

红麻韧皮纤维生物酶脱胶研究新进展

New Improvement of Bio-enzymatic Degumming on Kenaf Bast Fiber

杜 冰/DU Bing, 郑来久/ZHENG Lai-jiu

大连轻工业学院天然纤维研究中心, 辽宁大连 116034

Natural Fiber Engineering Research Center, Dalian Institute of Light Industry, Dalian, 116034, Liaoning Province, China

[摘要] 分析了红麻韧皮纤维胶质组分,从分子水平阐述了生物酶脱胶机理。通过实验确定红麻生物酶脱胶工业化生产工艺流程及参数,为红麻韧皮纤维生物酶脱胶提供理论依据。

[关键词] 红麻纤维;生物酶;脱胶;机理 **[中图分类号]** TS123.3

[文献标识码] A **[文章编号]** 1000-7857(2006)03-0064-03

Abstract: The components of colloid in kenaf bast fiber were assayed, and mechanism of degumming was expounded in molecular level. The industrialization production process and its parameters of kenaf bio-enzymatic degumming were fixed via experiments, and the theoretical evidence was provided for kenaf bast fiber bio-enzymatic degumming.

Key Words: kenaf bast fiber; bio-enzymatic degumming; mechanism

Document Code: A

CLC Number: TS123.3

Article ID: 1000-7857(2006)03-0064-03

红麻韧皮纤维是麻纺织工业中应用比较广泛的原料资源^[1-2]。但是,由于传统天然水浸麻法和化学脱胶法存在着反应时间长、工艺流程复杂、环境污染严重等许多不足,严重制约了红麻纤维的开发利用^[3-6]。随着生物技术的发展,人们对红麻脱胶研究已从细胞水平深入到分子水平,并采用生物酶技术脱胶,缩短了原麻脱胶所需的时间,并能改善脱胶麻质量^[7]。本文在借鉴国内外研究现状的基础上,为解决红麻纤维深加工、精加工的难题,从生物学角度对红麻纤维材料生物酶脱胶机理进行探讨,从分子水平上解释了红麻脱胶的原理,为加速选育高效脱胶菌株,并形成新的脱胶工艺提供理论基础。

1 生物酶脱胶机理

1.1 纤维胶质组分

红麻韧皮纤维胶质按传统划分法可分为果胶质、半纤维素、木质素等。果胶质是以 α -1,4-糖苷键连接几百个半乳糖醛酸残基的高分子化合物,大多以钙盐、镁盐的形式存在;半纤维素主要以共聚物形式存在,完全水解后有葡萄糖、甘露糖、半乳糖、半乳糖醛酸等^[8]。多糖化学的最新研究表明,韧皮纤维的胶质从结构上可分为多缩戊糖、多缩己糖及其杂聚多糖、木质素等。

1.2 胶质的转化^[9-11]

当红麻胶质被酶解为单糖后,就开始了新陈代谢过程。微生

物的新陈代谢可以分为物质和能量代谢。其中,前者研究各种物质在细胞内发生变化的途径及调控机理;后者研究光能或化学能在细胞中生物能转化的过程。

1.2.1 物质代谢

脱胶液中的物质传递过程如下。

可溶性物质溶入脱胶液中→脱胶菌利用脱胶液中物质生长繁殖→脱胶菌在新陈代谢中分泌果胶酶和半纤维素酶等酶系→酶对果胶质和半纤维素类物质进行水解→脱胶菌吸收利用水解后形成的单糖。

单糖分子被吸收到生物体内就会进入糖酵解(EMP)过程。EMP过程包括10个独立而又连续的反应,其中3步不可逆反应为耗能和产能的关键,其反应过程如下。



1) 在己糖激酶、 Mg^{++} 和6-磷酸葡萄糖酯酶的作用下,1分子葡萄糖转化为1分子6-磷酸葡萄糖,此过程为耗能过程,且1分

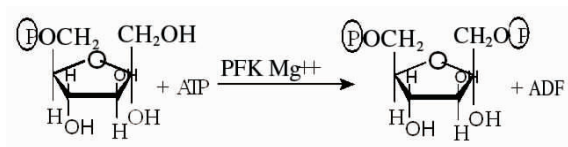
收稿日期: 2005-11-11

基金项目: 国家重点科技成果推广项目(2005EC000108),教育部攻关项目(03028),辽宁省基金项目(2001209002)

作者简介: 杜 冰,女,辽宁省大连市甘井子区轻工苑1号大连轻工业学院天然纤维研究中心,硕士生,主要从事天然纤维材料生物酶处理研究;E-mail: qyfxtrwx@dlili.edu.cn

郑来久(通讯作者),男,大连轻工业学院天然纤维研究中心,教授,主要从事天然纤维资源综合利用和超临界 CO_2 染色研究;E-mail: qyfxtrwx@dlili.edu.cn

子 ATP 转化为 1 分子 ADP:



2) 在磷酸果糖激酶(PFK)的作用下,1 分子 6-磷酸果糖转化为 1,6-二磷酸果糖,此过程亦为耗能过程,1 分子 ATP 转化为 1 分子 ADP;

3) 在丙酮酸激酶的作用下,磷酸烯醇式丙酮酸转化为烯醇式丙酮酸,再通过非酶反应转化为丙酮酸,此过程为产能过程,且由于 2 分子丙酮酸参加反应,而 1 分子丙酮酸生成 2 分子 ATP,故共生成 4 分子 ATP;



由上述 3 式可以看出,整个 EMP 过程净生成 2 分子 ATP,终产物为丙酮酸。生成的丙酮酸有 3 种去路:① 有氧条件下,丙酮酸进入线粒体变成乙酰辅酶 A,参加三羧酸循环(TCA 循环),最后氧化成 CO_2 和 H_2O ;② 有氧条件下,丙酮酸接受氧,在乳酸脱氢酶催化下,形成乳酸: $\text{CH}_3\text{COCOOH} + \text{NADH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOHCOOH} + \text{NAD}^+$;③ 在酵母菌或其它微生物中,丙酮酸经催化脱羧变为乙醛,继而还原成乙醇: $\text{CH}_3\text{COCOOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{CO}_2$, $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{NADH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{NAD}^+$ 。

1.2.2 能量代谢

在细胞中,生物所需能量大都来自体内糖、脂肪、蛋白质等有机物的氧化。这些有机分子在机体内氧化分解成为 CO_2 和 H_2O 的同时,释放出能量,此过程称为生物氧化,产生的能量一般贮存于腺三磷(ATP)中。腺三磷主要由有机分子氧化分解过程中形成的还原型辅酶,通过电子传递再氧化所得到。

电子传递和 ATP 形成的偶联机制称为氧化磷酸化作用,还原型辅酶主要包括 NADH (还原型尼克酰胺腺嘌呤二核苷酸)和 FADH_2 (还原型黄素腺嘌呤核苷酸)。无论是 NADH 还是 FADH_2 的氧化,都有大量自由能释放。同时,电子传递过程中还伴有 H^+ 的结合和释放,使 H^+ 定向转移,从而推动 ATP 的形成。

对于还原型辅酶所释放的能量,与形成 ATP 个数的关系,常用 P/O 比来表示。P/O 比指当一对电子通过呼吸链传递至氧所产生的 ATP 分子数。当前比较一致地认为:由 NADH 所测得 P/O 比为 3,由 FADH_2 所测得 P/O 比为 2。

脱胶菌吸收营养物质后,要进行各种分解代谢和合成代谢。在分解代谢过程中分解有机物成为小分子化合物,释放能量;在合成代谢过程中,合成新的细胞物质、运输营养物及其它生命活动所需要的能量。在整个过程中,ATP 在对释放能量的捕获、储存以及提供所需能量的过程中发挥了主要作用。

2 生物酶脱胶的工艺参数优化及流程

酶作为一种催化剂,其催化反应动力学遵循化学反应动力学的一般规律。酶的催化反应动力学主要研究各种反应因素,如酶浓度、温度、酸碱度等对反应速度的影响。由于脱胶过程中酶浓度随脱胶菌的不同生长期而变,且足以满足脱胶过程的需要,故此因素不予考虑。所以,温度和酸碱度为影响酶作用速度的重要因

素。此外,在纺织工业中,浴比是处理纺织原料及纺织品的重要因素。在脱胶过程中,浴比可以改变脱胶液中的有机物、微生物浓度以及酶的浓度,使营养物质和微生物保持适当浓度,既改善脱胶效果又节约成本。因此,本实验中红麻生物酶脱胶的主要影响因素是温度、酸碱度和浴比。

2.1 工艺参数优化

经大量实验工艺参数优化如下。

1) 由图 1 可知,脱胶的最适温度为 $35^\circ\text{C} \sim 37^\circ\text{C}$ 。温度对于脱胶的影响主要在于对脱胶菌生长繁殖和对果胶酶活力的影响。当温度过低时,微生物膜的流动性变差,微生物不能正常进行新陈代谢,同时导致微生物细胞产酶能力下降,所分泌的果胶酶也会失去活性。温度过高时,会引起微生物体内蛋白质和核酸不可逆的变性,或者可能因为脂肪膜被热溶解而形成了微孔,使细胞内含物泄漏而引起死亡。从试验中可以看出,脱胶的最适温度为 $35^\circ\text{C} \sim 37^\circ\text{C}$ 。

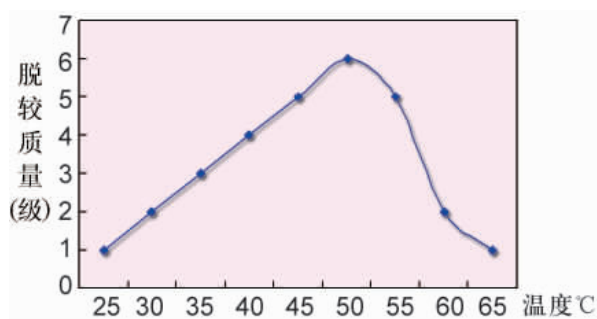


图 1 温度对红麻微生物脱胶影响

Fig.1 Influence of temperature on degumming

2) 由图 2 可知,脱胶的最适 pH 值为 $8.5 \sim 9.5$ 。由于实验使用的是上一年的陈麻,在保存过程中,麻皮表面的部分果胶质被分解成酸性物质,这些物质在脱胶的最初几小时内,扩散到脱胶液中。经实验证明,pH 值在 $8.5 \sim 9.5$ 时,刚好可以与这些酸性物质中和,之后,随着微生物的生长繁殖,将产生大量酸性代谢物及果胶酶,达到脱胶的目的。另外,实验结果还表明,本文所用的脱胶菌 pH 生存范围在 $8 \sim 10$ 之间,超过了这个范围菌种的生长速度变得非常缓慢,甚至死亡。这主要是由于超过了脱胶菌 pH 生存范围,细胞膜的电荷会发生变化,从而影响微生物对营养物质的吸收和代谢过程产生酶的活性。

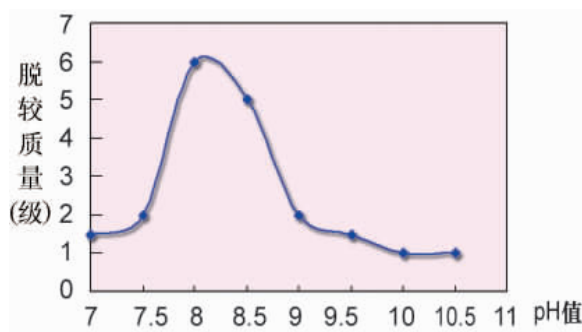


图 2 pH 值对红麻微生物脱胶影响

Fig. 2 Influence of pH on degumming

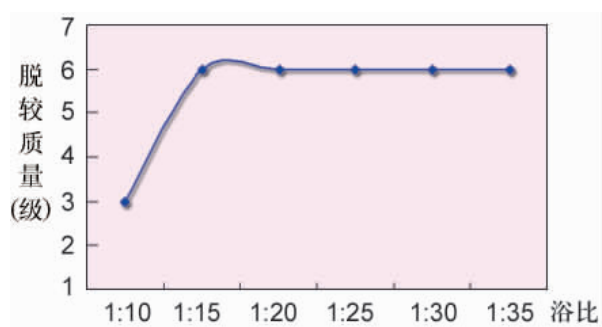


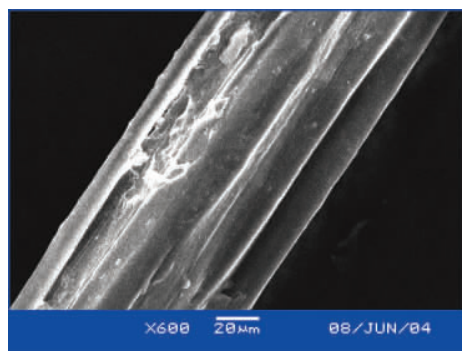
图 3 浴比对红麻微生物脱胶影响
Fig. 3 Influence of liquid ratio on degumming

3) 由图 3 可知,脱胶的最适浴比为 1:20。当浴比小时,微生物和有机物浓度高,但是随着微生物的大量繁殖能够抑制微生物生长的代谢物质的浓度也会大量提高,微生物的生长变得缓慢;反之,当浴比大时,尽管营养物质和微生物的初始浓度较小,微生物的繁殖速度稍慢,但是抑制微生物生长的代谢物质浓度升高的速度也较慢,微生物生长时间和产酶时间长,细胞总产量反而较高,因而脱胶效果好。从脱胶所用的蒸发量和生产成本的角度考虑,实际生产中脱胶的浴比采用 1:20 较为合适。

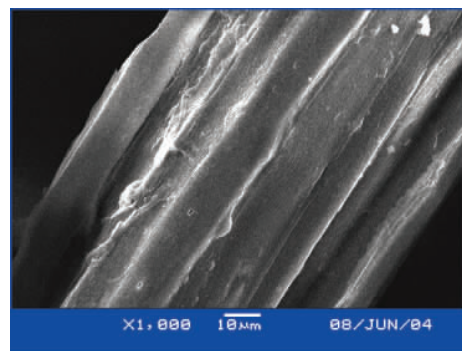
2.2 工艺流程

2.2.1 菌种制备工艺流程

斜面菌种→摇瓶培养→一级种子罐→二级种子罐。



A 600 倍



B 1 000 倍

图 4 脱胶纤维 600 倍扫描电镜图
Fig. 4 SEM photo of degummed fiber

2.2.2 脱胶工艺流程

菌种制备
↓
原麻整理→脱胶装置→接种繁殖→生物酶脱胶→洗麻→脱水→抖麻。

3 生物酶脱胶后纤维结果分析

脱胶后红麻纤维经 JSM-5600LV 型电子显微镜放大 500 和 2 000 倍后,从其扫描电镜图(图 4)可以看出红麻经生物酶一浴法脱胶改性后,纤维表面光滑,纤维分离度好,胶质去除较为理想,对纤维的损伤小,束纤维平均断裂强度为 4.7 cN/dtex,有利于提高成纱的抱合力及纱线强度。

4 结论

1) 利用生物能力学原理,分析了微生物脱胶机理,与传统脱胶方法和化学脱胶法相比,纤维质量有明显改善,所得精干麻纤维柔软、强力高、延伸性好,提高了纤维的可纺织性。

2) 确定了红麻微生物脱胶工艺流程及参数,实验证明红麻微生物脱胶的主要影响因素为温度、pH 值和浴比等,其最佳工艺参数为:温度 35℃~37℃、pH 值 8.5~9.5,浴比 1:20。

3) 红麻生物微脱胶改变了传统的脱胶改性方法,并在辽宁西部地区进行了实施推广,提高了劳动生产率,减少了水资源污染,实现了环境友善。

参考文献(References)

- [1] MALLIKA DATTA. Jute in Technical Textiles [A]. China International Bast-fibrous Plants and Textile Conference [C], Beijing, 2004.
- [2] ZHENG LAI-JIU, LIU JIAN-yU, YU CHONGWEN. Jute & Kenaf Fiber Chemical Modification and Research on Spinnig Technology [A]. International Textile, Clothing & Design Conference—Magic World of Textiles [C], 2002, 9. 158-161.
- [3] JEFF D EVANNY, DANNY E AKIN, et al. Modifying Dew-Retted Flax Fibers and Yarns with a Secondary Enzymatic Treatment[J]. Textile Research Journal, 2003, 10: 901-906.
- [4] DANNY E AKIN, et al. Spray Enzymatic Retting—A New Method for Processing Flax Fibers[J]. Textile Research Journal, 2000, 70 (6): 285-292.
- [5] 周文龙.酶在纺织中的应用[M]. 北京:中国纺织出版社,2002, 342.
- [6] CAVACO-PAULO A. Processing Textile Fibers with Enzymes: An Overview in Enzyme Applications for Fiber Processing [A]. New York: ACS Symposium Series Book [C], 1998, 687.
- [7] MASOOD AKHTAR, et al. Overview of bio-mechanical and bio-chemical pulping research. Enzyme Application in Fiber Proceeding[J]. American Chemical Society, 1998(12): 15-26.
- [8] S K MUKHER JEE, S K MAJUMDAR. Fermentative Production of Pectinases by Fungi. Screening of organisms and production of the enzymes by Aspergillus niger [J]. Journal of Fermentation Technology, 1971, 49 (9): 759-771.
- [9] X. H. 波钦诺克. 植物生物化学分析[M]. 荆家海译. 北京:科学出版社,1981.166-167.
- [10] M D CANDILO, P RANALLI, C BOZZI, et al. Preliminary Results of Test Facing with the Controlled Retting of Hemp [J]. Industrial Crops and Products, 2000 (11): 197-203.
- [11] 沈同,王镜岩. 生物化学[M]. 北京:高等教育出版社,2000. 79-89.

(责任编辑 肖庆山)