

TG 酶在修复羊毛损伤中的应用

张瑞萍^{1,2}, 蔡再生¹

(1. 东华大学 化学化工与生物工程学院, 上海 201620; 2. 南通大学 化学化工学院, 江苏 南通 226007)

摘要 为了减少羊毛蛋白酶防毡缩造成的损伤,应用 TG 酶对羊毛织物进行整理,研究 TG 酶对羊毛损伤的修复作用。结果表明: TG 酶可以修复化学预处理和蛋白酶防毡缩处理对羊毛造成的损伤,使羊毛织物强力增加,碱溶度下降; TG 酶可以催化羊毛纤维蛋白质分子内的交联。羊毛的蛋白酶/TG 酶联合防毡缩的最佳工艺为: 蛋白酶 Sav 用量 1% (o. w. f), 蛋白酶 Sav 作用时间 30 min, pH 值 8~9; TG 酶用量 2% (o. w. f), TG 酶作用时间 50 min, pH 值 6~7; 浴比均为 20:1, 温度均为 50 °C, 该工艺处理后羊毛织物的毡缩率为 2.93%, 强力为 380.4 N, 强力损失率控制在 7.4%。

关键词 羊毛; 蛋白酶; TG 酶; 抗毡缩; 修复

中图分类号: TS 192.552 文献标志码: A

Application of transglutaminase to remedy of wool damage

ZHANG Ruiping^{1,2}, CAI Zaisheng¹

(1. College of Chemistry, Chemical Engineering and Biotechnology, Donghua University, Shanghai 201620, China;

2. Chemistry and Chemical Engineering College, Nantong University, Nantong, Jiangsu 226007, China)

Abstract Wool fabrics were finished with TG enzyme in order to decrease the damage of wool resulting from anti-felting treatment with protease. The remedy effect of TG enzyme to the damage of wool was studied. It was shown that TG enzyme can remedy the damage of wool caused by chemical pre-treatment and protease anti-felting finishing, increasing wool fabric strength and decreasing the alkali solubility. TG was capable of catalyzing covalent crosslinking of wool proteins. The optimum protease/TG anti-felting finishing conditions: dosage of protease, 1% (o. w. f); time, 30 min; pH = 8~9; dosage of TG, 2% (o. w. f); time, 50 min; pH = 6~7; bath ratio 20:1; and temperature, 50 °C. The percentage area shrinkage of the wool fabric treated by this optimal process was 2.93%, the strength was 380.4 N and the loss in strength was controlled within 7.4%.

Key words wool; protease; TG enzyme; anti-felting; remediation

目前,国内羊毛抗毡缩普遍采用的是较成熟的氯化法和氯化/树脂两步法。这 2 种方法以氯化处理为基础,易吸氯泛黄,对纤维强力损伤大,而且羊毛处理废水中存在的大量可吸附有机卤化物 AOX (Absorbable organic halogen)会污染环境,残留在纤维中会影响人体健康。近年来,国内外纷纷以立法的形式限制 AOX 的排放,在这种背景下,环境友好的酶法防毡缩成为研究热点^[1-5]。由于蛋白酶是水解

酶,其催化水解作用不只发生在表皮,鳞片层内部及角质层可能也受到了损伤,这是限制其工业化应用的关键问题。

本文针对传统氯化法和蛋白酶整理中存在的羊毛损伤问题,研究了 TG 酶对羊毛损伤的修复作用,以减少化学试剂和蛋白酶对羊毛纤维内部的损伤,以期对羊毛织物生物酶防毡缩整理的工业化提供参考。

1 试验部分

1.1 试验材料与试剂

纯羊毛织物半制品(经纱线密度19.23 tex × 2, 纬纱线密度28.6 tex × 2, 经密294根/10 cm, 纬密216根/10 cm, 面密度310 g/m²)。

二氯异氰尿酸钠(DCCA 工业用), 次氯酸钠(分析纯), 双氧水30%(分析纯), 水玻璃(工业品), 蛋白酶 Savinase 16L 活力为20 000 u/mL(诺维信), TG 酶(microbial transglutaminase)活力为100 u/g(日本)。

1.2 试验仪器

SHZ-82 恒温振荡水浴锅, YG701D 全自动缩水率试验机, YG026C 电子织物强力仪, JA2003 电子天平。

1.3 试验方法

1.3.1 前处理

H₂O₂ 处理条件: H₂O₂ 40 mL/L, 水玻璃1 g/L, 渗透剂1 g/L, 温度50 ℃, 浴比20:1, 时间60 min, pH 值8~9。DCCA 处理条件: 有效氯1%, 温度25 ℃, 浴比20:1, 时间60 min, pH 值4.0。NaClO 处理条件: 有效氯1%, 温度25 ℃, 浴比20:1, 时间60 min, pH 值3。脱氯工艺: Na₂SO₃ 3% (o. w. f), 温度30 ℃, 浴比20:1, 时间20 min, Na₂CO₃ 调节 pH 值至8~9, 处理时间8 min, 温度45 ℃^[6]。

1.3.2 酶处理

根据工艺参数配制酶液, 将羊毛浸入其中, 在一定温度处理一定时间, 取出烘干, 测定毡缩率、强力、碱溶度。

1.4 测试方法

1.4.1 羊毛纤维的碱溶度测定与计算

精确称取2.000 g 烘干恒重的羊毛试样, 用0.1 mol/L 氢氧化钠溶液100 mL 于65 ℃ 振荡处理1 h, 过滤, 再用蒸馏水和10 mL/L 的稀醋酸洗涤至中性, 于105~110 ℃ 烘至恒重^[6]。碱溶度 a 的计算公式为

$$a = \frac{2.000(1 - G) - W}{2.000(1 - G)} \times 100\%$$

式中: G 为含水率, %; W 为碱处理后残留试样的质量, g。

1.4.2 毡缩率的测定与计算

参照 GB 11051—1989《毛针织物经机洗后的松弛及毡化收缩试验方法》, FZ/T 70009—1999《毛纺织

产品经机洗后的松弛及毡化收缩试验方法》, 对毡缩率进行测定和计算。面积毡化收缩率 R 的计算公式为

$$R = (L_s + W_s - L_s W_s / 100) \times 100\%$$

式中: $L_s = (L_{RM} - L_{FM}) / L_{RM}$, $W_s = (W_{RM} - W_{FM}) / W_{RM}$; L_{RM} 为松弛后长度, mm; W_s 为平均宽度尺寸变化率, %; L_{FM} 为毡化后长度, mm; L_s 为平均长度尺寸变化率, %。

1.4.3 织物强力的测定

参照 GB/T 3923.1—1997《纺织品 织物拉伸性能 第1部分: 断裂强力和断裂伸长率的测定 条样法》对织物的强力进行测定。

2 结果与讨论

2.1 TG 酶对化学处理后羊毛损伤的修复

采用不同氧化剂 H₂O₂、DCCA、NaClO, 按 1.3.1 的方法对羊毛织物进行处理, 然后用 TG 酶处理。TG 酶用量4% (o. w. f), 温度50 ℃, 浴比20:1, 时间40 min, pH 值6~7。比较 TG 酶处理前后羊毛织物的强力和碱溶度, 结果如图1、2所示。

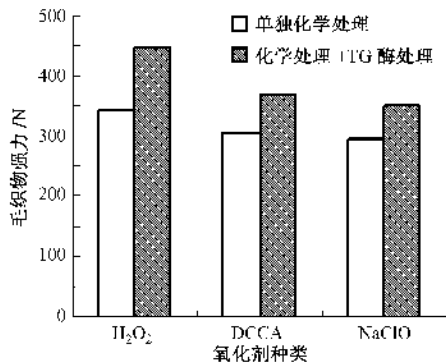


图1 TG 酶对不同化学前处理羊毛织物强力的影响

Fig.1 Effect of TG on tensile strength of wool fabrics after different chemical pretreatments

处理前羊毛织物的强力为410 N, 碱溶度为15.01%。由图1、2可知: H₂O₂ 处理织物经 TG 酶处理, 强力由343.6 N增至448.6 N, 碱溶度由18.34%降至16.03%; DCCA 处理织物经 TG 酶处理, 强力由305.6 N增至368 N, 碱溶度由18.95%降至17.12%; NaClO 处理织物经 TG 酶处理, 强力由295.5 N增至352 N, 碱溶度由18.55%降至18.25%。以上结果表明, TG 酶处理可以使不同氧化预处理羊毛的强力提高, 碱溶度下降。这一方面是由于在 TG 酶的催化作用, 使羊毛蛋白内部发生自身交联, 羊毛蛋白的

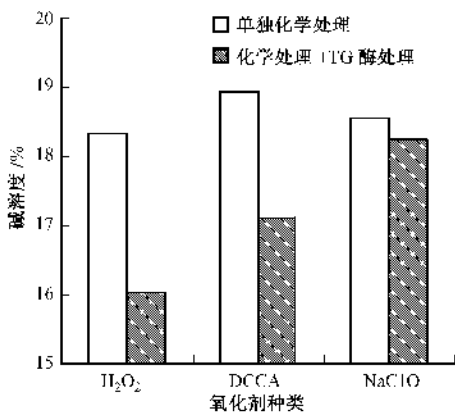


图 2 TG 酶对不同化学前处理羊毛织物碱溶度的影响

Fig.2 Effect of TG on alkali solubility of wool fabrics after different chemical pretreatments

化学稳定性提高;另外,伯胺作为酰基受体时,羊毛经过氧化降解后的小分子可以通过 TG 酶催化交联到羊毛蛋白上,使羊毛的碱溶度降低。以上结果和 TG 酶的催化特性分析表明 TG 酶处理可以修复羊毛的氧化损伤。

2.2 TG 酶对蛋白酶防毡缩羊毛的损伤修复

采用 H₂O₂ 前处理与蛋白酶结合对羊毛织物进行防毡缩整理^[7],H₂O₂ 预处理条件同 1.3.1。蛋白酶处理条件:温度 50 ℃,浴比 1:20,时间 40 min, pH 值 8~9。实验结果如图 3 所示。

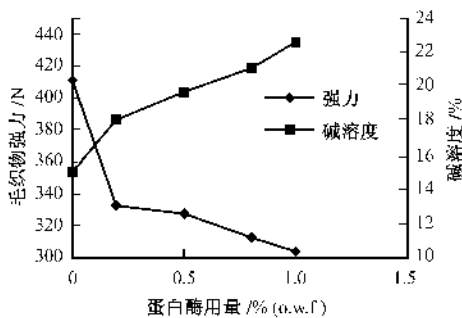


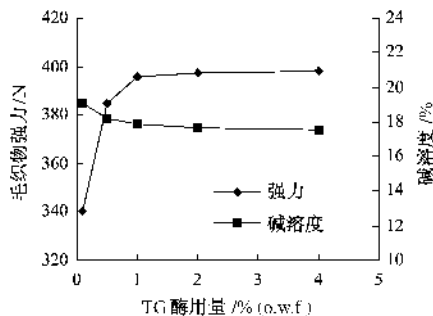
图 3 蛋白酶处理对羊毛织物强度和碱溶度的影响

Fig.3 Effect of protease anti-felting on wool fabrics strength and alkali solubility

从图 3 看出,随着蛋白酶用量的增加,织物强力下降,碱溶度增加,表明纤维损伤加剧,说明蛋白酶处理并不是理想的由表及里均匀水解,还存在着不均匀的纵向水解^[8]。

采取不同浓度的 TG 酶,以 H₂O₂ + 蛋白酶 + TG 酶工艺对羊毛织物进行整理,TG 酶处理条件为:温度 50 ℃,浴比 1:20,时间 40 min, pH 值 6~7。实验结果如图 4 所示。由图可见,随着 TG 酶用量的增

加,织物强力增加,最高能够恢复到 395.7 N,碱溶度下降,最低达到 17.5%,表明 TG 酶可以修复蛋白酶抗毡缩整理带来的纤维损伤。

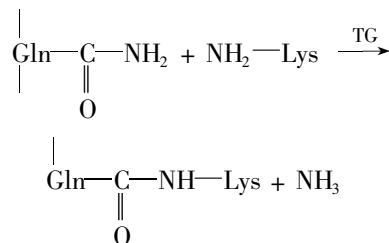


4 TG 酶处理对蛋白酶防缩羊毛织物强度和碱溶度的影响

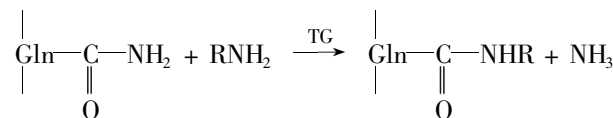
Fig.4 Effect of TG on protease anti-felting wool fabrics strength and alkali solubility

TG 酶是一种转移酶,它以肽键中的谷氨酰胺残基上的 γ -酰胺基作为酰基供体,根据酰基受体不同,可以催化如下反应^[9]。

1)蛋白质中赖氨酸残基的 γ -氨基作为酰基受体时,催化蛋白质的 Gln(谷氨酰胺, Glutamine)残基和 Lys(赖氨酸, Lysine)残基之间的交联反应,形成蛋白质分子内和分子间 ϵ -(γ -谷氨酰基)赖氨酸肽键和异肽键,使蛋白质分子发生交联,分子量增加。

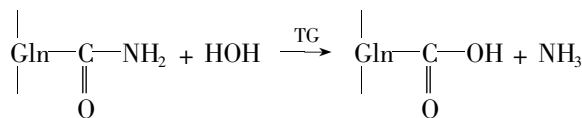


2)伯胺作为酰基受体时,催化蛋白质以及肽键中谷氨酰胺残基的 γ -酰胺基和伯胺之间的酰基-转移反应,形成蛋白质分子和小分子伯胺之间的连接。



上述反应在蛋白质、多肽以及伯胺之间导入共价键,将蛋白质分子交联起来。

3)当不存在伯胺时,水会成为酰基的受体,发生脱氨基化反应。



由于羊毛纤维中谷氨酸质量分数为 14%,赖氨酸残基为 3%,TG 酶可以催化羊毛纤维蛋白质分子

内的交联以及蛋白质和氨基酸之间的连接, 加强羊毛纤维蛋白质分子间的交联作用^[10], 从而使羊毛氧化损伤和蛋白酶解损伤得到修复。

2.3 联合处理工艺优化

为了进一步优化 TG 酶在羊毛生物酶防毡缩工艺中的应用, 采用 H₂O₂ + 蛋白酶 + TG 酶联合处理流程, 以蛋白酶 Sav 用量、TG 酶用量、蛋白酶 Sav 作用时间、TG 酶作用时间为 4 个因素, 设计正交试验, 以面积毡缩率和强力为指标, 正交试验结果如表 1 所示。

表 1 正交试验结果及分析表

Tab.1 Result and analyzing of the orthogonal test

| 试验号 | Sav 酶 | TG 酶 | Sav 酶作 | TG 酶作 | 试验指标 | |
|-----|-------------------|-------------------|-------------|-------------|-------|-------|
| | 用量/% (o. w. f) | 用量/% (o. w. f) | 用时间/ min | 用时间/ min | 毡缩率/% | 强力/N |
| 1 | 0.2 | 0.5 | 20 | 20 | 7.46 | 380.6 |
| 2 | 0.2 | 1.0 | 30 | 30 | 6.95 | 395.7 |
| 3 | 0.2 | 2.0 | 40 | 40 | 4.82 | 397.6 |
| 4 | 0.2 | 4.0 | 50 | 50 | 4.79 | 405.4 |
| 5 | 0.5 | 0.5 | 30 | 40 | 3.04 | 375.3 |
| 6 | 0.5 | 1.0 | 20 | 50 | 4.58 | 400.2 |
| 7 | 0.5 | 2.0 | 50 | 20 | 4.87 | 385.5 |
| 8 | 0.5 | 4.0 | 40 | 30 | 6.70 | 395.2 |
| 9 | 0.8 | 0.5 | 40 | 50 | 4.83 | 365.4 |
| 10 | 0.8 | 1.0 | 50 | 40 | 4.82 | 375.6 |
| 11 | 0.8 | 2.0 | 20 | 30 | 4.82 | 390.8 |
| 12 | 0.8 | 4.0 | 30 | 20 | 4.84 | 392.7 |
| 13 | 1.0 | 0.5 | 50 | 30 | 5.75 | 360.9 |
| 14 | 1.0 | 1.0 | 40 | 20 | 3.88 | 370.2 |
| 15 | 1.0 | 2.0 | 30 | 50 | 2.93 | 380.4 |
| 16 | 1.0 | 4.0 | 20 | 40 | 5.74 | 388.5 |
| 毡缩率 | K ₁ | 5.92 | 5.02 | 4.83 | 4.58 | |
| | K ₂ | 5.50 | 4.96 | 4.36 | 5.02 | |
| | K ₃ | 5.65 | 4.58 | 4.38 | 5.05 | |
| | K ₄ | 5.06 | 4.78 | 4.93 | 4.57 | |
| | R | 0.86 | 0.44 | 0.57 | 0.45 | |
| 强力 | K ₁ | 394.8 | 370.6 | 390.0 | 382.3 | |
| | K ₂ | 389.1 | 385.4 | 386.0 | 385.7 | |
| | K ₃ | 381.1 | 388.6 | 382.1 | 384.3 | |
| | K ₄ | 375.0 | 395.5 | 381.2 | 387.9 | |
| | R | 19.8 | 24.9 | 8.8 | 5.6 | |

由表 1 可知, 对毡缩率影响的顺序为: 蛋白酶 Sav 用量 > 蛋白酶 Sav 作用时间 > TG 酶作用时间 > TG 酶用量。对强力影响的顺序为: TG 酶用量 > 蛋白酶 Sav 用量 > 蛋白酶 Sav 作用时间 > TG 酶作用时间。综合考虑得出羊毛蛋白酶/TG 酶联合防毡缩的最佳工艺为: 蛋白酶 Sav 用量 1% (o. w. f), 蛋白酶 Sav 作用时间 30 min, pH 值 8 ~ 9; TG 酶用量 2% (o. w. f), TG 酶作用时间 50 min, pH 值 6 ~ 7; 浴比均为 1:20, 温度均为 50 °C 时, 羊毛毡缩率为 2.93%, 织物强力为 380.4 N, 强力损失率为 7.4%。

3 结 论

1) TG 酶处理可以修复 H₂O₂、DCCA、NaClO 氧化预处理和蛋白酶防毡缩处理对羊毛造成的损伤, 使羊毛织物强力增加, 碱溶度下降。TG 酶可以催化加强羊毛纤维蛋白分子的交联作用。

2) 羊毛蛋白酶/TG 酶联合防毡缩的最佳工艺为: 蛋白酶 Sav 用量 1% (o. w. f), 蛋白酶 Sav 作用时间 30 min, pH 值 8 ~ 9; TG 酶用量 2% (o. w. f), TG 酶作用时间 50 min, pH 值 6 ~ 7; 浴比均为 1:20。用此工艺处理时羊毛的毡缩率为 2.93%, 织物强力为 380.4 N, 强力损失率为 7.4%。

FZXB

参考文献:

- [1] LEVENE R. Applying proteases to confer improved shrink resistance to wool [J]. JSDC, 1996, 112(1): 6 - 10.
- [2] JOVANCIC P. A comparative study of two wool enzyme treatments [J]. Ind J Fiber Text Res, 2002, 27(4): 408 - 416.
- [3] CORNELL, RIVETT. The modification of the surface diffusion barrier of wool [J]. JSDC, 1993, 109(3): 296 - 303.
- [4] SHENAI V A. Wool enzyme reaction [J]. Indian Textile Journal, 2002, 112(11): 109 - 110.
- [5] LEVENE R. Wool fibers of enhanced luster obtained by enzymatic rescaling [J]. JSDC, 1995, 111(3): 352 - 359.
- [6] 金成襄. 染整工艺实验 [M]. 北京: 中国纺织出版社, 1992: 61 - 62.
JIN Xianxiang. Dyeing and Finishing Experiment [M]. Beijing: China Textile & Apparel Press, 1992: 61 - 62.
- [7] 樊增录, 戴瑾瑾. 前处理在羊毛针织物蛋白酶防毡缩整理中的作用 [J]. 毛纺科技, 2002(4): 25.
FAN Zenglu, DAI Jinjin. Action of pretreatments in shrink resistance of wool fabric treated by protease [J]. Wool Textile Journal, 2002(4): 25.
- [8] 周文龙. 酶在纺织中的应用 [M]. 北京: 中国纺织出版社, 2002: 201 - 233.
ZHOU Wenlong. Application of Enzyme on the Textile [M]. Beijing: China Textile & Apparel Press, 2002: 201 - 233.
- [9] 常中义, 江波, 王璋. 微生物 TG 酶的开发与应用 [J]. 食品科学, 2000, 21(9): 6 - 8.
CHANG Zhongyi, JIANG Bo, WANG Zhang. Development and application of microbial transglutaminase [J]. Food Science, 2000, 21(9): 6 - 8.
- [10] CORTEZ J, BONNER P L R. GRIFFIN M. Application of transglutaminase in the modification of wool textile [J]. Enzyme Microb Technol, 2004, 34: 64 - 72.