



酶制剂在合成洗涤剂中的应用和发展

邱 秀 宝

(北京中国科学院微生物研究所, 北京)

(一) 加酶洗涤剂的发展史^[1]

酶作为一种配料加入洗涤剂起源很早, 1913年德国 Röhm 发明了一种含有 Na_2CO_3 和胰酶的预浸剂, 可以说是加酶洗涤剂的雏型。但是这种预浸剂的洗涤价值主要归功于 Na_2CO_3 的高 pH 值 (pH10), 由于 pH 值太高, 所以胰酶的作用比预想的效果要差。第二次世界大战时, 由于受材料来源的限制, 故对加酶预浸剂的研究更进了一步, 1945年瑞士 Gebrüder Schwyder 公司的 Dr. Jaag 在原有的基础上又发展了一种新产品——Bio38, 这种产品也是用胰酶配制而成, 只不过把洗涤肥皂的 pH 值降低了。不久, 此产品却因稳定性差而告失败。

1959年一种叫做 Bio 40 的新的制剂出现于销售市场, 它是由 *Bacillus subtilis* 产生的。这在当时来讲是一个相当巨大的进步。一年后又出现了一种更好的酶, 它是由 *Bacillus licheniformis* 产生的, 这个酶是 Ottesen 等在丹麦 Carlsberg 实验室研究出来的, 因此被命名为 Subtilisin Carlsberg。1960年被 Danish 公司作为一种商品酶介绍给 NOVO 公司生产。NOVO 公司为了发展加酶洗涤法又继续研究了多年, 试验了几种微生物, 从而证明用 *Bacillus licheniformis* 产生的蛋白酶最为优越, 遂以此代替了 *Bacillus Subtilis* 产生的 Bio 40 商品, Subtilisin 商品在市场上十分畅销。

1963年荷兰 Kortman and Schulte 公司广为

销售的 Biotex, 也是添加 *Bacillus licheniformis* 蛋白酶制造的洗涤剂。几年后加酶洗涤剂得到了迅速发展, 意大利、西德相继采用, 后又流传到美国和日本。1969年美国加酶洗涤剂的产量已占整个合成洗涤剂产量的 50%, 日本占 30%, 欧洲生产的衣料洗涤剂中有 90% 是加酶的。

六十年代末 (1967—1970 年), 由于在酶制剂生产过程中产生的粉尘, 使操作工人呼吸道过敏, 在欧美 (尤其是美国) 的消费者中也有由于接触加酶洗涤剂而引起皮肤过敏的, 因此对加酶洗涤剂的安全问题提出了疑问, 加酶洗涤剂的信誉受到破坏, 许多厂商将酶从洗涤剂配方中逐步去除, 使碱性蛋白酶的产量一度大幅度下降。1970年美国的加酶洗涤剂基本上停止生产。1971年美国科学院开始研究有关洗涤剂用酶的毒性问题, 同年 11 月美国食品和药物管理委员会 (FDA) 公布了美国科学院和国家科委关于“加酶洗涤剂安全性的研究报告”, 肯定加酶洗涤剂对消费者是安全的。当年美国政府就正式批准了加酶洗涤剂的生产, 粉尘污染问题也得到了相应解决, 从此加酶洗涤剂又重返市场。

加入洗涤剂中的蛋白酶, 要求耐碱耐热, 在与洗涤剂其它成份共存时, 有较好的稳定性能, 七十年代 NOVO 公司又发展了两种有很强耐碱性的蛋白酶 (Esperase 和 Savinase), 配制成加酶洗衣粉和洗涤剂在市场销售。NOVO 公司是世界上最大的酶制剂厂商之一, 其产量约

占世界酶制剂的 50%，其中用于洗涤剂的碱性蛋白酶销售于 36 个国家，主要产品有 Alcalase, Esperase, Savinase slurry 等。

我国加酶洗涤剂 1979 年末才发展起来，到 1982 年加酶洗涤剂产量只有 8000 吨，占整个合成洗涤剂产量的 2%。目前生产的品种有佳美、玉泉、香山、天津等牌号。1983 年合成洗涤剂产量 60 万吨，加酶洗涤剂 2 万吨。到 1985 年预计产 70 万吨，加酶洗涤剂占 20%。到 2000 年预计合成洗涤剂将达 240 万吨，其中加酶洗涤剂约占 30%，将成为蛋白酶的主要应用方面。

总之，洗涤用酶发展很快，特别是近十年来世界各国洗涤剂已向无磷、低温、低泡类型发展，欧洲在 70 年代初就开始了低温洗涤酶的研究既适应合成纤维的洗涤，又可节约能源。

(二) 蛋白酶在洗涤剂中的作用

合成洗涤剂都有较好的除去一般污垢的作用，但衣服或被单沾上血、奶、汗等蛋白质类污迹后，它的洗涤效果就很不理想。蛋白质还能吸附其他污垢牢牢地粘着在织物上，使污垢难以洗掉。而蛋白酶能催化蛋白质分解成氨基酸或肽，因此，只有用含蛋白分解酶的洗衣粉才

能把这些污垢洗净。此外由于合成洗涤剂组成主要成份是三聚磷酸钠，它可以聚合水中大量的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ，具有很强的去污效果，但是由于洗涤的污水中含磷量过多，排入河湖后能使水草大量生长，造成水中缺 O_2 ，这样就会破坏生态平衡，严重影响鱼类等水生动物的生长。因此欧洲一些国家和日本逐步禁用含磷原料，而能代替三聚磷酸钠的只有酶，特别是蛋白酶，可以弥补低磷洗涤剂的不足，实践证明，加酶洗涤剂具有去污力强，洗涤时间短，延长织物寿命等优点，尤其对于医院、食品行业，这种洗涤剂有独特的去污能力。因此近年来，加酶洗涤剂迅速发展起来。

(三) 国内外加酶洗涤剂的品种和生产^[1]

自三十年代人们掌握了酶在洗涤中的作用后，很多科学家从事于这项研究，并使之逐步向商品化、系列化方向发展。

国外加酶洗涤剂的品种很多，根据使用温度的不同有高温、中温、常温三种产品。目前我国发展的是中温产品，正在向常温发展；根据洗涤对象的不同又分为抗氧化剂加酶洗涤剂，加酶洗碗剂等，这些洗涤剂分别加有蛋白酶， α -

表 1 洗涤剂用碱性蛋白酶生产菌

菌 名	最适温度 (°C)	最适 pH
枯草芽孢杆菌 <i>B. subtilis</i> ^[1]	50	9.0
地衣芽孢杆菌 <i>B. licheniformis</i> ^[1]	20—40	7.0—10.5
同 上	60	同 上
同 上	95	同 上
粘质赛氏杆菌 <i>Serratia marcescens</i> ^[2]	室 温	10.0 也有用 6.5
灰色链霉菌 <i>Streptomyces griseus</i> ^[3]	66	10.5 也有用 7.8
枯草芽孢杆菌 ATCC 21415 ^[4]		10.7—11.0
嗜碱芽孢杆菌 <i>B. alcalophilus</i> ^[5]		7.0—11.0
坚强芽孢杆菌 <i>B. firmus</i> ^[6,8]	60	11.0
<i>Acronium Kiliense</i> ATCC 20337		10.0—11.0
嗜碱芽孢杆菌 221 ^[7]	100	11.0
芽孢杆菌 FERM-P ₁₅₉₂ ^[8]	60—80	10.0—11.0
弗氏埃希氏菌 <i>Escherichia freundii</i> ^[9]	28	9.5—10.5
高温多孢菌 <i>Thermopolyspora polyspora</i> ^[10]	50—70	10.5
<i>B. Katasensis</i> ^[11]	55—60	10.0—10.7
枯草芽孢杆菌 AJ. 3205 ^[12]	40—55	9.5

(下转第141页)

(上接第 143 页)

淀粉酶、脂肪酶和纤维素酶等。我国目前只采用蛋白酶一种,因此加酶洗涤剂的品种还有待于发展。

(四) 洗涤剂所用蛋白酶的来源及特征

最早作为洗涤剂的应用酶主要是胰酶,五十年代开始已转为微生物碱性蛋白酶,现将根据部分资料查出的有关菌种列于表 1 中。

(五) 加酶洗涤剂发展方向

自从 1913 年发明了加胰酶洗涤剂以来,已有七十多年的历史了。直到近十年来发展才开始稳定、加速。品种方面由固体向液体发展,多泡向低泡发展,高磷向低磷发展,高温向低温发展;产量也不断提高。现在欧洲加酶洗涤剂普及率已达 60%,美国达 10—15%,日本家庭衣料用的粉末合成洗涤剂年产五十七万吨,其中加酶洗涤剂占 50—60%,液体合成洗涤剂年产 4 万吨已全部加酶。根据世界各国不同地区,以及洗涤方法的不同,可分成三个主要类型,如欧洲主要是高温洗涤,美国是中温洗涤,日本和东南亚主要是低温洗涤,由于能源价格的上涨,合成纤维的不断增加,用低温洗涤的要

求越来越迫切,国外已开始从事低温酶的研究,我国加酶洗涤剂 1982 年产量为 8000 吨,1983 年约 1—2 万吨,1985 年将达到 10 万吨左右,从这些数字看我国加酶洗涤剂发展很快,但与欧洲相比还存在不少差距。例如酶的品种需要增加低温碱性蛋白酶、碱性脂肪酶、高温 α -淀粉酶、果胶酶和纤维素酶等来满足不同要求洗涤剂之用。由于我国生产的酶制剂很粗糙,有色有味,影响加酶洗涤剂的外观和质量,所以酶制剂的研究和生产急待改进和提高。

参 考 文 献

- [1] Rose, A. H.: Economic Microbiology Volume 5, "Microbiol Enzymes and Bioconversion", School of Biological Sciences University of Bath. Bath. Engl-land, Academic PRESS, 1980
- [2] C. A., 79: 76950, 1973.
- [3] C. A., 80: 56882, 1974.
- [4] 特许公报, 4501, 1972.
- [5] C. A., 79: 51836, 1973.
- [6] C.A., 78: 80948, 1973.
- [7] 特许公报, 2794, 1973.
- [8] 公开特许公报, 211191, 1974.
- [9] 特许公报, 11997, 1975.
- [10] 特许公报, 9870, 1975.
- [11] 特许公报, 19871, 1975.
- [12] 特许公报, 7157, 1975.