



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **224 870 A1**

4(51) C 14 C 1/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 14 C / 264 545 4	(22)	27.06.84	(44)	17.07.85
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Lederwerke Weida, 6508 Weida, Schloßmühlenweg 3, DD
(72)	Häfner, Barbara, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Harnisch, Andreas, Dipl.-Biotechnol.; Teich, Iris, Dipl.-Chem.; Just, Jürgen; Popp Siegfried, Obering.; Theilig, Klaus, DD

(54) Verfahren zum enzymatischen Weichen und Äschern von Rindshäuten

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum enzymatischen Weichen und Äschern von Rindshäuten. Im speziellen Anwendungsfall wird das Verfahren für die Rindslederherstellung beansprucht. Ziel des Verfahrens ist es, durch die Einwirkung eines proteolytisch wirkenden Enzyms in den genannten Prozeßstufen bei ökonomischen Prozeßzeiten und hoher Flächenausbeute Leder in einer mit Produkten aus bekannten Verfahren vergleichbaren oder besseren und stabilen Qualität ohne Schädigung des Narbens zu erhalten. Als geeignete Enzyme erwiesen sich Serinproteasen mit hoher proteolytischer und begrenzter kollagenolytischer Aktivität und einem Wirkungsoptimum über pH 8, vorzugsweise eine alkalische Protease aus *Bacillus licheniformis* ZIMET 10 911 und eine Protease aus *Thermoactinomyces vulgaris* IMET 9512 bzw. 9515 (Thermitase), bei einer Konzentration von 20 bis 750 TE_{cas}/kg Grünmasse. Der Einsatz kann in Weiche und Äscher oder nur in einer der beiden Prozeßstufen im pH-Bereich von 8 bis 13 erfolgen. Die Auslegung des Verfahrens im ökonomisch vorteilhaften 24-Stunden-Rhythmus und eine Verringerung der erforderlichen Chemikalienaufwendungen für den chemischen Hautaufschluß sind möglich. Die Ausführungsart des Verfahrens kann im technologischen Ablauf unter Einbeziehung der Arbeitsgänge Entfleischen und Spalten zu verschiedenen Prozeßzeitpunkten angewendet werden. Eine spezielle Anpassung des nachfolgenden Technologieablaufes der Lederherstellung ist nicht erforderlich. Durch das erfindungsgemäße Verfahren erhöht sich die Lederausbeute und es können technologisch bedingte Qualitätsmängel eingeschränkt oder vermieden werden.

B e s c h r e i b u n g

a) Titel der Erfindung

Verfahren zum enzymatischen Weichen und Äschern von Rindshäuten

b) Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein enzymatisches Verfahren zur Weiche und Äscher, das speziell für die Rindslederherstellung Anwendung findet.

c) Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

In der Lederherstellung ist die Anwendung proteolytischer Enzyme seit Jahrzehnten bekannt. O. RÖHM beschrieb 1907 erstmalig den gezielten Einsatz eines Enzyms zum Beizen (DR-ES 200 519).

Seit dieser Zeit existiert eine Vielzahl von Patenten über Verfahren zum Enzymeinsatz in den unterschiedlichen Prozeßstufen der Lederherstellung, wobei sich der Enzymeinsatz vor allem auf die Prozesse der Wasserwerkstatt konzentriert.

Wesentliche Verfahrensschritte der Wasserwerkstatt (Weiche, Enthaarung, Äscher und Beize) werden u.a. mit dem Ziel durchgeführt, die für das Leder störenden Hautbestandteile (Haare,

Epidermis, lösliche Nichtstruktureiweiße, Zuckerproteinverbindungen und Fett) zu entfernen.

Entsprechend den zu hydrolysierenden Hautbestandteilen kommen für den Einsatz bei der Lederherstellung Proteasen, Carbohydrasen, Lipasen u.a. in Frage.

Die Enzyme können tierischer, pflanzlicher und mikrobieller Herkunft sein. Seit erstmalig der Einsatz mikrobieller Proteasen beschrieben wurde, ist aus den Patenten eine deutliche Tendenz zu diesen Proteasen abzuleiten.

In den Patenten wird eine Vielzahl geeigneter mikrobieller Proteasebildner beschrieben. Es werden sowohl Pilze (hauptsächlich Aspergillus, aber auch Mucor, Streptomyces, Rhizopus, Penicillium u.a.) als auch Bakterien (hauptsächlich Bacillus) genannt.

Neben dem allgemeinen Hinweis auf Proteasen aus Bacillus werden folgende Bacillus-Arten aufgeführt: Bacillus subtilis, mycoides, megatherium, mesentericus, natto, cereus, licheniformis, firmus, alcalophilus, polymixa, pumilis, ureus.

Verfahren, bei denen Bacillus licheniformis als ein möglicher Enzyimbildner genannt wird, werden in drei Patenten der Firma Röhm beschrieben. In der DE-OS 2 917 376 ist es ein enzymatisches Verfahren zur Haargewinnung und zum gleichzeitigen Hautaufschluß, wobei die Haut nach Vorbehandlung mit einer Disulfidbrücken-spaltenden Substanz ohne anschließende Weiche einer Enzymbehandlung im alkalischen pH-Bereich ausgesetzt wird. Die beiden Offenlegungsschriften DE-OS 2 944 461 und DE-OS 2 944 462 beziehen sich auf Verfahren, bei denen zum Weichen von Häuten, Fellen und Pelzen ebenfalls Proteasen aus Bacillus licheniformis angewendet werden, wobei die Enzyme ausschließlich mit speziellen chemischen Verbindungen kombiniert sind.

In Patenten, die den Enzymeinsatz in Weiche und Äscher unter ähnlichen verfahrenstechnischen Bedingungen wie hier beschrieben beinhalten, kommen bakterielle Proteasen, nicht aber solche aus Bacillus licheniformis zum Einsatz.

In keinem Patent wird auf eine kollagenolytische Aktivität der eingesetzten Proteasen hingewiesen.

Der Einsatz der Proteasen kann sowohl nur in einem der vier Verfahrensschritte Weiche, Enthaarung, Äscher und Beize als auch in zwei, drei oder allen erfolgen, wobei alle Kombinationen als möglich beschrieben sind. Mehrere dieser genannten Verfahrensschritte können zusammengefaßt werden. Durch den Enzymeinsatz ist es möglich, auf einzelne Verfahrensschritte zu verzichten.

Der Einsatz der Proteasen erfolgt in der Regel bei gleichzeitiger Verwendung von Chemikalien unter Beachtung der pH-Wirkungsoptima der Enzyme.

Neben Problemen wie z.B. der Zusatz von chemischen Verbindungen, die bei den üblichen Verfahren nicht eingesetzt werden, besteht der entscheidende Nachteil der beschriebenen Verfahren darin, daß bei der Verwendung der genannten Proteasen eine Hautschädigung, speziell eine Schädigung des Narbens nicht ausgeschlossen werden kann.

d) Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Lederherstellung aus Rindshäuten, bei dem die Rohhäute in den Prozeßstufen Weiche und Äscher der Wirkung einer Protease ausgesetzt werden mit dem Ziel, bei ökonomischen Prozeßzeiten und hoher Flächenausbeute Leder in einer mit Produkten aus bekannten Verfahren vergleichbaren oder besseren und stabilen Qualität ohne Schädigung des Narbens zu erhalten.

e) Wesen der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine geeignete Protease unter solchen Bedingungen in der Weiche und im Äscher oder nur in einer der beiden Prozeßstufen einzusetzen, daß innerhalb kurzer Zeit der Abbau der zu entfernenden Hautbestandteile und der Aufschluß des kollagenen Fasergefüges mit dem Ziel bewirkt wird, aus den so behandelten Rohhäuten Leder mit einer hohen Flächenausbeute zu erzielen, ohne durch das Enzym eine Schädigung des Narbens hervorzurufen.

Erfindungsgemäß wird eine Serinprotease mit hoher proteolytischer und begrenzter kollagenolytischer Aktivität (weniger als 50 % der proteolytischen Aktivität, vorzugsweise weniger als 10 % der proteolytischen Aktivität) und einem Wirkungsoptimum über pH 8 eingesetzt.

Vorzugsweise kommt eine Protease aus *Bacillus licheniformis* ZIMET 10 911 zum Einsatz. Die Herstellung des Präparates ist im DD-WP C 12 N 251 783 beschrieben.

Anwendbar ist ebenfalls eine Serinprotease aus *Thermoactinomyces vulgaris* IMET 9512 bzw. 9515 (Thermitase), die wie im DD-WP 112 662 bzw. DD-WP 156 714 beschrieben hergestellt wird.

Der *Bacillus licheniformis* ZIMET 10 911 unterscheidet sich in seinen taxonomischen Eigenschaften von den in der Patentliteratur aufgeführten *Bacillus*-Arten. In wesentlichen taxonomischen Eigenschaften unterscheidet er sich auch von den patentierten *Bacillus licheniformis* - Proteasebildern (DE-OS 2 018 451, DE-OS 2 121 397, DE-OS 2 044 161, DE-OS 2 063 988 und DE-OS 2 925 427, DE-OS 2 551 742).

Der in den bereits genannten Patenten DE-OS 2 917 376, DE-OS 2 944 461 und DE-OS 2 944 462 aufgeführte *Bacillus licheniformis* wird nicht näher charakterisiert. Auf eine kollagenolytische Aktivität wird nicht verwiesen.

Das vorliegende Verfahren bezieht sich hauptsächlich auf Rindhäute aller Masseklassen, einschließlich Kalbfelle und Fresserfelle.

Der Enzymeinsatz erfolgt in Weiche und Äscher oder nur in einer der beiden Verfahrensstufen, vorzugsweise nur in der Weiche. Vorteilhaft ist, daß in der bevorzugten Einsatzstufe Weiche die alkalischen pH-Verhältnisse des Prozesses mit dem pH-Optimum der Protease übereinstimmen.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird gelöst, indem wie folgt gearbeitet wird.

Zum Einsatz gelangen Rohhäute und Felle, die über Stapelsalz- oder Salzlakenbehandlung konserviert sind.

In einem ersten Arbeitsschritt werden die Häute oder Felle vom Konservierungssalz und anhaftenden Blut, Schmutz und Dungresten befreit. Die Bearbeitung kann sowohl in Fässern, Gerbmischern oder anderen üblichen Gefäßtypen der Lederherstellung erfolgen. Üblicherweise wird diese Behandlung über eine Zeitdauer von 60 bis 180 Minuten bei Flottenlängen von 100 bis 400 % bezogen auf Grünmasse und Temperaturen zwischen 20 und 30 °C vorgenommen. Netzmittelzusätze sind möglich, aber kaum gebräuchlich.

Es ist sinnvoll, für die nachfolgende enzymatische Weiterbehandlung die Häute in der Weise vorzubereiten, daß ein Entfleischvorgang vorgenommen wird, wenn nicht bereits vorentfleichte Rohware zum Einsatz gelangt. Dieser Arbeitsschritt ist für den enzymatischen Aufschluß von Vorteil, aber nicht Bedingung.

Nachfolgend werden die Häute im Prozeß der Hauptweiche der alleinigen oder ersten Enzymeinwirkung mit einem der im Patent genannten Produkte ausgesetzt. Die apparativen Bedingungen und Flottenverhältnisse können die gleichen oder andere wie für die Arbeitsstufe Schmutzweiche sein. Es sind Flotteneinstellungen von 80 bis 400 % bezogen auf Grünmasse möglich. Der bevorzugte Bereich kann je nach apparativen Gegebenheiten mit 100 bis 200 % angegeben werden. Die Temperatur sollte im Bereich von 25 bis 30 °C gewählt werden. Für die Einstellung des pH-Wertes der Flotte können übliche Alkalisiermittel wie NaOH, KOH, Na₂CO₃, Borax, Hydrogencarbonate und andere verwendet werden.

Der angestrebte pH-Bereich für optimale Wirkbedingungen der eingesetzten Enzyme liegt bei 8.5 bis 10.5.

Die Einsatzmenge des Enzympräparates beträgt 20 bis 750 TE_{cas}/kg Grünmasse (Enzymbestimmung nach U. BEHNKE u.a., Lebensmittelindustrie 25, Heft 11, 1978, S. 485)

Die bei der Lederherstellung üblichen Netzmittel schränken die Enzymwirksamkeit in keiner Weise ein.

Beim Enzymeinsatz wird trotz Alkalisierung eine zu starke Schwellung der Häute vermieden, wodurch sich keine Verspannungen des Fasergefüges innerhalb der Häute bilden. Die aus enzymfreien Verfahren bekannten Fehler wie Narbenzug, verstärkte Mastfalten oder schlechtere Grundlockerung können damit vermindert werden. Die Weichzeit liegt beim erfindungsgemäßen Verfahren im Bereich von 2 bis 24 Stunden, wobei nachweisbar Weichzeiten von 3 bis 4 Stunden für den angestrebten Weicheffekt ausreichend sind. Für die spezielle Anwendungsart im Rohhautspalten können an dieser Stelle der Spaltprozeß sowie gegebenenfalls ein vorge-schaltetes Entfleischen erfolgen.

Der sich anschließende Äscherprozeß kann sowohl mit den in rein chemischen Verfahren üblichen Zusammensetzungen als auch unter einer weiteren enzymatischen Einwirkung erfolgen, wobei sowohl in der Hauptweichflotte weitergearbeitet werden kann als auch in neuer Flotte der Zusatz der Äscherchemikalien und/oder des Enzyms vom gleichen Typ erfolgt. Im Falle einer neuen Flotteneinstellung kann das Hautmaterial mit oder ohne Einschaltung eines Zwischenwaschprozesses in den Äscher geführt werden, wobei Flottenvorgaben von 80 bis 200 % auf Grünmasse bezogen möglich sind. Temperaturbereiche sollten analog jenen der Hauptweiche gewählt werden. Wie in anderen Verfahren auch erbringt der Einsatz von den bei der Lederherstellung üblichen Netzmitteln in Mengenrelationen von 0.1 bis 0.5 % als anionische oder nicht-ionogene Tenside Vorteile für das Eindringvermögen der Chemikalien und zur Blößensäuberung. Als Hauptäschermittel können alle bisher üblicherweise benutzten Äschergrundchemikalien Verwendung finden, die in ihrer Palette von Na_2S , NaSH , NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Aminen, Mercaptoalkoholverbindungen oder weiteren Substanzen reichen können.

Im Falle der Mitverwendung eines Enzyms aus *Bacillus licheniformis* ZIMET 10 911 oder *Thermoactinomyces vulgaris* IMET 9512 bzw. 9515 sind deren Einsatzmenge vorteilhaft zwischen 20 bis 750 TE_{cas}/kg Grünmasse zu wählen.

Es ist nach dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich, die für das Äschern erforderlichen Chemikalienangebote im spürbaren Umfang herabzusetzen und somit die anfallenden Abwasserlaststoffe zu verringern, ohne die Qualität der erhaltenen Blößen zu beeinträchtigen.

Die Stickstoffabbauwerte in der Summe von Weiche und Äscher unterscheiden sich zwischen dem beschriebenen Verfahren und einer entsprechenden enzymfreien Technologie kaum. Es findet jedoch im Ergebnis des Enzymeinsatzes in der Weiche eine Verschiebung des Eiweißabbaus zugunsten dieser Prozeßstufe statt. Deutlich erhöht werden die Kollagenabbauwerte in der Summe von Weiche und Äscher durch den Einsatz der genannten Proteasen, vor allem wenn der Einsatz in der Weiche erfolgt.

Der Blößenzustand der erhaltenen Häute ist gegenüber nach herkömmlichen Verfahren gearbeiteter Vergleichsproduktion als geringer geschwellt, grundhaarfrei, mit weniger Narbenzug behaftet und grundrein zu bezeichnen.

Abhängig von der Betriebsspezifität können nachfolgend die Arbeitsschritte Entfleischen und/oder Spalten vorgenommen werden. Eine spezielle Anpassung der Folgearbeitgänge an Entkalkung an das erfindungsgemäße Verfahren ist möglich, aber nicht erforderlich.

Einer der Haupteffekte der Erfindung liegt in der Erzielung der höheren Flächenausbeute des gewonnenen Leders. Als gleichzeitig eintretende Nebeneffekte sind die Verminderung der Lederfehler durch Narbenzug, Mastfaltigkeit und Adrigkeit sowie verbesserte Färbbarkeiten und Sicherung verringerter Prozeßzeiten für die Arbeitsstufen Weiche und Äscher zu nennen.

Die Spezifik des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht verglichen zu bekannten technischen Lösungen unter Enzymverwendung darin, daß die genannten Serinproteasen allein für die beschriebenen Effekte ausreichen und keinerlei Kombinationen mit weiteren speziellen enzymatischen Produkten oder anderen Chemikalien außer den üblichen Äscherprodukten erforderlich sind.

f) Ausführungsbeispiele

1. Beispiel

Gesalzene Rindhäute, Kalb- oder Fresserfelle werden im Faß oder Gerbmischer mit 150 % Brauchwasser von 25 °C vorgeweicht, um Konservierungssalz, Schmutz und Dung zu entfernen. Die Dauer des Prozesses beträgt 90 Minuten. Anschließend wird entflottet und ein Spül- oder Waschprozeß angeschlossen, der 15 bis 20 Minuten beträgt. Danach wird maschinell entfleischt. Nach Einstellen der Hauptweichflotte auf 100 % Flottenlänge erfolgen Zugaben von 0,2 % Ätznatron oder anderen Alkalisiermittel und 200 TE_{cas}/kg Grünmasse der alkalischen Protease aus *Bacillus licheniformis* ZIMET 10 911. Die Behandlungstemperatur liegt bei 25 °C. Die Dauer des Einwirkens der genannten Ingredienzen beträgt 180 bis 240 Minuten. Der pH-Wert stellt sich auf einen Bereich von 9,5 bis 10,5 ein. Es wird entflottet und ein Waschprozeß mit 200 % Flottenvorgabe über 25 Minuten Dauer bei 25 °C angeschlossen. Nach erneutem Entflotten folgt die Einstellung des Äschers mit 100 % Flottenvorgabe von 25 °C sowie Zusätzen von 0,2 % eines anionischen Tensids vom Typ eines Alkylsulfats, 2,0 % eines Kalkhydrats sowie 1,3 % Natriumsulfid in wasserlöslicher Form mit 64 bis 68 % Na₂S-Gehalt. Den aufgelösten Chemikalien wird weiterhin 40 bis 50 TE_{cas}/kg Grünmasse des genannten Enzympräparates zugesetzt. Die Gesamtbehandlungsdauer beträgt 16 bis 17,5 Stunden, wovon Bewegungsphasen einer Laufdauer am Beginn des Prozesses von 120 Minuten, Bewegungs-Ruhe-Intervallen von 4 mal 15 Minuten Bewegung und 15 Minuten Ruhe sich anschließen und eine nochmalige Dauerlaufzeit von 180 Minuten folgt.

Die restliche Prozeßzeit wird im Ruhezustand des Gefäßsystems ausgeführt bzw. über eine Automatikschaltung in Intervallen bewegt, die 5 bis 10 Minuten je Stunde betragen. Es schließt sich ein zwei- bis dreifacher Waschprozeß mit jeweiligem dazwischengelagerten Entflotten an.

Die nachfolgenden Arbeitsgänge ab dem Prozeß der Entkalkung können ohne separate Anpassung nach betriebsüblichen Technologien durchgeführt werden.

2. Beispiel

Verfahren nach Beispiel 1, wobei statt der alkalischen Protease aus *Bacillus licheniformis* die Thermitase aus *Thermoactinomyces vulgaris* IMET 9512 bzw. 9515 zum Einsatz kommt.

3. Beispiel

Verfahren nach Beispiel 1 mit der zusätzlichen Anwendung eines Spaltprozesses nach dem maschinellen Entfleischen.

4. Beispiel

Verfahren nach Beispiel 1 unter Wegfall des Entfleischens vor der Hauptweiche.

5. Beispiel

Verfahren nach Beispiel 1 unter Wegfall des Enzymzusatzes zum Äscher.

6. Beispiel

Verfahren nach Beispiel 1 unter Wegfall des Entfleischens vor der Hauptweiche mit zusätzlicher Durchführung des Entfleischens nach dem Äscher.

7. Beispiel

Verfahren nach Beispiel 6 mit Einschaltung eines Spaltprozesses nach dem Entfleischen.

8. Beispiel

Verfahren nach Beispiel 6 mit Einschaltung eines Kopfspaltprozesses nach dem Entfleischen.

9. Beispiel

Verfahren nach Beispiel 5 unter zusätzlicher Anwendung einer Maschinenschwöde vor dem Äscherprozeß eventuell unter weiterer Verringerung des Chemikalienangebotes des Äschers.

10. Beispiel

Verfahren nach Beispiel 1 unter Wegfall des Enzymzusatzes in der Hauptweiche mit Enzymmengenerhöhung auf beispielsweise 250 TE_{cas}/kg Grünmasse im Äscher.

11. Beispiel

Gesalzene Rindhäute werden im Faß oder Gerbmischer mit 160 % Flotte von 30 °C und während 30 Minuten Laufzeit vorgeweicht. Nach dem Entflotten und Einstellen der Hauptweichflotte auf 120 % und 30 °C und Zusatz von 0.2 % Tensid auf Alkylsulfatbasis sowie 8.0 % NaSH-Lauge (20 %ig) und 250 TE_{cas}/kg Grünmasse alkalische Protease aus *Bacillus licheniformis* werden die Häute 150 Minuten behandelt. Durch den Zusatz der Äscherchemikalien von 1,6 % Na₂S und 2.0 % Ca(OH)₂ und einer Behandlungszeit von 13 Stunden bei 10 Minuten Bewegung und 50 Minuten Stillstand des Behandlungsgefäßes je Stunde wird der Äscher durchgeführt.

Es wird danach entflottet und ein Waschprozeß mit 160 % Flottenvorgabe in 50 Minuten schließt sich an, wobei zwischenentflottet wird. Danach werden die Häute entfleischt und gespalten.

12. Beispiel

Gesalzene Bullenhäute werden bei 120 % Flotte von 30 °C im Gerbfaß während der Laufzeit von 120 Minuten vorgeweicht. Danach wird entflottet und die Hauptweiche bei 90 % Flotte und 25 °C mit einem Zusatz von 0.25 % Ca(OH)_2 und 200 TE_{cas} /kg Grünmasse alkalische Protease aus *Bacillus licheniformis* bei 10 Minuten Bewegungsintervallen und 110 Minuten Ruhe über 22 Stunden durchgeführt. In Folge schließt sich ein Entfleischen und Spalten der Bullenhäute an.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zum enzymatischen Weichen und Äschern von Rindhäuten dadurch gekennzeichnet, daß bei der Lederherstellung eine mikrobielle Serinprotease mit kollagenolytischer Nebenaktivität zum Weichen und Äschern eingesetzt wird.
2. Das Verfahren nach Punkt 1 dadurch gekennzeichnet, daß bevorzugt Protease aus *Bacillus licheniformis* ZIMET 10 911 eingesetzt wird.
3. Das Verfahren nach Punkt 1 dadurch gekennzeichnet, daß eine Protease aus *Thermoactinomyces vulgaris* IMET 9512 bzw. 9515 (Thermitase) zum Einsatz kommt.
4. Das Verfahren nach den Punkten 1, 2 und 3 dadurch gekennzeichnet, daß die Serinprotease eine hohe proteolytische Aktivität und eine begrenzte kollagenolytische Aktivität aufweist, die bis zu 50 %, vorzugsweise bis zu 10 % der proteolytischen Aktivität beträgt.
5. Das Verfahren nach den Punkten 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, daß die Serinprotease in den Teilprozeßstufen Weiche und Äscher bzw. in einer der beiden eingesetzt wird.
6. Das Verfahren nach den Punkten 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, daß die Serinprotease in einer Konzentration von 20 bis 750 TE_{cas}/kg Grünmasse, vorzugsweise 40 bis 300 TE_{cas}/kg Grünmasse, eingesetzt wird.
7. Das Verfahren nach den Punkten 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, daß die Serinprotease im pH-Bereich von 8 bis 13, in der Weiche vorzugsweise im Bereich von pH 8.5 bis 10.5 und im Äscher vorzugsweise im Bereich von pH 12 bis 13, eingesetzt wird.