



# 微生物酸性蛋白酶软化新疆羊皮

新疆军区生产建设兵团后勤部皮革厂  
新疆生物土壤研究所微生物研究组

在无产阶级文化大革命的推动下，遵照毛主席关于“打破洋框框，走自己工业发展道路”的指示，我国毛皮工业应用微生物酶制剂软化毛皮的研究，有了很大的进展。微生物中性蛋白酶软化毛皮的新工艺正在推广，微生物碱性蛋白酶软化毛皮亦有投产，为我国毛皮工业的技术革新和技术革命开辟了新的途径。

新疆是我国重要畜牧业基地之一，盛产各种羊皮。新疆绵羊皮的改良品种——新疆细毛羊皮，毛纤柔细，皮板娇嫩。其1—2代皮可做大衣筒子皮，3—4代皮毛密度甚大，是生产剪绒皮的优质原料。但其成品皮板僵硬，剪绒皮有时出现响板裂面现象，大衣皮和山羊皮褥子容易吸水反潮。为了进一步提高产品质量，1972年新疆军区生产建设兵团后勤部皮革厂与新疆生物土壤研究所建立协作，在毛主席无产阶级革命路线指引下，在两单位党组织的直接领导和关怀下，实行生产、使用与科研相结合及工人、领导干部与科技人员“三结合”，吸收兄弟省区的先进经验，试验研究了微生物酸性蛋白酶软化新疆羊皮的工艺和技术。

## 材料与方 法

### (一) 材料

1. 毛皮 新疆细毛羊皮1—4代和新疆绵羊皮，试验一律选用没有霉烂的皮张。

2. 酶制剂 本试验采用了两种微生物酸性蛋白酶：

黑曲霉 (*Aspergillus niger*) 3.350 酸性蛋白酶，由上海市工业微生物研究所与上海酒精厂试制。

白宇佐美曲霉 (*Aspergillus Shirousanii*) 7401 酸性蛋白酶，由新疆生物土壤研究所与新疆生产建设兵团化工厂试制。

3. 其他材料 毛皮生产中常用材料。

### (二) 方法

本试验是在原工艺的基础上加入酶软化工序，以比较酶软化的效果。

1. 原工艺流程 以新疆细毛羊剪绒皮生产为例。选皮→浸水(16—20小时)→刮毛→甩水→割腿→剪

水毛→脱脂→刮毛→二次浸水(14—20小时)→脱脂→刮毛→去肉→醛、铝鞣(18—20小时)→干燥→伸展→中干→铲渣→切割缝合→剪毛→浸水回软(18—20小时)→铬鞣(20—24小时)→刮水毛→脱脂→加脂→干燥→伸展→烫毛→检验入库。

2. 新工艺流程 以剪绒皮试验为例。选皮→浸水(16—20小时)→刮毛→甩水→割腿→剪水毛→脱脂→刮毛→二次浸水(14—20小时)→脱脂→刮毛→去肉→酶软化(6—10小时)→铬鞣(16—20小时)→刮水毛→干燥→伸展→中干→铲渣→切割缝合→剪毛→脱脂→加脂→干燥→伸展→烫毛→检验入库。

3. 酸性蛋白酶活力测定方法 采用福林-酚试剂显色法，底物是酪蛋白或血红蛋白。

4. 鞣制方法 新疆细毛羊剪绒皮原工艺采用先醛、铝鞣而后铬复鞣；酶软化新工艺用直接铬鞣。新疆细毛羊筒子皮和新疆绵羊皮原工艺为醛铝鞣，酶软化新工艺是铝铬鞣。

## 试 验 及 结 果

### (一) 小型试验及结果

我们所用酸性蛋白酶便是一种在pH值酸性范围内于一定的温度和浓度条件下水解蛋白质的酶。在软化过程中各种条件的控制是十分重要的，若条件控制不当可能达不到软化效果或软化过头，以至造成掉毛烂皮。为了摸索酸性蛋白酶软化新疆羊皮的各种条件，我们首先对酸性蛋白酶的特性进行了分析，掌握了酸性蛋白酶的最适pH值范围是2.5—3.0，对酸的稳定性范围在pH2.5—4.0，也就是说当pH值超过4.0或低于2.5，酶活力即被破坏或受到抑制。酸性蛋白酶在45—50℃温度范围保持三十分钟内具有较高的酶活力，超过三十分钟，酶活力随着时间的推移而下降。酶软化毛皮的小型试验就是基于这些特性而设计的，分别对酶软化的适宜酶浓度、温度、pH值、时间进行了摸索。小型试验每次用皮3—6张，重复数次。成品出来后，进行感观对比分析，比较不同条件的软化效果。

1. 酶用量 将酶软化的温度和pH值固定，在酶

特性要求的范围内,即事先将试验缸中的水温调到37—40℃,pH值调到2.5—3.0之间,软化时间8小时,分别用20、25、30、35、40、50、60、70、80、90、100、150、200、300活力单位/毫升不同酶浓度进行试验。试验缸中的酶液在软化前测定一次酶活力,软化后再测定一次酶活力。软化试验的毛皮预先在pH1.5—1.7的酸性液中预浸2—3小时。待pH自然上升并稳定在2.5—3.5后,加入酶液(酶须浸出4小时以上),进行软化,8小时后出皮。

试验表明,在上述条件下,毛皮在20活力单位/毫升以上,即有软化效果,而且皮板的柔软性随酶浓度的递增而提高,但自70单位/毫升以上毛的固着性就愈来愈差。为了在大生产过程中恰当处理软化与毛松的矛盾,提高产品质量,缩短时间,我们选用40—50活力单位/毫升,作为软化酶用量。若选用30—40活力单位/毫升,或20—30活力单位/毫升作为酶软化的用量,则软化的时间要相应的延长。

2. 温度 以上述同样的方法,固定pH为2.5—3.0,酶用量为40—50活力单位/毫升,分别在25—30℃、30—35℃、35—40℃等温度中试验。皮子在酶液中软化的时间与上述试验一样。

试验表明,软化效果随温度上升而提高,软化温度在25—40℃之间进行均可以达到软化效果,但保温在37—40℃为最好。

3. pH 经试验,酸性蛋白酶软化毛皮的pH值条件与酶本身的特性是相一致的,在pH2.5—3.0的范围内软化效果最好,在pH3.0—4.0的范围内进行也有较好的软化效果,当pH值高于4.0或低于2.5时酶作用很小,甚至消失。

4. 软化时间 按以上试验确定的酶用量、温度和pH值,固定这些条件,酶软化时间分别为2、4、6、8、10、12小时等试验,结果如表1所示。

表1 不同酶软化时间其效果的比较

软化效果 观察部位	酶软化时间 (小时)	2						4						6						8						10						12					
		无软化效果		可见软化效果		皮板柔软		皮板柔软		皮板柔软		皮板柔软		皮板柔软		皮板柔软		皮板柔软		皮板柔软		皮板柔软		皮板柔软		皮板柔软		皮板柔软		皮板柔软		皮板柔软					
皮	板	无软化效果		可见软化效果		皮板柔软		皮板柔软		皮板柔软		皮板柔软		皮板柔软		皮板柔软		皮板柔软		皮板柔软		皮板柔软		皮板柔软		皮板柔软		皮板柔软		皮板柔软							
毛		不松		不松		不松		个别轻微松动		部分松动		部分松动		部分松动		部分松动		部分松动		部分松动		部分松动		部分松动		部分松动		部分松动		普遍松动							

因此,当酶浓度在40—50活力单位/毫升,温度37—40℃,pH2.5—3.0时,酶软化的时间为6—10小时。一般小嫩皮为6小时,中等皮为8小时,大皮为10小时。

5. 其它 预浸酸:毛皮在进行酶软化时,为了避免皮板吸收酸改变酶液的pH值而影响软化效果,故采用了预浸酸。同时,在预浸酸过程中,皮板经酸性介

质轻微作用,使皮纤维松散,有利于酶的吸收和酶的水解作用。经试验表明,预浸酸比不预浸酸效果为好。

鞣制方法:对酸性蛋白酶软化的新疆细毛羊剪绒皮进行了直接铬鞣的试验,结果表明,经酶软化处理的新疆细毛羊剪绒皮以直接铬鞣是可行的。其成品无论是感观还是理化指标均能达到要求。新疆细毛羊筒子皮和绵羊皮软化后为了使皮板耐水洗和利用制革废鞣液采用了铝铬鞣制。

酶软化各种条件的摸索试验表明,在控制酶适宜pH值范围内,酶的用量、温度和软化时间三者之间有着密切的关系。如果从提高生产效率出发,缩短软化时间,则酶的用量或温度就要相应提高;同样,假若从降低生产成本出发,可采用较小的酶浓度和较低的温度,软化时间相应地延长也可达到同样的软化效果。本试验得出的结果见表2。

表2 酶软化各种条件之间的关系

毛皮品种	工艺条件	酶用量 (活力单位/毫升)	温度 (℃)	软化时间 (小时)	pH
细毛皮		40—50	37—40	6—8	2.5—3.0
绵羊皮				6—10	
细毛皮		30—40	37—40	7—9	2.5—3.0
绵羊皮				8—10	
细毛皮		20—30	37—40	8—10	2.5—3.0
绵羊皮				9—11	
细毛皮		30—40	25—30	10—13	2.5—3.0
绵羊皮				12—15	
细毛皮		20—30	25—30	13—17	2.5—3.0
绵羊皮				15—17	

注:最后一项软化时间可达17—20小时。

## (二) 中型试验

对每种皮子均做6次试验,每次投皮20—25张,酶软化在小划槽中进行。为了与原工艺比较,试验皮以脊线一剖两半,做好标志,一半投入原工艺生产流程,一半投入酶软化工艺流程。成品出来后按标志找出同张皮子,进行感观分析,并在同张皮子同一部位取样做物理和化学指标的测定。

中型试验成品出来后,经厂里组成的领导、工人和技术人员三结合技术检验组检验,一致认为:酶软化工艺产品比原工艺产品的皮板更为柔软、轻薄、丰满、响板皮减少了,毛的固着程度无差别。但还存在着毛的弹性较差、洁白度不够等缺点。

理化指标测定表明:酶软化工艺产品比原工艺产

表3 新工艺与原工艺产品理化指标对比

毛皮品种	工 艺	鞣制方法	物 理 指 标				厚 度 (毫米)	化 学 指 标				
			抗张强度 (公斤/厘米 <sup>2</sup> )	延伸率 (%)	pH 值	收缩温度 (°C)		水 分 (%)	灰 分 (%)	油 脂 (%)	三氧化铬 (%)	
新疆细毛羊皮	剪绒皮	新工艺	铬	1.38	52.5	3.95	97	0.7865	13.1	4.4	12.63	1.72
		原工艺	醛-铝 铬	1.23	43.9	3.85	96	0.8202	14.5	5.1	10.68	2.24
	筒子皮	新工艺	铝-铬	1.57	56.5	3.50	75	0.8871				
		原工艺	醛-铝	1.03	49.3	4.28	69	0.9992				
新疆绵羊皮	新工艺	铝-铬	2.0	39.4	3.93	72	0.7437					
	原工艺	醛-铝	2.5	25.3	3.83	58	0.8252					

表4 酶软化效果的比较

毛皮品种	鞣制方法	处 理	物 理 指 标				化 学 指 标				厚 度 (毫米)	面 积 增 加 (%)	
			抗张强度 (公斤/厘米 <sup>2</sup> )	延伸率 (%)	pH 值	收缩温度 (°C)	水 分 (%)	灰 分 (%)	油 脂 (%)	三氧化铬 (%)			
新疆细毛羊皮	剪绒皮	铬鞣	软化	1.458	27.75	3.95	91	12.3	4.90	12.63	1.550	1.020	10.08
		对照	1.213	14	3.85	93	14.1	5.40	10.68	2.313	1.144		
	筒子皮	铝铬鞣	软化	1.90	81	3.85	74					0.8841	7.34
		对照	1.80	70.5	3.79	84					0.9678		
新疆绵羊皮	铝铬鞣	软化	1.490	46.3	3.85	81					0.7999	5.09	
		对照	1.510	43.5	3.95	88					0.9271		

品的抗张强度有的变化不大,有的有所提高,延伸率增大,厚度减小,水分和灰分降低,油脂和pH值达到要求。可见,酶软化后的毛皮成品质量提高了(见表3)。

为了进一步验证酶软化的效果,还做了同种皮子在同一鞣制方法下酶软化与不软化的比较试验。试验皮子也是以脊线一剖两半,一半经过酶软化处理,一半不经酶软化处理,然后用同一种方法鞣制。对成品进行感观和物理指标的分析,结果表明经酶软化处理后提高了成品质量(见表4)。这就证明,质量的提高主要不是鞣制方法的改变所致,而是酶软化的结果。

### (三) 生产型试验

每种皮子也做了6次试验,每次投皮80—200张,酶软化在大划槽中进行,完全用生产设备。生产正常,效果稳定,证明酶软化工艺用于生产是可行的。

## 讨 论

综合以上试验结果,我们认为利用蛋白酶软化毛皮,酸性蛋白酶是一种比较好的酶制剂。根据试验,我

们有以下几点看法。

1. 酸性蛋白酶的酶促反应是在酸性介质中进行的,这正适合毛皮耐酸不耐碱的特性。易于在软化过程中保存毛的自然特性。同时,酶软化后皮板呈酸性,为各种鞣制提供了很好的鞣前准备。由于酶软化液是酸性的,许多腐败性细菌受到了抑制,从而避免或减小了在软化过程中可能发生的掉毛、烂皮现象。

2. 酸性蛋白酶对毛皮的作用比较温和,因此,在生产过程中不易造成掉毛。我们曾试验过3.942中性蛋白酶软化新疆各种羊皮,虽然也可以得到薄、轻、软的毛皮,但是,它的作用比较强烈,在生产中如条件控制不当,将可能造成严重掉毛。从理化指标分析来看,3.942中性蛋白酶软化的毛皮成品抗张强度普遍降低,而酸性蛋白酶软化的毛皮成品抗张强度有的变化不大,有的还有所提高(见表5)。

3. 有待于进一步解决和研究的问题。目前,我们采用酸性蛋白酶软化新疆细毛羊皮尚存在某些问题:剪绒皮,毛的弹性和洁白度不够。由于毛的弹性较差而给烫毛带来一定的困难。其原因可能是酶的作用使毛鳞受到一定的破坏。经过酶处理的皮子进行直接铬

表5 酸性和中性蛋白酶软化各种羊皮的理化指标比较

酶的品种	毛皮品种	试验项目	鞣制方法	物理指标				厚度 (毫米)	化学指标			
				抗张强度 (公斤/厘米 <sup>2</sup> )	延伸率 (%)	pH 值	收缩温度 (°C)		水分 (%)	灰分 (%)	油脂 (%)	三氧化铬 (%)
酸性蛋白酶	细毛羊皮	软化	铬	1.458	58.5	3.95	91	0.990	12.3	5.77	12.63	1.386
		对照	铬	1.213	47	3.85	93	1.058	14.1	6.34	10.68	2.313
中性蛋白酶	细毛羊皮	软化	铬	0.938	37.75	3.85	93	0.973	12.8	5.76	13.02	3.084
		对照	铬	1.115	39.75	3.80	93	1.235	12.1	5.204	13.40	2.018
酸性蛋白酶	绵羊皮	软化	铝-铬	2.14	44.5			0.803				
		对照	铝-铬	1.32	42.3			0.849				
中性蛋白酶	绵羊皮	软化	铝-铬	0.99	60			0.863				
		对照	铝-铬	1.06	46.3			0.762				

鞣使毛吸收铬量增多,也可能影响了毛的弹性和洁白度。如果采用先醛铝鞣再铬复鞣有可能提高毛的弹性和洁白度。这些问题,有待于进一步试验,通过实践、认识、再实践、再认识,逐步提高和解决。

此外,还需继续选育和研制适应软化毛皮的更为理想的菌种和酶制剂品种,探讨更为经济有效的工艺条件。