

植物靛蓝的生物还原染色

候静^{1,2}, 刘昆^{1,2}, 巩继贤^{1,2}, 李辉芹^{1,2}, 李政^{1,2}, 张健飞^{1,2}

(1.天津工业大学 纺织科学与工程学院,天津 300387;

2.天津工业大学 先进纺织复合材料教育部重点实验室,天津 300387)

摘要:植物靛蓝是我国用于染蓝色的经典植物染料,植物靛蓝的应用对实现染料的可持续化发展和制备生态纺织品有积极意义。研究植物靛蓝在工业化条件下的清洁高效染色工艺已成为植物靛蓝应用亟待解决的问题。文中借鉴传统的植物靛蓝染色技法,引入现代生物技术,构建了以全细胞为生物催化剂的植物靛蓝生物还原染色方法,实现了在常温条件下有氧环境中的植物靛蓝对纤维素纤维的染色。结果表明,植物靛蓝生物还原法染色织物的 K/S 值可达4.5,染色织物的耐摩擦色牢度为3级;减少了保险粉等还原剂的使用,相较于传统农家染色方法,染色时间短,节约生产成本。

关键词:植物靛蓝;生物还原染色;纯棉织物;染色性能;节能减排

中图分类号:TS 193.62

文献标志码:A

文章编号:1000-4033(2019)03-0033-05

Biological Reduction Dyeing of Plant Indigo

Hou Jing^{1,2}, Liu Kun^{1,2}, Gong Jixian^{1,2}, Li Huiqin^{1,2}, Li Zheng^{1,2}, Zhang Jianfei^{1,2}

(1.School of Textile Science and Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China;

2.Key Laboratory of Education Ministry for Advanced Textile Composites, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

Abstract:The plant indigo as a classical plant dye has been used for dyeing blue in China. Meanwhile, the application of indigo is a positive significance for achieving sustainable development of dyes and the preparation of eco-textiles. An urgent problem in the field of plant indigo application is the research of clean and efficient dyeing process of plant indigo under industrial conditions. Based on the traditional techniques of indigo dyeing, this paper introduces the modern biotechnology and constructs the method of plant indigo biological reduction dyeing with whole cell as biological catalyst, and realizes the dyeing cellulose fiber by plant indigo under normal temperature and aerobic environment conditions. The results show that the K/S value of the fabric dyed by the plant indigo bio-reduction method is up to 4.5, and the color fastness to rubbing of the dyed fabric is Grade 3, which reduces the use of reducing agent such as insurance powder, shortens the dyeing time, and saves the production cost.

Key words:Plant Indigo; Biological Reduction Dyeing; Cotton Fabric; Dyeing Performance; Energy Saving and Emission Reduction

植物靛蓝是我国用于染蓝色的经典植物染料,在传统的染织文化中占有重要的地位^[1-3]。直到今天,我国许多地方还有种植蓝草、制作蓝靛的传统^[4-7]。植物靛蓝的

应用对实现印染加工原料的无害化有重要意义^[8-10]。植物靛蓝染色植物不仅避免了合成染料对人体可能的毒副作用,而且还具有抑菌等天然的功能性^[11],对制备生态纺

织品有积极意义。

虽然靛蓝染色在我国具有悠久的历史,但目前传统的靛蓝染色技术流失严重,工艺过程完整性下降,导致植物靛蓝手工染色产品存

基金项目:天津自然科学基金项目(2016A03006-3)。

获奖情况:“第31届(2018年)全国针织染整学术研讨会”优秀论文。

作者简介:候静(1997—),女,本科生。主要从事清洁染整方面研究。

通讯作者:巩继贤(1975—),男,副教授,博士生导师,博士后。E-mail:gongjixian@126.com。

在色牢度低等问题,这极大地制约了植物靛蓝的进一步应用^[12-13]。目前许多研究都在探索如何实现植物靛蓝在工业化生产中的应用^[14-16]。用烧碱保险粉法对植物靛蓝进行还原,已经被用于生产,该方法仍存在硫化物排放的问题。也有研究尝试用葡萄糖法进行植物靛蓝的还原^[17-20]。该法虽然实现了植物靛蓝的还原和上染,但在生产效率和染色效果方面不及烧碱保险粉工艺,而且葡萄糖的使用会引起加工成本的上升。因此,研究清洁高效的染色工艺成为植物靛蓝应用亟待解决的问题。

本研究借鉴传统的植物靛蓝染色技法,引入现代生物技术,通过高效菌株的选择和生物反应过程的调控,针对靛蓝还原、隐色体上染、染料在纤维中的扩散等过程,构建了以全细胞为生物催化剂,以 pH 值调控为核心工艺参数的植物靛蓝生物还原染色方法,实现了在常温条件下有氧环境中的植物靛蓝对纤维素纤维的染色。探讨了植物靛蓝生物还原染色过程中各因素的变化,如 pH 值、电导率、还原电位等,研究了植物靛蓝的生物染色效果,测试了染色后织物 K/S 值、染色牢度,为植物靛蓝的高效低成本的清洁染色,及可持续与清洁生产提供参考。

1 试验

1.1 材料及仪器

织物:精练、氧漂后的纯棉织

物(市售)。

菌种:酿酒酵母(自制)。

试剂:氢氧化钠、无水碳酸钠、中性皂片、蛋白胨、酵母浸粉、葡萄糖。

设备:CP224C 型先行者电子天平(奥豪斯仪器有限公司),101FX-1 电热鼓风干燥箱(上海树立仪器仪表有限公司),VisionPlus 6175-3C 型酸度计(上海任氏电子有限公司),FiveGo 型氧化还原电位计、Mettler FiveEasy 型电导率仪[梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司],SPX-25085-II 型生化培养箱(上海新苗医疗器械制造有限公司),ZWY-240 型摇床(上海智诚分析仪器制造有限公司),Datacolor 600 型分光测色仪(美国 Datacolor 公司),Spectrumlab722SP 可见分光光度计(上海棱光技术有限公司),Y571B 型耐摩擦牢度仪(温州方圆仪器有限公司),SW-12 型耐洗色牢度试验机(江苏省无锡县纺织仪器厂)。

1.2 还原液的制备

1.2.1 活化

葡萄糖 60 g/L、蛋白胨 20 g/L、酵母浸粉 10 g/L 溶于蒸馏水,121℃、0.1 MPa 高温高压灭菌 30 min,冷却后将菌种接入,于摇床中 30℃、250 r/min 下培养 24 h,待用。

1.2.2 培养

葡萄糖 60 g/L、蛋白胨 20 g/L、酵母浸粉 10 g/L 溶于蒸馏水,121℃、0.1 MPa 高温高压灭菌 30 min,

冷却后将菌液以 20%接种率接入,于摇床中 30℃、250 r/min 下培养 12 h,待用。

1.3 染色工艺

采用全浴法还原,浴比 1:50,染料 100%,调节 pH 值到相应值,于 30℃下恒温还原 12 h。还原完成后加入织物进行浸染,每 12 h 取出氧化 15~20 min,共染 5 天,如图 1 所示。

1.4 测试

1.4.1 氧化还原电位

用 Mettler FiveGo 氧化还原电位计,测溶液的氧化还原电位 3 次,取平均值。

1.4.2 电导率

用 Mettler FiveEasy 电导率仪测溶液的电导率,分别测取 3 次,并取平均值。

1.4.3 光密度值(OD 值)

用 Spectrumlab722SP 可见分光光度计在 600 nm 下测溶液的 OD 值,取平均值。

1.4.4 K/S 值和色度值

用 Datacolor 600 型分光测色仪在 D₆₅ 标准光源、10°视场的条件下,在织物上均匀地取 8 个点测定织物的 K/S 值和 L^{*}、a^{*}、b^{*} 值。

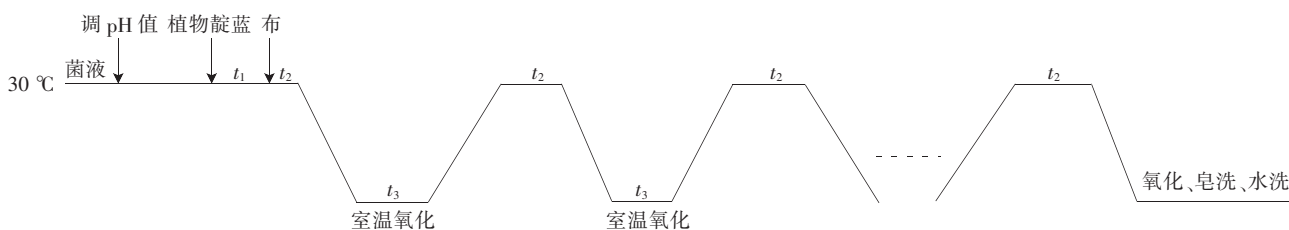
1.4.5 色牢度测试

a. 耐摩擦色牢度

按照 GB/T 3920—2008《纺织品色牢度试验 耐摩擦色牢度》测试。

b. 耐皂洗色牢度

按照 GB/T 3921—2008《纺织



注: t_1 为还原时间, t_2 为浸染时间, t_3 为氧化时间。

图 1 染色工艺曲线

品色牢度试验耐皂洗色牢度:试验1》测定。

2 结果与讨论

2.1 植物靛蓝生物还原过程中各指示的变化

为研究酿酒酵母全细胞催化体系对植物靛蓝的生物还原过程,在细胞培养12 h后,将培养液的pH值调为10,然后加入植物靛蓝和织物,观察体系的还原电位、电导率和pH值变化情况。

2.1.1 pH值变化

测试植物靛蓝的生物还原过程中pH值的变化,如图2所示。

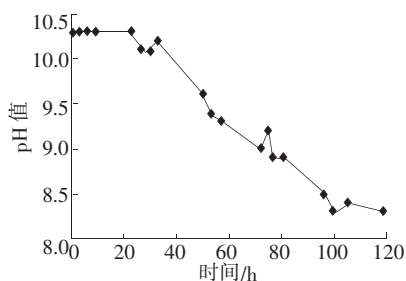


图2 生物还原染色过程pH值的变化

由图2可知,植物靛蓝生物还原过程中pH值呈现先保持不变,加入染料20 h后pH值逐渐降低的趋势。和化学还原过程类似,生物还原过程中靛蓝结构先被还原为隐色酸结构,隐色酸与氢氧根离子反应最终形成隐色体。因此,植物靛蓝生物还原过程会消耗氢氧根离子引起体系pH值下降。本试验中所用植物靛蓝是泥状的靛泥,是靛蓝染料吸附在碳酸钙中形成的。在靛蓝染料还原过程中,染料所处的靛泥中的微环境与发酵液中的pH值并不完全一致。靛泥中的微环境pH值变化传递到发酵液中,会有一定的延迟,这是体系pH值在加入染料20 h后才开始下降的原因。

2.1.2 电导率变化

在本研究中,用电导率来反映染料还原的效果。测试植物靛蓝还

原体系中pH值变化如图3所示。

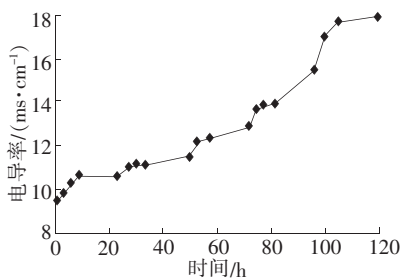


图3 生物还原染色过程电导率的变化

在此生物还原体系中,电导率的变化是由体系中离子浓度变化引起的。在此生物还原体系中,最初的离子主要是培养基中的微量元素。后来,为调pH值而加入的氢氧根离子则成为对体系电导率贡献最大的因素。随着时间的推移,染料的还原、菌株代谢产生的生物酸和NADH等辅酶也会成为影响体系电导率的原因。生物酸和体系中的氢氧根离子反应后,形成盐。不溶性靛蓝染料被还原形成隐色酸,隐色酸和氢氧根离子反应形成可溶性隐色体钠盐。这两种反应虽然有盐类物质的生成,但会消耗相同量的氢氧根离子,因此不会带来体系电导率的变化。但是染料还原过程中,NADH将电子传递给靛蓝染料分子,而变成NAD⁺,会引起体系中离子数量的上升。

由图3可知,加入靛蓝染料后生物还原体系电导率逐步增加。因为在此生物还原体系中,离子数量的增加主要是由于NADH将电子传递给靛蓝染料分子,而变成NAD⁺而引起的,因此,电导率的增大可以用来反映生物还原体系中靛蓝染料被还原的量。

2.1.3 还原电位

测试植物靛蓝的生物还原过程中还原电位的变化,如图4所示。

由图4可知,植物靛蓝的生物还原过程中的还原电位呈现先降低、后升高、最后逐渐降低的趋势,

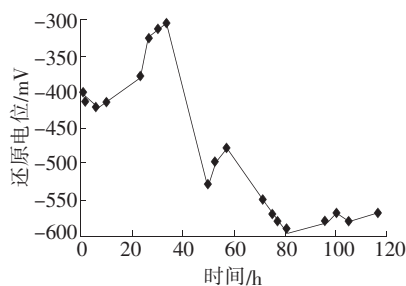


图4 生物还原染色过程还原电位的变化

呈现这一趋势的主要原因如下。该生物还原体系是将菌株培养12 h后,再调培养液的pH值为10构建而成的,然后在该体系中加入靛蓝染料和织物,开始计时。在加入靛蓝染料之前,由于细胞已经培养了12 h后,体系中已经积累了一定的还原性物质。染料加入后,还原过程就开始了,但因为试验所用的植物靛蓝是以靛泥形式存在的,染料分子从作为吸附剂的碳酸钙中游离出来需要一定的时间。因此,在最初几个小时,染料对还原性物质的消耗比较慢。另一方面,虽然体系的pH值已经调整到10,但碱性环境对细胞生长的影响需要一定时间,此时还原性物质还会继续产生。因此在染料还原过程最初几个小时,体系中还原性物质的增加大于消耗,还原电位还会继续下降。

但随着碱性环境对细胞抑制作用的显现,还原性物质的产生几乎停滞,而随着靛泥中染料的释放,还原速率变大,体系中还原性物质的消耗大于产生,还原电位开始上升。在此过程中,体系电导率的升高也几乎停止,意味着染料的还原速率放缓。随着时间推移,细胞逐步适应了碱性环境。同时,由于染料还原形成的隐色酸和细胞代谢产生有机酸的作用,体系pH值也逐步开始下降,这更有利于细胞对环境的适应。

因此,生物还原染色进行36 h

后,细胞代谢加速,产生的还原性物质增多,并已经超过了消耗的速度。由此导致体系还原电位的不断下降,直至达到-600 mV左右。与之相对应,体系的电导率上升速率也加快。因为,在较低的还原电位下,靛蓝染料的还原速率会加快。

2.1.4 不同细胞浓度体系还原电位的变化

在生物还原体系中,细胞浓度不同会引起体系还原能力的变化,从而影响还原效果。探讨染料生物还原过程中不同细胞浓度体系还原电位的变化,如图5所示。

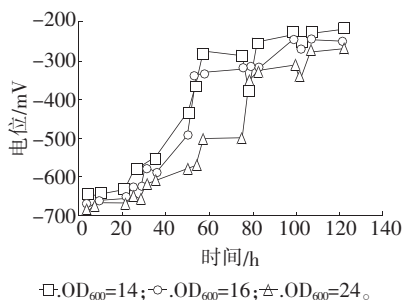


图5 不同细胞浓度生物还原染色体系的还原电位随时间变化

由图5可知,细胞浓度越高的还原体系,其还原电位越低,即还原能力越强。对相同浓度的染料进行还原,细胞浓度越高的体系,其还原电位上升越慢,即还原能力的下降越快。

另外,还原体系的pH值也会影响到生物还原的效果。这种影响首先表现为对体系还原电位的影响。表明和化学还原体系相似,全细胞生物还原体系也是pH值越高,还原电位越低。

2.1.5 不同初始pH值生物还原过程的还原电位变化

用不同初始pH值生物还原体系进行植物靛蓝的还原,探讨了生物还原过程不同体系(无织物)还原电位的变化,如图6所示。

由图6可知,不同初始pH值

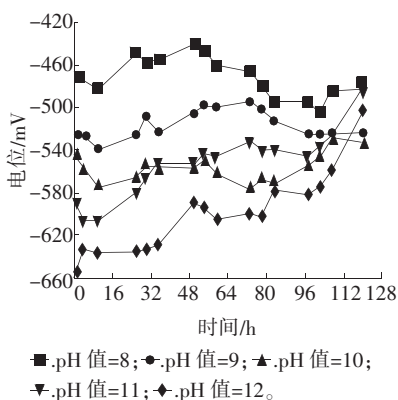


图6 不同pH值下电位随时间变化

生物还原体系,初始还原电位有显著差异,初始pH值越高,还原电位越低。初始pH值相对较低的3种还原体系,在整个还原过程中还原电位波动不大;而初始pH值较高的两种体系,还原电位则明显升高,初始pH值为12的上升趋势尤为剧烈。生物还原过程中细胞产生的辅酶等还原性物质会使得体系还原电位下降。但酵母细胞代谢产生的有机酸类物质和染料还原形成隐色酸,都会消耗体系氢氧根离子,从而引起还原电位上升。最终体系的还原电位应该是这两种作用的结果。初始pH值较高的两种体系中,其较低的初始还原电位主要是体系中氢氧根离子的贡献。随着染料还原的进行,不断产生的隐色酸会消耗体系中氢氧根离子,引起还原电位上升。而在pH值为11和12的高pH值环境中,细胞的生长和代谢受到很大抑制,新产生的还原性物质很少。染料还原基本是靠菌株前12h的生长过程中产生的还原性物质。因此,在整个还原过程中,初始pH值较高的2种体系中,还原电位表现为急速上升。

2.2 植物靛蓝的生物染色效果

2.2.1 染色织物K/S值

a. 染色时间对织物K/S值的影响

用生物还原法对植物靛蓝进

行全细胞生物还原实现对织物的染色,探讨染色时间对植物靛蓝生物还原染色织物K/S值的影响,如图7所示。

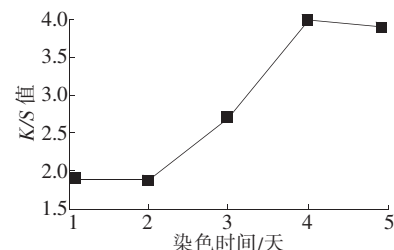


图7 染色时间对织物K/S值的影响

由图7可知,随着染色时间的延长,染色K/S值逐渐增大,但染色时间过长,K/S值反而会下降。这说明如果染色时间过长,随体系中电子供体的耗尽,隐色体会被空气所氧化,造成浓度下降,这样吸附到织物上的隐色体也会发生解吸附,从而导致织物K/S值下降。因此,若要通过延长染色时间或染色次数来提高织物得色量,要适时补加菌和培养基。

b. pH值对织物K/S值的影响

鉴于pH值对生物还原体系还原能力和染料还原效果的影响,探讨了不同pH值下植物靛蓝生物还原染色对织物染色的K/S值,如图8所示。

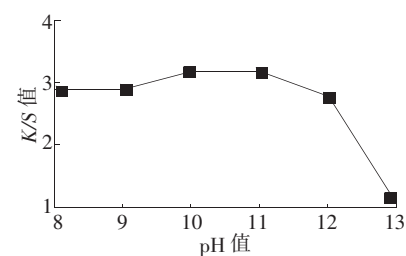


图8 pH值对织物K/S值的影响

由图8可知,pH值为10~11时织物的K/S值较大。因为pH值较低时,体系的电位处于较高水平,还原能力较低,染料被还原的少。但pH过高,使得酵母菌的活性大大降低,产生的电子供体较少,染料还原效果降低。

有研究认为,靛蓝染料用烧碱保险粉还原时,在 pH 值小于 11 的条件下,只有 1 个羰基被还原,染料呈现单酚钠离子态。只有 pH 值大于 11,才会出现 2 个羰基均被还原,染料成为双酚钠离子。双酚钠离子状态染料水溶性更高,对纤维的渗透效果也更好。而单酚钠离子状态染料渗透性较低,往往造成对纤维的表面吸附。传统的烧碱保险粉还原法中,pH 值一般都高于 11。在生物还原体系中,pH 值不能太高。这也是传统植物靛蓝生物染色织物色牢度较低的原因。

在研究细胞生长和 pH 值对体系还原能力、染料还原效果和织物染色效果影响的基础上,制定了最佳的全细胞生物还原染色方法,即以 10% 的接种量将酿酒酵母细胞转接到液体培养基,培养 12 h 后,将培养液 pH 值调为 11,加入浓度为 2% 的染料,开始进行染料的还原,12 h 后加入织物,染色 4 天后,取出水洗,烘干。

2.2.2 染色牢度

该全细胞生物还原染色方法较传统农家染色方法,时间大幅缩短。在此最佳工艺下,织物的 K/S 值最大为 4.5,耐摩擦色牢度等级为 3.0 级,耐皂洗色牢度为 3.0 级。有研究用厌氧菌作为靛蓝生物还原菌株,本研究使用的酿酒酵母是好氧菌,操作更方便,更易利用现有染色设备实现产业化生产。

3 结论

3.1 植物靛蓝在生物还原条件下,可实现对棉织物的染色。酿酒酵母细胞培养 12 h 后,调培养液 pH 值为 11,加入浓度为 2% 的染料,生物还原 12 h 后加入织物,染色 4 天后,织物的 K/S 值可达 4.5。耐摩擦色牢度等级为 3.0 级,耐皂洗色牢度为 3 级。

3.2 全细胞生物还原体系的还原能力和对染料的还原效果与细胞生长和代谢密切相关。细胞浓度越大,体系还原能力越强,染料还原效率越高,而且还原过程中体系维持一定还原能力的时间越长。

3.3 碱性环境对提高全细胞生物还原体系的还原能力是十分必要的。在生物还原过程中因为染料的还原和细胞代谢,体系 pH 值不断下降。pH 值为 11 时全细胞生物催化还原染色体系的生物还原和染色效果最佳。

3.4 全细胞生物催化还原染色法较之目前工业生产使用的烧碱保险粉法,避免强还原剂的使用,染色过程更为安全和清洁,而且节约了成本,更减少了保险粉等还原剂的使用对环境的污染。较之传统农家染色方法,缩短了染色时间,提高了效率,也更具产业化的可能。

参考文献

- [1] 张志伯.我国古代植物靛蓝染色的探讨[J].上海纺织工学院学报,1979(4): 91-95.
- [2] 刘一萍,卢明,吴大洋.植物靛蓝染色历史及其发展[J].丝绸,2014,51(11): 67-72.
- [3] 张弛,崔永珠.国内外天然植物染料的应用及发展现状[J].针织工业,2009(1): 75-78.
- [4] 邓文通.蓝靛瑶蓝靛文化中的科学技术[J].广西民族学院学报:自然科学版,1996(2): 82-86.
- [5] 罗玲玲,梁龙高,周承.论册亨布依族文化的传承、保护与发展[J].黔南民族师范学院学报,2013,33(2): 49-53.
- [6] 陆岚.民间蓝印花布的色彩观[J].装饰,2005(9): 73.
- [7] 刘昆,巩继贤,李辉芹,等.布依族植物靛蓝传统染色工艺[J].针织工业,2018(3): 56-58.
- [8] SHAHID M, SHAHID -Ul -Islam, MOHAMMAD F. Recent advancements

in natural dye applications: a review[J]. Journal of Cleaner Production,2013,53(1): 310-331.

[9] KASIRI M B, SAFAPOUR S. Natural dyes and antimicrobials for green treatment of textiles [J].Environmental Chemistry Letters,2014,12(1): 1-13.

[10] MAHA -In K, MONGKHOLRAT-TANSIT R, KLAICHOI C, et al. Dyeing of silk fabric with natural colorant from dimocarpus longan leaves [J].Applied Mechanics and Materials,2016,848(1): 199-202.

[11] 贾秀玲,崔运花,韩雅岚,等.植物靛蓝染料的开发应用现状及展望[J].纺织科技进展,2011(2): 24-26.

[12] 张义安,赵其明.植物靛蓝染料染棉工艺优化[J].针织工业,2011(1): 50-52.

[13] 刘祥霞,狄剑锋,杜文琴.植物靛蓝和茜草在超声波作用下的染色研究[J].针织工业,2010(11): 42-44.

[14] 赵其明,张义安.超声波对植物靛蓝染棉织物染色性能的影响[J].纺织学报,2009(12): 66-70.

[15] 林丽霞,杨慧彤,刘干民.纯棉织物植物靛泥染色方法[J].染整技术,2017(1): 29-31.

[16] 刘祥霞,卢嘉杰,杜文琴,等.葡萄糖还原植物靛蓝的机理及染色方法[J].印染,2012(16): 9-12.

[17] 汪媛,杨坤,张聪,等.天然靛蓝的生态染色工艺[J].印染,2016(19): 26-30.

[18] 刘祥霞,卢嘉杰.棉织物的植物靛蓝染料-葡萄糖染色[J].印染,2011(5): 1-5.

[19] 蔡成琴,张瑞萍,赵晴.纯棉织物的植物靛蓝生态染色[J].印染,2013(5): 1-4.

[20] 陈文,何明娟.纯棉织物的植物靛蓝葡萄糖还原染色工艺探讨[J].浙江纺织服装职业技术学院学报,2017(1): 8-12.

收稿日期 2018年9月20日