

棉针织物酶促茶叶色素生态染色

贾维妮^{1,2}, 梁金存¹

(1.南通大学 杏林学院, 江苏 南通 226099;

2.南通大学 纺织服装学院, 江苏 南通 226019)

摘要:探究了漆酶酶促茶叶色素的催化氧化作用及其在棉针织物染色中的应用。分别考察了漆酶用量、温度、时间以及pH值对茶叶色素催化氧化效果的影响和染色温度、染色时间以及染色pH值对棉针织物的染色效果的影响。并采用红外光谱对催化前后茶叶色素结构进行了表征,对染色棉织物进行耐摩擦色牢度、耐皂洗色牢度、耐日晒色牢度测试。结果表明,酶促茶叶色素的最佳工艺条件为酶浓度40 g/L、温度50 ℃、时间120 min、处理pH值为5.0,对棉针织物最优染色工艺条件为温度90 ℃、时间90 min、pH值为6.0,此时染色棉针织物的耐摩擦色牢度、耐皂洗色牢度优良。

关键词:漆酶;茶叶色素;催化氧化;染色;棉针织物

中图分类号:TS 193.62

文献标志码:A

文章编号:1000-4033(2016)12-0084-04

Biological Dyeing of Cotton Fabric by Laccase Catalysed Tea Pigment

Jia Weini^{1,2}, Liang Jincun¹

(1.Xinglin College, Nantong University, Nantong, Jiangsu 226009, China;

2.School of Textile and Clothing, Nantong University, Nantong, Jiangsu 226019, China)

Abstract:The effect of laccase on the catalytic oxidation of tea pigment and its applications in textile dyeing were explored. The effects of laccase enzyme dosage, treatment temperature, time and pH in the processing on the catalytic oxidation were discussed, as well as the effects of dyeing temperature, time and pH on cotton fabrics. The structure of tea pigments before and after the catalytic was analyzed through the infrared spectrum. And the properties such as rubbing, washing fastness and sunlight fastness of dyed fabric were tested. The results show that the optimum conditions for enzyme processing is that enzyme concentration is 40 g/L, temperature is 50 ℃, time is 120 minutes, pH value is 5.0, and optimal dyeing process conditions are that the temperature is 90 ℃, time is 90 minutes, pH value is 6.0, and in this case the color fastness to rubbing and washing is good.

Key words:Laccase; Tea Pigment; Catalytic Oxidation; Dyeing; Cotton Knitted Fabric

随着人们对生活环境要求的提高,对纺织品安全性能的要求越来越高,因此天然染料染色成为了当前的一个研究热点^[1-2]。在棉织物生态染色方面,可以应用的天然染料并不多,且染色效果也不是很理想,如染色深度不够、染色牢度差等问题。我国的茶资源丰富,因此用其作为天然染料进行染色具有

广阔的开发前景。

茶多酚是含酚基物质组成的纯天然复合物,其主要的成分是儿茶素^[3-4],其化学结构见图1。儿茶素类物质含有酚性羟基,极易发生聚合、氧化、缩合等。

茶叶色素对纺织品染色是利用媒染法来获得良好的染色效果。目前常用的媒染剂主要有氯化亚

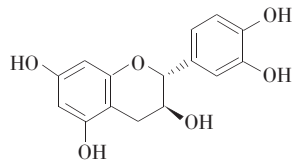


图1 儿茶素的化学结构

锡、硫酸铜、重铬酸钾、氯化铬、醋酸铁、消石灰、锡酸钠等化学试剂^[5-6]。但是,媒染剂的使用对环境造成了污染,不符合生态染色的要求。

基金项目:南通大学自然科学研究课题(2014K127)。

专利名称:一种含酶促茶叶色素的纺织品的染色方法(ZL 201610138047.3)。

作者简介:贾维妮(1977—),女,副教授,博士生。主要从事纺织品生态染整加工方面的研究工作。

漆酶是一种含有 4 个铜离子的多酚氧化酶,能够催化金属化合物、生物色素、芳胺类、羧酸类、酚类物质等^[7]。含有茶多酚的茶叶色素是漆酶合适的底物。

本文利用漆酶的催化氧化作用处理茶叶色素而产生深色效应,来实现了无盐、无化学媒染剂的清洁染色,以此减少对环境的污染,实现纺织品的生态染色。

1 试验部分

1.1 试验材料与仪器

织物:漂白纯棉针织物。

染化料:漆酶(46.6 U/g,美国 Novozymes 公司),普洱茶(市售);氨水、盐酸(质量分数 37%~38%)、冰醋酸(均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司),NaOH(化学纯,国药集团化学试剂有限公司)。

仪器:DHG-9076A 电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司),Spectrum 723 型可见分光光度计(上海光谱仪器有限公司),SF650 计算机测配色仪(美国 Datacolor 公司),YB571-II 型摩擦牢度仪(温州大荣纺织标准仪器厂),GYROWASH415 水洗、干洗色牢度机(美国 James H Heal 公司),NICOLET NEXUS470 型傅里叶变换红外光谱仪(美国尼高力公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 茶叶色素提取

将 6 g 的普洱茶置于盛有 500 mL 蒸馏水的烧杯中,用氢氧化钠调节 pH 值为 8~9,加热至沸并持续 60 min。

1.2.2 漆酶酶促工艺

采用漆酶酶促茶叶色素染液的催化氧化反应,工艺条件如下:

酶	40 g/L
pH 值	5.0
处理温度	50 ℃
处理时间	120 min

1.2.3 棉织物染色工艺

将得到的染液对棉针织物进行染色,工艺条件如下:

pH 值	3.5
浴比	1:30
温度	90 ℃
时间	90 min

1.3 测试方法

1.3.1 吸光度

采用 Spectrum 723 型可见分光光度计测试。

1.3.2 红外光谱

用 NICOLET NEXUS470 型傅里叶变换红外光谱仪对酶促前后茶叶色素进行红外光谱测试。

1.3.3 K/S 值

在 SF650 型计算机测配色仪器上进行测试。

1.3.4 色牢度

按照 GB/T 3920—2008《纺织品 色牢度试验 耐摩擦色牢度》、GB/T 3921—2008《纺织品 色牢度试验 耐皂洗色牢度》和 GB/T 8427—2008《纺织品 色牢度试验 耐人造光色牢度:氙弧》对染色后织物进行耐摩擦色牢度、耐皂洗色牢度及耐日晒色牢度测试。

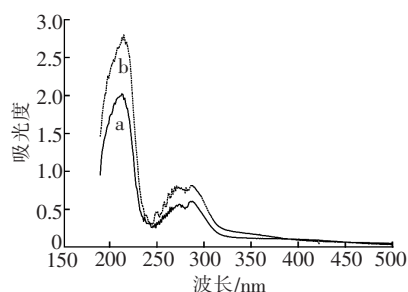
2 结果与讨论

2.1 茶叶色素提取

2.1.1 漆酶酶促茶叶色素溶液的吸收光谱

为了证明漆酶对茶叶色素具有催化氧化作用,首先比较漆酶酶促前后茶叶色素溶液的紫外吸收光谱,结果见图 2。

由图 2 可知,茶叶色素提取液和漆酶酶促处理茶叶色素提取液在 228、269、285 nm 都有吸收,但漆酶酶促茶叶色素提取液的峰值比茶叶色素提取液的要高。主要原因是茶叶中的茶多酚在提取过程中受到空气中氧气的氧化作用也生成茶叶色素,而漆酶酶促茶叶色



注:曲线 a 为未经酶处理茶叶色素提取液吸收光谱,曲线 b 为漆酶酶促处理茶叶色素提取液吸收光谱。

图 2 漆酶酶促前后茶叶色素溶液的吸光谱曲线

素在漆酶催化氧化作用下茶多酚转化为茶色素的量更多。

2.1.2 漆酶酶促茶叶色素工艺优化

a. 漆酶用量

参照 1.2.2 工艺,改变漆酶用量,进行酶促反应,讨论漆酶用量对酶促效果的影响,结果见图 3。

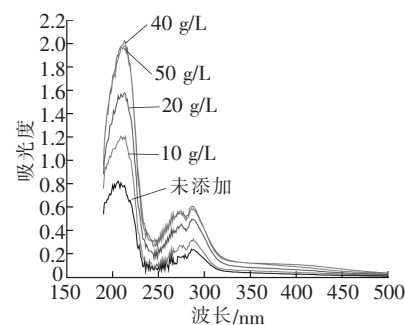


图 3 漆酶用量对酶促效果的影响

由图 3 可知,在茶叶色素未经酶处理的情况下,茶叶色素的吸光度较经酶促处理的小。由此可以判定,漆酶对茶叶色素产生了一定的催化氧化作用,使茶叶色素色深增加。随着酶用量的增加,染液的吸光度随之增加,说明茶叶色素转化率提高。当酶用量增加到一定程度后,染液吸光度增加趋势减缓。因此,选择漆酶用量为 40 g/L。

b. 酶促时间

参照 1.2.2 工艺,改变酶促时间,进行酶促反应,讨论时间对酶促效果的影响,结果见图 4。

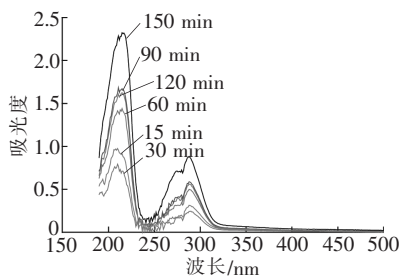


图4 酶促时间对酶促效果的影响

由图4可知,随着酶处理时间的延长,染液吸光度出现上升趋势,染液的颜色由透明的深褐色逐渐变为浑浊的红褐色,这可能是因为随着处理时间的延长,更多茶多酚在漆酶作用下氧化成邻醌,再缩聚成茶黄素、茶红素等物质,使茶黄素和茶红素含量增加,同时茶黄素和茶红素又进一步氧化聚合成茶褐素,使茶褐素不断积累^[8-9]。因此,选择酶处理时间为120 min。

c. 酶促反应 pH 值

参照1.2.2工艺,改变pH值,进行酶促反应,讨论酶促反应pH值对酶促效果的影响,结果见图5。

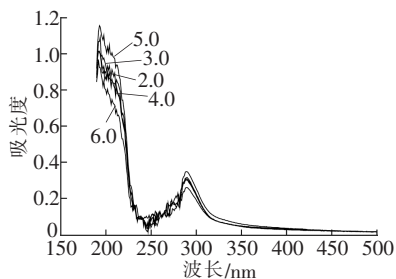


图5 酶促 pH 值对酶促效果的影响

由图5可知,在pH值为5左右时,提取的茶叶色素溶液的吸光度较高。而反应液pH值升高或者下降,提取的茶叶色素溶液吸光度都有所下降,因此得到漆酶酶促茶叶色素的最适合pH值为5.0。造成这种现象的原因主要是因为此真菌漆酶自身的最适反应pH值为5,此条件下,漆酶表现出较高的活性,从而酶促茶多酚氧化反应效果也较好。

d. 酶促温度

参照1.2.2工艺,改变酶促温

度,进行酶促反应,讨论温度对酶促效果的影响,结果见图6。

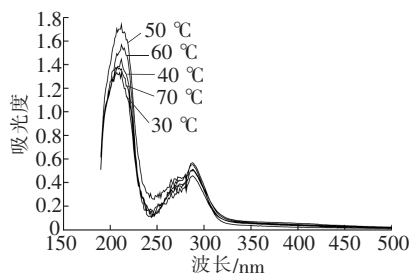
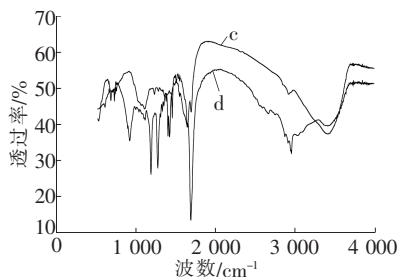


图6 温度对酶促效果的影响

由图6可知,随着处理温度的升高,染液吸光度先是迅速增加,然后缓慢下降。可能是由于初期茶叶色素量充足,随着酶处理温度的升高,酶活性增加,色素被催化氧化,使染液的颜色加深,即吸光度变大。但是,随着温度的升高,吸光度缓慢下降。因此,选择酶处理温度为50 °C。

2.1.3 茶叶色素红外吸收光谱的比较

对在最适宜条件下提取的茶叶色素和漆酶酶促茶叶色素分别进行红外光谱试测,从基团变化分析其催化氧化反应过程,红外测试结果见图7。



注:曲线c是未经酶处理茶叶色素提取液的红外光谱;曲线d是经漆酶酶促处理茶叶色素提取液的红外光谱。

图7 未经酶处理和经酶处理茶叶色素的红外光谱

由图7可知,与未经酶处理的相比,经酶处理的茶叶色素吸收光谱在3419 cm^{-1} 处吸收峰减弱,而在1697 cm^{-1} 处明显增加。主要由于茶叶色素中的酚羟基在漆酶催化氧化作用下形成醌式结构,羰基

增加。在2926 cm^{-1} 处吸收峰增加,主要由于茶叶色素在漆酶作用下氧化聚合形成大分子结构的茶褐素,增加了结构中的C—H伸缩振动。由此可以判断,在漆酶催化氧化作用下,茶叶色素经氧化聚合形成茶褐素,颜色深度增加。

2.2 酶促茶叶色素对棉针织物的染色

2.2.1 染色效果比较

为了体现酶促效果,首先比较了棉针织物标准样、茶叶色素染色棉针织物和酶促茶叶色素染色棉针织物的K/S值,结果见表1。

表1 不同染色方式下棉针织物的K/S值

染色方式	K/S 值
标准样(未染色)	0.086
酶促茶叶色素染色	0.919
茶叶色素直接染色	0.526

由表1可知,经酶促后茶叶色素染色棉针织物的色深度相比茶叶色素直接染色有所提高。

2.2.2 染色工艺优化

依据2.1漆酶酶促茶叶色素提取工艺分析结果,在漆酶用量40 g/L,时间120 min,温度50 °C,酶促反应pH值为5.0的条件下进行酶促茶叶色素提取,所得提取色素溶液用于对棉针织物进行染色,考察不同染色条件对染色效果的影响。

a. 染色时间

参照1.2.3工艺,单独改变染色时间,考察染色时间对棉针织物染色效果的影响,结果见图8。

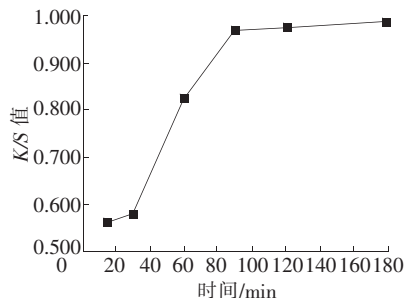


图8 时间对棉针织物染色效果的影响
由图8可知,随着染色时间的

延长,棉织物 K/S 值先增大且增加速度较快,到 90 min 左右达到最大值,继而增加幅度减少。原因可能是,随着染色时间的延长,吸附在棉纤维表面的茶叶色素逐渐增多,纤维内外的浓度差增大,扩散进入纤维内部的色素增多,所以棉纤维得色加深, K/S 增大。因此,选择棉染色时间为 90 min。

b. 染液 pH 值

参照 1.2.3 工艺,单独改变染液 pH 值,考察染液 pH 值对棉针织物染色效果的影响,结果见图 9。

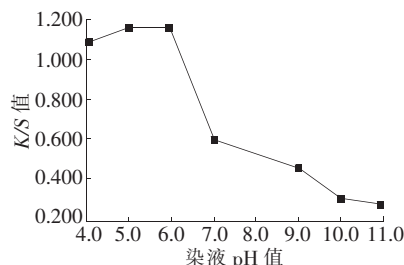


图 9 pH 值对棉针织物染色效果的影响

由图 9 可以看出,在酸性条件下,棉针织物 K/S 值较大,在 pH 值为 6.0 时出现最大值。随着 pH 值的增大,棉针织物 K/S 值减小且幅度较大,且碱性越强,棉针织物色深值越小。原因可能是,在酸性条件下,经酶促氧化作用下形成的茶褐色在酸性条件下较稳定,而碱性条件下可能会破坏色素结构。因此,选择染色 pH 值为 6.0。

c. 染色温度

在染液 pH 值为 6.0,时间为 90 min 条件下单独改变染色温度,考察染色温度对棉针织物染色性能的影响,结果见图 10。

由图 10 可知,随着染色温度的升高,棉针织物 K/S 值逐渐增大,在 50~80 ℃时,棉针织物 K/S 值增加幅度缓慢,而在 80~90 ℃时,棉针织物 K/S 值增加幅度较大,90~100 ℃时,棉针织物 K/S 值增加不是很明显。原因可能是,经

表 2 染色棉针织物色牢度测试

染色方式	织物颜色	耐日晒色牢度等级/级	耐摩擦色牢度等级/级		耐皂洗色牢度等级/级		
			干摩	湿摩	变色	棉沾色	毛沾色
茶叶色素直接染色	浅棕色	2~3	4	2~3	2~3	3~4	3~4
酶促茶叶色素染色	浅棕色	2~3	4~5	2~3	2~3	3~4	4

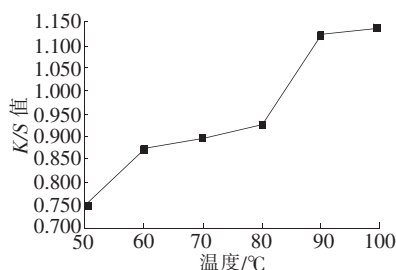


图 10 温度对棉针织物染色效果的影响

催化氧化后的茶叶色素随着染色温度的提高,在纤维表面的扩散速率加快,扩散进入纤维内部的茶叶色素增加,棉纤维得色加深, K/S 值增大。既要考虑效果提高的幅度,又要考虑能源消耗问题,因此,选择染色温度为 90 ℃。

2.2.3 色牢度测试

对染色棉针织物进行色牢度测试,结果见表 2。

由表 2 可知,茶叶色素对棉针织物染色后得到浅棕色,耐摩擦色牢度、耐水洗色牢度均较好,但耐日晒色牢度不够理想,将在后续试验中进一步研究。而酶促茶叶色素染色棉针织物色牢度比直接染色棉针织物色牢度略有提高,主要原因是茶叶色素中的茶多酚在漆酶酶促作用下氧化聚合形成茶黄素和茶红素,进而形成茶褐素^[10]。

3 结论

3.1 漆酶酶促茶叶色素优化后工艺为酶用量为 40 g/L,时间为 120 min,温度为 50 ℃,酶促反应 pH 值为 5.0。

3.2 酶促茶叶色素对棉针织物的染色优化后工艺为温度为 90 ℃,时间为 90 min,染液 pH 值为 6.0。目前深染性还没有达到理想效果,在此方面将会进一步研究。

3.3 红外光谱结果表明,茶叶色素中茶多酚经漆酶酶促氧化聚合形成更多茶褐素,有助于织物染色。

3.4 经漆酶处理茶叶色素染色的织物具有较好的耐皂洗色牢度和耐摩擦色牢度,但是织物的耐日晒牢度不够理想,只能达到 2~3 级。

参考文献

- [1]李辉芹,巩继贤.天然染料的应用现状与研究新进展[J].染料与染色,2003,(4):36-38.
- [2]PAU I R.天然染料分类、提取和牢度性能[J].周秀会,译.国外纺织技术,1997(10):22-25.
- [3]黄厚泽,谭明雄,李冬青.天然植物色素的提取与染色[J].大众科技,2010(10):138-139.
- [4]方祥,李斌,陈栋,等.普洱茶功效成分及其品质形成机理研究进展[J].食品工业科技,2008,29(6):313-316.
- [5]黄旭明,王燕,蔡再生.茶叶染料对真丝绸染色性能初探[J].丝绸,2005(6):31-33.
- [6]黄旭明,王燕,蔡再生.茶叶染料对真丝绸媒染染色性能初探[J].印染助剂,2006,23(5):37-39.
- [7]胡平平,付时雨.漆酶催化活性中心结构及其特性研究进展[J].林产化学与工业,2001,21(3):69-75.
- [8]陈宗道,周才琼,童华荣.茶叶化学工程[M].重庆:西南师范大学出版社,1999.
- [9]田洋,肖蓉,徐昆龙,等.普洱茶加工过程中主要成分变化及相关性研究[J].食品科学,2010,31(11):20-24.
- [10]岳鹏.真菌漆酶酶促合成茶黄素工艺的研究[J].农产品加工,2008(6):57-59.

收稿日期 2016年5月31日