

文章编号 :0253-9721(2006)08-0113-05

生物酶在棉织物精练加工中的应用

王强^{1,2}, 范雪荣¹, 高卫东¹, 陈坚^{2,3}

(1. 江南大学生态纺织教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122; 2. 江南大学工业生物技术教育部重点实验室, 江苏 无锡 214036; 3. 江南大学生物工程学院, 江苏 无锡 214036)

摘要 近年来生物酶以其高效性、专一性、作用条件温和以及加工过程清洁环保等特性被广泛应用于纺织加工中。其中,果胶酶、纤维素酶、蛋白酶等酶制剂及其复合酶在棉织物酶精练中的作用效果被国内外深入研究。论述了酶精练加工出现以来各种酶制剂在棉精练中的应用效果,以期全面反映该领域研究进展,为精练用酶的开发和应用提供参考。

关键词 生物酶; 棉织物; 精练; 应用

中图分类号:TS192.22 文献标识码:A

Application of bio-enzymes in scouring of cotton fabrics

WANG Qiang^{1,2}, FAN Xue-rong¹, GAO Wei-dong¹, CHEN Jian^{2,3}

(1. Key Laboratory of Science and Technology of Eco-Textile, Ministry of Education, Southern Yangtze University, Wuxi, Jiangsu 214122, China; 2. Key Laboratory of Industrial Biotechnology, Ministry of Education, Southern Yangtze University, Wuxi, Jiangsu 214036, China; 3. School of Biotechnology, Southern Yangtze University, Wuxi, Jiangsu 214036, China)

Abstract Bio-enzymes are widely used for textile processing in recent years due to their characteristics such as high efficiency, high specificity and mild processing condition as well as eco-friendly. The scouring effects of some enzymes including pectinase, cellulase, protease and their mixtures were investigated by researchers throughout the world. This paper introduced and evaluated the bio-scouring effect of various enzymes since the emergence of enzymatic scouring so as to reveal the advances in this field roundly and provide beneficial references for production and application of enzymes for cotton scouring.

Key words enzyme; cotton fabric; scouring; application

生物酶替代烧碱的棉织物酶精练工艺近些年来一直是国内外研究的热点。酶精练的设想最早见诸于几个专利报道^[1,2]。20世纪90年代初,德、日等国较早开始了这方面研究。根据棉纤维所含的杂质组成,利用酶作用的专一性,果胶酶、纤维素酶、蛋白酶、脂肪酶、木聚糖酶、角质酶及不同组合的复合酶对棉织物的精练效果已被各国研究人员广泛研究。丹麦 Novozymes 公司在1999年和2003年先后推出了商品化的棉精练专用碱性果胶酶,进一步促进了此领域的发展。本文详细介绍了各种酶制剂在棉精练中的应用情况,以期国内精练用酶的开发和应

用提供有益的参考。

1 单一酶精练

1.1 果胶酶

被用来分解棉纤维上果胶的主要是原果胶酶(PPase)和果胶酶。前者是催化不溶性原果胶分解出游离水溶性果胶质酶的总称,而果胶酶是催化可溶性果胶的各种酶的总称。果胶酶一般包括果胶酯酶(分解果胶分子中聚半乳糖醛酸酯中的甲氧基与半乳糖醛酸之间的酯键,形成聚半乳糖醛酸)、聚半乳糖醛酸酶(切断聚半乳糖醛酸的 α -1,4苷键)和果

收稿日期:2005-07-12 修回日期:2006-04-08

基金项目:国家863项目(2003AA322050);江苏省自然科学基金项目(BK2006020);江南大学预研基金项目(2005LYY0015)

作者简介:王强(1973-),男,讲师,博士生。主要研究领域为纺织染整助剂、纺织生物技术等。

胶裂解酶(通过 β -消除反应,裂解聚半乳糖醛酸的 α -1,4-苷键,生成 $C_4 \sim C_5$ 的不饱和糖)。

日本学者早在1992年开始对原果胶酶在棉精练中的应用进行了大量研究^[3-7]。他们分离出A、B 2种类型的PPase。A型PPase切断原果胶质中的聚半乳糖醛酸部分,实际上果胶酶中的果胶裂解酶、果胶酸盐裂解酶和聚半乳糖醛酸酶属于此类;B型PPase则分解聚半乳糖醛酸以外的部分,使水溶性果胶质游离出来,如阿拉伯糖酶和鼠李半乳糖醛酸酶属于此类。经试验证明,用PPase处理的棉纱精练效果(以果胶去除率和润湿性为评价指标)和碱精练相同。从文献报道看,日本采用原果胶酶在棉及其混纺纱精练、浸轧法连续酶精练、棉机织物一浴酶退浆与精练加工等方面进行了大量研究,但原果胶酶仅在日本得到研究应用,其它国家并未见同类报道,国内也无商品化酶制剂供应。

除原果胶酶外,酸性果胶酶(聚半乳糖醛酸酶)因在食品工业中应用较为普遍,商品化酶制剂易得,因此在酶精练研究初期被广为应用^[8-22]。美国佐治亚大学研究人员对酶精练机理、工艺开展了大量研究^[8-10]。他们认为棉蜡和甲酯化的果胶及钙、镁离子交联的果胶酸盐是影响纤维润湿性的主要因素,并在此基础上提出了果胶酶精练机理假设模型:果胶酶精练中酶液首先通过表皮层的裂纹或微孔渗入表皮,果胶酶与果胶质接触并将其催化水解,从而导致部分表皮层被去除,破坏了表皮层的连续性,改善了纤维润湿性,此外,采用适当浓度的非离子表面活性剂以及适度的机械搅拌可提高酶精练效果。

酸性果胶酶因在酸性条件下起作用,对棉纤维有一定损伤,且最适温度普遍不高,总体来看效果不及传统工艺,尚未见有工业化应用报道,因此不应是酶精练的发展方向。

1998年,丹麦Novozymes公司的科学家成功地分离出用于棉精练的碱性果胶酶,1999年商品名为Bioprep 3000 L果胶酶问世,2003年又推出基因改性Bacillus微生物深层发酵产品——碱性果胶裂解酶Scourzyme L。其推荐工艺为:果胶酶精练—高温乳化萃取。精练机理为:用果胶酶将果胶质去除后,蜡质被松动释放出来,再在含乳化剂、螯合剂的高温处理浴中经乳化去除果胶酶^[23]。

随着碱性果胶酶(果胶裂解酶)的问世,其应用效果也为各国研究人员证实^[24-39]。从近几年文献报道来看,目前世界各国多采用碱性果胶酶进行棉织物精练研究。研究发现,果胶酶精练后棉织物的

毛细管效应值稍高于传统碱精练,精练织物染色后与传统碱煮练具有相近的染色 K/S 值^[24-29]。文献[31]认为表面活性剂在酶精练中起到重要作用,精练的关键在于水洗时有效去除因果胶酶降解果胶导致的与纤维结合变得不牢固的表皮层杂质。文献[32]认为碱性果胶酶对于深色染色棉织物可省去酶精练后的漂白工序,并可用于常规的轧堆、轧蒸工艺。文献[33]介绍了果胶酶BioprepTM L可与 α -淀粉酶进行棉机织物一浴退煮前处理。此外,果胶酶精练还可与染色同浴进行(一浴三步法:酶精练→染色→乳化萃取)或与生物抛光整理同浴完成,实现短流程加工。

对棉织物果胶酶精练加工设备也有一定研究,如日本学者设计了一套由针刺装置、酶处理浴、J形堆布箱、湿摩擦装置和水洗装置组成的连续式棉织物酶精练设备(包括酶活在线检测装置)^[34]。此外,研究表明,超声波作用下果胶酶精练效率可以得到提高,且碱性果胶酶效果好于酸性果胶酶^[35]。超声波处理有利于提高果胶酶分子通过液体界面层向纤维表面迁移的扩散速率,有利于果胶酶分子进入纤维内部,并加速除去反应区域内果胶酶的水解产物,提高了反应速率和作用均匀性。但由于超声波设备昂贵,超声波的方向性、噪声等问题,短时间内超声波作用下的酶精练尚不具备工业化应用的条件。

文献[17,19]研究了果胶酶在双-(2-乙基己基)琥珀酸酯硫酸钠(AOT)/异辛烷反相胶束体系中对棉织物的精练效果,虽取得与常规水相酶精练相近、甚至更好的精练效果,但需密闭设备,常规印染的前处理设备无法应用。根据国内印染企业的实际情况,开发、应用酶精练专用设备目前尚不现实,酶精练加工必须适应现有生产设备,才可实现工业化应用。

1.2 纤维素酶

纤维素酶为多组分酶系,主要包括 β -1,4-内切葡聚糖酶、 β -1,4-外切葡聚糖酶和 β -葡萄糖苷酶,它们在纤维素降解过程中起到协同作用。而按最适pH值的不同,又可分为酸性、中性和碱性纤维素酶。从已有研究报道看,用于棉精练的纤维素酶均为酸性纤维素酶。

Röbner首先考察了多种纤维素酶的精练效果,认为纤维素酶在所用各种酶中去除棉杂质效果最好^[20]。Hardin等进一步提出了纤维素酶精练机理^[8-10]:纤维素酶液首先通过表皮层的裂纹或微孔

穿过表皮层,到达初生胞壁,部分水解其中的纤维素,导致纤维的外层结构松动,并借助机械外力被去除,从而提高纤维润湿性。

由于酶作用具有专一性特点,纤维素酶在精练中不可避免地会对纤维造成损伤,而果胶酶,特别是碱性果胶酶对纤维的潜在损伤较小,这无疑也是后者得到更多认同和发展的原因之一。

纤维素酶在棉精练中的另一目的是强化棉籽壳碎屑的降解去除作用。酶精练中棉籽壳去除效果不如传统碱煮练,即使经过后续氧漂效果也不尽如人意。由于国内棉花品质较低,棉籽壳去除问题已成为酶精练加工的主要技术难点,严重阻碍了其工业化应用。尽管有研究表明纤维素酶对棉籽壳有降解去除能力,但同样存在纤维强力损伤过大的风险^[40,41]。也有人发现在螯合剂 EDTA 协同作用下木聚糖酶有一定的降解棉籽壳作用^[41,42],但这方面尚需进一步研究。

1.3 蛋白酶

蛋白质是棉纤维中含量最多的非纤维素杂质之一,约占纤维干重的 1.3%,主要集中在纤维的初生胞壁,也存在于胞腔内。蛋白酶将蛋白质分解成肽,再经肽酶水解成氨基酸。

从少数涉及蛋白酶单独精练的文献看,不同菌种产的蛋白酶作用效果有着很大的不同。文献^[13,15]表明蛋白酶单独应用时没有精练作用,这可能是由于蛋白质类物质多数被埋在果胶质、棉蜡的下面,使得蛋白酶难以接近,导致蛋白质去除较少,润湿性不易得到改善。但也有研究表明,一定条件下某些蛋白酶能够改善纤维润湿性^[22,42,43]。如有研究表明,采用沸水预处理(有助于提高酶作用可及度)及缓冲溶液后淋洗工艺,糜蛋白酶、胰蛋白酶、芽孢杆菌蛋白酶能显著提高织物的润湿性^[43],若在作用温度更高,时间更长条件下对坯布直接精练也能获得较好效果^[44]。

总之,由于存在酶品种作用效果差异大、底物可及性差、工艺条件要求高等问题,蛋白酶精练还仅限于研究阶段。

2 复合酶精练

尽管部分研究表明果胶酶、纤维素酶、蛋白酶单独应用时具有一定效果,但也有一些研究给出了否定的结果。目前总体上认为果胶酶更适用于棉织物

酶精练。为了进一步提高果胶酶精练效果,近年来许多研究重点放在考察果胶酶与其它酶制剂组成的复合酶的精练效果。

文献^[8~10]研究表明,酸性果胶酶和酸性纤维素酶联合精练时存在协同作用:果胶酶水解表皮层,果胶质将为纤维素酶产生更多作用位点,而纤维素酶水解也会使更多表皮层中的果胶质暴露给果胶酶。这种协同效应也为其他研究者所证实^[13,21,34,38]。

普通脂肪酶仅能水解甘油三酸酯,而甘油三酸酯在棉蜡中含量极少,因此在提高棉织物润湿性方面不如果胶酶或纤维素酶的效果好^[13,15,20]。但一些研究表明脂肪酶与果胶酶、脂肪酶与纤维素酶组成的复合酶可获得较好的精练效果^[22,40]。文献^[45]发现细菌角质酶(属于脂肪酶)能水解纤维角质层中的高分子量脂肪酸酯,从而提高棉织物的润湿性能,且与果胶裂解酶具有较好的协同作用。

此外,研究表明,果胶酶与木聚糖酶、果胶酶与纤维素酶和蛋白酶组成的复合酶在改善棉织物润湿性方面较单用果胶酶好^[21,38]。

针对棉纤维杂质组成的多样性和分布的不均匀性,采用以碱性果胶酶为主、其它酶制剂为辅的复合酶精练具有较好的应用前景。然而正如 Pervin Anis 等人指出的那样,复合酶一浴精练必须解决各酶制剂最适作用范围一致性的问题,以实现一浴一步法加工,否则难以得到推广应用^[46]。

3 结束语

果胶酶,特别是碱性果胶酶(果胶裂解酶)更适用于棉织物酶精练加工,采用以碱性果胶酶为主、其它酶制剂为辅的复合酶精练因各组分酶之间存在协同效应也可能具有较好的精练作用。

纵观国内外十余年来在棉织物生物酶精练加工领域研究的文献报道,均是通过考察酶的实际应用效果来评价精练用酶的有效性和工艺适用性,对酶精练机理的系统研究尚不深入。实际生产中,酶精练与传统的碱精练工艺相比在效果上还是有一定的差距,加之成本偏高,因而很少见到工业化生产的报道。今后尚需改进或开发更有效、成本更低的酶制剂,在各种酶制剂精练机理方面开展大量工作,以期最终实现完全替代棉织物传统碱精练工艺的目标。

参考文献:

- [1] Minoru T, Tekkosho T. Method for removing honeydew from raw cotton[P]. 日本专利, JP62-223309, 1987 - 10 - 01 .
- [2] Tischler M, Röhnner U, Peglow K, et al. Verfahren zur enzymatischen vorbehandlung von baumwolle mit hilfe von cellulose-komplexpraeparaten [P]. 德国专利, DD264947A1, 1989 - 02 - 15 .
- [3] 何中琴. 原果胶酶的基础和它在棉纤维精练中的应用 [J]. 印染译丛, 1997, (8) :74 - 81 .
- [4] 何中琴. 利用生态学的纤维加工-以原果胶质可溶性酶的纤维精练为主 [J]. 印染译丛, 2000, (2) :35 - 39 .
- [5] Sakai T, Masuda A. Scouring of fiber[P]. 日本专利, JP 0620772, 1994 - 08 - 09 .
- [6] 何中琴. 用浸轧法连续酶精练的可能性 [J]. 印染译丛, 2001, (5) :27 - 31 .
- [7] 何中琴. 酶精练的评定方法和一浴酶退浆. 精练 [J]. 印染译丛, 2000, (2) :27 - 31 .
- [8] Li Y, Hardin I R. Enzymatic scouring of cotton: effects on structure and properties [J]. Textile Chemist Colorist, 1997, 29(8) :71 - 76 .
- [9] Li Y, Hardin I R. Treating cotton with cellulases and pectinases: effects on cuticle and fiber properties [J]. Textile Research Journal, 1998, 68(9) :671 - 679 .
- [10] Li Y, Hardin I R. Enzymatic scouring of cotton surfactants, agitation, and selection of enzymes [J]. Textile Chemist Colorist, 1998, 30(9) :23 - 29 .
- [11] Buschle-Diller G, Mogahzy Y El. Effects of scouring with enzymes, organic solvents and caustic soda on the properties of hydrogen peroxide bleached cotton yarn [J]. Textile Research Journal, 1998, 68(12) :920 - 929 .
- [12] Losonczy A, Csiszar E, Szakacs G, et al. Bleachability and dyeing properties of biopretreated and conventionally scoured cotton fabrics [J]. Textile Research Journal, 2004, 74(6) :501 - 508 .
- [13] Hartzell M M, Hsieh Y. Enzymatic scouring to improve cotton fabric wettability [J]. Textile Research Journal, 1998, 68(4) :233 - 241 .
- [14] Michelle Hartzell-Lawson, Sandra K Durrant. The efficiency of pectinase scouring with agitation to improve cotton fabric wettability [J]. Textile Chemist and Colorist & American Dyestuff Reporter, 2000, 32(8) :86 - 90 .
- [15] Buchert J, Pere J, Puolakka A, et al. Scouring of cotton with pectinases, proteases and lipases [J]. Textile Chemist and Colorist & American Dyestuff Reporter, 2000, 32(5) :48 - 52 .
- [16] Margarita Calafell, Pere Garriga. Effect of some process parameters in the enzymatic scouring of cotton using an acid pectinase [J]. Enzyme and Microbial Technology, 2004, 34(3) :326 - 331 .
- [17] Sawada K, Ueda M. Enzyme processing of textile in reverse micellar solution [J]. Journal of Biotechnology, 2001, 89(2) :263 - 269 .
- [18] Sawada K, Ueda M, Wang X Y. Bioscouring of cotton with pectinase enzyme [J]. Journal Society of Dyers and Colorists, 1998, 114(12) :333 - 336 .
- [19] Sawada K, Tokino S, Ueda M. Bioscouring of cotton with pectinase enzyme in an non-aqueous system [J]. Journal Society of Dyers and Colorists, 1998, 114(12) :355 - 359 .
- [20] Röhnner U. Enzymatic degradation of impurities in cotton [J]. Melliand Textilber, 1993, 74(2) :144 - 148 .
- [21] Traore K M, Buschle-Diller G. Environmentally friendly scouring processes [J]. Textile Chemist and Colorist & American Dyestuff Reporter, 2000, 32(12) :40 - 43 .
- [22] Sangwatanaroj U, Choonukulpong K. Cotton scouring with pectinase and lipase/protease/cellulase [J]. AATCC Review, 2003, (3) :17 - 20 .
- [23] Anonymous. Biopreparation- almost too good to be true! [Z] Biotimes (Novozymes), 2002, (3) . available online at http://www.novozymes.com/cgi-bin/bvisapi.dll/biotimes/one_article.jsp?id=21048&lang=en (verified 6 November 2005) .
- [24] Ethers J N. Emerging opportunities for enzymes in textiles [Z]. Colourage Annual, 1998, 87 - 92 .
- [25] Ethers J N. Cotton preparation with alkaline pectinase: an environmental advance [J]. Textile Chemist and Colorist & American Dyestuff Reporter, 1999, (3) :33 - 36 .
- [26] Ethers J N, Husain P A, Lange N K. Alkaline pectinase: an eco-friendly approach to cotton preparation [J]. Textile Asia, 1999, (5) :83 - 85 .
- [27] Ethers J N, Lange N K, Husain P A. Scouring the matrix [J]. America's Textiles International, 1999, 28(5) :132 - 135 .
- [28] Ethers J N, Condon B D, Husain P A, et al. Dyeing properties of caustic scoured versus alkaline pectinase prepared fabric [Z]. Colourage Annual, 1999, 41 - 46 .
- [29] Durden D K, Ethers J N, Sarkar A K, et al. Advances in commercial biopreparation of cotton with alkaline pectinase [J]. AATCC Review, 2001, (8) :28 - 30 .
- [30] Waddell R B. Bioscouring of cotton: commercial applications of alkaline stable pectinase [J]. AATCC Review, 2002, (4) :28 - 30 .
- [31] Lenting H B M, Zwier E, Nierstrasz V A. Identifying important parameters for a continuous bioscouring process [J]. Textile Research Journal, 2002, 72(9) :825 - 831 .
- [32] Thiry C M. Enzymes in the toolbox [J]. AATCC Review, 2001, (8) :14 - 19 .
- [33] Ian Holme. Pretreatment enzymes for combined treatments [J]. International Dyer, 2003, (2) :9 - 11 .
- [34] Takagishi T, Yamamoto R, Kikuyama K, et al. Design and application of continuous bio-scouring machine [J]. AATCC Review, 2001, (8) :32 - 34 .

- [35] Yachmenev V G. Effect of sonication on cotton preparation with alkaline pectinase[J]. Textile Research Journal , 2001 , 71(6) :527 - 533 .
- [36] Eun Kyung Choe , Chang Woo Nam , Sung Ryong Kook , et al . Implementation of batchwise bioscouring of cotton knits [J]. Biocatalysis and Biotransformation , 2004 , 22 (5/6) : 375 - 382 .
- [37] Ibrahim N A , Mamdouh El Hossamy , Morsy M S , et al . Development of new eco-friendly options for cotton wet processing[J]. Journal of Applied Polymer Science , 2004 , 93 :1825 - 1836 .
- [38] Emre Karapinar , Merih Ones Sariisik . Scouring of cotton with cellulases , pectinases and proteases [J]. Fibers & Textiles in Eastern Europe , 2004 , 12 (3) : 79 - 82 .
- [39] Canal J M , Navarro A , Calafell M , et al . Effect of various bioscouring systems on the accessibility of dyes into cotton [J]. Coloration Technology , 2004 , 120(6) :311 - 315 .
- [40] Csiszár E , Szakacs G , Rusznak I . Combining traditional cotton scouring with cellulase enzymatic treatment [J]. Textile Research Journal , 1998 , 68(3) :163 - 167 .
- [41] Csiszár E , Losonczy A , Szakács G , et al . Enzymes and chelating agent in cotton pretreatment [J]. Journal of Biotechnology , 2001 , 89 (2) :271 - 279 .
- [42] Csiszár E , Urbánszki K , Szakács G . Biotreatment of desized cotton fabrics by commercial cellulase and xylanase enzymes [J]. J Molecular Catalysis B: Enzymatic , 2001 , (11) :1065 - 1072 .
- [43] Hsieh Y , Cram L . Proteases as scouring agents for cotton [J]. Textile Research Journal , 1999 , 69(8) :590 - 597 .
- [44] Lin C , Hsieh Y . Direct scouring of greige cotton fabrics with proteases[J]. Textile Research Journal , 2001 , 71(5) : 425 - 434 .
- [45] Degani O , Gepstein S , Dosoretz C G . Potential use of cutinase in enzymatic scouring of cotton fiber cuticle[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology , 2002 , (1) :277 - 290 .
- [46] Pervin Anis , Huseyin Aksel Eren . Comparison of alkaline scouring of cotton vs . alkaline pectinase preparation[J]. AATCC Review , 2002 , (12) :22 - 26 .