

dr. **Vanja Kokol**, univ. dipl. inž.

izr. prof. dr. **Vera Golob**, univ. dipl. inž.

Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, Oddelek za tekstilstvo

Inštitut za tekstilno kemijo, ekologijo in koloristiko, LBEE, Smetanova 17, SI-2000 Maribor

E-pošta: vanja.kokol@uni-mb.si; vera.golob@uni-mb.si

Biotehnologija v tekstilnih procesih plemenitenja

3. del: Encimsko plemenitenje tekstilnih vlaken – tehnološki postopki

Članek obravnava današnjo uporabo encimov v industrijskih procesih tekstilnega plemenitenja ter ob njihovem intenzivnem znanstvenem razvoju kompleksno opozarja na obstoječe aplikativne probleme in cilje v prihodnje.

Po razloženi strukturno – funkcionalni aktivnosti encimov, njihovem tehnološkem postopku pridobivanja in vlogi genetskega inženiringa so podane ekološke in ekonomske prednosti njihove industrijske uporabe. Sledi podrobnejši opis možnosti uporabe encimov v posameznih postopkih tekstilnega plemenitenja in njihov znanstveni razvoj. Pregled je usmerjen tako na posamezne postopke v obdelavi naravnih vlaken kot tudi na prve poizkuse obdelave sintetičnih vlaken. Opisani so obstoječi problemi klasičnih plemenitilnih postopkov, od predobdelave, beljenja in barvanja do plemenitenja/apretiranja, ter predstavljene možnosti za vključitev encimskih postopkov. Podrobneje so opisana nova spoznanja na posameznih vlaknih in fazah encimskega plemenitenja; poseben poudarek je na razvoju novih encimov, primernih za njihovo obdelavo, novih encimskih postopkih, njihovih prednostih in slabostih, predvsem poškodbe vlaken in življenjska doba oz. ostala aktivnost encimov na tkanini. Podrobneje so opisani alternativni tehnološki postopki za doseganje posebnih končnih učinkov na površini tkanine. Po krajšem opisu razvoja novih, izjemno stabilnih encimov in njihovih prednostih je opozorjeno na obetavno uporabo biotehnologije v tekstilno obdelovalnih postopkih in perspektivo njihovega razvoja v prihodnje.

***Ključne besede:** tekstilno plemenitenje, biotehnologija, encimi, ekologija, raziskave in razvoj*

Biotechnology in Textile Finishing Processes

Part 3: Enzymatic Textile Finishing of Fibres – Particular Technological Processes

The authors investigate today's use of enzymes in industrial textile finishing processes and in view of their intense scientific development point to the existing application problems and objectives.

The explained structural – functional activity of enzymes, the technological process of their obtaining and the genetic engineering are followed by ecological and economical benefits of their industrial usage and then by a detailed description of possibilities of using enzymes in particular processes of textile finishing and their scientific development. The review includes individual procedures of natural fibres treatment and the first trials of synthetic fibres treatment. The existing problems of standard finishing processes, from pretreatment, bleaching and dyeing to finishing and the possibilities for incorporating enzymatic processes are presented. New achievements regarding individual fibres and enzymatic processes phases are described in detail; a special emphasis is put on development of new enzymes, new enzymatic processes, their advantages and disadvantages, and above all on damages of fibres and on the lifetime of enzymes, i.e. their remaining activity on fabric. Alternative technological processes for achieving special final effects on a fabric surface are described in detail. After a short description of development of new extremely stable enzymes and their advantages the authors point to promising usage of biotechnology in textile processing processes and to the prospect of their future development.

***Keywords:** textile finishing, biotechnology, enzymes, ecology, researches and development*

5.2 Beljakovinska vlakna

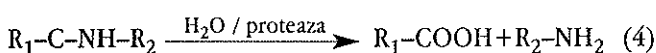
Pri naravnih beljakovinskih vlaknih (volna, svila in živalske dlake) [54, 6] so beljakovinske makromolekule (keratin pri volni, fibroin pri svili) sestavljene iz α -aminokislin, katerih ostanki se med seboj povezujejo v dolge polipeptidne verige ($-\text{CO}-\text{CHR}-\text{NH}-$) s peptidnimi vezmi ($-\text{CO}-\text{NH}-$). Polipeptidne verige so v nerazteznem stanju spiralno zvite (α -beliks) in medsebojno povezane s prečnimi cistinskimi ($-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-$), ionskimi ($-\text{COO}^-$, $-\text{NH}_3^+$) in H-vezmi ter z nepolarnimi medmolekularnimi silami. Pomemben histološki strukturni element volne je subkutikula, ki povezuje epidermalne celice zunanje kutikule z vretenastimi celicami notranjega korteksa in je odgovorna za prenos barvil in kemikalij v vlakno; sestavljena je iz β -plastí, ki je iz lipidov, vsebuje holesterol ter vpliva na barvanje in difuzijo, in iz δ -plastí, ki je pretežno iz proteinov. Za površinske lastnosti volnenega vlakna (luskinasto strukturo) je odgovorna kutikula s svojimi membranskimi in celičnimi plastmi: notranje endo-kutikule, srednje ekso-kutikule in zunanje hidrofobne in razmeroma stabilne epi-kutikule.

V predobdelavi surove volne, ki zajema: **pranje** (odstranitev volnene maščobe – lanolina, znoja, rastlinskih snovi in živalskih ostankov, kot so: krma, stelja, blato, pesek, ostanki striženja, kosmiči kože, folikli), **karboniziranje** (odstranitev celuloznih primesi), **kloriranje** (delna ali popolna odstranitev lusk z namenom izboljšanja odpornosti na krčenje in oplemenitenja proti polstenju) in **beljenje** (odstranitev naravne obarvanosti), predstavljajo encimski procesi alternativo predvsem pri preprečitvi nastajanja ekološko neprimernih produktov in s tem AOX komponent med procesom kloriranja. Sicer pa je na kompleksnih beljakovinskih vlaknih mogoče izvajati naslednje encimske obdelave [3, 4, 55]:

- proti-polstilni učinek volne,
- odpornost na krčenje volne,
- povišanje stopnje beline (tudi kot kombiniran proces),
- izboljšanje obarvljivosti in globine barve volne (predobdelava pri tiskanju),
- doseganje različnih otipov,
- degumiranje naravne svile.

Po Fornelliju [55] razdelimo encime, primerne za obdelavo beljakovinskih vlaken, v tri osnovne skupine:

a) **Proteolitski encimi** ali **proteaze**. Njihovo delovanje/reakcijo (hidroliza, proteoliza) enostavno prikazemo z naslednjo kemično reakcijo:



Proteaze na različne načine hidrolitično razgrajujejo beljakovinska vlakna:

- **proteinaze** cepijo makromolekule proteina do krajših polipeptidnih verig,

– **peptidaze** z dvema podskupinama: **endo-peptidaze** ali **proteinaze**, ki cepijo v sredini polipeptidne verige in jo pripravijo za **ekso-peptidaze**, ki cepijo aminokislino na koncih polipeptidne verige; končni produkt delovanja peptidaz so proste aminokislino in di- ter tri-peptidi.

b) **lipolitski** – **lipaze**, ki hidrolizirajo lipide/maščobe do glicerinov in maščobnih kislin ter

c) **lipoproteinske lipaze**, ki selektivno cepijo estrske vezi v lipoproteinih.

Specifična zgradba posameznih encimov in kompleksna kemična struktura beljakovinskih vlaken zahtevata natančnejše poznavanje mehanizma delovanja encima na substratu (kinetiko proteolitskih reakcij) pred njegovo tehnološko uporabo [4, 55]. Pri plemenitenju beljakovinskih vlaken so že dokaj uspešno tehnološko uporabni proteolitski multiencimski sistemi – proteaze, ki s heterogeno katalitsko reakcijo delujejo na vlakno: encim se najprej veže na površino substrata in šele za tem difundira v notranjost vlakna. Pomembno vlogo ima reakcijski medij: pH in temperatura kopeli ter prisotnost drugih kemikalij, predvsem PAS (neprimerna izbira PAS namreč lahko ovira proteolizo zaradi blokade [56, 57], ki s svojim specifično selektivnim delovanjem vpliva na fizikalno-kemične lastnosti vlaken.

5.2.1 Beljenje volne

Klasične postopke beljenja volne, ki potekajo z oksidativnimi (s H_2O_2 v kisli ali alkalni kopeli pri $T = 40-50^\circ\text{C}$) in/ali reduktivnimi (s stabiliziranimi produkti natrijevega ditionita, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) belilnimi sredstvi, lahko uspešno nadomestijo alternativni **alkalni proteolizni encimi**. Fornelli [55] posebej izpostavlja encim Bactorol S1, ki je stabilen in aktiven tudi v močno alkalnem mediju in katerega funkcija in aktivnost se dodatno povečata ob prisotnosti H_2O_2 . Takšna alkalna proteaza selektivno hidrolizira lipoproteinski zunanji sloj vlakna, ki tudi vsebuje največ naravnih pigmentov (rumenkaste, rjave do rdečerrjave primesi, ki dajejo surovi volni naravno barvo). Cegarra in Colt [4] sta potrdila, da se belina volne ne poviša zaradi delovanja proteaze na razpad H_2O_2 , temveč zaradi delovanja encima na razbarvanje naravnih barvil, prisotnih v volni. Pri tem encimi naredijo prostor za potovanje H_2O_2 v notranjost vlakna, ki tako lažje kemično obeli vlakno in dodatno izboljša njegovo belino. Enake ugotovitve in rezultati veljajo tudi pri uporabi redukcijskega sredstva [55].

Z odstranitvijo hidrofobnega lipoproteinskega sloja volni izboljšamo hidrofilnost in posredno njeno mehko otipo, ki je primerljiva otipu kašmirske volne ali otipu reduktivno beljene volne.

5.2.2 Karboniziranje volne

S karboniziranjem volne odstranjujemo primesi celuloznega izvora (rastlinski ostanki), zaradi česar uporabljamo *celulaze*. Encimski postopek je primernejši tako z ekološkega kot z energetskega stališča, saj pri tem zamenjamo v klasičnem postopku uporabno ekološko oporečno H_2SO_4 ali HCl kislino ($c = 4-8\%$) in s tem preprečimo obremenitev odpadnih vod s kislimi solmi ter vodimo proces pri precej nižjih temperaturah v primerjavi s klasično visoko temperaturno pooglenitvijo ($T = 100-110\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 5-15\text{ min}$). Sandoz je razvil bio-kemično alternativo klasičnemu postopku karboniziranja [3, 4], tj. obdelava s kombinacijo kompleksnih encimov v prisotnosti H_2SO_4 pri posebnih pogojih. Obdelava je zelo učinkovita, ne povzroča posebnih poškodb vlaken in je v postopku priprave za uporabo v tehnološkem procesu.

5.2.3 Obdelava proti polstenju in krčenju

Odpornost volne na polstenje lahko dosežemo s kemično oksidacijsko obdelavo (z oksidacijskimi sredstvi, kot so Cl, Br in K-permanganat, ki zmehčajo

in delno razgradijo luskinasto strukturo na površini vlakna – cepijo disulfidne vezi), z uporabo aditivov (nanosom različnih umetnih smol, ki s svojim zamreženjem na površini vlaken oblikujejo tanek film in s tem zlepijo luskinasto strukturo) ali s kombinacijo obeh postopkov (npr. klor-Hercoset postopek, kjer obdelavi s Cl-oksidativnim sredstvom sledi obdelava s PA-epiklorhidrinsko smolo) [54]. S tem ko odstranimo in/ali zlepimo luskinasto epikutikulo volnenega vlakna, dosežemo tudi druge učinke, kot so: povečanje odpornosti na skrčenje (kar je pomembno pri vseh nadaljnjih mokrih mehanskih postopkih obdelave), povišanje gladkosti, mehkoobe in leska tkanine ter večje navzemanje (afinitete do substrata) in fiksiranje barvila med kasnejšim barvanjem, s čimer izboljšamo obarvljivost vlaken.

Številne raziskave skušajo nadomestiti na eni strani klasične kemične postopke obdelave (predvsem ekološko nesprejemljivo kloriranje zaradi visokih AOX vrednosti) z novimi ekološko prijaznejšimi (preglednica 4) in na drugi strani stare encimske postopke z novimi ekološko primernejšimi in učinkovitejšimi (preglednica 5), ki katalitično razgradijo luskinine na površini vlakna in s tem močno izboljšajo predvsem otip volne.

Preglednica 4: Klasični – stari in alternativni – novi postopki kemične obdelave volne proti polstenju [54]

Klasični – stari postopki		Alternativni – novi postopki	
Postopek	Aktivna substanca	Postopek	Aktivna substanca
Sanforlan	NaOCl + $KMnO_4$	Basolan DC – Ficlor	Diklorisocianurska kislina
Negafel-	NaOCl + $HCOOH$	Flassner – Kroy	NaOCl
IWS-	NaOCl + NaCl	–	–
Proton-	NaOCl + Na-sulfamat + $HCHO$	Dylan	Caro'scher kislina
Woolindras-	Cl_2 -plin	Klor-Hercosett	NaOCl + PA smola
Drisol-	SO_2Cl_2 (org. topilno sr.)	Uporaba umetne smole	PA, PAC, poliuretani, silikon
Epilox-	KOH + alkohol	Poobdelovalna sredstva	Poliamini
Hypak-	p-toluolkloramidsulfamid-Na	–	–
Lanafix-	H_2O_2 + Cu/Ni-katalizator	[59]	H_2O_2 + chitosan
Disruptex-	razelektritev	–	–
Bancora-	PA-polimerizacija	–	–
Oligan-	Epoksidne smole-nanos	–	–

Preglednica 5: Stari [54] in novejši encimski postopki obdelave volne proti polstenju

Postopek	Predobdelava	Encim	Objava
Prva objava Klorcim Percim- Klorit-/Papain-	– Cl_2 -plin H_2O_2 ali perocetna kislina I. $NaClO_2$ II. Bisulfit	– Papain, bisulfit Papain, bisulfit Papain	1910 Dyck, 1925 Trotmann 1941 WIRA 1955 BP 743 927
	– Lanaperm smola – Lipaza/Na-mono-peroksiflat/Na-sulfit	Protease Protease Lipoprotein, lipaze Papain	1989 [54], 1996 [4] 1992 [55] 2001 [55] 2001 [55]

Med alternativnimi postopki, ki slonijo na uporabi aditivov, je v ospredju zamreženje vlakna z uporabo naravnih polimerov kot je bio-razgradljivi, bio-aktivni in bio-kompatibilni chitosan [59]. Za njegovo uspešno difuzijo tudi v vlakno se priporoča predhodna obdelava volne s H_2O_2 v alkalnem ali kislem mediju.

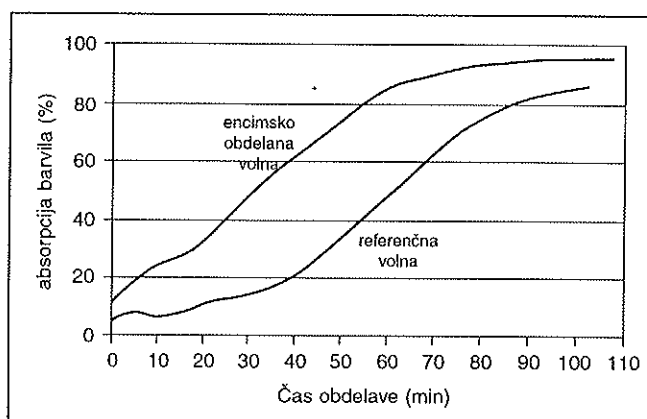
Osnovni problem encimskega postopka obdelave je morebitna nezaželjena izguba trdnosti substrata zaradi vdora encimov tudi v notranjost vlakna. Po kompleksnem preučevanju različnih *proteaz* je Haefely [54] razvil učinkovit postopek za kontinuirno obdelavo vrhunske volne, po katerem je delovanje encimov omejeno izključno na kutikulo (korteks ostane nepoškodovan), saj encimsko obdelana volna ne kaže velikih odstopanj od neobdelane volne (nizka konc. nastalega cisteina in cisteinske kisline, nespremenjena alkalna topnost, manjše zmanjšanje trdnosti v mokrem in odpornosti na drgnjenje); postopek kljub temu ni bil testiran v industrijskih procesih. Cegarra s sodel. [4] je pri tem preučeval delovanje *Streptomyces friedai* proteaze in ponovno potrdil sicer dobro, vendar ne zadovoljivo učinkovitost postopka. Modificiranje volne s proteolitskimi encimi je odvisno od izbire pufra, njegove koncentracije, pH območja in predhodnih procesov obdelave [60]: aktivnost endo-proteaze je mnogo višja v Na-tetraboratu kot v amonijevem sulfatu pri enakem pH in enaki koncentraciji. Obširne raziskave DWI [56] (Deutschen Woolforschungs Institut) prav tako opozarjajo na ne dovolj učinkovito delovanje proteaze na površini volnenega vlakna, tudi pri obdelavi z *lipoproteinskimi lipazami* in ob prisotnosti različnih kemičnih sredstev [58]. Fornelli [55] zagotavlja, da je mogoče doseči zadovoljujoč učinek, tako proti polstenju kot proti krčenju, z encimsko obdelavo, če volno pred tem obdelamo z Lanaperm smolo. Zadnje študije ponovno preučujejo učinkovitost proteolitskega encima *papain*, katerega aktivnost zvišamo tako, da volno predobdelamo z mešanico lipaza/Na-monoperoksifitalat/Na-sulfita [57].

5.2.4 Vpliv encimske obdelave na barvanje

Z razgradnjo hidrofobnih snovi v volni povečamo sprejemljivost volnenega vlakna za vodno barvalno kopal ter izboljšamo dostopnost in migracijo molekul barvila v notranjost vlakna [23]. Natančno vodena obdelava volnene tkanine s proteolitskimi encimi vpliva s povečanjem površine vlakna na boljše nabrekanje in posledično obarvanje [54]. Kot je razvidno s slike 9, se hitrost absorpcije *kislega barvila* v primeru encimsko predobdelane volne očitno izboljša že v kratkem času barvanja [56]. Izrazito povečana hitrost navzemanja je potrjena tudi v primeru *kovinsko-kompleksnega* in *reaktivnega barvila* [54]. Tako encimsko predobdelane volne so primerljive glede obstojnosti na svetlobo ali še bolje glede obstojnosti na pranje od klasično (klor-

Hercoset) obdelane volne. Tudi blaga encimska obdelava volnene tkanine po barvanju bistveno ne spremeni njene obarvanosti in obstojnosti; obdelava volne ($T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 15\text{ min}$, $\text{pH} = 8,5$) z Novolan T (Novo Nordisk) encimom iz bacila, ki je bila predhodno barvana s trikromno kombinacijo 2 : 1 kovinsko-kompleksnih barvil v različnih odtenkih (svetlem, srednjem in temnem), sicer vpliva na nekoliko povečanje svetlosti in zmanjšanje globine barve oz. stopnje nasičenosti, vendar so barvne razlike manjše od le-teh pri konvencionalno obdelani volni; obstojnosti se ne spremenijo [61].

Vključevanje encimskih procesov v obdelavo beljakovinskih vlaken je torej poleg omenjenih prednosti pri obarvanju alternativno predvsem zaradi istočasno doseženega željenega otipa tkanine in izboljšanja obstojnosti na pranje [54].



Slika 9: Kinetika barvanja naravne (referenčne) in encimsko obdelane volne [56]

Najnovejše študije [62] so usmerjene v preučevanje procesov, v katerih se tekstilni substrat obdeluje v vodni raztopini, ki vsebuje:

- mešanico aromatskega diamina in eno ali več naftolnih in amino naftalenskih skupin ter
- oksidacijski sistem, ki vsebuje vodikov peroksid in nek encim s peroksidazno aktivnostjo ali nek encim z oksidativno aktivnostjo, dejaven na eni ali več komponentah mešanice.

Proces izrablja sposobnost oksidoreduktivnih encimov, ki delujejo kot katalizatorji pri oksidativni polimerizaciji fenolov, anilinov in drugih derivatov. S fenolno komponento (hidrokinon, katehol in ferulna kislina) obdelana volnena tkanina namreč pri obdelavi s peroksidnim in oksidativnim encimom lakazo v puforni raztopini vpliva na njeno močno obarvanje.

5.2.5 Plemenitenje volne

Nekatere proteaze ne spremenijo bistveno površine volnenih vlaken pri specifičnih pogojih obdelave, kar omogoča modificiranje otipa volnenih artiklov do željenih lastnosti (mehkoba, gladkost, kašmirska pleme-

nitost, toplota). Študije še ne dajejo dovolj informacij o različnih parametrih v teh procesih, do sedaj je objavljenih le nekaj empiričnih testov.

Med biološkimi postopki obdelave volne je najbolj poznan »Bio-lana« kompleksni postopek [55], ki ga sestavljajo pranje, encimsko oksidativno beljenje, obdelava proti polstenju in encimska obdelava barvanega substrata (»Stoning«).

5.2.6 Degumiranje svile

Degumiranje naravne svile (odstranitev sericina, ki daje svili trd otip, nelepo barvo in manjši lesk) z encimi je poznan proces, ki zahteva pred tem nabrekanje sericina svile z izbranimi PAS. Fornelli [55] zagotavlja učinkovito degumiranje s serinsko proteazo Bactorol S1® v kombinaciji s H₂O₂ in ob prisotnosti Sandoclean PC® v času ene ure. Svila v nasprotju z volno nima aminokislin, ki vsebujejo žveplo. Pri degumiranju proteaze razgradijo sericin in ob natančno nadzorovanem procesu ne poškodujejo fibroinskih niti. Poznani so tudi encimski načini obdelave, ki dajejo poseben »Sand-Wash« otip.

5.3 Sintetična vlakna

5.3.1 Povečanje hidrofilnosti – omakanja in absorpcije

Na sintetičnih vlaknih izvajamo naslednje postopke predobdelave: *pranje* (odstranimo sredstva, nanešena v predhodnih obdelavah, škrobila, predilna olja, anti-statična sredstva in nečistoče, nastale med obdelavo), *termofiksiranje* (preprečimo naknadno krčenje in mečkanje) in *morebitno optično beljenje*.

Maloštevilne raziskave obdelav kompaktnih in za plemenitenje v vodnem mediju (predvsem barvanju) problematičnih sintetičnih vlaken z encimskimi postopki se nanašajo na izboljšanje hidrofilnosti (omakalnih in absorpcijskih sposobnosti) vlaken, pri katerih je zaradi velikega deleža kristaliničnosti onemogočeno prodiranje substanc (barvila) v amorfnega področja vlaken. Hidrofilnost vlaken lahko izboljšamo s kemičnim modificiranjem strukture polimera, npr. z alkalno hidrolizo vlaken, ki pa zaradi raztapljanja površine vlaken zahteva previdno in nadzorovano doziranje.

Alternativa alkalni obdelavi je encimska obdelava z *lipazami*, ki so sposobne hidrolizirati estrske vezi in maščobne kisline v PES vlaknih in njenih kopolimerih [63]. Študije so usmerjene v razumevanje bio-degradacije/modificiranja površine vlaken in ugotavljanja vloge kemične strukture kompozitnih polimerov. Ugotovljeno je, da izbrane lipaze pri optimalnih pogojih ($c = 0.01$ g/l, $T = 25$ °C, $t = 10$ min) in v odsotnosti pufra pomembno izboljšajo omakalne in absorpcijske lastnosti poliestrskih (PES) vlaken ob nespremenjeni trdnosti in teži tkanine v primerjavi s hidrolizo pri alkaliziranju (3N NaOH, $T =$

55 °C, $t = 2$ uri). Kot omakanja se tako zmanjša od 75,8 ° pri neobdelanem PES na 65,0 ° ($\pm 8,0$ °) pri alkalno obdelanem oz. na 38,4 ° ($\pm 2,5$ °) pri encimsko obdelanem ($c = 1$ g/l, $pH = 8,0$, $T = 35$ °C, $t = 10$ min); istočasno se poveča zadrževanje vode od 0,22 ($\pm 0,01$) μ l/mg na 0,32 μ l/mg oz. na 1,06 μ l/mg. Povišano hidrofilnost vlaken, ki je značilna tudi za sulfonirana PES in mikrovlakna, pripisujejo formiranju –OH in –COOH skupin ali estrskih derivatov.

Uporaba encimov ima realne možnosti za uporabo tudi pri kemičnem ali morfološkem modificiranju površine PAC in PA vlaken, npr. pri hidroliziranju nitrilnih (–C≡N) skupin PAC vlaken, kjer *nitril-bidrataze* (*nitril-bidro-liaze* ali *nitrilaze*) [64, 22] ($T = 5$ –10 °C) predstavljajo obetajočo alternativo klasičnemu postopku s H₂SO₄ ali Cu-kompleksi:



6.0 POTENCIALNI EKSTREMNO STABILNI ENCIMI [5]

Posodabljanje tehnoloških procesov ter ekološki in ekonomski pritiski z zmeraj novimi zakonskimi predpisi zahtevajo izboljšanje obstoječih ali iskanje novih, primernejših encimov. Omenjene potrebe so vse bolj usmerjene na še neraziskane in neuporabljene encime, ki jih uporabljajo mikroorganizmi, sposobni preživeti tudi v zelo ekstremnih pogojih. Ti t. i. ekstremofilni mikroorganizmi tvorijo kompaktne encime, ki so dejavni tudi v zelo kislih in/ali alkalnih pogojih, ob visokem deležu prisotnih substanc (soli, PAS) in pri skrajnih temperaturah (tudi pri $T = 0$ °C oz. 100 °C). Takšni encimski sistemi nedvomno predstavljajo velike možnosti za široko industrijsko uporabo. V intenzivnem preučevanju so predvsem naslednji sistemi:

- *Različne proteaze* za enkratno uporabo pri obdelavi volne in svile z namenom preprečiti polstenje in fibrilacijo ter izboljšati obarvljivost vlaken [56]. Študije so usmerjene v iskanje encimov, ki bi bili aktivni tudi v visoko koncentrirani raztopini soli in/ali PAS. Rezultati zagotavljajo [58] višjo stopnjo beline in obarvanosti, boljšo egalnost, višjo stopnjo penetracije barvila, izboljšanje polstilnih lastnosti in nepomembne poškodbe vlakna.
- *Alkalno odporne pektinaze* za odstranitev pektina v predobdelavi bombaža. Z dodatkom luga bi istočasno skrajšali postopek alkalnega beljenja.
- *Temperaturno in alkalno odporne katalaze* pri beljenju bombaža, ki bi omogočile obdelavo pri znatno manjši porabi vode in energije (2–4-kratno izpiranje bi zamenjalo enkratno pri $T = 90$ °C) ter skrajšale čas delovanja. Če bi jih uporabili že v prvem koraku izpiranja, bi skrajšali tudi proces pranja. Dosedanji poiskusi treh izredno visoko stabilnih katalaz (tudi pri $T = 60$ °C, $pH = 9$ in $t = 38$ ur), sintetiziranih

iz bakterije *Bacillus SF* [65], kažejo na možnost uporabe belilne kopeli v nadaljnjem procesu barvanja, ker se preostali H_2O_2 ne razgradi in ker ne pride do nastanka interakcij z barvilom; posledica je višje navzemanje barvila in manjše barvne razlike [66] ($DE^* = 0,9$) obarvanega substrata v primerjavi z uporabo manj stabilnega encima ($DE^* = 1,3$).

Prav tako se preučujejo procesi, ki bi v sklopu zaporednih encimskih reakcij omogočili ponovno uporabo nastalih substanc in/ali encima. Npr. uporaba škroba v procesu škrobljenja s 75 % ostanka predstavlja visok delež onesnaženja odpadnih voda (predvsem visoko KPK vrednost). Škrob razgradi α -amilaza najprej v oligosaharidne in amilo-glukozidne molekule ter naprej v glukozo. V naslednji stopnji tega procesa bi lahko glukozo z *glukoza-oksidadnim encimom* pretvorili v H_2O_2 kot belilno sredstvo in glukozno kislino kot kompleksirno sredstvo; nastala koncentracija H_2O_2 bi naj namreč zadoščala za beljenje kot nadaljevanje postopka. Nadalje bi lahko sintetična PES vlakna, sicer problematična za modificiranje z encimi zaradi biokemične inertnosti vlaken, po temperaturi steklastega prehoda s pomočjo termično stabilnih encimov razgradili na monomerne enote, ki bi jih lahko nato reciklirali v naslednjem procesu.

Ena izmed možnosti stabiliziranja encimov je vezanje encima na primeren nosilec [5], kar dodatno zviša njegovo tehnološko stabilnost in neovirano delovanje ter omogoča razvoj procesa, v katerem lahko ločimo encim (E) od produkta (P). Visoki stroški investicije se kompenzirajo z znatnim podaljšanjem časa delovanja, kontinuirno in enostavno vodenim procesom ter integriranim varstvom okolja.

Do kakšne mere bodo takšni stabilni encimi lahko uporabni v tekstilnih procesih plemenitenja, bo pokazala že bližnja prihodnost.

V Evropi tečejo številne raziskave, ki preučujejo možnosti uporabe in optimiranja že obstoječih in novih procesov z uporabo imobiliziranih/stabilnih encimov. Glede na vrsto tehnološkega postopka so v ospredju tisti, v katerih danes encimi še niso uporabni, za katere še ne obstaja primeren encim ali je njihova priprava povezana z zelo visokimi stroški.

7.0 ZAKLJUČEK – RAZVOJNE PERSPEKTIVE

Prihodnost tekstilne industrije nedvomno temelji na razvoju tehnološko in ekološko podprtih inovacij, tj. na visoko specializiranih produktih in procesih, temelječih na sodelovanju ustreznih znanstvenih in inženirskih disciplin (multidisciplinarnosti). Kot kažejo rezultati raziskav, so encimsko podprte reakcije in proteinsko inženirstvo ena izmed najbolj perspektivnih disciplin, če ne že prihodnost tekstilne tehnologije, saj ji ponujajo nižje stroške, boljšo zaščito okolja, višji nivo

zdravja in varnosti pri delu ter višjo kakovost in funkcionalnost proizvoda. Biotehnologija z visokospecifičnim tehnološkim procesom je torej sposobna zagotoviti z visoko dodano vrednostjo oplemenitene proizvode, zanimive tako za tržišče kot za modne snovalce.

Čeprav je uporaba biotehnologije v tekstilnih procesih plemenitenja v zadnjih desetih letih naredila izreden napredek, je poznavanje ozko specifičnega delovanja encimov na substratih s heterogenimi morfološkimi strukturami in na vlaknih s kompleksnimi kemičnimi kompozicijami še zmeraj v začetni fazi. Ker je ena od največjih pomankljivosti encimatskega procesa njegova razmeroma slaba ponovljivost, je potrebno pridobiti predvsem več informacij o mehanizmu delovanja encimov in zagotoviti nadzor delovanja, zlasti odvisnost hitrosti in učinkovitosti katalitske reakcije od pH, temperature in prisotnosti kemikalij. Njihov nadaljnji razvoj je odvisen od:

- skrbno načrtovanega kooperativnega sodelovanja strokovnjakov encimskega bio inženiringa s tekstilnimi raziskovalno-razvojnimi inštituti in tekstilnimi podjetji, podprtega z modernimi analiznimi metodami;
- boljšega poznavanja kompleksnega odnosa encim – vlakno, odgovornega za izboljšane lastnosti vlaken;
- nadzorovanega vodenja procesa encimske obdelave, ki bo zagotovil delovanje encima samo na zunanji površinski plasti vlakna ali njegovo dejavnost v določenem trenutku ter tako preprečil delovanje encima tudi v notranjosti vlakna in nastanek poškodb;
- razvoja metod, ki bodo sposobne selektivne izbire encimov glede na njihovo področje delovanja;
- osnovanja prednostnih področij encimskega delovanja ob upoštevanju njihove pomembnosti v novih tehnoloških procesih;
- prikaza ekonomskih in ekoloških prednosti encimskega tehnološkega procesa.

Prednostna področja preučevanja in razvoja encimskih procesov so danes vezana predvsem na obdelavo celuloznih (predvsem celotna alkalna obdelava bombaža, izkuhavanje in beljenje), pa tudi na obdelavo volnenih vlaken (karboniziranje, beljenje, odpornost na polstenje in skrčenje). V skladu s hitrostjo razvoja pa lahko že v bližnji prihodnosti pričakujemo tudi možnosti uporabe encimov v obdelavi sintetičnih vlaken.

Bolj intenzivno pa je potrebno preučevati tudi možnost uporabe novih skrajno obstojnih encimov, s katerimi bi lahko na eni strani uporabili encime tudi v drugih, še ne preskušanih procesih tekstilnega plemenitenja in na drugi strani optimirali že poznane encimske procese. Uporaba obstojnih encimov bi dodatno zmanjšala porabo vode in energije, nadomestila uporabo kemikalij in pomožnih sredstev (tvorcev kompleksov, kislin, alkalij in soli) z bolj ustreznimi in lažje razgradljivimi ter nenazadnje omogočila njihovo ponovno uporabo.

Encimi v tehnologiji tekstilnega plemenitenja torej postajajo vedno pomembnejši, saj s svojimi lastnostmi vedno bolj ustrezajo današnjim ekonomskim in ekološkim zahtevam tehnološkega procesa, vedno večji ekološki osveščenosti in nedvomno predstavljajo realno prihodnost v tretjem tisočletju.

Viri

- [1] ROUETTE, HK. *Lexikon für Textilveredlung : Band 1*. Dülmen : Laumann Verlag, 1995.
- [2] ZAVRŠNIK, T. Biološko plemenitenje s pomočjo encimov. *Tekstilec*, 1996, let. 39, št. 12, str. 277–286.
- [3] DURAN, N. in DURAN, M. Enzyme applications in the textile industry. *Review of Progress in Coloration*, 2000, vol. 30, p. 41–44.
- [4] CEGARRA, J. The state of the art in textile biotechnology. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 1996, vol. 112, Nov., p. 326–329.
- [5] QUANDT, C. in KÜHL, B. Einsatzmöglichkeiten und Optimierung enzymatischer Prozesse in der Textilveredlung. *Melliand Textilberichte*, 2000, vol. 81, no. 10, p. 834–836.
- [6] KREŠEVIČ, B. *Tekstilne surovine*. Založniška dejavnost TF, Maribor, 1990.
- [7] TIŠLER, M. *Organska kemija : 3. izdaja*. Ljubljana : Državna založba Slovenije, 1991.
- [8] BUSCHLE-DILLER, G. in ZERONIAN, SH. Enzymatic and acid hydrolysis of cotton cellulose after slack and tension mercerization. *Textile Chemist and Colorist*, 1994, vol. 26, no. 4, p. 17–24.
- [9] RÖSSNER, U. Enzyme in der Baumwoll-vorbehandlung. *Textilveredlung*, 1995, vol. 30, no. 3/4, p. 82–88.
- [10] HARTZELL, MM. in HSIEH, YL. Enzymatic Scouring to Improve Cotton Wettability. *Textile Research Journal*, 1998, vol. 68, no. 4, p. 233–241.
- [11] LI, Y. in HARDIN, IR. Treating cotton with cellulase and pectinases: effect on cuticle and fiber properties. *Textile Research Journal*, 1998, vol. 68, no. 9, p. 671–679.
- [12] MORI, R., HAGA, T. in TAKAGISHI, T. Bending and shear properties of cotton fabrics subjected to cellulose treatment. *Textile Research Journal*, 1999, vol. 69, no. 10, p. 742–746.
- [13] MORI, R., HAGA, T. in TAKAGISHI, T. Relationship between cellulase treatment and the dyeability with a direct dye for various kinds of cellulosic fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, vol. 48, no. 7, p. 1223–1227.
- [14] CSISZAR, E., SZAKACS, G. in RUSZNAK, I. Combining traditional cotton scouring with cellulose enzymatic treatment. *Textile Research Journal*, 1998, vol. 68, no. 3, p. 163–167.
- [15] BUSCHLE-DILLER, G., FANTER, C. in LOTH, F. Structural changes in hempt fibers as a result of enzymatic hydrolysis with mixed enzyme systems. *Textile Research Journal*, 1999, vol. 69, no. 4, p. 244–251.
- [16] SAWADA, K. in UEDA, M. Enzyme processing of textile in reverse micellar solution. *Journal of Biotechnology*, 2001, vol. 89, no. 2/3, p. 263–269.
- [17] TZANOV, T., CALAFELL, M., GUEBITZ, GM. in CAVALO-PAULO, A. Bio-preparation of cotton fabrics. *Enzyme and microbial technology*, 2001, vol. 29, no. 6/7, Oct., p. 357–362.
- [18] CALAFELL, M., CANAL, JM., KLUG, B. in CABALLERO, G. Bioscouring and dyeability of cotton fabrics. Pre-industrial study. *International Textile Congress*, 2001, 18–19–20 June Terrassa, vol. 2, p. 572–579.
- [19] HSIEH, YL. in CRAM, L. Proteases as scouring agents for cotton. *Textile Research Journal*, 1999, vol. 69, no. 8, p. 590–597.
- [20] KNITTEL, D. in SCHOLLMMEYER, E. Surface Modification of textile materials with biopolymers. *Adv. Chitin. Sci.* 2000, no. 3, 143.
- [21] SAWADA, K., TOKINO, S., UEDA, M. in WANG, XY. Bioscouring of cotton with pectinase enzyme. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 1998, vol. 114, no. 11, p. 333–336.
- [22] RUTTLUFF, H. *Industrielle enzyme : 2. Aufl.* Hamburg : Behr's Verlag GmbH & Co., 1994.
- [23] STÖHR, R. Enzyme – Biokatalysatoren in der Textilveredlung. *Melliand Textilberichte*, 1995, vol. 76, no. 11, p. 1010–1013.
- [24] NOVOZYMES Biologicals, Inc., <http://www.novozymes.com/cgi-bin/bvisapi.dll/portal.jsp> [6. 11. 2001]
- [25] MCCARTHY, BJ. Biotechnology and coloration – emerging themes and practical applications. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 1999, vol. 115, no. 2, p. 54–55.
- [26] SINITSYN, AP, GUSAKOV, AV in SINITSYNA, OA. The mechanism of cellulase enzymes for textiles: the enzymologist's view. V *AATCC Symposium : Emerging Technologies*, 1999, May 13–14, New Orleans, LA, p. 12–17.
- [27] WALKER, LP. in WILSON, DB. Enzymatic-hydrolysis of cellulose – an overview. *Bioresource technology*, 1991, vol. 36, no. 1, p. 3–14.
- [28] HARNDEN, A., DONNELLY, MJ. In YORK, J. Laboratory and commercial-scale investigations into the action of cellulose enzymes on Tencel. *Coloration Technology*, 2001, vol. 117, no. 4, p. 217–224.
- [29] BUSCHLE-DILLER, G., ZERONIAN, SH., PAN, N. in YOON, MY. Enzymatic hydrolysis of cotton, linen, ramie and viscose rayon fabrics. *Textile Research Journal*, 1994, vol. 64, no. 5, p. 270–279.
- [30] ESTEGHLALIAN, AR., SRIVASTAVA, V., GILKES, NR., KILBURN, DG., WARREN, RAJ. in SADDLER, JN. Do cellulose binding domains increase substrate accessibility? *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2001, vol. 91, no. 3, sept., p. 575–592.
- [31] TOMME, P., BORASTON, A., MCLEAN, B., KORMOS, J., CREAGH, AL., STURCH, K., GILKES, NR., HAYNES, CA., WARREN, RAJ. in KILBURN, DG. Characterization and affinity applications of cellulose-binding domains. *Journal of Chromatography B*, 1998, vol. 715, no. 1, sept. 11, p. 283–296.
- [32] SARKAR, AK. in ETTERS, JN. Kinetics of the enzymatic hydrolysis of cellulose. *AATCC Magazine*, 2000, vol. 1, no. 3, p. 48–52.
- [33] GUSAKOV, AV, SINITSYN, AP, MARKOV, AV, SKOMAROVSKY, AA., SINITSYNA, OA., BERLIN, AG. in ANKUDIMOVA, NV. Indigo-binding domains in cellulose molecules. *Vestnik Moskovskogo Uni. Khimiya*, 2000, vol. 41, no. 6, p. 77–80.

- [34] GUSAKOV, AV., BERLIN, AG., POPOVA, NN., OKUNEV, ON., SINITSYNA, OA. in SINITSYN, AP. A comparative study of different cellulase preparations in the enzymatic treatment of cotton fabrics. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2000, vol. 88, no. 1/3, p. 119–126.
- [35] GUSAKOV, AV., SINITSYN, AP., MARKOV, AV., SINITSYNA, OA., ANKUDIMOVA, NV. in BERLIN, AG. Study of protein adsorption on indigo particles confirms the existence of enzyme-indigo interactions sites in cellulose molecules. *Journal of Biotechnology*, 2001, vol. 87, p. 83–90.
- [36] ARKADY, P., SINITSYN, AP., GUSAKOV, AV. in SINITSYNA, OA. The mechanism of cellulase enzymes for textiles: the enzymologist's view. V *AATCC Symposium: Emerging Technologies, Trends in garment Wet Processing*, 1999, May 13–14, New Orleans, USA.
- [37] KLAHORST, S., KUMAR, A. in MULLINS, M. Improving the softness and surface appearance of cotton fabrics and garments by treatment with cellulase enzymes. *Textile Chemist and Colorist*, 1994, vol. 26, no. 2, p. 13.
- [38] TRAORE, MK. in BUSCHLE-DILLER, G. Influence of wetting agents and agitation on enzymatic hydrolysis of cotton. *Textile Chemist and Colorist & American Dyestuff Reporter*, 1999, vol. 1, no. 4, p. 51–56.
- [39] CAVACO-PAULO, A., ALMEIDA, L. in BISHOP, D. Effect of agitation and endoglucanase pretreatment on the hydrolysis of cotton fabrics by a total cellulose. *Textile Research Journal*, 1996, vol. 66, no. 5, p. 287–294.
- [40] INGESSON, H., ZACCHI, G., YANG, B., ESTEGHILIAN, AR. In SADDLER, JN. The effect of shaking regime on the rate and extent of enzymatic hydrolysis of cellulose. *Journal of Biotechnology*, 2001, vol. 88, no. 2, jun. 15, p. 177–182.
- [41] KAJIUCHI, T., PARK, JW. in MOON, HY. Adsorption control of cellulase onto cellulose by modification with amphiphilic copolymer. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1993, vol. 26, no. 1, p. 28–33.
- [42] BUND, RK. in SINGHAL, RS. An alkali stable cellulase by chemical modification using maleic anhydride. *Carbohydrate Polymers*, 2002, vol. 47, no. 2, p. 137–141. [in press].
- [43] PARK, JW. in KAJIUCHI, T. Development of effective modified cellulase for cellulose hydrolysis process. *Biotechnology and Bioengineering*, 1995, vol. 45, no. 4, p. 366–373.
- [44] UEDA, M., KOO, H., TSABOKURA, T., WAKIYAMA, N., YOSHIMURA, Y. in WANG, XY. Study of rate of weight loss of cellulosic fabrics by cellulase treatment. *Sen-i Gakkaishi*, 1997, vol. 53, no. 1, p. 27–33.
- [45] CHATTOPADHYAY, DP., SHARMA, JK. in CHAVEN, RB. Improvement in jute handle through biofinishing. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, 2000, vol. 25, no. 2, p. 121–129.
- [46] TYNDALL, RM. Improving the softness and surface appearance of cotton fabrics and garments by treatment with cellulase enzymes. *Textile Chemist and Colorist*, 1992, vol. 24, no. 6, p. 23–26.
- [47] BUSCHLE-DILLER, G. in TRAORE, MK. Influence of Direct and Reactive Dyes on the Enzymatic Hydrolysis of Cotton. *Textile Research Journal*, 1998, vol. 68, no. 3, p. 185–192.
- [48] UEDA, M., KOO, H., WAKIDA, T. in YOSHIMURA, Y. Cellulase treatment of cotton fabrics II: Inhibitory effect of surfactants on cellulase catalytic reaction. *Textile Research Journal*, 1994, vol. 64, no. 10, p. 615–618.
- [49] KOO, H., UEDA, M., WAKIDA, T., YOSHIMURA, Y. in IGARASHI, T. Cellulase treatment of cotton fabrics I. *Textile Research Journal*, 1994, vol. 64, no. 2, p. 70–74.
- [50] LIPP-SYMONOWICZ, B., TANSKA, B., KOWALSKA, S. in CHADRY, B. Influence of the enzymatic treatment of flax fibre on its dyeability. V *International Textile Conference*, 2001, 18–19–20 June Terrassa.
- [51] DEO, H. T. in PAUL, R. Enzymatic treatment as an alternative to carbonization of disperse/ reactive dyed polyester-cotton blends. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, 2000, vol. 25, no. 1, p. 65–68.
- [52] ANDREAU, J., AZEVEDO, H. in CAVACO-PAULO, A. Effects of temperature on the cellulose binding ability of cellulase enzymes. *Journal of Molecular catalysis B-enzymatic*, 1999, vol. 7, no. 1/4, Sept., p. 233–239.
- [53] ANDREAU, J., RAMOS, LP. in CAVACO-PAULO, A. Dry action of *Trichoderma reesei* cellulases on cotton fabrics. *Journal of the Society of Dyer and Colourists*, 2000, vol. 116, no. 4, p. 121–125.
- [54] HAEFELY, HR. Enzymatische Behandlung von Wolle. *Textilveredlung*, 1989, vol. 24, no. 7/8, p. 271–276.
- [55] FORNELLI, S. Bio-Lana und Magic-Enzyme, *Textilveredlung*, 1992, vol. 27, no. 10, p. 308–312.
- [56] Deutschen Woolforschungsinstituts – DWI, <http://www.dwi.rwth-aachen.de> [1. 2. 2002]
- [57] EL-SAYED, H., KANTOUCH, A., HEINE, E. in HÖCKER, H. Developing a zero-AOX shrink-resist process for wool. Part 1: Preliminary results. *Coloration technology*, 2001, vol. 117, no. 4, p. 234–238.
- [58] SCHUMACHER, K., HEINE, E. in HÖCKER, H. Extremozymes for improving wool properties. *Journal of Biotechnology*, 2001, vol. 89, no. 2/3, aug., p. 281–288.
- [59] JULIA, MR., COT, M., ERRA, P., JOCIC, D. in CANAL, JM. The use of chitosan on hydrogen peroxide pretreated wool. *Textile Chemist and Colorist*, 1998, vol. 30, no. 8, p. 78–83.
- [60] SHEN, J., BISHOP, DP., HEINE, E. in HOLLFELDER, B. Some factors affecting the control of proteolytic enzyme reactions on wool. *Journal of the Textile Institute*, 1999, vol. 90, no. 3, part 1, p. 404–411.
- [61] RIVA, A., CEGARRA, J., ALGABA, I. in PRIETO, R. Wirkung der Enzymbehandlung auf gefärbte Wollgewebe. *Melliand Textilberichte*, 2001, no. 9, p. 726–729.
- [62] SHIN, H., GUEBITZ, G. in CAVACO-PAULO, A. »In situ« enzymatically prepared polymers for wool coloration. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2001, vol. 286, no. 11, Nov, p. 691–694.
- [63] HSIEH, YL. in CRAM, LA. Enzymatic hydrolysis to improve wetting and absorbency of polyester fabrics. *Textile Research Journal*, 1998, vol. 68, no. 5, p. 311–319.
- [64] KNITTEL, D. in SCHOLLMAYER, E. Technologies for a new century. Surface Modification of Fibers. *Journal of Textile Institute*, 2000, part 3, p. 151–165.
- [65] PAAR, A., COSTA, S., TZANOV, T., GUDELJ, M., ROBRA, KH., CAVACO-PAULO, A. in GUBITZ, GM. Thermo-alkali-stable catalases from newly isolated *Bacillus* sp for the treatment and recycling of textile bleaching effluents. *Journal of Biotechnology*, 2001, vol. 89, no. 2/3, Aug, p. 147–153.
- [66] GOLOB, V. *Barvna metrika*. Maribor: Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, 2001.