

文章编号:0253-9721(2010)02-0069-05

# 染整加工对牛奶蛋白纤维蛋白质含量的影响

王宗乾<sup>1</sup>, 李长龙<sup>1</sup>, 陈维国<sup>2</sup>

(1. 安徽工程科技学院 安徽省纺织面料重点实验室, 安徽 芜湖 241000;

2. 浙江理工大学, 浙江 杭州 310018)

**摘要** 牛奶蛋白纤维的蛋白质成分在染整加工过程中受到湿、热、酸碱、氧化剂等的影响,发生不同程度的水解和流失,将会影响牛奶蛋白纤维织物的品质和服用性能。为此,通过优化改良凯氏定氮法测试工艺,尝试以含氮量的变化来表征染整化学加工引起蛋白质成分的变化。研究表明:经优化的改良凯氏定氮法具有消化时间短,测试准确度高,操作方便等优点;采用该测试方法,揭示了湿热处理、漂白处理、酸碱处理及空白染浴处理条件下牛奶蛋白纤维蛋白质含量的变化规律,对制定牛奶蛋白纤维纺织品的染整工艺具有指导意义。

**关键词** 牛奶蛋白纤维; 凯氏定氮法; 蛋白质; 染整

中图分类号:TS 190.9 文献标志码:A

## Influence of dyeing and finishing on protein content of milk protein fiber

WANG Zongqian<sup>1</sup>, LI Changlong<sup>1</sup>, CHEN Weiguo<sup>2</sup>

(1. Anhui Key Laboratory of Textile Materials, Anhui University of Technology and Science, Wuhu, Anhui 241000, China;

2. Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China)

**Abstract** The quality and wearability of milk protein fabric would be influenced by its protein component that will be hydrolyzed and run off by humidity, heat, acid, alkali, and oxidizer during dyeing and finishing. For this reason, this paper tried to determine the change of the protein amount in milk protein fiber during the dyeing and finishing process by detecting the change of nitrogen content via the optimized Kjeldahl Nitrogen Analysis. The research revealed that the optimized Kjeldahl Nitrogen Analysis had the advantages of short digestion time, high precision, and easy operation. The change rule of protein content of milk protein fiber during wet and thermal treatment, bleaching, acid or alkaline treatment and blank dyeing was revealed by this test method. This research work may give a guidance for preparing the dyeing and finishing process of milk protein fiber.

**Key words** milk protein fiber; Kjeldahl Nitrogen; protein; dyeing and finishing

牛奶蛋白纤维是由牛奶酪素和丙烯腈在体系中发生接枝共聚反应后制成纺丝溶液,再经湿法纺丝制成的纤维,又称酪素改性腈纶或丙烯腈(AN)-酪素(Casein)接枝共聚纤维,它聚集了天然蛋白纤维和化学纤维的优点,深受消费者的欢迎。牛奶蛋白纤维织物在染整加工中如化学处理工艺不当,会引

起纤维中蛋白质的流失<sup>[1]</sup>。所以,对其在染整加工中蛋白质成分的分析十分重要。本文利用改良凯氏定氮分析方法,对牛奶蛋白纤维在染整加工中蛋白质的含量进行测试分析,这对制定牛奶蛋白纤维织物及其混纺织物的染整加工工艺具有一定的指导意义。

收稿日期:2009-02-16

修回日期:2009-07-15

基金项目:安徽工程科技学院青年科研基金资助项目(2007YQ005zd)

作者简介:王宗乾(1982—),男,讲师,硕士。研究方向为新型纺织品染整技术。陈维国,通讯作者, E-mail: wgchen62@126.com。

## 1 试验

### 1.1 原料及仪器

材料:1.52 dtex 牛奶蛋白纤维、牛奶蛋白纤维针织物、牛奶酪素(山西恒天纺织新纤维科技有限公司)。

药品:硫酸钾、硫酸铜、40% 氢氧化钠溶液、1% 硼酸吸收液、标准盐酸溶液、浓硫酸、30% 双氧水、对苯二胺、丙烯腈、氯化铵、田氏指示剂(10 mL 质量分数为 0.1% 的溴甲酚绿乙醇溶液加入 4 mL 质量分数为 0.1% 的甲基红乙醇溶液,摇匀,备用)、色氨酸、丝氨酸、碳酸氢钠、元明粉、冰醋酸(均为分析纯);MEGAFIX 红 B-2BF、Lanasol 红 6G、阳离子红 2GL、弱酸性红 B(均为商品)。

仪器:RY-15016 型红外染色机(上海龙灵)、凯氏烧瓶、改良凯氏蒸馏器、调温电炉、电子分析天平(准确至 0.001 g)等。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 牛奶蛋白纤维处理工艺

湿热处理工艺:将牛奶蛋白纤维置于红外染色机的染杯中,分别在 60、70、80、90、100 和 110 °C 处理 60 min,处理液为蒸馏水。热水处理后,在空气中晾干。

漂白工艺:将牛奶蛋白纤维分别在温度为 75、90 °C 的双氧水漂白液中处理 30、45、60、90、120 min,水洗,在空气中自然晾干。其漂白处理液中 30% 双氧水质量浓度为 15 g/L,硅酸钠质量浓度为 3.5 g/L。

酸碱处理工艺:将牛奶蛋白纤维分别在温度为 50、70、90 °C 和 pH 值分别为 2、4、7、9 和 11 的溶液中处理 60 min。处理后水洗,在空气中自然晾干。处理液的 pH 值分别用冰醋酸和碳酸钠进行调节。

空白染浴处理工艺:目的是模拟染色工艺,并测试不同染料染色工艺条件下牛奶蛋白纤维含氮量的流失情况。为避免染料本身氮元素对测试结果的影响,染色组分中不加染料,牛奶蛋白纤维在空白染浴中处理,试验选用 MEGAFIX、Lanasol、阳离子、弱酸性染料,在浴比为 1:50 的条件下严格按照各自的染色工艺对牛奶蛋白纤维进行处理,探讨不同染色工艺时牛奶蛋白纤维的蛋白质损失情况。牛奶蛋白纤维染色后,水洗,在空气中自然晾干。其中 MEGAFIX 红 B-2BF 的空白染色工艺为:室温入染,染浴 pH 值为 4~5,染色温度为 90 °C,染色时间为

60 min,固色温度为 80 °C,固色时间为 30 min,碳酸氢钠质量浓度为 20 g/L。Lanasol 红 6G 空白染色工艺为:室温入染,染浴 pH 值为 6~7,元明粉质量浓度为 80 g/L,染色温度为 90 °C,染色时间为 20 min。阳离子红 2GL 空白染色工艺为:室温入染,冰醋酸用量为 3% (o. w. f),染色温度为 95 °C,染色时间为 30 min。弱酸性红 B 空白染色工艺为:元明粉用量为 15% (o. w. f),用冰醋酸调节 pH 值为 4.5,染色温度为 98 °C,染色时间为 60 min。

#### 1.2.2 改良凯氏定氮工艺性能分析

常规凯氏定氮法对牛奶织物含氮量进行测试具有操作繁琐,耗时长,试剂消耗量大的缺点。通过对常规凯氏定氮工艺中消化步骤优化得到的改良凯氏定氮工艺<sup>[2]</sup>具有能快速测试分析牛奶织物含氮量的优点。通过对不同标准物的含氮量进行常规凯氏定氮工艺和改良凯氏定氮工艺的对比测试,计算改良凯氏定氮工艺的标准差系数<sup>[3]</sup>,并进行测试准确度的分析。

#### 1.2.3 牛奶蛋白纤维蛋白质测试

采用改良凯氏定氮工艺对处理过的牛奶蛋白纤维进行测试分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 改良凯氏定氮工艺及性能评价

以消化时间为评价指标,对消化液的用量、催化剂的组成和用量 3 个工艺因素进行正交试验优化<sup>[3]</sup>,得出了改良凯氏定氮工艺最佳工艺参数<sup>[2]</sup>。为了评价改良凯氏定氮工艺对样品含氮量的测试精度,用改良凯氏定氮工艺与常规凯氏定氮工艺(GB/T 5009.5—2003)分别测定不同样品的含氮量,测试结果见表 1。

表 1 不同试样的含氮量

Tab.1 Nitrogen content of different samples %

样品标号	改良凯氏定氮	常规凯氏定氮	二者差值
对苯二胺	25.96	25.95	0.01
丙烯腈	26.19	26.31	-0.12
氯化铵	25.36	25.43	-0.07
色氨酸	13.57	13.67	-0.10
丝氨酸	13.32	13.24	0.08

由表 1 可知,改良凯氏定氮工艺与常规凯氏定氮工艺对上述 5 种试样的含氮量测试结果不尽相同。但数理统计理论认为<sup>[4]</sup>,若 2 种分析方法之间无系统误差,当测定次数无限多时,2 种分析方法测

定值差值的平均值应为0,在有限次测定中,2种分析方法测定值差值的平均值虽不一定为0,但与0之间应无显著差异。

为表征2种测试方法是否存在显著性差异,检验改良凯氏定氮法与常规凯氏定氮法测试结果差值的平均值与0之间是否有显著性差异<sup>[5]</sup>。计算求得 $t_{0.025,5} = 2.57$ ,而改良凯氏定氮法与常规凯氏定氮法测试结果差值的平均值为 $0.015 \leq t_{0.025,5}$ ,所以假设检验成立,表明2种方法测试结果一致。

为检验改良凯氏定氮法的准确度,选用改良凯氏定氮工艺与常规凯氏定氮工艺(GB/T 5009.5—2003)分别测定相同质量和批次的牛奶蛋白纤维的含氮量,结果如表2所示。

表2 改良凯氏定氮工艺与常规凯氏定氮工艺的准确度对比

Tab.2 Precision comparison between optimized and traditional Kjeldahl Nitrogen Analysis %

牛奶蛋白纤维样品	改良凯氏定氮法	常规凯氏定氮法
1	19.13	19.20
2	19.26	19.34
3	19.05	19.14
4	19.32	19.28
5	19.23	19.06

由表2可知,改良凯氏定氮工艺与常规凯氏定氮工艺对同批次的牛奶蛋白纤维含氮量测试结果略有差异,若选用标准差系数(CV,又称标准变异系数,计算公式为 $CV = \sigma/\mu$ ,其中 $\sigma$ 为标准差, $\mu$ 为平均数,反映单位均值上的离散程度)对2种测试方法进行分析,则可以判断哪种方法的准确度更高<sup>[6-7]</sup>。

经计算可得,改良凯氏定氮工艺与常规凯氏定氮工艺的标准差系数分别为0.457%和0.522%,表明改良凯氏定氮工艺对牛奶蛋白纤维含氮量的测试数据离散程度较小,对牛奶蛋白纤维含氮量的测试准确度较高。

## 2.2 染整加工对纤维含氮量的影响

### 2.2.1 湿热处理对含氮量的影响

将改良凯氏定氮工艺应用到经湿热处理的牛奶蛋白纤维的含氮量测试中,湿热处理工艺见1.2.1。牛奶蛋白纤维的含氮量测试结果如图1所示。

由于牛奶蛋白纤维是由牛奶酪素和丙烯腈在体系中发生接枝共聚反应形成的共混体,其中蛋白质组分为牛奶酪素,通过测试可知,牛奶酪素的含氮量

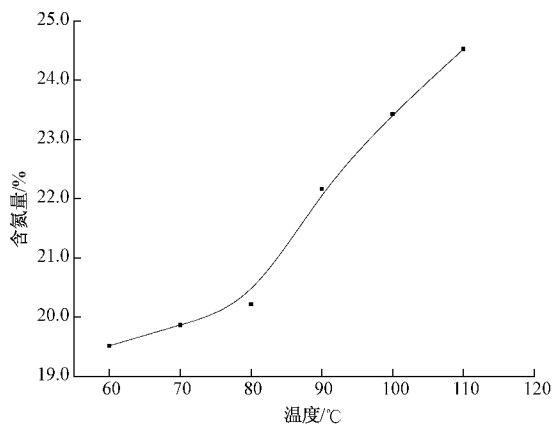


图1 湿热处理对含氮量的影响

Fig.1 Nitrogen content changes during wet heat treatment

为14.71%,丙烯腈( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ )组分的含氮量可以根据其分子式计算得出,为26.42%。由图1可知:不同温度下湿热处理后,牛奶蛋白纤维的含氮量差别很大,含氮量的改变表明牛奶蛋白纤维中蛋白质组分与丙烯腈组分含量比例发生变化。含氮量的提高表明,牛奶蛋白纤维在染整过程中蛋白质组分产生了不同程度的流失:高温时的湿热处理,特别是温度高于90 °C时,含氮量急剧升高,表明牛奶蛋白纤维中的蛋白质损失严重;低温时湿热处理后的牛奶蛋白纤维含氮量变化不大,表明牛奶蛋白纤维中的蛋白质损失不严重。因此,牛奶蛋白纤维的湿热处理温度不应高于90 °C。

### 2.2.2 漂白工艺对含氮量的影响

将改良凯氏定氮工艺应用到漂白工艺处理后牛奶蛋白纤维的含氮量测试中,漂白处理工艺见1.2.1。含氮量测试结果如图2所示。

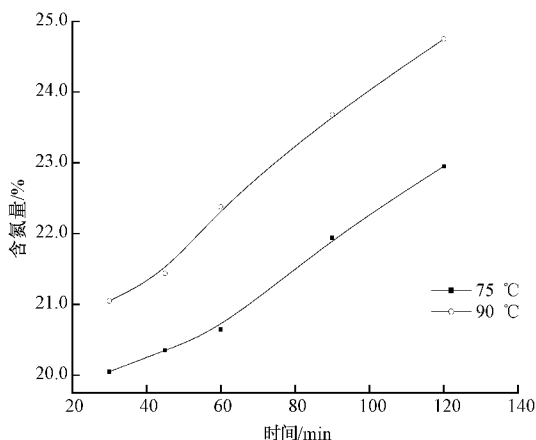


图2 漂白处理对含氮量的影响

Fig.2 Nitrogen content changes during bleaching

由图 2 可知:90 ℃ 下漂白,当时间大于 45 min 时,牛奶蛋白纤维的含氮量急剧上升,表明高温条件下,双氧水对牛奶蛋白组分破坏严重;75 ℃ 下漂白,当时间不大于 60 min 时,牛奶蛋白纤维的含氮量可控制在 20.5% 附近,蛋白组分损失不是特别严重,但随着漂白时间的延长,牛奶蛋白纤维中蛋白质损失也逐渐严重。因此,牛奶蛋白纤维的漂白工艺应控制在低温条件,漂白时间不宜超过 60 min。

### 2.2.3 酸碱处理对含氮量的影响

将改良凯氏定氮工艺应用到酸碱工艺处理后牛奶蛋白纤维的含氮量测试中,酸碱处理工艺见 1.2.1。含氮量测试结果如图 3 所示。

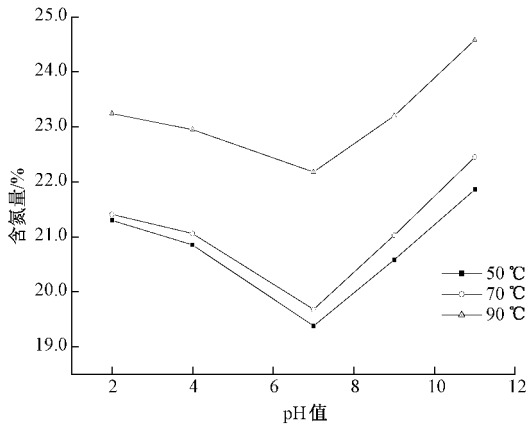


图 3 酸碱处理对含氮量的影响

Fig. 3 Nitrogen content changes during acid and base treatment

由图 3 可知,不同温度下酸碱处理后,牛奶蛋白纤维的含氮量变化趋势基本一致,随着温度的升高,牛奶蛋白纤维的含氮量也逐渐升高,表明较高温度下酸碱处理都将加速蛋白组分的水解,造成蛋白质的流失。从同一处理温度下牛奶蛋白纤维的含氮量变化来看,碱性条件下曲线的斜率远远大于酸性条件下含氮量变化的斜率。这是由于牛奶蛋白纤维中蛋白组分对酸相对稳定,只有在酸性特别强,处理温度又比较高时,蛋白质组分才会发生水解反应,造成牛奶蛋白纤维的蛋白质流失。因此,牛奶蛋白纤维织物可以选择在弱酸条件下进行低温染色。

### 2.2.4 空白染浴处理对含氮量的影响

将改良凯氏定氮工艺应用到空白染浴工艺处理后牛奶蛋白纤维的含氮量测试中,空白染浴处理工艺见 1.2.1。含氮量测试结果如表 3 所示。

由表 3 可知,经空白染浴工艺处理后,牛奶蛋白纤维的含氮量发生不同程度的升高,表明牛奶蛋白纤维在染色过程中蛋白质组分会流失。为最大限度

表 3 不同空白染浴处理后牛奶

蛋白纤维含氮量测试结果

Tab. 3 Nitrogen content results of milk protein fiber under different blank dyeing treatment

空白染浴处理条件	含氮量/%
未处理牛奶蛋白纤维	19.20
MEGAFIX 红 B-2BF	23.65
Lanasol 红 6G	22.01
阳离子红 2GL	21.35
弱酸性红 B	22.10

地保护牛奶蛋白纤维的优良性能,研发适宜牛奶蛋白纤维的新型低损伤染整工艺十分必要。

## 3 结 论

1) 改良凯氏定氮工艺与常规凯氏定氮工艺测试结果一致,改良凯氏定氮工艺对牛奶蛋白纤维含氮量的测试数据离散程度较小,准确度较高,所需消化时间最短。

2) 牛奶蛋白纤维的湿热处理温度不应高于 90 ℃;漂白工艺应控制在低温条件下,且时间不宜超过 60 min。碱性条件下牛奶蛋白纤维的蛋白质损失程度更加显著,但牛奶蛋白纤维织物可以在弱酸性条件下进行低温染色。

FZXB

### 参考文献:

- [1] 邓沁兰. 牛奶蛋白纤维织物的染整工艺探讨[J]. 印染, 2006(5): 26-28.  
DENG Qinlan. Wet processing of milk protein fiber fabric[J]. Dyeing & Finishing, 2006(5): 26-28.
- [2] 王宗乾,程龙,丘小永,等. 凯氏定氮法测定牛奶纤维蛋白质含量[J]. 印染, 2008(12): 32-34.  
WANG Zongqian, CHENG Long, QIU Xiaoyong, et al. Determination of protein content in milk fiber with Kjeldahl nitrogen analysis[J]. Dyeing & Finishing, 2008(12): 32-34.
- [3] 陈辉,刘振林,张忠义. 凯氏定氮法测定牛奶中蛋白质的不确定度分析[J]. 中国卫生检验, 2004(3): 373-374.  
CHEN Hui, LIU Zhenlin, ZHANG Zhongyi. Evaluation of uncertainty for determination of protein content in milk by Kjeldahl method[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2004(3): 373-374.
- [4] 卢纹岱. 统计分析[M]. 北京: 电子工业出版社, 2000: 284-297.  
LU Wendai. Statistical Analysis[M]. Beijing: Electronic Engineering Publishing Company, 2000: 284-297.

(下转第 80 页)

DONG Shaowei. Application of plasma technology in textile dyeing and finishing[J]. Dyeing and Finishing Technology, 2005,27(7):12-16.

[ 6 ] 蔡再生,邱夷平. 棉织物常压等离子体处理退浆[J]. 印染,2005(22):12-15.

CAI Zaisheng, QIU Yiping. Atmospheric pressure plasma aided desizing of cotton fabric[J]. Dyeing & Finishing, 2005 (22):12-15.

[ 7 ] 陈森,陈英. 低温等离子体处理对棉织物碱退浆的影响[J]. 印染,2006(21):4-6.

CHEN Sen, CHEN Ying. Effect of low temperature plasma treatment on alkali desizing of cotton fabric[J]. Dyeing & Finishing, 2006(21):4-6.

[ 8 ] 李弛,唐晓亮,严治仁. 米量级常压等离子体改性装置及其在纺织材料改性中的应用[J]. 核聚变与等离子体物理,2008,28(2):182-186.

LI Chi, TANG Xiaoliang, YAN Zhiren. Metre - scale atmospheric plasma modification equipment and its application to textile materials[J]. Nuclear Fusion and Plasma Physics, 2008,28(2):182-186.

[ 9 ] SUN D, STYLIOS G K. Effect of low temperature plasma treatment on the scouring and dyeing of natural fabrics[J]. Textile Research, 2004,74(9):751-756.

[ 10 ] CAI Zaisheng. Preliminary investigation of atmospheric pressure plasma-aided desizing for cotton fabrics[J]. AATCC Review, 2002(10):19-21.

(上接第 72 页)

[ 5 ] 汪荣鑫. 数理统计[M]. 西安:西安交通大学出版社, 2004:90-96.

WANG Rongxin. Mathematical Statistics[M]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 2004: 90-96.

[ 6 ] 宁正祥. 食品成分分析手册[M]. 北京:中国轻工业出版社,1998.

NING Zhengxiang. Food Ingredient Analysis Manual[M]. Beijing: China Light Industry Press, 1998.

[ 7 ] 大连轻工业学院,华南理工大学,郑州轻工业学院,等. 食品分析[M]. 北京:中国轻工业出版社,1994: 221-226.

Dalian Institute of Light Industry, South China University of Technology, Light Engineering Institutes of Zhengzhou, et al. Food Analysis[M]. Beijing: China Light Industry Press, 1994:221-226.