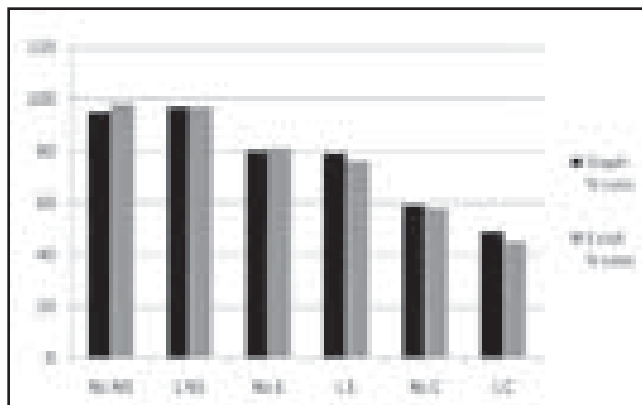
با مقایسه مقادیر L^* نمونه ها مشخص می شود که عملیات با نیترات نقره و ترکیبات نوع ۴ در روشنایی نمونه ها تاثیر چندانی ندارند. اما از روی مقادیر a^* نمونه های عمل شده با نیترات نقره و ترکیب کاتیونیک نوع ۴ نشان می دهد که نمونه ها سبزتر شده است و البته سبزی نمونه های عمل شده با ترکیب نوع ۴ کمتر از نمونه های دیگر است. علت این امر زردی ایجاد شده هنگام عملیات تکمیل با نانو نقره و نیترات نقره می باشد با توجه به نتایج بدست آمده زردی ایجاد شده در نانو نقره در مقایسه با نیترات نقره بیشتر است لذا سبزتر می شود.

تصاویر SEM

همانطور که از تصاویر SEM نمونه های آهارگیری شده، شکل های a-۳، b-۳ و c-۳ مشخص می شود نیترات نقره روی سطح الیاف قرار نگرفته در حالی که ذرات نانو نقره به شکل ذره و یا توده روی سطح الیاف قرار گرفته است. از مقایسه شکل های d-۳، e-۳ و f-۳ با نمونه های آهارگیری به خوبی مشخص می شود



نمودار ۴: درصد کاهش باکتری ها پس از مجاورت با نمونه های ضد میکروب شستشو شده



توجیه اقتصادی

نیترات نقره یک ماده اولیه گران قیمت می باشد و نسبت به نمک آمونیوم نوع ۴ دارای هزینه تولید بالایی می باشد. اما با توجه به ثبات بالا و مصرف پائین نیترات نقره نسبت به نمک آمونیوم نوع ۴، استفاده از نیترات نقره در ضد میکروب کردن پنبه بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. معمولاً جهت تولید نانو نقره از نیترات نقره استفاده می شود البته بیشتر روش های مورد استفاده جهت تولید نانو نقره ارزان قیمت و در دسترس بوده است. قیمت بالای نانو نقره بدلیل هزینه بالای ماده اولیه (نیترات نقره) آن است. همانطور که می دانید ماده در ابعاد نانو دارای قدرت بالاتری می باشد و با میزان مصرف بسیار پائین بهره وری بالاتری بدست می آید (به علت افزایش سطح تماس نانو مواد با مواد دیگر). با توجه به ثبات بالای نانو نقره نسبت به دیگر مواد و مصرف بسیار پائین آن، نانو نقره بیشتر مورد توجه قرار گرفته و در حال حاضر بسیاری از کالاهای پنبه ای با نانو نقره ضد میکروبی شده است. کالای جین نیز به عنوان یک کالای پنبه ای از این امر مستثنی نمی باشد.

نتیجه گیری

با توجه به پیشرفت روز افزون کالای جین و همچنین پنبه ای بودن این کالا به نظر می رسد داشتن خواص ضد میکروبی برای این کالا ضروری می باشد. لذا در این طرح انواع روش های معمول ضد میکروب کردن بررسی شد. نانونقره بهترین روش ضد میکروبی برای کالای جین می باشد که توانست با بالاترین خواص نسبت به نیترات نقره و نمک آمونیوم نوع ۴ عمل کند و البته با ایجاد تغییر رنگ جین به سبزی به علت زردی ایجاد شده حین فرایند تکمیل کالای ضد میکروب با ظاهری جدید و مد پذیر معرفی شود. نانو نقره ضمن داشتن توجیه اقتصادی به علت مصرف بسیار کم از این ماده و بهره وری بالا، دارای ثبات شستشویی بسیار عالی می باشد.

پی نوشت:

* عضو هیئت علمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد اردبیل

مراجع:

1. Jeans-The Blue Phenomenon, <http://www.CHT-group/>

com/now.nsf.

- Denim Fabrics: Specification and test methods; Iran Standard and Industrial Researches: Karaj, 2000; 2194.
- Standard Performance Specification for 100% Cotton Denim Fabrics, ASTM, 1159-1160
- Dipl. Ing. Kurt van wersch, ITB, Elastic weft denim finishing, val.3, 2002, P.P 70-72.
- P. J. Hauser, A. Bairathi, American Dyestuff Reporter, August 1996, New System for Improved denim dyeing, P.P 55-69.
- G.N.Mock & J.W.Rucker, The Yellowing of Indigo-dyed Acid Washed Denim, American Dyestuff Reporter, May 1991, 15-16, 61
- S.B.Karmakar, Chemical Technology in the Pre-Treatment Processes of Textiles, ELSEVIER, 418-436.
- A.Gusakov, A.Sinitsyn, A.Berlin, Surface hydrophobic amino acid residues in cellulase molecules as a structural factor responsible for their high denim-washing performance, Enzyme and Microbial Technology 27, 2000, 664-671.
- A.Gusakov, A.Sinitsyn, A.Berlin, Study of protein adsorption on indigo particles confirms the existence of enzyme – indigo interaction sites in cellulose molecules, journal of Biotechnology 87, 2001, 83-90.
- Montazer, M.; Maryan, A. S, Comparison of Denim Washing with Pumice Stone, Acid and Neutral Cellulases, Iran J Polym Sci Technol 2007, 4, 369.
- M.K. Bhat, Cellulases and related enzymes in biotechnology, Biotechnology Advances, 18, 2000, 355–383.
- A.Cavaco-Paulo, J.Cortez, L. Almeida, The effect of cellulase treatment in textile washing processes, JSDC, 13, 1997, 218- 222.
- M. Montazer, A. Sadeghian, Influences of Different Enzymatic Treatment on Denim Garment, Applied Biochemistry and Biotechnology, DOI10.1007/s12010-009-8727-4
- Montazer, M., Sadeghian Maryan, A., Application of Laccases with Cellulases on Denim for Clean Effluent and Repeatable Biowashing, Journal of Applied Polymer Science, 110, 3121–3129, 2008
- Sadeghian Maryan. A, The Effect of Cellulase and Laccase on Denim Color Journal of Color Science and Technology, 3, 53-56, 2009
- R.Campos and A.Cavaco, Textile Research Jour-



31. Russell, A. D., Introduction of Biocides into Clinical Practice and the Impact on Antibiotic Resistance, *J. Appl. Microbiol.* 92, 121S–135S (2002).
32. Cazzaniga, A., Serralta, V., Davis, S., Orr, R., Eaglestein, W., and Mertz, P. M., The Effect of an Antimicrobial Gauze Dressing Impregnated with 0.2-percent Polyhexamethylene Biguanide as a Barrier to Prevent *Pseudomonas aeruginosa* Wound Invasion, *Wound-compend. Clin. Res. Prac.*, 14, 169–176 (2002).
33. Lim, S. H., and Hudson, S. M., Review of Chitosan and its Derivatives as Antimicrobial Agents and Their uses as Textile Chemicals, *J. Macromol. Sci. Polymer Rev.*, 43, 223–269 (2003).
34. No, H. K., Park, N. Y., Lee, S. H., and Meyers, S. P., Antibacterial Activity of Chitosans and Chitosan Oligomers with Different Molecular Weights, *Int. J. Food Microbiol.*, 74, 65–72 (2002).
35. Shin, Y., Yoo, D. I., and Jang, J., Molecular Weight Effect on Antimicrobial Activity of Chitosan Treated Cotton Fabrics, *J. Appl. Polymer Sci.*, 80, 2495–2501 (2001).
36. Sayed, A. Z., and El-Gaby, M. S. A., Synthesis of Novel Dyestuffs Containing Sulphonamido Moieties and Their Application on Wool and Polyamide Fibres, *Color. Technol.*, 117, 293–297 (2001).
37. Ma, M. H., Sun, Y. Y., and Sun, G., Antimicrobial Cationic Dyes. Part 1: Synthesis and Characterization, *Dyes Pigments*, 58, 27–35 (2003).
38. Sun, G., and Ma, M., “Multifunctional Antimicrobial Dyes”, United States Patent Application no 20050011012 (2005).
39. Ma, M. H., and Sun, G., Antimicrobial Cationic Dyes. Part 3: Simultaneous Dyeing and Antimicrobial Finishing of Acrylic Fabrics, *Dyes Pigments*, 66, 33–41 (2005).
40. S. Q. Jiang, E. Newton, C. W. M. Yuen, C. W. Kan, Chemical Silver Plating and Its Application to Textile Fabric Design, *Journal of Applied Polymer Science*, 96, 919–926, (2005).
41. M. Gorenšek, P. Recelj, Nanosilver Functionalized Cotton Fabric, *Textile Research Journal*, 77, 138–141, 2007.
42. H. J. LEE, S. Y. YEO, S. H. JEONG, Antibacterial effect of nanosized silver colloidal solution on textile fabrics, *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, 38, (2003), 2199 – 2204.
- nal, May 2001, Indigo Degradation with Laccases from *Polyporus Sp.* And *Sclerotium rolfsii*, 420-424.
17. N.K. Pazarlioglu, A. foncu, Laccase Production by *Trametes Versicolor* and application to denim washing, *Process Biochemistry*, 40, 2005, 1673-1678.
18. A.S. Aly, A.B. Moustafa, A. Hebeish, Bio-technological treatment of cellulosic textiles, *Journal of Cleaner Production*, 12, (2004), 697–705.
19. N. Ka, S. Pazarlio, M. Sari, A. Telefoncu, Treating denim fabrics with immobilized commercial cellulases, *Process Biochemistry*, 40, (2005), 767–771.
20. Z. Ondogan, O. Pamuk, Arifozguney, Improving the appearance of all textiles Product from Clothing to home textile using laser technology, *Optics & Laser Technology*, 37, 2005, 631-637
21. Y. W. H. Wong, C. W. M. Yuen, M. Y. S. Leung, S. K. A. Ku, and H. L. I. Lam, Selected Application of Nanotechnology in Textile, *AUTEX Research Journal*, 6, (2006), 1-8.
22. S. Kathirvelu, L. D’Souza, B. Dhurai, Nanotechnology applications in textiles, *Indian Journal of Science and Technology*, 1, (2008), 1-10.
23. Liu, W. Dong, Nanotechnology in Textiles Finishing, *Modern Applied Science*, 3, (2009), 154-157.
24. A. Gör, k. Göcek, Applications of Nanotechnology in Textile Industry, nonwoven technical textile technology, (2006), 64-69.
25. T. Hasebe, chitosan hybrid deodorant agent finishing textile, *AATCC Review*, 2001, 23-27.
26. Yadav, A. et al., Functional Finishing in Cotton Fabrics using Zinc Oxide Nanoparticles, *Bull. Mater. Sci.*, 29, 641–645 (2006).
27. Charbonneau, T., and Rochat, S., “Articles with Antibacterial and Antifungal Activity”, United States Patent Application 20060208390 (2006).
28. Antelman, M. S., “High Performance Cobalt (II,III) Oxide Antimicrobial Textile Articles”, United States Patent no 6,228,491 (2001).
29. Kim, Y. H., and Sun, G., Durable Antimicrobial Finishing of Nylon fabrics with Acid Dyes and a Quaternary Ammonium Salt, *Textil. Res. J.*, 71, 318– (2001)
30. Son, Y. A., and Sun, G., Durable Antimicrobial Nylon 66 Fabrics: Ionic Interactions with Quaternary Ammonium Salts, *J. Appl. Polymer Sci.*, 90, 2194–2199 (2003).