



〔12〕发明专利申请公开说明书

〔11〕CN 86 1 06605 A

〔43〕公开日 1987年7月1日

〔21〕申请号 86 1 06605

〔22〕申请日 86.10.20

〔30〕优先权

〔32〕85.10.21 〔33〕丹麦 〔31〕4813/85

〔71〕申请人 诺沃工业联合股票公司

地址 丹麦巴格斯瓦德2880

〔72〕发明人 弗朗斯·克里斯蒂安·万·苏麦里
戴维德·威廉姆·科旺〔74〕专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部

代理人 辛敏忠

〔54〕发明名称 亚麻或其它可浸解植物的分批酶促浸
解法

〔57〕摘要

本方法中在水介质中用SPS酶制剂处理收割的亚麻或其它可浸解的植物直到完成或基本完成浸解,此SPS酶制剂可由属于曲霉属的菌株,最好是日本曲霉或棘孢曲霉的菌株产生,此后,如果需要的话,仅使浸解的亚麻或其它可浸解的植物经过一个温和的漂白过程就可进行其脱色。用这种方法可获得许多技术上的优点,特别是大大节省时间,较高的得率,较高的强度,较浅的颜色和较好的重现性。

1.关于松解纤维的亚麻或其它可浸解植物分批酶促浸解法，其中在水介质中用 S P S 酶制剂处理收割的亚麻或其它可浸解植物直到完成或基本完成浸解，此 S P S 酶制剂可由属于曲霉属的菌株，最好是日本曲霉或棘孢曲霉的菌株产生，此后，如果需要的话，仅使通过温和的漂白过程就可使浸解的亚麻纤维或其它可浸解的植物纤维脱色。

2.按照权利要求 1 所述的方法，其中收割的亚麻要在处理前加以干燥。

3.按照权利要求 1 或 2 所述的方法，其中 S P S 酶在水介质中的活性在 25 ~ 350 S P S 酶单位/升之间，最好在 90 ~ 250 S P S 酶单位/升之间。

4.按照权利要求 1 ~ 3 所述的方法，其中 S P S 酶制剂是 S P S 酶活性在 10 ~ 100 S P S 酶单位/克之间，最好在 25 ~ 50 S P S 酶单位/克之间的一种液体制剂。

5.按照权利要求 1 ~ 4 所述的方法，其中以杀菌量将杀生剂加入到水介质中。

6.按照权利要求 1 ~ 5 所述的方法，其中以足以防止泡沫的量加入防沫剂。

7.按照权利要求 1 ~ 6 所述的方法，其中不用人工调节 P H 值。

8.按照权利要求 1 ~ 6 所述的方法，其中要把初始 P H 值调到 3.5 ~ 6.5，最好调到 4.5 ~ 5.5。

9.按照权利要求 1 ~ 8 所述的方法，其中不用人工调节温度。

10.按照权利要求 1 ~ 8 所述的方法，其中要把初始温度调到

15~45℃，最好调到40℃左右。

//按照权利要求1~10所述的方法，其中水介质中除有SPS酶制剂外还含有果胶溶解酶。

12. 按照权利要求1~11所述的方法，其中亚麻(干料)与水介质的重量比为1:5~1:15，最好在1:10左右。

13. 按照权利要求1~12所述的方法，其中在浸解完成或基本完成之后将水介质分离出来，再用于另一批未浸解亚麻的浸解。

14. 按照权利要求1~13所述的方法，其中仅使浸解的亚麻纤维或其它可浸解的植物纤维经过一个温和的漂白过程就可进行其脱色。

15. 按照权利要求14所述的方法，其中将纤维放在40~60℃的0.5~2.5%(重量比)的柠檬酸或醋酸和1~5%(重量比)的碳酸钠或氢氧化钠的溶液中浸置0.5~2小时进行脱色，然后用50~60℃的热水洗涤纤维1~3次。

16. 按照权利要求14所述的方法，其中将纤维放在40~50℃的含有0.3~1.5%(重量比)的过硼酸钠，0.1~0.5%重量比的三聚磷酸钠和0.05~0.25%(重量比)的阴离子表面活性剂，最好是烷基醚硫酸钠，3环氧乙烷的溶液中浸置20~60分钟进行洗脱，然后用50~60℃的热水洗涤纤维1~3次。

亚麻或其它可浸解植物的

分批酶促浸解法

本发明涉及为从亚麻或其它可浸解植物中松解纤维而进行其分批酶促浸解的一种方法。

为简洁起见，在下文中通常都将上述一类植物称之为亚麻，尽管它也包括所有其它可浸解的植物，例如黄麻，剑麻，大麻和苧麻。

亚麻收割以后，通常都要经过干燥，然后进行浸解，此浸解过程实际上就是使亚麻软烂或者说是第一步将亚麻主茎进行正常分解或脱胶，从而促使亚麻纤维粘结在一起的果胶溶解而分开纤维。

浸解通常用下列方法进行：

——“露天浸解”或“露水浸解”

——“池塘浸解”

——“水槽浸解”或“温水浸解”

——“酶促浸解”

露天浸解就是将割下的亚麻摊放在地里，使之经受露水，雨水等的作用。浸解完全所需的时间约为4～7周，而且微生物对亚麻的侵袭还会有损亚麻纤维的强度和颜色。以后为改善颜色而进行的漂白还要进一步损伤亚麻纤维的强度。

池塘浸解就是将亚麻和水装进条筐里，再加为浸没亚麻所需的条筐的2/3，而后通过微生物浸解剂的作用在1～3周后便会使亚麻浸解。此方法不具重现性，现已不用了。

水槽浸解或温水浸解就是在部分控制条件下将亚麻保持在装有约

40℃热水的水槽中。该方法花费高并且需要更换几次水，优点是可在较短时间内，即4~10天使浸解进行充分。

酶促浸解就是用细胞壁裂解剂，特别是果胶溶解酶来代替由池塘或水槽浸解法所用浸解剂产生的微生物酶。到目前为止尚不能因采用酶促浸解法而使浸解时间令人满意地缩短。

因此，需要有一种亚麻浸解法，这种方法既便宜，简易，又能重现并可适用于现有设备，而且快速，从而产生具有优良强度和颜色的亚麻纤维。

根据本发明，现已发现使用特选的酶进行分批酶促浸解，尤其可在将浸解时间缩短到几个小时上，达到这一目的。

因此，本发明方法即分批进行亚麻或其它可浸解植物的酶促浸解以使纤维松解的方法，其特征是在水介质中用SPS酶制剂处理收割的亚麻或其它可浸解植物直到完成或基本完成浸解，此SPS酶制剂则由属于曲霉属的菌株，最好是日本曲霉或棘孢曲霉的菌株所产生，然后，如果需要的话，只须再使经过一个温和的漂白过程就能使浸解过的亚麻或其它可浸解植物脱色。

在本说明书及权利要求书中，只要SPS酶制剂是由属于曲霉属的菌株所产生，SPS酶制剂一词就是指英国专利申请2115820A号中所描述并定义的SPS酶制剂而言。已经发现如果用PECTINEX果胶酶或CELLULOCLAST纤维素酶进行相似的处理，便不能出现相似的浸解时间缩短效果，因而设想用SPS酶制剂处理亚麻纤维的有效成分是SPS酶本身。可是申请人并不需要受该假设的约束。

温和漂白过程是指以最大漂白能力相当于0.3%（重量/体积）浓度的过硼酸钠，在45℃和PH9下进行1.5小时的漂白过程。

本发明还出人意外地发现，SPS酶制剂浸解法揭示了只要进行温和漂白就能很好地脱色的可能性，因此完全避免了由通常高度侵蚀性漂白剂所引起的强度减弱。

在一个合适的容器或液槽中进行处理，通常并不需要使亚麻或水介质进行剧烈运动；但在必要时，可在容器中进行搅动。

对本领域的专业人员来说估计何时完成或基本完成浸解是容易的。参考文献见比利时Dujardin, A. (1940), Vlasroten, De Westvlaamsche Boekhandel, Kortrijk。

法国专利2 5 1 6 5 5 5号描述了用果胶糖溶解酶连续浸解亚麻的方法。但这个方法，第一不能完全适用于现有的分批处理设备，而且还发现通常的果胶溶解酶并不能达到本发明的上述目的。

除此之外，在荷兰出版的“Enzylin Vlastechnologie”小册子(Ir. D. M. Van der Sar and Ir. M. Van Hoorn, Postbus 435, 6700 AK Wageningen)中，也描述了另一种连续浸解亚麻的方法。如前所述，这个方法首先不能完全适用于现有的分批处理设备，此外，根据我们的调查研究，使用此连续法的酶所能节省的时间是微不足道的。

美国专利1 8 4 2 0 2 4号描述了用能够降解木质成分的酶浸解亚麻等类似植物纤维的方法。但在这个先有技术的浸解法中未提到SPS酶的使用。

总的说来，本发明方法与先有技术的方法相比提供下列非显而易见的组合优点：

1) 时间大为节省，与至少需时几天相比，这个方法可在几小时内完成。

2) 浸解纤维的得率较高。

3) 浸解纤维的强度较好。

4) 颜色较浅。

5) 为了满足成本核算的需要通常都要重复使用水介质, 在此情况下污染可以较少。

6) 本方法可以很好地控制, 因而所得的浸解纤维的质量批与批之间可以重现。

7) 对现有设备的易适应性, 所需的唯一变动是将 S P S 酶制剂加入到浸解槽中。

8) 细支数较高, 即纤维较细。

9) 浸解纤维中纤维素的平均聚合度较高。

当然这些技术上的优点, 其中某些是相互关联的。例如强度较好(3)和颜色较浅(4)都是处理时间缩短(1)的直接结果, 因为短时间浸解所有的微生物分解不会引起强度的显著减弱或不利的脱色。

实施本发明方法时, 最好在处理前先使收割的亚麻干燥。这样备好干燥亚麻原料, 而能使以后的分批浸解过程顺利进行。

实施本发明方法时, 宜使 S P S 酶在水介质中的活性为 2 5 ~ 3 5 0 S P S 酶单位/升, 最好为 9 0 ~ 2 5 0 S P S 酶单位/升。S P S 酶单位 (S P S U) 的定义见英国专利申请 GB2115820 A, 第 1 4 页, 1 2 ~ 1 4 行。活性在 2 5 S P S 酶单位/升以下, 浸解时间的缩短便不能令人满意, 活性在 3 5 0 S P S 酶单位/升以上, 浸解在目前便不能经济地进行。

实施本发明方法时, 宜用 S P S 酶活动在 1 0 ~ 1 0 0 S P S 酶单位/克, 最好在 2 5 ~ 5 0 S P S 酶单位/克的液体制剂。液体制剂易于分散在水介质中, 因而在加入液体 S P S 酶制剂之后立即开始浸解。所示的活性范围在应用于工业规模时是方便的, 因为所需加入

的 S P S 酶制剂量应少到容易运送而多到可以计量精确。

实施本发明方法时，宜以杀菌的量加入杀生剂到水介质中。这样可改进该方法的重现性。

实施本发明方法时，最好以足够防止泡沫的量加入防沫剂。这样可保证浸解过程的顺利进行。

实施本发明方法时，可以不用人工调节 P H 值，这种实施方法既简单又有效。

实施本发明方法时，宜将初始 P H 值调到 3. 5 ~ 6. 5 之间，最好调到 4. 5 ~ 5. 5 之间。这样就可保证 S P S 酶表现最大活性时的初始 P H。

实施本发明方法时，可以不用人工调节温度。这种实施方法既简单又有效。

实施本发明方法时，宜将初始温度调到 1 5 ~ 4 5 °C 之间，最好调到 4 0 °C 左右。这样就可保证 S P S 酶表现妥善活性和良好稳定性时的初始温度。若在 4 0 °C 左右实施这种方法，进行浸解的容器最好是密闭的以便防止温度下降。

实施本发明方法时，最好使水介质除含 S P S 酶制剂外还含果胶溶解酶。对于某些可浸解的植物，如大麻，S P S 酶与果胶溶解酶的结合使用可使浸解效率提高。

实施本发明方法时，宜使亚麻（干料）与水介质的重量比在 1 : 5 ~ 1 : 1 5 之间，最好在 1 : 1 0 左右。已发现用大于 1 : 5 的比例，难以使亚麻充分浸透，而用小于 1 : 1 5 的比例，由于酶的消耗量太大又使这个过程花费太高。

实施本发明方法时，可在浸解完成或基本完成之后，将水介质分离出来并用于另一批未浸解亚麻的浸解。这样可大大提高该方法的济

济性，并已发现SPS酶的稳定性在正常情况下至少可令人满意地重复使用10~15次左右。由于每批浸解亚麻都是带走一定量的SPS酶溶液，所以在每次处理另一批未浸解的亚麻时，都要加入少量的SPS酶溶液进行补充。

实施本发明方法时，只要使浸解过的亚麻纤维或其它可浸解的植物纤维经过一个温和漂白过程就可进行其脱色。用这种方法可得到极好的兼具令人满意外观和纤维强度的纤维。

实施本发明方法时，可将纤维在40~60℃的重量比为0.5~2.5%的柠檬酸或醋酸和重量比为1~5%的碳酸钠或氢氧化钠溶液中浸置0.5~2小时进行脱色，然后用50~60℃的热水洗涤纤维1~3次，以便获得便宜而有效的脱色。

实施本发明方法时，可将纤维在40~50℃的含有0.3~1.5%(重量比)的过硼酸钠，0.1~0.5%(重量比)的三聚磷酸钠和0.05~0.25%(重量比)的阴离子表面活性剂，最好是烷基醚硫酸钠，3环氧乙烷的溶液中浸置20~60分钟，然后用50~60℃的热水洗涤纤维1~3次，以便获得便宜而有效的脱色。

为了结合文献资料说明SPS酶制剂比先有技术的果胶溶解酶的浸解时间大为缩短的情况，可参见下表，表中SPS酶下面的所有酶均为先有技术的果胶溶解酶。

酶的名称	酶浓度	浸解的 初始P H	浸解度试 验(1)的结果	断裂 试验(2)	注释
SPS 酶	3 g / l	4.9 5	3	2	纤维被松解
		6.0	3	2	" "
Novozym 234	3 g / l	5.5	0	不可能	纤维不松解
Panzyme	3 g / l	4.9	0	"	" "
Cowbi					
Rapidase	3g/l	5.5	0	"	" "
C80-P					
Klerzyme 40	3 g / l	5.8	0	"	" "
Rapidase	3 g / l	5.5	0	"	" "
CPE					

将50 g 亚麻在40 °C浸解24小时，亚麻与酶溶液之比为1:10。

(1)浸解度试验:

将3根长约5cm的浸解亚麻茎放入一支试管中再倾入8ml沸水于其上。塞好试管并剧烈摇动。然后用0~3的尺度来评定浸解度，此尺度的具体含义如下:

0: 未浸解

1: 开始浸解

2: 中等浸解

3: 完全浸解

参考文献: Dujardin, A. (1940), Vlasroten, De Westvlaamsche Boekhandel, Kortrijk, Belgium.

(2)断裂试验:

这个试验测定为松解纤维亚麻主茎所须在两个锯齿形咬合平面间进行的压榨次数。

压榨的次数越少,浸解就越好。

以下用一些实施例来说明本发明的方法。

实施例 1

本例说明一种以中试规模进行的最简单的酶促亚麻浸解法。

所需的设备和材料:

a. 中试浸解槽的尺寸: $1.3\text{ m} \times 1.3\text{ m} \times 2.2\text{ m}$ 。槽的有效容量 3.5 m^3 。

b. 每批粗梳亚麻: 250 Kg 。

c. 酶: 使用如 NOVO ENZYME INFORMATION, IB-297d-GB 所载, PPS 1717 批 SP 249 SPS 酶制剂 (NOVO Industri), 其 SPS 酶活性为 34 SPSU/克 , 所用浓度为 $3\sim 5\text{ 克/升}$, 相当于 $102\sim 170\text{ SPSU/升}$ 。

d. 温度: 40°C

e. PH: 5.0 (将初始 PH 值调到 5.8)。

f. 一台合适的泵。

操作法:

将 250 Kg 亚麻放在浸解槽中, 然后将适量的酶溶液, 即 2800 升含有 0.1% 具有杀真菌活性的百里酚杀生剂的 SP 249 (一次实验为 3.5 克/升) 溶液, 从一个专用容器或邻近液槽 (用来制备所需的酶浓度) 中经过亚麻捆抽到浸解槽中。在 40°C 下经过 $20\sim 24$ 小时之后亚麻就被很好地浸解, 而能从槽中取出, 然后用通常方法加以干燥。在用 4 克/升 的 SP 249 溶液 (此酶浓度略高是为补

偿可能发生的酶变性)补充被亚麻所吸收的酶溶液量(1.6升/千克亚麻)以后,将复原到2800升体积的酶溶液(从第一个槽)抽到下一批亚麻(放在邻近槽中待浸解)上,再在40℃下继续浸解24小时,这样重复6次。

在所有情况下浸解都是极佳的,而浸解后的亚麻也都显示出极好的特性。

实施例2

本例说明亚麻的酶促浸渍并继之以进行所取出纤维的脱色。

本例进行浸解的方法,除所用的酶剂量为SP2495克/升,不加入杀生剂和所用的处理时间为16~19小时外,都与实施例1所用的方法完全相同。

在浸解之后,将亚麻干燥并以通常方式得到纤维。

然后将以上述方式制备的10g亚麻纤维试样用如下详述的不同方法进行脱色。为了对比,用常规坑浸解法将从同一收割量中的亚麻杆所得到的10g亚麻纤维试样用相同的方法脱色。

方法A

将10g纤维加入到200ml50℃的含有1%(重量比)柠檬酸和2%(重量比)碳酸钠的溶液中。保温1小时后用热水(50~60℃)洗涤纤维两次,然后将纤维干燥。

方法B

将10g纤维加到200ml60℃的2%(重量比)氢氧化钠溶液中,30分钟后,用50~60℃的热水洗涤纤维两次。然后将洗过的纤维在200ml45℃的含有0.3%(重量比)过硼酸钠,0.1%(重量比)三聚磷酸钠和0.05%阴离子表面活性剂(即烷基醚硫酸钠,3环氧乙烷)的溶液中浸泡15分钟。用热水

(50 ~ 60 °C) 洗涤此经过脱色的纤维两次, 然后使之干燥。

方法 C

将 10 g 纤维加入到 200 ml 含有 0.6% (重量比) 过硼酸钠, 0.2% (重量比) 三聚磷酸钠和 0.1% 烷基醚硫酸钠, 3 环氧乙烷的溶液中, 在 45 °C 下处理 30 分钟, 然后用 50 ~ 60 °C 的热水洗涤纤维两次。洗涤之后, 再将纤维浸置在如方法 B 所述的 200 ml 过硼酸钠, 三聚磷酸钠和烷基醚硫酸钠, 3 环氧乙烷的溶液中, 用热水 (50 ~ 60 °C) 洗涤脱色过的纤维两次, 然后干燥。

干燥之后将此经过洗涤并已干燥的纤维与只用热水洗涤过的纤维进行比较, 而以 1 到 10 的尺度评定脱色度, 在此 1 是未处理纤维的颜色, 10 相当于氧化镁标准白色。

脱色度评定试验的结果如下所示:

脱色方法	纤维的来源	
	坑浸解法	S P S 酶浸解法
A	2	2
B	8	8
C	5	9

实施例 3

本例说明以实验室规模进行亚麻的酶促浸渍并继之以在湿槽或湿室中后浸解的方法。在此“后浸解”一词是指由被植物组织吸收的酶产生的浸解作用。进行此过程时并不在 40 °C ~ 45 °C 的湿槽或湿室中再供给水。

在本例中，将单纯的浸渍过程与在一个单独的 40℃ 的湿槽或湿室中的后浸解过程连结起来进行。

在 40℃ 和常压下将 50 g 亚麻在 500 ml 4.0 克/升如实施例 1 所述的 SP 249 SP S 酶制剂溶液中浸渍 2 小时。在此期间，1 kg 亚麻要吸收 1.55 kg 酶溶液。浸渍的亚麻从酶溶液中取出之后，再在保持在 40℃ 的湿槽或湿室中放置 22 小时进行后浸解（总浸解时间 = 浸渍时间（2 小时）和后浸解时间（22 小时）之和 = 24 小时）。然后，用等量的如实施例 1 所述的 SP 249 SP S 酶制剂的 4.5 克/升新配溶液来补充被亚麻所吸收的酶溶液量。于是就可浸渍后一批的亚麻。在把第一个容器中的增浓溶液抽到第二个容器中的亚麻上之前必须将下一批亚麻在邻近的容器中准备好。在再一次浸渍 2 小时之后，可如上所述再次进行后浸解。在通常实验室条件下，重复以上操作 10 次。

在所有情况下浸解都是极佳的，而浸解的亚麻也都显示极好的特性。

实施例 4

本例说明如何使酶用量比在实施例 1 和 2 中所述的进一步减少。

在此所用方法除了在保温 8 小时后将酶溶液抽到另一个装有亚麻杆的槽中并把溶液体积如实施例 1 所述恢复到 2800 升以外，都与实施例 2 所用的方法相同。为了减少蒸发，和冷却将第一个槽中浸湿的，部分浸解的亚麻盖好，放置 18 小时，最后将亚麻干燥并以通常方式提取纤维。

然后使第二个槽中的亚麻杆浸解 16 小时并再将酶溶液送回到已经装有新鲜亚麻杆的第一个槽中。然后将从第二个槽中取出的浸解亚麻进行干燥并以通常方式提取纤维。将此双循环重复 10 次。

在所有情况下浸解都是极佳的，而浸解的亚麻也都显示极好的特性。

实施例 5

本例说明以实验室规模进行亚麻的酶促浸渍，随后在两只辊子之间进行浸解亚麻的压榨。

将 50 g 亚麻在如实施例 1 所述 SP 249 SP S 酶的 4 克/升溶液中浸渍 16 小时。浸解后使亚麻杆在两个相向的橡皮辊子之间经过以便压出所吸收的酶溶液。

一般说来 1.0 Kg 的亚麻杆要吸收 1.5~1.8 Kg 的酶溶液而在用辊子压榨后可回收大约 50 % 的酶溶液。

在正常实验室条件下，可将回收的酶溶液往回加到在浸解装置内的酶溶液中而可将上述过程重复 10 次。

进一步的实施方案：

作为一种可供选择的方案，结合进行在 40 °C 的专用湿槽或湿室中的后浸解可以做到酶促活性的最大利用。此法可节省更多的酶。在结合使用几个浸解槽（最好不要太大）时，至少可有 50 % 的原始酶溶液全部用于浸解。

实际上，在每次浸解后若将各槽内的剩余浸渍液汇合到一个或更多的槽中，还可进一步节省酶，而为补充被浸解亚麻所吸收的酶总须添加的新鲜酶，可以容易地加到各该槽中。这个可供选择的方案已以实验室的规模成功地进行了试验。

作为另一个可供选择的方案，可将浸解槽抽成真空，例如 1/5 大气压，再结合进行在 40 °C 的专用湿槽或湿室中的后浸解而能做到酶促活性的最大利用。在这个实施方案中，必须使用一个合适的真空泵（例如一台性能良好的 leybold 泵）作为额外要求。这个实施方案

首先须在预热的(40℃)浸解槽中装进亚麻。然后,将在加热的(45℃)邻近容器中制备的预热(42℃)酶溶液抽到浸解槽中直到所有亚麻都被酶溶液浸没为止。最后,用一个罩子将后一个槽罩上,再用真空泵抽真空。

在抽真空期间(例如1小时左右),植物组织中的空气迅速与酶溶液交换。然后解除真空并将剩余的酶溶液从第一个浸解槽抽到事先已装有较少量亚麻的下一个槽中,这时就进行下一个浸解槽的抽真空等操作。为了使植物组织所吸收的酶降解果胶,高湿度是必要的条件,实验室的实验表明,在含有实施例1的酶3克/升的酶溶液存在下抽真空60分钟,然后再进行23小时的后浸解,可使亚麻的浸解进行完全。

文件名称	页	行	补 正 前	补 正 后
说明书	7	表	SPS 酶	可溶多糖酶