

Enzimi - bioinovatori u pranju rublja

Jelena Peran, prvostupnica (baccalaurea) tekstilne tehnologije i inženjerstva
Prof.dr.sc. **Tanja Pušić**, dipl.ing.
Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet
Zavod za tekstilno-kemijsku tehnologiju i ekologiju
Zagreb, Hrvatska
e-mail: tpusic@ttf.hr
Prispjelo 14.4.2013.

UD K677.044:577.15
Pregled

Enzimi su biokatalizatori dobiveni iz prirodnih izvora te nisu opasni za okoliš i zdravlje ljudi. Zamjenjuju agresivne kemikalije i biorazgradivi su što ih čini ekološki prihvatljivima. U potpunosti su sigurni i jednostavni u primjeni. Zato su procesi u kojima su uključeni enzimi ekološki, energetski i ekonomski povoljniji u usporedbi s tradicionalnim procesima. Dodatak enzima u deterđente omogućuje snižavanje temperature pranja, a ugradnja različitih tipova enzima višestruko smanjuje potrebnu količinu drugih komponenata uz postizanje jednakih ili boljih učinaka pranja.

Ključne riječi: enzimi, deterđent, pranje

1. Uvod

Prva uporaba enzima je vezana za uporabu kvasca u proizvodnji kruha i datira još od vremena prije starog Egipta. Naziv *enzyme* potječe od grčke riječi *enzumé*, koja znači u (*en*) kvascu (*zumé*). Prvi ju je upotrijebio Friedrich Wilhelm Kuehne 1878. godine. Prvi enzim pripremio je James Sumner 1926. godine u suradnji s Johnom Northropom i Wendellom Stanleyem s *Rockefeller Institute for Medical Research*. Opisali su postupak dobivanja ureaze u kristalnom obliku izvan žive stanice, te dokazali da je riječ o čistom proteinu. James Sumner je 1947. god. dobio Nobelovu nagradu za ovaj izum. Broj izoliranih enzima 1947. bio je 200, dok je 1989. izoliran 2461 enzim [1-3].

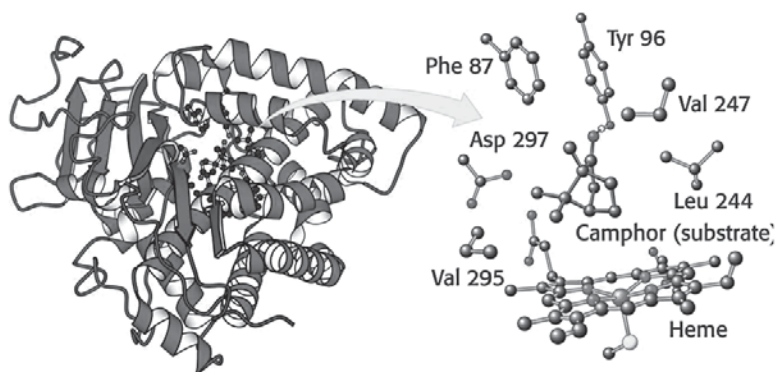
Enzimi su proteini velike molekularne mase koji kataliziraju reakcije unutar žive stanice. Oni su prirodni polipeptidni lanci nastali spajanjem

velikog broja aminokiselina preko peptidnih veza. Nastaju unutar živih stanica i kataliziraju kemijske reakcije u živom organizmu pa se zbog toga nazivaju i biokatalizatorima [4]. Molekule enzima se sastoje od velikog broja aminokiselina i imaju trodimenzionalnu strukturu, sl.1 [5]. Enzimi su organski, topivi biokatalizatori koje proizvode živi organizmi. Djeluju na specifični supstrat, ubrzavaju

kemijske reakcije, ali ne sudjeluju u njima.

Osnovne značajke enzima kao biokatalizatora su visoka aktivnost i selektivnost, stereospecifičnost, obnovljivost izvora i djelovanje u blagim reakcijskim uvjetima. Prednosti enzima u odnosu na klasične katalizatore su brojne [1, 2, 6]:

- kataliziraju i kompleksne reakcije brže nego klasični katalizatori,



Sl.1 Enzim citokrom P-450 u kompleksu sa supstratom (kamforom) [5]

reakcije ubrzavaju 10^6 do 10^{13} puta,

- selektivni su katalizatori što znači da će djelovati samo na specifični supstrat prema mehanizmu ključ-brava,
- ne zahtijevaju primjenu ekstremnih reakcijskih uvjeta (pH, temperatura, tlak), iako njihova aktivnost ovisi o uvjetima reakcije od kojih su najvažniji koncentracija supstrata, pH i temperatura,
- djeluju pri niskim koncentracijama,
- izvori enzima su obnovljivi i
- biorazgradivi su.

Enzimi se dijele i imenuju prema tipu kemijske reakcije koju kataliziraju. Prema Komisiji za enzime Internacionalne unije za biokemiju (IUB - International Union of Biochemistry) enzimi se imenuju prema shemi prikazanoj na sl.2.

Prva znamenka predstavlja jednu od šest osnovnih skupina enzima, druga i treća znamenka predstavljaju tip kemijske reakcije koju kataliziraju, a posljednja znamenka serijski broj u pod-podskupini.

Enzimi se mogu podijeliti u šest osnovnih skupina:

- oksidoreduktaze,
- transferaze,
- hidrolaze,
- liaze,
- izomeraze,
- ligaze.

Oksidoreduktaze su enzimi koji kataliziraju reakcije oksidacije i redukcije u bioprocima. **Transferaze** su enzimi koji kataliziraju reakcije u kojima dolazi do premještanja različitih skupina s jedne strane molekule na drugu (npr. aldehidne ili

ketonske skupine). **Hidrolaze** kataliziraju reakcije u kojima dolazi do hidrolize. Dakle kataliziraju cijepanje C-O, C-N, C-C veze i dr. U ovu se skupinu ubrajaju enzimi koji se upotrebljavaju u deterdžentima, poput proteaza, amilaza, celulaza i lipaza. **Liaze** kataliziraju reakcije u kojima se supstrat raspada na dvije komponente i reakcije eliminacije uz stvaranje dvostruke veze ili adicije na dvostruku vezu. **Izomeraze** su enzimi koji kataliziraju pregradnju unutar molekula pri čemu se uspostavlja ravnoteža između izomera. **Ligaze** kataliziraju reakcije u kojima dolazi do nastajanja novih spojeva uz pomoć energije neke treće komponente koja se oslobađa raspadom te komponente. Više o nomenklaturi i podjeli enzima može se naći u literaturi [2]. Svojstva enzima se mogu opisati kroz četiri aktivnosti [7]:

1. reverzibilnost u vezanju supstrata,
2. ne utječu na smjer kemijske reakcije, nego ju ubrzavaju u oba smjera,
3. kemijski su nepromijenjeni nakon reakcije,
4. katalitičko djelovanje lako se regulira.

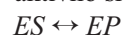
Djelovanje enzima započinje tvorbom kompleksa sa supstratom koji ima manju energiju aktivacije nego aktivirani intermedijer supstrata bez enzima. Proces katalize odvija se samo na aktivnom mjestu enzima. U tom je kompleksu enzim vezan uz supstrat *Van der Waalsovom* vezama, elektrostatskim privlačnim silama, vodikovim vezama, što omogućava lako razdvajanje po završetku reakcije. Rjeđe su vezani kovalentnom vezom. Kompleksiranje mora biti

brzo i reverzibilno, tako da se produkt odvaja od enzima odmah nakon reakcije i enzim oslobađa za daljnje katalitičko djelovanje [2, 5, 7]. Ovaj proces može se prikazati u tri koraka [5, 8]:

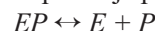
1. Spajanje enzima i supstrata u kompleks enzim-supstrat (ES):



2. Nastajanje enzim-produkta (EP), pri čemu je produkt (P) vezan na aktivno središte:



3. Otpuštanje produkta:



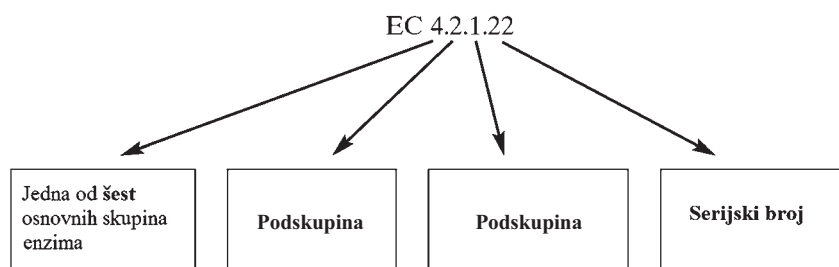
Enzimi kataliziraju reakcije snižavanjem energije aktivacije, sl.3. Približavaju reaktante, osiguravaju pravilnu orijentaciju reaktanata te stabiliziraju prijelazno stanje.

Selektivnost enzima proizlazi iz odnosa enzim-supstrat (ES) koji se opisuje mehanizmom ključ-brava. Modeli ES interakcije prikazani su na sl.4, gdje mehanizam ključ-brava objašnjava nastajanje kompleksa između aktivnog mjesta enzima i supstrata koji su komplementarni (sl.4a). Enzimi su u određenoj mjeri fleksibilne molekule te supstrat može inducirati konformacijsku promjenu aktivnog mjesta enzima u prikladan oblik. Postoji i obrnuta situacija u kojoj dolazi do konformacijske promjene supstrata [1, 2, 5]. Ovi slučajevi prikazuju se mehanizmom inducirane prilagodbe (sl.4b).

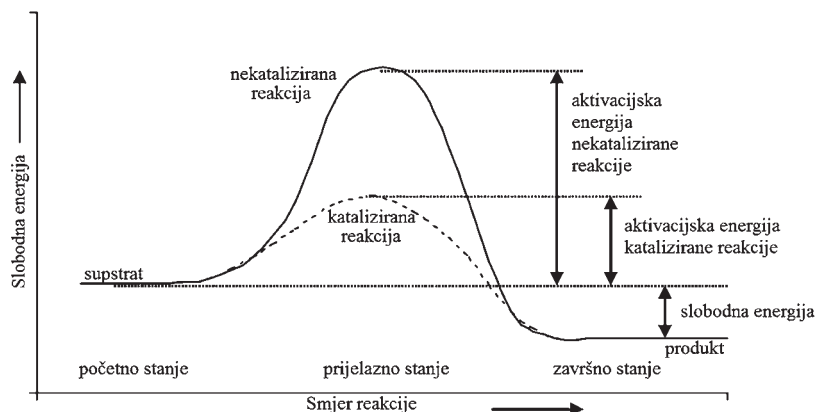
Razlozi primjene enzima u oplemenjivanju i njezi tekstila su njihove prednosti pred klasičnim sredstvima. Dobivaju se iz prirodnih izvora, biorazgradivi su i ne zagađuju okoliš. Imaju specifično djelovanje, čime se postižu željeni učinci pri čemu ne oštećuju ili neznatno oštećuju tekstilni materijal. Zbog sve masovnije primjene relativno su jeftini [10, 11].

2. Enzimi u deterdžentima

Univerzalni deterdženti se formuliraju u svrhu uklanjanja raznolikih zaprljanja na različitim tekstilnim površinama. Vodotopive prljavštine se lako uklanjaju u pranju. Ostale



Sl.2 Shema nomenklature enzima



Sl.3 Promjena slobodne energije katalizirane i nekatalizirane reakcije [2]

prljavštine se uklanjaju sinergijskim djelovanjem tenzida/bildera/bjelila i mehanike u pranju. Učinak nije uvijek zadovoljavajući, posebno ne na niskim temperaturama pranja. Fizikalno-kemijsko djelovanje tenzida, bildera i bjelila značajno se poboljšava djelovanjem enzima na nižim temperaturama. Enzimi razgrađuju specifična zaprljanja i prljavštine na manje i topivije produkte. Prvi prijedlozi za uporabu enzima u deterdžentima došli su na temelju patenta Otta Röhma 1913. god. Predložio je da se koriste enzimi, dobiveni iz klaoničkih ostataka žlijezde pankreasa, za uklanjanje tvrdokornih mrlja iz bjelanchevina. To su npr. mrlje od kakaa, mlijeka, uma ka od pečenja, krvi, trave i sl. koje se osobito teško uklanjaju nakon što dulje odstoje ili se „zapeku“ pod utje-

cajem topline. Iste godine tržištu je ponuđen Burnus, prvi deterdžent koji je sadržavao enzime [13]. To je zapravo bilo sredstvo za namakanje i pretpranje. Roba se namakala nekoliko sati, te se poslije ispirala s malom količinom sapuna. Kako se u to doba roba prala ručno, primjena Burnusa je iziskivala manje fizičke napore, a kako se primjenjivao u hladnoj vodi i uštedu energije. Ipak, zbog mnogih nedostataka nije zaživio u primjeni. Naime, enzimi dobiveni iz pankreasa nisu postojani pri dužem skladištenju deterdženta niti na alkalne i oksidativne komponente deterdženata. Röhmova ideja ostvarena je tek 1959. godine kada se enzime uspješno izolirali iz bakterijskih kultura (*Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*) te su dobivene *proteaze*. Bakterijski enzi-

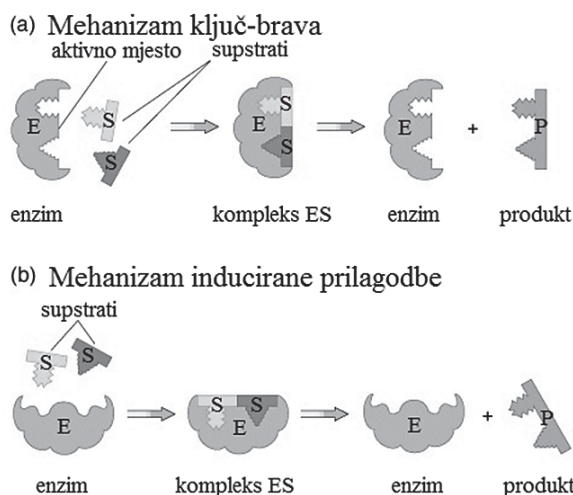
mi su postojaniji u skladištenju. U deterdžentima njihova puna aktivnost ostaje sačuvana više od godinu dana. U pranju se mogu primijeniti kao sastojci svih deterdženata na temperaturama do 65 °C uz optimalni pH 8 do 11. Prvi deterdžent koji je sadržavao ove proteaze i postigao uspjeh na tržištu bio je Bio 40, 1959. god., a potom je uslijedio Biotex 1963. god. Nakon toga započinju brojna istraživanja i razvoj mnogih enzima za uklanjanje različitih mrlja, tako da je komercijalna proizvodnja deterdženata koji sadrže enzime naglo ekspandirala u sljedećih nekoliko godina. Godine 1970. došlo je do zastoja u primjeni enzima zbog vrlo negativnog publiciteta oko sadržaja enzimske prašine u deterdžentima i pojave alergija kod nekolicine djelatnika u proizvodnji deterdženata. Ovaj problem je vrlo brzo riješen uvođenjem nove tehnologije granulacije i proizvodnjom slojevitih enzimskih granulata, kojima se ostvarilo sigurno rukovanje. Nakon 1971. god. ponovno je konstantno rasla prodaja enzima [13]. U tab.1 je prikazan povijesni pregled proizvodnje i primjene deterdženata s enzimima.

U tab.1 prikazan je povijesni pregled razvoja enzima i njihove primjene u deterdžentima [13].

Enzimi kao sastojci deterdženata moraju zadovoljiti sljedeće zahtjeve:

- stabilnost u pH području od 7 do 11,
- stabilnost u temperaturnom području od 20 do 50 °C i više,
- stabilnost na stajanje i skladištenje,
- odgovarajuća selektivnost prema raznim mrljama,
- kompatibilnost s drugim komponentama deterdženta kao što su tenzidi, bilderi, izbjeljivači na bazi kisika i aktivatori bijeljenja u uvjetima pranja i skladištenja deterdženta.

Aktivnost enzima ovisi o temperaturi i pH vrijednosti kupelji za pranje. Na sl.5 dan je prikaz utjecaja temperature i pH vrijednosti na komercijalno dostupne enzime *Savinase* [13].

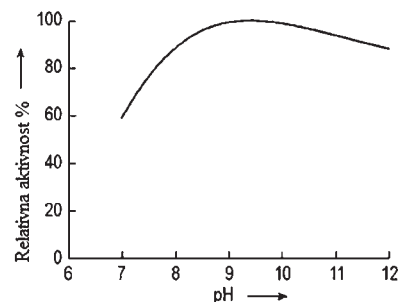
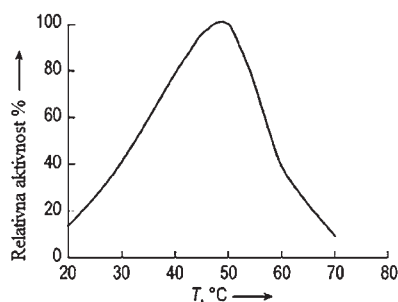


Sl.4 Modeli interakcije enzim-supstrat: (a) mehanizam ključ-brava, (b) mehanizam inducirane prilagodbe [9]

Tab.1 Povijesni pregled razvoja enzima i njihove primjene u deterdžentima [13]

Godina	Enzim	Deterdžent
1913.	Otto Röhm predlaže primjenu enzima pankreasa	Sredstvo za namakanje i pretpranje Burnus (Njemačka)
1959.	Bakterijske proteaze	Bio-40 (Gebr. Schnyder, Švicarska)
1960.	<i>Alcalase</i> i <i>Maxatase</i> , mikrobne proteaze (Novo Industri, Bagsvaerd, Danska i Gist-Brocades, Delft, Nizozemska)	
1963.		Biotex, deterdžent za pretpranje (Kortman & Schulte, Nizozemska)
1966.		Prvi deterdžent za tvrdokorna zaprljanja s mikrobnim proteazama
1969.		80 % deterdženata u Njemačkoj sadrži mikrobne proteaze
1970.		Zastoj u primjeni enzima zbog mogućeg alergijskog djelovanja
1972.	Komercijalizacija mikrobnih enzima za primjenu u deterdžentima	Enzimi proglašeni prikladnima za primjenu
1973.	Amilaze (Njemačka)	Sredstva za namakanje i pretpranje (Mustang, Henkel, Njemačka)
1975.		80 % deterdženata u Njemačkoj sadrži enzime
1975.	Tekuće proteaze (<i>Maxatase LS</i> , <i>Alcalase L</i>)	
1980-e	Proteaze za primjenu u visokoalkalnom mediju (<i>Savinase</i> , Novo; <i>Maxacal</i> , IBIS; BLAP, Henkel; <i>Purafect</i> , Genencor)	Deterdženti poboljšane učinkovitosti i stabilnosti pri stajanju
1986.	Celulaze (<i>Celluzyme</i> , Novo)	
1987.		Attack (Kao, Japan)
1988.	Lipaze (<i>Lipolase</i> , Novo)	Hi Top deterdžent (Lion, Japan)
1988.-1989.	Proteaze otporne na sredstva za izbjeljivanje (<i>Maxapem</i> , Gist-Brocades; <i>Durazym</i> , Novo)	
1990.	Primjena enzima u deterdžentima diljem svijeta (Kina, Indija, Južna Amerika)	Multifunkcionalni deterdženti s više vrsta enzima u Europi, Japanu i SAD-u
1990.-2000.	Razvoj proteaza, amilaza i lipaza	Deterdženti koji sadrže novije visokoučinkovite aktivatore bijeljenja na nižim temperaturama, te za deterdžente u kapljevitom gel obliku i obliku tableta

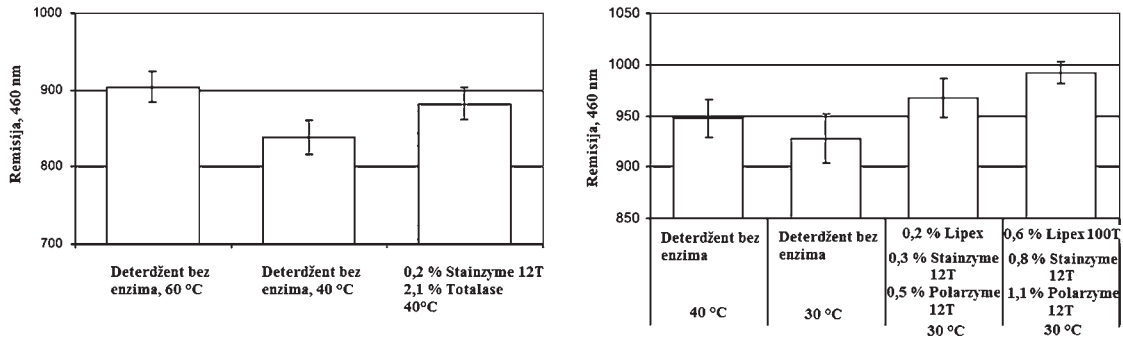
U deterdžentima najčešće se nalaze proteaze, amilaze, celulaze i lipaze [14]. Dodatkom enzima snižava se temperatura pranja, čime se smanjuje potrošnja energije i smanjuju troškovi. Na sl.6. prikazane su vrijednosti remisije u ovisnosti o sastavu deterdženata pri različitim temperaturama pranja. Vidljivo je da se pranjem na 40 °C s deterdžentom koji sadrži enzime (proteaze, amilaze, lipaze) postižu bolji učinci pranja nego s deterdžentom bez enzima. Dodatnim snižavanjem temperature na 30 °C kombinacijom određenih vrsta enzima mogu se postići izvrsni učinci pranja [15]. Na sl.7 je prikazana potrošnja energije, izražena kao ekvivalentni CO₂



Sl.5 Utjecaj temperature i pH na relativnu aktivnost Savinasa [13]

(g CO₂ eq) pri sniženoj temperaturi pranja koju omogućuje uporaba enzima. Vidljivo je da se uporabom enzima čak i u malim količinama ostvaruje velika ušteda energije [15]. Naime, vrlo malo energije se potroši na proizvodnju i implementaciju enzima

u deterdžent. Primjenom takvog deterdženta u pranju smanjuje se potrošnja energije u usporedbi s pranjem konvencionalnim deterdžentom. Stoga je primjena enzima u deterdžentima ekonomski isplativa.



Sl.6 Vrijednosti remisije u ovisnosti o sastavu deterdženata i temperaturi pranja (uvjeti ispitivanja: *Nordic Eco-labelling test*) [15]

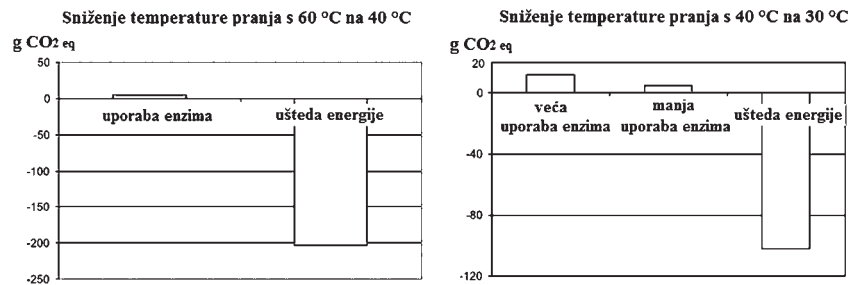
Značenje enzima sadržano je u poznatom nizu od tri slova EEE, što znači da su procesi koji primjenjuju enzime ekološki, energetski i ekonomski povoljniji u usporedbi s tradicionalnim procesima [16, 17].

2.1. Proteaze

U deterdžentima su se najprije primjenjivale proteaze, enzimi koji razaraju proteinska zaprljanja. Proteaze pripadaju skupini hidrolaza jer kataliziraju hidrolizu peptidne veze (-CO-NH-) u proteinu ili peptidu, sl.8 [18]. Prema mjestu djelovanja u proteinu dijele se na [2, 19]:

- a) endopeptidaze (proteaze) – hidroliziraju peptidnu vezu unutar polipeptidnog lanca
- b) egzopeptidaze (peptidaze) – hidroliziraju peptidnu vezu krajnjih aminokiselina u polipeptidnom lancu.

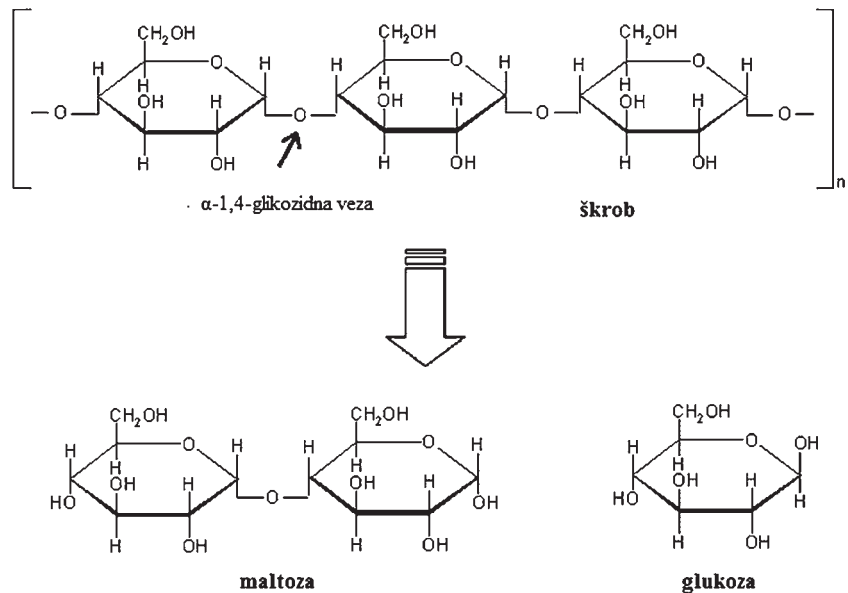
Prvi mikrobeni enzim proteaza primijenjen u deterdžentu Biotex dobiven je iz bakterije *Bacillus licheniformis* 1960. god. tvrtka Novo Industri. Upravo enzimi dobiveni iz bakterije *Bacillus* pokazuju relativno visoku otpornost na alkalni medij i povišenu temperaturu, pa se iz tog razloga najčešće upotrebljavaju u deterdžentima [2, 19]. Genetskim modificiranjem mikroorganizama dobivaju se enzimi druge generacije, koji su vrlo učinkoviti u pranju i mnogo su postojaniji na višim temperaturama pranja i na ostale sastojke deterdženata [3, 14]. Struktura komercijalnih proteaza je slična. Uglavnom se razlikuju u temperaturnom i pH optimumu, stupnju osjetljivosti na bjelila i kalcijeve ione [20].



Sl.7 Ušteta energije snižavanjem temperature pranja [15]



Sl.8 Hidroliza peptidne veze



Sl.9 Shematski prikaz razgradnje škroba pomoću amilaza [21]

2.2. Amilaze

Amilaze se ugrađuju u deterdžente od 1975. godine. U pranju tekstila služe

za uklanjanje prljavština koje sadrže ugljikohidrate poput škroba, tjestenina, čokolada, sokova, dječje hrane

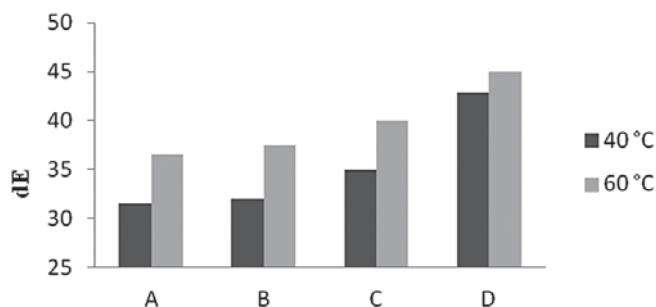
itd. To su tipične mrlje od hrane. Škrob je polisaharid netopiv u vodi, kojeg amilaze razgrađuju do jednostavnih u vodi topivih šećera, polisaharida, dekstrina i maltoze, sl.9 [3].

Amilaze se mogu podijeliti na [22]:

- α -amilaze - hidroliziraju unutarnje α -1,4-glikozidne veze u škrobu,
- β -amilaze - hidroliziraju kraj škrobnog lanca,
- γ -amilaze (glukoamilaze) - pored cijepanja zadnje α -1,4-glikozidne veze, proizvodeći glukozu, γ -amilaze cijepaju i α -1,6-glikozidne veze.

U deterdžentima se primjenjuju samo α -amilaze. Optimalni pH za α -amilaze varira od 2 do 12. Kalcijevi ioni (Ca^{2+}) aktiviraju djelovanje amilaze, zbog čega je učinak pranja bolji u tvrdj vodi. Također, prisutnost Ca^{2+} iona utječe na njihovu toplinsku stabilnost [23]. Većina tipova α -amilaza osjetljiva je na oksidacije, koji su sastojci u gotovo svim formulacijama deterdženata kao kemijska bjelila. Stabilnost prema oksidacijama postignuta je upotrebom kombinacija s proteazama. Također, genetskim modificiranjem enzima uspjelo se proizvesti tzv. oksidativno stabilne amilaze s poboljšanom stabilnošću tijekom skladištenja deterdženta [22]. Pranjem deterdžentima koji sadrže kombinaciju enzima amilaze i proteaze postižu se vrlo dobri učinci pranja već na nižim temperaturama, sl.10. [3].

Iz sl.10 je vidljivo da se dodatkom amilaze postižu jednaki efekti pranja na 40 °C kao i pranjem bez amilaze na 60 °C, čime se postiže ušteda na energiji 30-40 %. Najbolji učinak pranja se postiže kombinacijom amilaza i proteaza [3].



Sl.10 Učinak pranja primjenom proteaze, amilaze i njihove smjese (uvjeti pranja: 76 g kompaktnog deterdženta; program pranja za šareno rublje; zaprljanje ječmena kaša/kakao); A-bez enzima; B-0,9 % proteaze; C-0,5 % amilaze; D-0,5 % amilaze + 0,9 % proteaze [3]

2.3. Celulaze

Celulaze se pojavljuju 1986. godine sa svrhom uklanjanja prljavština i oživljavanja tona boje na pamučnim materijalima. Ovi enzimi sve više dobivaju na značenju i nalaze se gotovo u svim kompaktnim deterdžentima za pranje, osobito u specijalnim deterdžentima za pranje šarenog rublja. U pravilu se primjenjuje kombinacija više vrsta enzima koje djeluju sinergistički (endo- β -1,4-glukanaze, celobiohidrolaze, β -glukozidaze) ovisno o željenom stupnju hidrolize [23]. Ova skupina enzima katalizira reakcije cijepanja β -1,4-glikozidne veze, sl.11 [10, 24]. Celulaze koje se primjenjuju u deterdžentima djeluju ponajprije na celulozne fibrile koji strše iz pređe i uzrokuju grubost materijala, tab.2. To su oštećeni dijelovi vlakana na kojima nastaju međusobno zapleteni okrajci stvarajući tvrde grudice, što uzrokuje gubitak mekoće materijala [3, 25-27].

Pigmentne prljavštine se teško uklanjaju u pranju, poglavito ako su čestice jako male. Uklanjanje ovih prljavština je olakšano deterdžentima koji sadrže celulaze [20].

Značajke celulaza:

- djeluju kao omekšivač,
- uklanjaju određene prljavštine uklanjanjem okrajaka vlakana,
- osvježavaju ton boje,
- uklanjaju površinske dlačice čime tekstil dulje izgleda kao nov,
- djeluju kao sredstvo za anti-redepoziciju.

Celulaze su aktivne u temperaturnom području od 30 do 60 °C. Prema osjetljivosti na pH razlikuju se skupine celulaza stabilnih u kiselom mediju (pH 4,5-5,5), u neutralnom (pH 6,6-7) te u alkalnom mediju (pH 9-10) [23]. Na važnosti u pranju dobivaju celulaze koje su stabilne u alkalnom mediju.

2.4. Lipaze

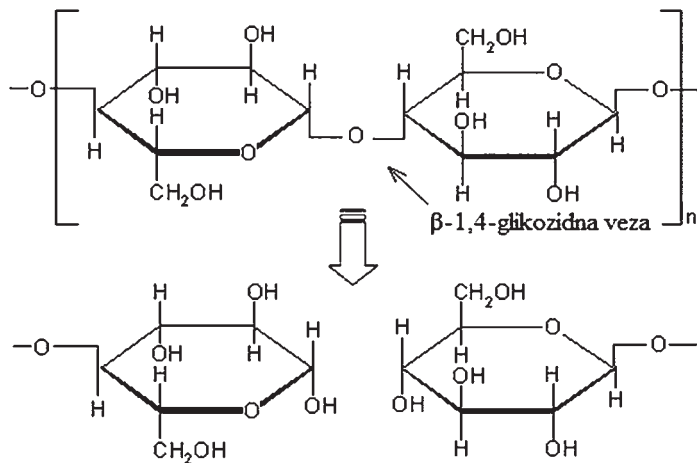
Tendencija snižavanja temperature pranja otežava uklanjanje masnih mrlja. Masnoće i ulja je teško ukloniti konvencionalnim deterdžentima na temperaturama pranja nižim od 40 °C. Primjena lipaza olakšava uklanjanje masti i ulja životinjskog i biljnog podrijetla na temperaturama pri kojima su ove prljavštine u krutom obliku [20]. Lipaze se primjenjuju u

Tab.2 Utjecaj koncentracije enzima celulaze, *Celluclean*, na mikrostrukturu pamučne pređe [26]

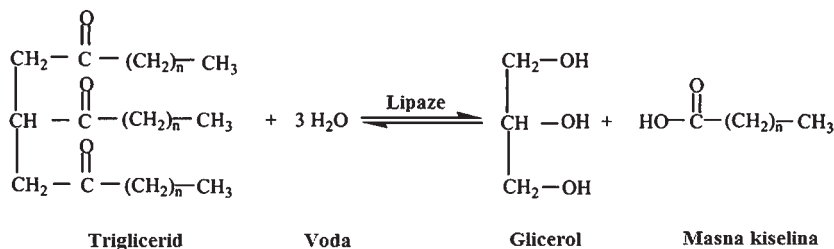
	-	-
	Niska koncentracija <i>Celluclean-a</i>	0,04 ppm
	Srednja koncentracija <i>Celluclean-a</i>	0,12 ppm
	Visoka koncentracija <i>Celluclean-a</i>	0,20 ppm

kristalno područje:

amorfno područje:



Sl.11 Shematski prikaz razgradnje celuloze pomoću celulaza



Sl.12 Hidroliza triglicerida [19]

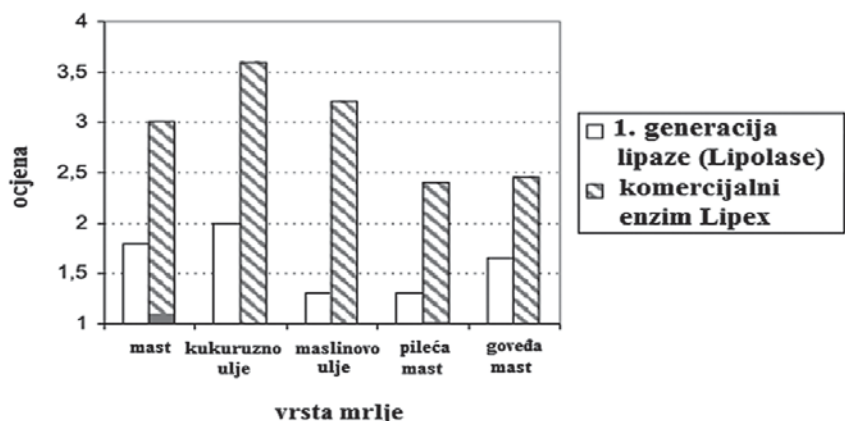
deterdžentima od 1988. godine (*Lipolase*, Novo). Primjenom lipaza se molekule triglicerida, od kojih su gotovo isključivo sastavljeni ulja i masti, razgrađuju u mješavine slobodnih masnih kiselina diglicerida, monoglicerida i glicerola, sl.12. Na taj način razgrađuju masne mrlje u hidrofilnije, koje se lakše uklanjaju.

Značajke lipaza koje se primjenjuju u deterdžentima [19, 28]:

- niska supstantivnost prema tekstilnom materijalu, a visoka sposobnost hidrolize masnih mrlja,
- stabilnost u temperaturnom području 30-60 °C,
- stabilnost u pH području 7-11,
- kompatibilnost s drugim komponentama deterdženata,
- visoka aktivnost u tekućim deterdžentima.

Za prve generacije lipaza karakteristično je da se potpuni učinak dobije nakon dva pranja. Razlog tomu je što je enzim aktivniji za vrijeme sušenja nego u samom procesu pranja. Nakon prvog ciklusa pranje/

sušenje količina masnih tvari nije se značajno smanjila, već je samo djelomično hidrolizirana i u sljedećem pranju će se lakše ukloniti. Danas se proizvode lipaze kojima se dobri učinci postižu već u prvom pranju. Na sl.13 je prikazana usporedba prve generacije lipaza i komercijalno dostupne lipaze Lipex kojom se u prvom pranju postiže značajno uklanjanje masnih mrlja [15].



Sl.13 Usporedba pranja dviju lipaza (uvjeti pranja: 750 IU/l; pamučna majica s masnim mrljama; praškasti deterdžent; 30 °C)

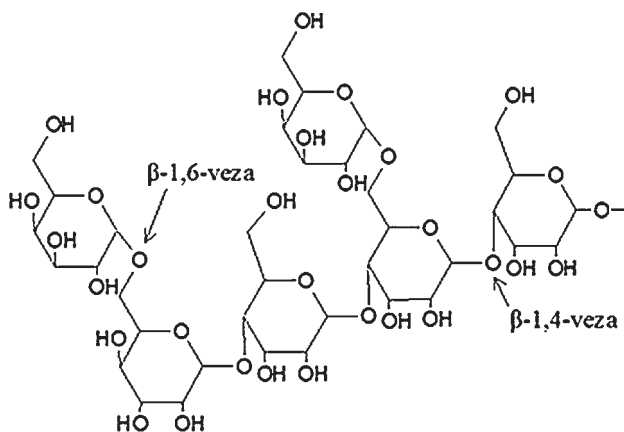
2.5. Mananaze

Proizvođač P&G (Procter & Gamble's) je 2000. godine prvi ponudio tekući deterdžent, *Ariel liquid*, u koji je ugrađen enzim mananaza, pod trgovačkim nazivom *Mannaway* [15, 29]. Mananaze degradiraju β-1,4 manoznu vezu neutralnih pektina galaktomana, [30]. Na sl.14 prikazan je polisaharidni spoj koji se sastoji od jedinica manoze povezane β-1,4-vezama te bočnih lanaca galaktoze vezanih β-1,6-vezom.

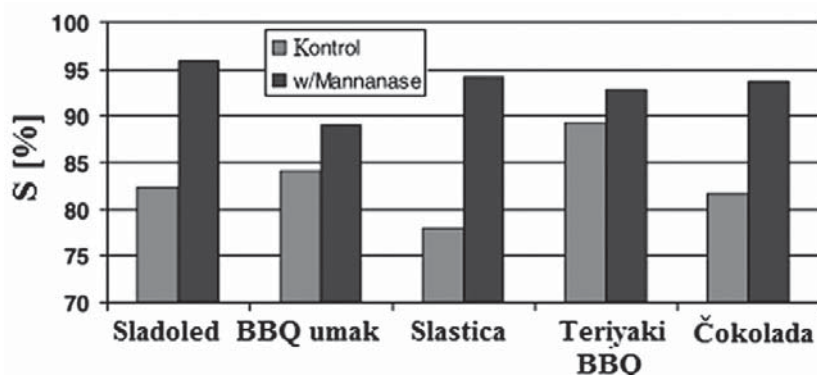
Galaktomani se koriste kao ugušćivači i stabilizatori u hrani, sredstvima za čišćenje, kozmetičkim i higijenskim proizvodima. Imaju visoki afinitet prema površini pamuka pa stvaraju vodikove veze, te se prljavštine koje ih sadrže teško uklanjaju. Mananaze upravo uklanjaju mrlje polisaharidnog porijekla poput mrlja od sladoleda, umaka za pečenje, čokolade, juhe i nekih pića u koje se dodaju ovi ugušćivači [31 - 34]. Na sl. 15. prikazan je učinak pranja deterdžentom koji sadrži enzim *Mannaway*, u usporedbi s konvencionalnim deterdžentom.

3. Zaključno - Daljnji razvoj enzima za deterdžente

Strategija održivog razvoja utječe na razvoj i primjenu niskotemperaturnih procesa pranja uz niske omjere kupelji i kratke cikluse. Razvoj tekstilnih materijala također zahtijeva spe-



Sl.14 Shematski prikaz strukture polisaharidnog ugušćivača galaktomana



Sl.15 Moć pranja S [%] s konvencionalnim deterdžentom (Kontrol) i deterdžentom koji sadrži enzim Mannanase [33]

cijalne formulacije deterdženata. Proizvođači deterdženata prilagođavaju se ovim zahtjevima i razvijaju nove, bogatije formulacije kompaktiranih deterdženata sa sve manjim i manjim preporučenim dozama u kojima enzimi kao bioinovatori poboljšavaju učinkovitost niskotemperaturnih procesa pranja.

Intezivirana su istraživanja razvoja specifičnijih enzima za deterdžente, npr. redoks, ekstremofilnih i sl. Proteinski inženjering, genomika i proteomika će rezultirati razvojem novih i bolje prilagođenih enzima za deterdžente. Globalna suradnja proizvođača enzima i deterdženata omogućuje poboljšanje postojećih enzima i razvoja novijih hidrolaza za uklanjanje teških zaprljanja, učinkovitije čišćenje i bijeljenje u pranju.

Redoks enzimi, peroksidaze, haloperoxidaze, lakaze i ostale oksidaze se intenzivno istražuju kao potencijalni sustavi za obezbojavanje pri nižim temperaturama pranja. To može osigurati uštedu energije i poboljšati kvalitetu procesa njege tekstilija. Peroksidaza (*Guardzyme*, Novozymes) i lakaza su komercijalizirane u primjeni kao inhibitori prijelaza obojenja u kombinaciji s nižom koncentracijom vodikovog peroksida i kisika uz prisutnost posrednika na bazi polifenola [20]. Djelovanje peroksidaza i lakaza na obezbojavanje obojenih mrlja i dezinfekcijski učinak je predmet interesa i istraživanja. Enzimi mono- i dioksidogenaze ugrađuju kisik direktno na supstrat koji je potrebno izbijeliti. Ciljanim razvojem proteaza za deterdžente za ručno pranje s povoljnim učinkom za kožu bavi se tvrtka *Pro-*

cter & Gamble. U posljednje vrijeme se primjenjuju multienzimatski kompleksi, čija primjena osigurava uklanjanje brojnih zaprljanja u procesu pranja na niskim temperaturama.

Literatura:

- [1] http://bib.irb.hr/datoteka/252208_diplomski.pdf, pristupljeno 8.4. 2013.
- [2] Cavaco-Paulo A., G.M. Gübitz: *Textile processing with enzymes*, Woodhead Publishing Ltd., 2003
- [3] Soljačić I., T. Pušić: *Njega tekstila-I dio*, TTF, Zagreb 2005.
- [4] Upadek H., B. Kottwitz: *Einsatz und Nutzen von Enzymen in Waschmitteln*, Journal Seifen, Öle, Fette, Wachse 120 (1994) 13, 794-800
- [5] <http://biochem.mefos.hr/biokemija/PK11.pdf>
- [6] Rai I.: *Biotechnology and textiles*, Colourage 51 (2004.) 25-40
- [7] http://perpetuum-lab.com.hr/forum/page/wiki/plab_wiki/_/biokemija/enzimi-struktura-i-opcekarakteristike-r233
- [8] Shen Y. et al.: *Adsorption of a total Crude Cellulase on Cotton, Viscose, and Flax Yarns*, AATCC Review 2 (2002) 4, 43-47
- [9] <http://academic.brooklyn.cuny.edu/biology/eckhardt/chap4.html>
- [10] Bischof Vukušić S., I. Soljačić, D. Katović: *Enzimi u oplemenjivanju i pranju tekstila*, Tekstil 43 (1994.) 3, 136-143
- [11] Riisgaard S.: *Tehnologija upotrebe enzima znatno poboljšana*, Tekstil 50 (2001.) 3, 128-130
- [12] <http://history.evonik.com/sites/geschichte/en/inventions/burnus/pages/default.aspx>
- [13] Smulders E.: *Laundry Detergents*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002
- [14] Upadek, H. Kottwitz, B.: *Environmental Aspects of Detergent Enzymes*, Henkel Referate 33 (1997) 64-68
- [15] Ulber R., D. Sell: *White Biotechnology (Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology)*, Springer, 2007
- [16] Zulić D., A.M. Grancarić: *Alkalne pektinaze za iskuhavanje pamuka*, Tekstil 51 (2002.) 3, 128-135

- [17] Grancarić A.M. i sur.: Utjecaj obrade pamuka alkalnim pektinazama na prošivljivost pamučnog pletiva, *Tekstil* 50 (2001.) 2, 55-62
- [18] <http://www.svethemije.com/proteoliticki-enzimi>
- [19] Abu Bakar Salleh, Raja Noor Zaliha, Raja Abdul Rahman, Mahiran Basri: *New lipases and proteases*, Nova Science Publishers, Inc. New York, 2006.
- [20] Aehle W.: *Enzymes in Industry*, Wiley VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2007
- [21] <http://www2.arnes.si/~sspzkola/ogp.htm>
- [22] http://bib.irb.hr/datoteka/528761.disertacija_Sakac_Nikola.pdf
- [23] Araújo R., M. Casal, A. Cavaco-Paulo: Application of enzymes for textile fibres processing, *Biocatalysis and Biotransformation* 26 (2008) 5, 332-349
- [24] Mangovska, B., G. Demboski, I. Jordanov: Utjecaj oplemenjivanja na svojstva odjeće od pamuka i njegovih mješavina s elastanskim vlaknom, *Tekstil* 59 (2010.) 4, 136-143
- [25] Stehr R.: ReNew - the step to intensive colors, *Proceedings of International Detergency Conference 2013*, Düsseldorf, 8-10.04.2013, 61-77
- [26] Calvimontes A, M. Stamm, V. Dutschk: Effect of cellulase enzyme on cellulose nano-topography, *Proceedings of International Detergency Conference 2009*, Düsseldorf, 12-14.05.2009., 39-43
- [27] Vyas A., D. Vyas, K.M. Vyas: Microbial Cellulases for Industrial Application, *Everyman's Science* 15 (2006) 6, 411-416
- [28] Hasan F., A. Ali Shah, S. Javed, A. Hameed: Enzymes use in detergents: Lipases, *African Journal of Biotechnology* 9 (2010) 31, 4836-4844
- [29] Barredo L.J.: *Microbial Enzymes And Biotransformations (Methods in Biotechnology)*, Humana Press Inc., Totowa, New Jersey, 2005
- [30] Soljačić I., A. Tomljenović: Galaktomani – nova sredstva za škrobljenje, *Tekstil* 48 (1999.) 3, 123-130
- [31] Husum T.L., O. Valles, P. Skagerlind, K.V. Jokumsen, A.E. Kristensen: New detergent Mannanase - Adding new power to your detergent brand, *Jornadas-Comité Español de la Detergencia* 37 (2007) 117-122
- [32] <http://osdir.com/patents/Cleaning-compositions/Detergent-compositions-comprising-mannanase-soil-release-polymer-06964943.html>
- [33] Dhawan S., J. Kaur: Microbial mannanases: an overview of production and applications, *Critical Reviews in Biotechnology* 27 (2007) 4, 197-216
- [34] Schäfer T., O. Kirk, T.V. Borchert, C.C. Fuglsang, S. Pedersen, S. Salmon, H.S. Olsen, R. Deinhammer, H. Lund: *Enzymes for Technical Applications*, (2005) *Biopolymers Online*

SUMMARY

Enzymes - bioinovators in a washing process

J. Peran, T. Pušić

Enzymes are biocatalysts derived from natural sources and are not hazardous to the environment and human health. They replace harsh chemicals and are biodegradable, what makes them environmentally friendly. They are completely safe and easy to use. Therefore, enzyme based processes are environmentally friendly, energy and cost-benefit compared to conventional processes. Addition of enzymes in detergents enables reducing the washing temperature and incorporating various types of enzymes manifold reduces the required amount of other components to achieve equal or better washing effects.

Key words: enzymes, detergent, washing

University of Zagreb, Faculty of Textile Technology

Department of Textile Chemistry and Ecology

Zagreb, Croatia

e-mail: tpusic@tff.hr

Received April 14, 2013

Enzyme - Bioinnovatoren im Waschprozess

Enzyme sind aus natürlichen Quellen abgeleitete Biokatalysatoren und sind für die Umgebung und menschliche Gesundheit nicht gefährlich. Sie ersetzen scharfe Chemikalien und sind biologisch abbaubar, was sie umweltfreundlich macht. Sie sind völlig sicher und leicht zu verwenden. Deshalb sind enzymbasierte Prozesse umweltfreundlich und viel günstiger in Bezug auf Energie und Kosten im Vergleich zu konventionellen Prozessen. Zusatz von Enzymen in Waschmitteln ermöglicht die Verringerung der Wäschetemperatur, und der Einbau von verschiedenen Enzymtypen verringert die erforderliche Menge anderer Komponenten, um gleiche oder bessere Wascheffekte zu erzielen.