

ENZİM NEDİR

Enzimler, canlı hücreler tarafından sentezlenen, protein yapısında olan ve biyolojik aktiviteye sahip biokatalizörlerdir. Bütün organik hücrelerde meydana gelen reaksiyonlar enzimlere bağlıdır.

Enzimler canlı organizmalar tarafından üretilir ve hücreler canlılığını kaybettikten sonra uygun şartlarda uzun süre aktif halde kalabilirler ancak canlı değildirler. Pratik olarak mikroorganizmaların üzerinden buldukları enzimleri almak kolay olmasa da, yüksek teknoloji kullanılarak eldesi mümkün olmaktadır.

Enzimlerin 3 temel özelliği vardır:

1. Enzimler proteinlerden oluşmuşlardır.
2. Enzimlerin katalitik aktiviteleri, proteinin özel yapısına bağlı olarak ortaya çıkmaktadır.
3. Enzimler pasif katalizörler olmayıp, substratları ile ara kompleksler oluşturarak görev yapan aktif moleküllerdir.

Enzimleri daha önce biyolojik orijinden gelen, protein yapısında olan katalizörler olarak tanımlamıştık. Enzimler diğer katalizörlerden farklı olarak üç önemli özelliğe sahiptirler.

1. Enzimler son derece hızlı çalışmaktadırlar: Enzimler reaksiyonları diğer katalizörlerden çok daha hızlı bir şekilde yürütmektedirler. Bazı enzimlerin bir dakikada milyonlarca molekülü etkiledikleri bilinmektedir.

2. Enzimler reaksiyonları özgül olarak katalize ederler: Her enzim ancak belirli bir reaksiyonu seçerek katalize etmektedirler. Katalizörlerin pek çoğunun çok çeşitli kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak görev yapmalarına karşılık, enzimler genellikle tek tip bir reaksiyonu spesifik olarak katalize etmektedirler. Bazı hallerde bu seçicilik hayret edilecek derecededir.

Bir enzim, yüzlerce farklı atomdan yapılmış olan bir kimyasal bileşiği etkilerken bu molekülün belirli bir bölgesini seçerek buradan bir veya iki atomu veya fonksiyonel bir grubu, molekülün ana yapısını bozmadan koparır veya ilave eder. Başka bir kimyasal bileşik substrat yapısına çok benzese ve bazı grupların yerleri hafifçe değişik olsa da aynı enzim bu iki maddeyi birbirinden ayırt edebilmektedir.

3. Enzimler biokimyasal reaksiyonları daha az enerji ve düşük sıcaklıklarda başarırlar:

Normal laboratuvar koşullarında çok yüksek sıcaklıklarda ve fazla enerji harcaması gerektiren bir kimyasal reaksiyon, enzimler sayesinde daha az enerji ve vücut ısısında başarılmaktadır. Enzimler inorganik katalizörlere oranla reaksiyonların aktivasyon enerjisini daha etkin bir şekilde düşürmektedir. Böylece reaksiyonların daha düşük sıcaklıkta ve az enerji ile yürümelerini sağlamaktadır.

Enzimlerin sahip oldukları aktiviteleri maksimum düzeylerde kullanabilmeleri iki önemli parametreye bağlıdır. Sıcaklık ve pH; enzimlerin sahip oldukları biyolojik özelliklere göre değişiklik göstermesine rağmen, uygulamada optimum değerlere uyulduğu takdirde maksimum aktivite sağlanmış olur.

Enzimlerin fermantasyon ile üretimi; Derin fermantasyon yöntemi ve yüzey fermantasyon yöntemi olmak üzere ikiye ayrılabilir. Derin fermantasyon yöntemi esas olarak II.Dünya savaşını takibeden yıllarda kullanılmaya başlanmış, yetmişli ve seksenli yıllarda gelişimini tamamlayarak günümüzdeki haline ulaşmıştır. Katı ortamda yüzey fermantasyon yöntemi ise, uzak doğu ülkelerinde bazı geleneksel besinlerin üretiminde yüzlerce yıldır uygulanmaktadır.

Günümüzde derin fermantasyon yöntemi ile bakteri, maya ve küflerden çeşitli enzimler üretilmektedir. Bu yöntem genelde batılı enzim üreticileri tarafından tercih edilmektedir. Katı ortamda fermantasyon ise esas olarak küflerden enzim eldesinde uzakdoğulu enzim üreticileri tarafından kullanılmaktadır.

Uygun bir üretici mikroorganizmanın bulunduğu varsayılırsa, fermantasyon ile enzim üretimi;

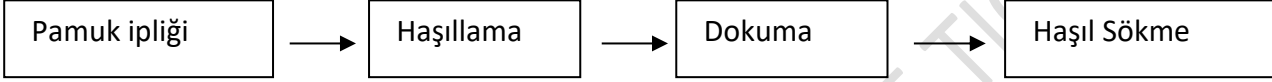
1. Aşı fermantasyonu
2. Katı-sıvı ayırma
3. Konsantrasyon-saflaştırma
4. Standardizasyon aşamalarından oluşmaktadır.

Tekstil sektöründe enzimler aşağıdaki amaçlarla kullanılmaktadır:

- Enzimatik haşıl sökme
- Enzimatik antipilling
- Enzimatik antiperoksit

Kumaşların dokunması sırasında, çözgü iplikleri, mekiğin gidip gelmesi ve diğer mekanik zorlamalarla karşı karşıya kalır. Bu yüzden pamuklu iplikler dokumadan önce, dokuma işlemi için gerekli mukavemet, düzgünlük ve kayganlığı kazanmak amacıyla haşılır.

Haşıl için kullanılan malzemeler (haşıl maddeleri,haşıl) genellikle lif üstünde film oluşturabilen, liflere belirli bir yapışma ve tutunma yeteneğine sahip, doğal ya da yapay makromoleküllü akışkan maddedir.



Haşıl maddeleri doğal ve yapay olmak üzere iki grupta toplanır.

A. Doğal kaynakları haşıl maddeleri:

1. Nişasta ve türevleri (Doğal nişasta, kısmen parçalanmış ve kimyasal olarak modifiye edilmiş nişasta türevleri)
2. Selüloz türevleri (Karboksimetilselüloz, metilselüloz, oksietilselüloz gibi..)
3. Yumurta akı haşıl maddeleri (Tutkal, jelatin)

B. Yapay haşıl maddeleri:

1. Stiren-maleik asid kopolimeri
2. Polivinilalkoller
3. Poliakrilatlar

Pamuk elyafı, ham halde kaynağına bağlı olarak % 8-12 yabancı madde içermektedir. Pamuklu dokuma kumaşlarda ise % 10-15 civarında bir yabancı madde haşıl maddelerinden gelmektedir.

Kaynatma ve ağartma işlemlerinden önce, pamuklu dokuma kumaşında ilk yaş işlem, üzerindeki haşıl maddesinin sökülmesidir.

Haşıl sökme işlemi şu amaçlarla yapılır.

1. Haşıl maddeleri hidrofob özelliğe sahip olduklarından tekstil materyalinin emme ve ıslanma yeteneklerini azaltırlar. Bu da yapılan işlemlerin verimini, etkinliğini ve elde edilen sonucun düzgünlüğünü olumsuz yönde etkiler.
2. Haşılın sert ve dökümü engelleyen tutumu istenmeyen bir özelliktir. Bu nedenlerden ötürü, dokuma bez üzerindeki haşılın giderilmesi gerekir.

Haşıl maddesi olarak kullanılan materyallerin yapılarına göre, haşıl sökme şartları çeşitlilik gösterir. Haşıl maddelerinin sudaki çözünürlükleri birbirinden farklıdır. Sentetik haşıl maddeleri (polivinil alkol, poliakrilat gibi..) ve karboksimetilselüloz gibi selüloz türevleri suda çözünür. Bu nedenle dokuma kumaş üzerinden uzaklaştırılmaları kolaydır. Nişasta ise suda çözünmeyen bir haşıl maddesidir.

Haşıl sökme yöntemleri

- Kaynatma yöntemi
- Asidik ve bazik yıkama yöntemi
- Enzimatik haşıl sökme yöntemi

Suda çözünmeyen nişasta haşılının kumaştan sökülmesi, sentetik haşıl maddeleri kadar kolay değildir. Nişasta haşılının sökülmesinin esası, önce nişasta moleküllerini parçalayarak suda çözünebilir hale getirmeye ve sonra bu suda çözünebilen parçalanma ürünlerini yıkayarak uzaklaştırmaya dayanmaktadır.

Nişasta ve sentetik haşıl maddeleri kombine halde kullanılmış ise, bu durumda önce nişasta suda çözünebilir hale getirilir ve daha sonra yıkama işlemleri sırasında uygun bir yıkama maddesi ile haşıl sökme işlemi yapılır.

Nişasta makromoleküllerinin parçalanması çeşitli yöntemlere göre yapılabilir. Asit, baz ya da oksitleyici maddeler gibi güçlü kimyasallarla kumaşı işleme tabi tutmak, bu yöntemlerden biridir. Ancak bu yöntemlerdeki zorluk, nişasta makromolekülleri parçalarken, yine glikoz yapı taşlarından meydana gelen bir polisakkarit olan selüloz makromoleküllerine zarar vermeyecek çalışma koşullarını sağlamaktır.

Son yıllarda yüksek etkinlikleri ve spesifik etkileri yüzünden nişasta haşılını sökmek için nişasta parçalayıcı enzimler (amilazlar) tercih edilmektedir.

ENZİMATİK HAŞIL SÖKME

Nişasta haşılının sökülmesinde en güvenilir yöntem enzimatik haşıl sökme işlemidir. Nişasta haşılını parçalamada etkili enzim amilaz enzimidir. Amilazlar alfa ve beta amilaz olmak üzere iki çeşittir. Alfa amilazlar haşıl banyosundaki nişasta moleküllerini dekstrin moleküllerine çevirir. Beta amilazlar ise nişastayı maltoza çevirir.

ENZİMLER HAŞILI NASIL SÖKER

Haşıl sökmede kullanılan amilaz enziminin aktif ucu, nişasta molekülü ile uyum sağlayacak bir yapıdadır; yani substratı nişastadır. Bu yapı sayesinde önce nişasta molekülü ile enzimin aktif ucu birleşerek bir kompleks oluşturur ve daha sonra nişastanın bu kısmı hidroliz olur. Bu işlem sırasında enzimin seçiciliği gündeme gelir ve sadece nişastayı parçalar, kumaşa herhangi bir zarar vermez.

Kumaşlar enzim flottesine daldırıldıktan sonra haşıl sökme prosesi başlar. Proses nişastanın şişip, parçalanması ve haşıl parçalanma ürünlerinin çözünmesi ile devam eder.

Nişastanın tamamen parçalanmasından sonra, haşılama maddesi suda çözünür hale gelir ve kumaş üzerinden yıkanarak uzaklaştırılabilir. Yıkama işlemi kumaşın yapısına göre, over-flow, jigger ya da diğer yıkama ekipmanlarında yapılabilir. Yıkama operasyonu için; flotte oranı, flotte akış hızı, taze su beslemesi ve özellikle sıcaklık ve yıkama flottesinin bileşimi önemli faktörlerdir.

ENZİMLER İLE HAŞIL SÖKME PROSESİ

Enzimlerle haşıl sökme prosesi 3 bölüme ayrılır.

- 1. EMPRENYE AŞAMASI** :Enzim solüsyonu (haşıl banyosunun) kumaş tarafından absorblanması.
- 2. İNKÜBASYON AŞAMASI** :Haşılın enzim tarafından parçalanması.
- 3. YIKAMA AŞAMASI** :Parçalanmış ürünlerin kumaş üzerinden uzaklaştırılması.

EMPRENYE AŞAMASI

Haşılın tam anlamıyla sökülebilmesi için, bu süreçte bazı faktörlere dikkat etmek gerekir. Eğer yüksek sıcaklık kullanılmayacaksa, kumaşın 80°C' de yada daha yüksek sıcaklıklarda bir noniyonik ıslatıcı ile ön yıkamaya tabi tutulması önerilebilir. Sıcak ön yıkama, güç ıslanan veya enzime zarar verebilecek asidik veya antimikrobiyal maddeler içeren kumaşlar için yararlıdır.

Haşıl sökme banyosunun sıcaklık, pH ve Ca²⁺ iyonu içeriği, enzim stabilitesini sağlamak için tavsiye edilen sınırlar içinde tutulmalıdır. Bu parametrelerin kontrolü çok önemlidir. Çünkü belirtilen sıcaklık ve pH değerleri dışında enzim iş göremez hale gelebilir. Enzimlerin sadece noniyonik kimyasallarla birlikte kullanılabileceği kesinlikle unutulmamalıdır.

İNKÜBASYON AŞAMASI

Enzim solüsyonunun haşıl ile teması geçmesiyle, nişasta suda çözünür ve dekstrine parçalanmaya başlar. Uzun inkübasyon zamanı düşük enzim konsantrasyonu gerektirmesine rağmen, kısa inkübasyon zamanı yüksek enzim konsantrasyonu ve yüksek inkübasyon sıcaklığı gerektirir.

Haşıl sökme prosesi parçalanmış haşıl ürünlerinin kumaş üzerinden uzaklaştırılmasına kadar devam eder. Çözülmüş haşılın kumaş üzerinden uzaklaştırmanın en iyi yolu mümkün olan en yüksek derecede deterjanla yıkama yapmaktır. Ağır kumaşlar için NaOH ilavesi önerilmektedir.

ENZİM İLE HAŞIL SÖKME PROSESİNDE DİKKAT EDİLECEK HUSUSLAR:

1. Enzimler çevre koşullarından önemli ölçüde etkilenirler. Belirli pH ve sıcaklıklardan sonra etkisiz hale gelebilirler.
2. Metal iyonları, yüzey aktif maddeler, yükseltgeyici ve konservatif materyaller enzimlerin aktivitesine tesir edebilir.
3. Anyonik yüzeyaktifler, enzimlerin etkinliğini olumsuz yönde etkiler. Bu yüzden ıslatıcı olarak noniyonik malzemeler kullanılmalıdır.
4. Islatıcı ve dispergatör seçiminde çok dikkatli olunmalıdır. Çünkü bunların bazıları enzim zehiri oluşturmaktadır. Ayrıca haşıl sökme flottesinin enzim etkisini etkileyip etkilemediği mutlaka kontrol edilmelidir.
5. Enzimlerle çalışırken su kalitesi önemlidir. Su içerisinde bulunan Ca^{+2} iyonu enzimi stabilize ederek olumlu yönde etkiler.

ENZİMATİK HAŞIL SÖKME PROSESİNİ DİĞER METODLARDAN ÜSTÜN KILAN ÖZELLİKLER

1. Enzimler haşıl sökme prosesi sırasında spesifik davranarak sadece nişastayı parçalar, selülozik elyafa hiçbir zarar vermez.
2. Diğer kimyasal malzemeler gibi çevreye zarar vermez, procesten çıkan atık su diğer yöntemlerle elde olunan atık sudan daha temizdir.
3. Enzimler biyolojik olarak kolay ve hızla bozunurlar.
4. 21.yy biyoteknolojik yüzyıl olarak belirlenmiştir. Tüm endüstriler canlı doğanın çevre dostu yaşayan malzemelerini kullanacaktır.

HAŞIL SÖKME PROSESİNİN KONTROLÜ

Haşıl sökme işleminin tamamlanıp tamamlanmadığını belirlemek için KI/I₂ testinden yararlanılır. Bu hızlı ve kolay bir testtir. Haşılı sökülmüş kumaş iyice durulandıktan sonra 0.005 N iyot solüsyonundan birkaç damla ile ıslatılır.

Açık sarı renk : Nişasta haşılının tamamen uzaklaştırıldığını

Mavi renk : Nişastanın bir kısmının kumaş üzerinde kaldığını belirtir.

İyot test solüsyonunun hazırlanması:

18 gram potasyum iyodür ve 13 gram iyot bir miktar suda çözülerek bir litreye tamamlanır. Bu stok solüsyondan 5 ml. Alınarak 100 ml.'ye tamamlanır ve test solüsyonu hazırlanmış olur.

Stok ve test solüsyonu koyu renkli şişelerde saklanmalıdır ve iyot gücü her kullanım öncesi nişasta haşılı kumaş üzerinde kontrol edilmelidir.

ANTI-PİLLİNG NEDİR

Biyolojik parlatma apresi,(antipilling) pamuklu ve viskon kumaşlarda, kumaştan çıkan elyaf uçlarını yok etmeye yarayan, böylece parlaklık ve hoş bir kullanım hissi veren enzimatik yaş işlemdir.

Elyafın yüzeyinden dışarı çıkan küçük iplikçiklerden oluşan tüy topları tekstil dilinde "pill" olarak adlandırılır. Bu piller kumaşa çekici olmayan, düğümlü görüntü vermesinden dolayı, ciddi bir kalite problemi oluşturabilirler.

ENZİMLER KUMAŞ TÜYLERİNİ NASIL GİDERİRLER

Biyolojik parlatma için kullanılan enzimler selülag enzimleridir ve genelde bunların asidik ve nötral tipleri kullanılır. Selülag enzimleri üst düzeyde bulunan selülag parçalarının hidroliz edilmesi prensibi ile çalışır. Bu enzimler iplik yüzeyinin üzerinde özel bir modifikasyon sağlar. Özellikle pamuk elyafının yüzeyindeki ufak çıkıntılar, küçük lifçikler enzimin etkisiyle zayıflar ve kolaylıkla elyaftan kopabilecek hal alırlar. Enzimlerin etkileri spesifiktir, lif uçlarını giderirken kumaşa zarar vermezler. Esasen hidroliz sadece kumaş yapısından çıkan lif uçlarını zayıflatmaktadır, öte yandan kumaşın kendisine ve metale sürtünmesi lifi kumaşın gövdesinden kopartmaktadır.

ENZİMLER İLE ANTI-PİLLİNG İŞLEMİNİN YARARLARI

Antipilling işleminden sonra kumaş:

- Daha az tüylenme eğilimi gösterir,
- Daha yumuşak ve pürüzsüz bir tutum kazanır,
- Daha üstün renk parlaklığına sahip olur.

ENZİMLER İLE ANTI-PİLLİNG ÇALIŞMASINDA DİKKAT EDİLECEK NOKTALAR

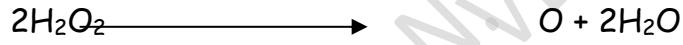
1. Enzimin çalıştığı pH ve sıcaklık çok dikkatli bir şekilde ayarlanmalıdır.
2. Enzimin zayıflattığı liflerin kumaş yüzeyinden ayrılmasını sağlamak için sürtünmeye ihtiyaç vardır.Yıkama jet ve over-flow gibi malın mekanik olarak sürtünmeye maruz kaldığı makinalarda yapılmalıdır.
3. İşlem bittikten sonra enzimin diaktivite edilmesi çok önemlidir.Diaktivite edilmeyen enzim işleme devam eder ve daha sonraki aşamaları etkileyebilir. Özellikle havlularda kurutma işlemi sırasında tozutmaya sebep olur.
4. Antipilling işleminin yeterli olup olmadığı, ağırlık kaybı ile anlaşılabilir.% 3-5' lik ağırlık kaybı iyi sonuç anlamına gelir.
5. Selüloz enzimi dokuma kumaşlara olduğu gibi örme kumaşlara da uygulanabilir. Pamuklu kumaş, polyester-pamuk karışımı kumaşlar,keten ve rami kumaşlar ve diğer selüloz lifli kumaşlarda kullanılabilir. Sentetik kumaşlarda kullanılamaz.

Pamuk gibi doğal kumaşlar boyama öncesinde hidrojen peroksitle ağartılırlar. Ağartma, yüksek derecede reaktif kimyasallarla yapılır ve herhangi bir peroksit kalıntısı daha sonraki boyama prosesini etkileyebilir. Bu yüzden peroksit kalıntılarının temizlenmesi gerekir.

İndirgeyici reaktiflerle ağartma banyosunu nötralize etmek geleneksel bir metottur, ancak doz kesin olarak kontrol edilmek zorundadır. Kullanımlarının daha hızlı ve daha ucuz olması sebebiyle enzimler daha uygun alternatif olarak öne çıkmıştır. Antiperoksit (katalaz) enzimlerinin küçük bir dozu bile hidrojen peroksidi su ve oksijene parçalama kapasitesindedir.

Kasar sonrası kalan hidrojen peroksit, enzimle diaktivasyon sonucu aşağıdaki gibi parçalanır.

Katalaz



Enzim yerine tiosülfat kullanılırsa durum şöyle olur.



Tiosülfat miktarı eğer az kullanılırsa;



(Boya gruplarını okside eder)

Tiosülfat miktarı eğer fazla kullanılırsa;



(Boya gruplarını okside eder)

Reaksiyonları meydana gelerek açığa çıkan gruplar boya gruplarını okside eder.

ANTİPEROKSİT ENZİMİ

KULLANMANIN AVANTAJLARI

Geleneksel metodlarla hidrojen peroksit giderme ve enzim kullanımı kıyaslandığında açığa çıkan avantajlar şu şekilde sıralanabilir.

1. Katalaz enzimleri özellikle hidrojen peroksit için spesifik bir enzimdir ve boyama işlemine geçmeden önce kullanılır. Çünkü boyalar ortamdaki hidrojen peroksit ve onun diaktivasyonu için kullanılan diğer kimyasallara karşı hassastırlar. Katalaz enzimleri boya grupları ile reaksiyona girmez.Bu yüzden hidrojen peroksit ve indirgeyici maddelerden oluşabilecek renk farklılıkları önlenmiş olur.
2. Kalıntı hidrojen peroksit, su ve oksijene parçalandığından dolayı çevreye zarar vermez
3. Enzim biyolojik olarak bozunur.
4. Boyamaya hazırlık süresi azalır, zaman ve enerji tasarrufu sağlanır. Durulamalar için gereken su miktarı azalır. En az bir banyo suyu kadar su ve atık su tasarrufu elde edilir.
5. Geleneksel hidrojen peroksit bağlayıcı maddelerinin kanserojen etkileri vardır. Bu nedenle enzim kullanımı daha sağlıklıdır.



ANTİPEROKSİT İŞLEMİNDEN SONRA BANYODAKİ PEROKSİT MİKTARININ BELİRLENMESİ

Enzimle işlem sonrasında banyoda hidrojen peroksidin hala var olup olmadığını anlamak için hidrojen peroksit test kağıtları kullanılabileceği gibi potasyum permanganat volumetrik metodu ile peroksit tayini yapılabilir.

METOD : Hidrojen peroksit ağartma çözeltisinden 2 ya da 10 ml. alınıp, bir erlene konur. Seyreltik asit ilave edilir ve hemen 0.1 N $KMnO_4$ ile pembe renge kadar titre edilir.

HESAPLAMA : 1 ml. 0.1 N $KMnO_4$ 0.0017 gr. H_2O_2 % 100 ekivalent olduğundan X ml. ağartma flotte örneği 0.0017 gr. x A gr. H_2O_2 % 100 içerecektir.

$$\% \frac{0.0017 \times A \times 1000}{X} = \text{gr/lit } H_2O_2 \quad 100$$

% 35'lik H_2O_2 için hesaplama:

$$\frac{4.86 \times A}{X} = \text{gr/lit } H_2O_2$$

% 50'lik H_2O_2 için hesaplama:

$$\frac{4.28 \times A}{X} = \text{gr/lit } H_2O_2$$

ANTİPEROKSİT KATALAZ ENZİMLERİ İLE H₂O₂ DİAKTİVASYON PROSESİ

Katalaz enzimleri pH : 6-9 değerleri arasında ve maksimum 70°C deki proses sıcaklıklarında en yüksek aktiviteleri ile çalışabilen enzimlerdir. Katalaz enzimleri yaygın olarak kullanılan yüzey aktiflerle ve H₂O₂ stabilizatörleri ile uyumlu olarak çalışabilirler.

Katalaz enzimleri ile diaktivasyon prosesi aşağıdaki şekilde yapılabilir;

1. Kasar banyosu boşaltılır.
2. Kasar işleminden gelen, istenmeyen ve boyama prosesini etkileyecek safsızlıkları gidermek için bir durulama yapılır.
3. Boyama flottesine uygun olarak banyoya taze su alınır.
4. Alınan bu taze suyun pH değeri yaklaşık 8-8.5 ve sıcaklığı 40-45°C civarında olacaktır.Kontrol edildikten sonra farklılıklar var ise gerekli düzeltmeler yapılmalıdır.
5. Katalaz enzimi ilave edildikten sonra diaktivasyon işlemi başlamış olur.
6. 10-15 dakika sonra hidrojen peroksit miktarı kontrol edilir. Eğer hala hidrojen peroksit varsa 5-10 dakika daha işleme devam edilir.
7. Aynı banyoda boyamaya geçilir. Eğer boyanacak kumaş çok kirli ise veya boyayı etkileyecek safsızlıklar var ise banyonun boşaltılıp yeni boya banyosu alınması tavsiye edilir.

KATALAZ ENZİMLERİ İLE ÖRNEK BİR ÇALIŞMA

İŞLEM SIRASI;

- 1) KASAR İŞLEMİ
- 2) SICAK YIKAMA
- 3) KATALAZ ENZİM İLE BANYO

