



天津工业大学

TIANJIN POLYTECHNIC UNIVERSITY

汉麻麻皮的草酸铵-酶联合脱胶工艺

报告人：郑振荣

电话：13512267269

1.研究背景

1) 汉麻纤维具有抑菌保健、抗紫外辐射、吸湿透气、吸波隔声、抗静电、制品柔软不刺痒的优良特性，是一种生态友好、发展前景广泛的绿色纤维。



1. 研究背景

2) 脱胶是决定汉麻纤维品质和应用价值的关键因素。

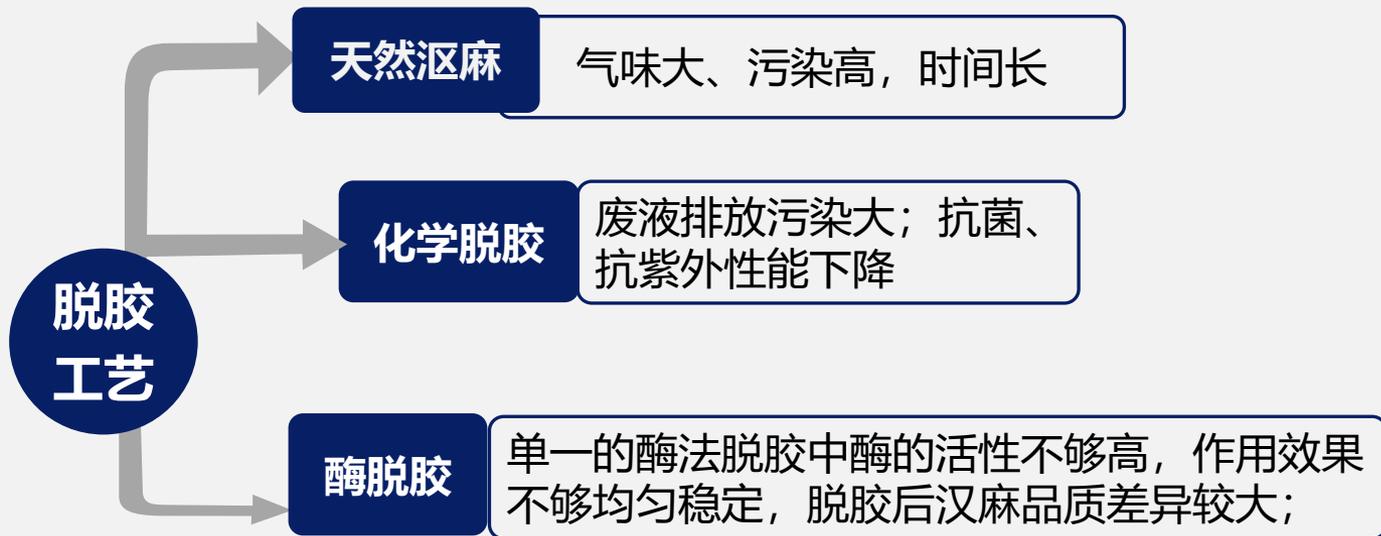


汉麻麻皮：纤维素，果胶、半纤维素与木质素（胶质复合体）；果胶对其他物质的粘结作用至关重要；但胶质复合体内部大分子排列较紧密的部位。



1. 研究背景

3) 目前应用成熟的汉麻脱胶工艺





2.主要研究内容

鉴于汉麻麻皮中含有丰富的果胶成分，开发一种“盐-生物酶”联合脱胶工艺，脱胶液即是果胶提取液，既能实现汉麻纤维的脱胶，还能变废为宝，减少污水排放，提高汉麻的利用价值和经济效益。

盐-生物酶联合脱胶工艺

超声波
预处理

- 剥落和粉碎
胶质团



超声波预处理：纯物理作用，对环境无污染。

草酸铵
处理

- 增加果胶溶
解性
- 去除残余



草酸铵处理：草酸铵为弱酸弱碱盐，用量少，条件温和，对设备的腐蚀小。

复合酶
处理

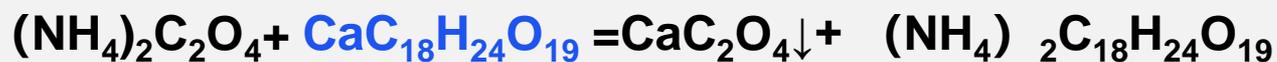
果胶、半
纤维素和
木质素



复合酶处理：高效，环保。

2.盐-生物酶脱胶原理

草酸铵具有较强的金属络合作用，可与果胶酸钙中的钙离子螯合生成可溶性铵盐，增加果胶溶解度。



2.酶作用机理

酸性果胶酶：作用于果胶中D-半乳糖醛酸的糖苷键，打破果胶分子的残基，将果胶分子的多糖链降解，生成小分子物质例如寡聚半乳糖醛酸和少量半乳糖醛酸，从而降低纤维素分子链的粘度；

木聚糖酶和甘露聚糖酶：前者作用于半纤维素类的木聚糖，后者则生成甘露寡糖，均打开纤维素分子链。

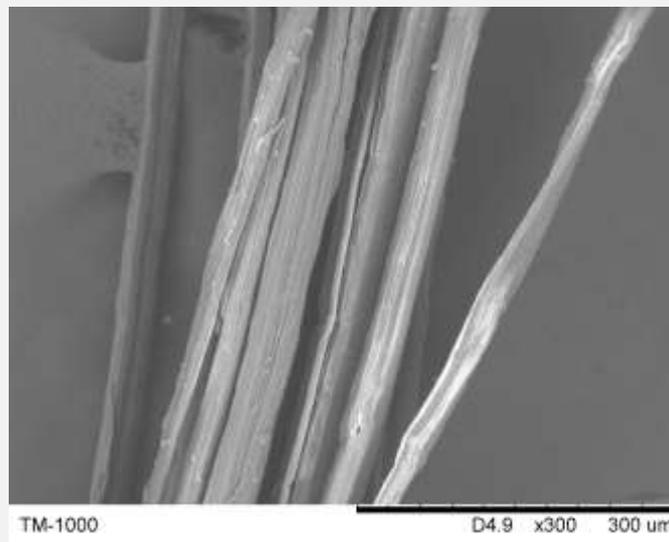
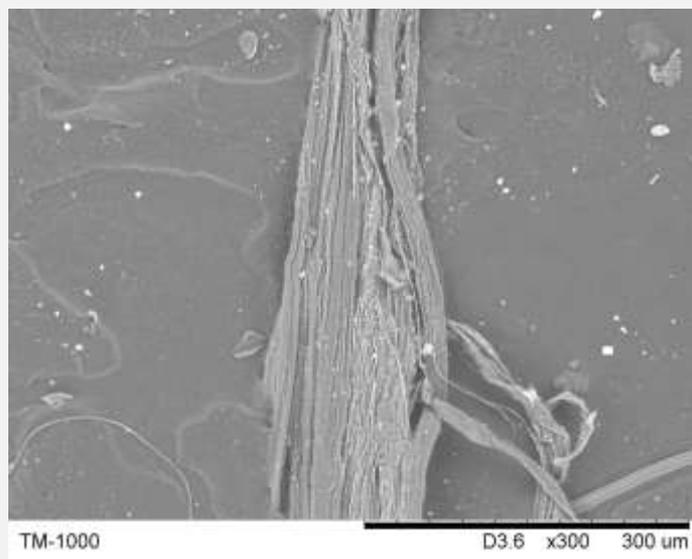


草酸铵处理后



酶处理后

纤维表面形貌



(a) 汉麻原麻

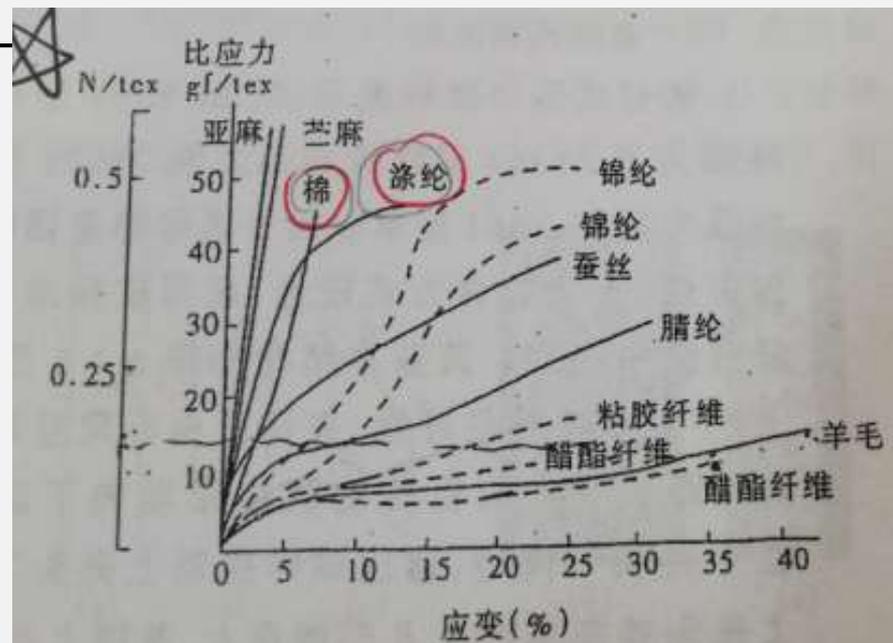
(b) 草酸铵-酶脱胶后的汉麻纤维

图4经草酸铵-酶联合脱胶处理前后的汉麻纤维微观结构

纤维断裂强力

表1 大麻纤维强力及强度的变化

	超声波处理	草酸铵处理	果胶酶处理	复合酶处理	漂白
强力 F (cN)	71.44	46.43	41.23	36.10	35.56
强度 (cN/dtex)	20.41	13.26	11.77	10.31	10.16





纤维摩擦系数

- 1) 未柔软处理时汉麻纤维的动摩擦系数为0.2104，静摩擦系数为0.3094；
- 2) 在柔软处理后动摩擦系数为0.1692，静摩擦系数为0.243。



传统脱胶工艺

- 1) **传统化学法**: 将超声波预处理后的汉麻纤维放入**10 g/L**氢氧化钠溶液中, 于**100 °C**保温**120 min**, 并保持浴比**1:15**, 化学脱胶完毕后, 取出汉麻纤维在**60 °C**温水中搓洗**10 min**;
- 2) **化学-生物酶法**: 将超声波预处理后的汉麻纤维, 按1.2.4中具体操作进行化学脱胶; 然后配制碱性果胶酶溶液**1 g/L**, 加热到**50 °C**后调节溶液**pH=9**, 将汉麻纤维放入碱性果胶酶溶液中, 在**50 °C**条件下保温**60 min**, 并保持浴比**1:30**, 脱胶完毕后, 取出汉麻纤维, 在**60 °C**温水中搓洗**10 min**。



脱胶后失重率

表2 三种脱胶工艺的失重率

	传统化学法	化学-生物酶法	草酸铵-复合酶法
原麻干重/g	1.89	1.91	1.88
脱胶后干重/g	1.20	1.17	1.06
失重率/%	36.5	38.7	43.6

5. 汉麻纤维脱胶效果表征

1 汉麻纤维含胶率计算

$$W_1 = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\%$$

W_1 为试样的含胶率，%；

m_0 为含胶率测试前试样的干重，g；

m_1 为含胶率测试后试样的干重，g。

2 汉麻纤维残胶率计算

$$W_2 = W_1 - \frac{m_0 - m_2}{m_0} \times 100\%$$

W_2 为试样的残胶率，%；

m_0 为脱胶前试样的干重，g；

m_2 为脱胶后试样的干重，g。

5. 汉麻纤维脱胶效果表征

	传统化学脱胶	化学-酶联合脱胶	草酸铵-酶联合脱胶
汉麻纤维残胶率	12.875 %	8.433 %	2.340 %

木质素含量：汉麻原麻中木质素含量为8.1%，经草酸铵-酶联合工艺脱胶后下降到0.94%，表明草酸铵-酶联合脱胶工艺能有效去除汉麻纤维中木质素。



纤维白度

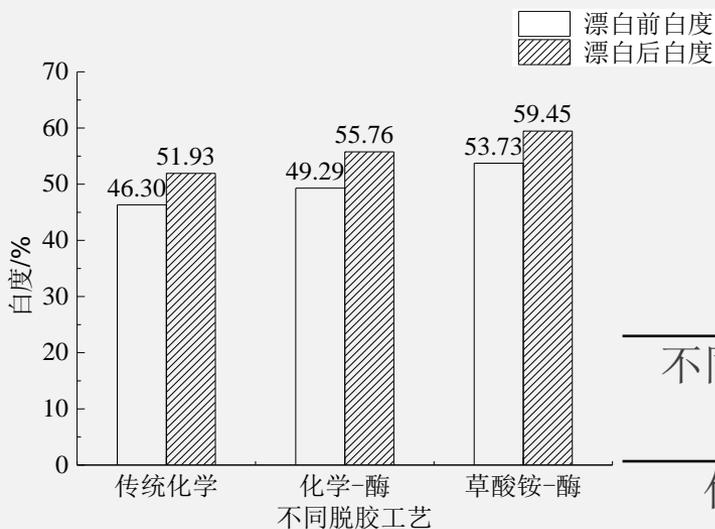


表3 残胶率与白度对比

不同脱胶工艺	残胶率/%	漂前白度/%	漂后白度/%
传统化学	12.88	46.30	51.93
化学-酶	8.43	49.29	55.76
草酸铵-酶	2.34	53.73	59.45

振荡法测试抗菌性能

汉麻纤维中的大麻酚类物质本身是非溶出性的，适合振荡法这种定量测试，体现汉麻纤维的抗菌效果，选用棉织物作对照。

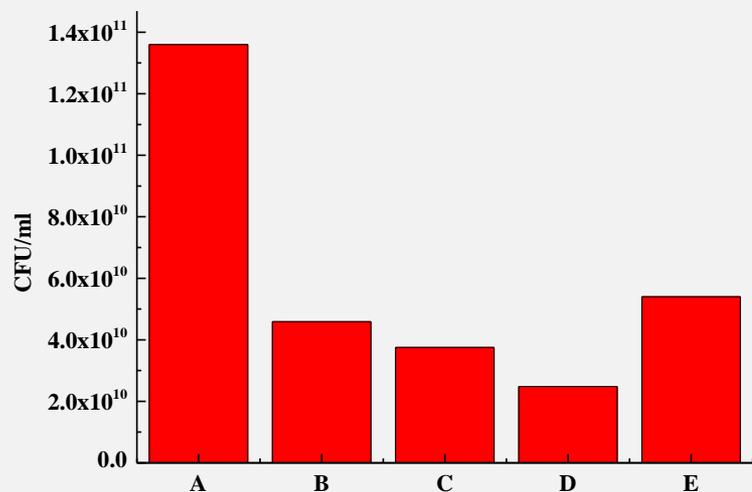


图5 振荡瓶法测试结果(A-原麻纤维B-传统化学法C-化学-生物酶法D-草酸铵-生物酶法E-棉对照组)

染色后汉麻纤维的抑菌率

$$Y = \frac{Wt - Qt}{Wt} \times 100\% \quad (4-1)$$

式中:

Y—试样的抑菌率;

Wt—棉对照组 18 h 振荡接触后烧瓶内的活菌浓度的平均值(CFU/ml);

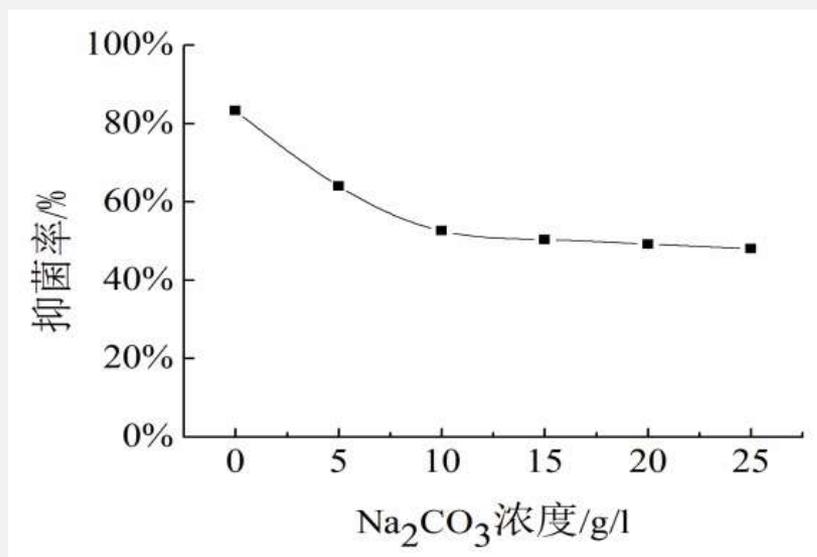
Qt—汉麻纤维试样 18 h 振荡接触后烧瓶内的活菌浓度的平均值 (CFU/ml)。

表4 染色后汉麻纤维的抑菌率

染色前	活性藏青BES	直接黄R	还原桃红R
83.26%	45.87%	44.73%	0%

Na₂CO₃对抗菌性能的影响

在纯水浴中加入0-25 g/L Na₂CO₃，在60 °C下处理汉麻纤维50 min，观察麻纤维抗菌性能的变化。



Na₂CO₃会与大麻酚中的羟基发生反应生成酚钠而导致部分大麻酚溶解于水中，使抗菌物质流失从而导致抗菌性能下降。

图6 不同浓度Na₂CO₃处理后汉麻纤维抗菌性能

NaOH对抗菌性能的影响

在纯水浴中加入0-25 g/L NaOH，在60 °C下处理汉麻纤维50 min，观察麻纤维抗菌性能的变化。

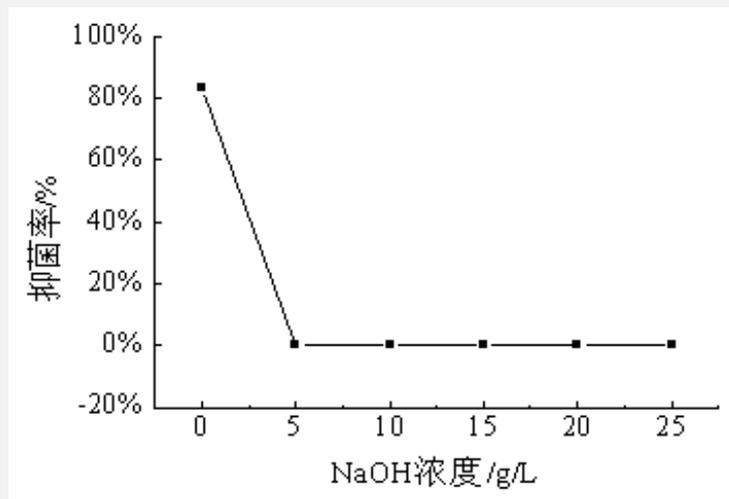


图7 不同浓度NaOH处理后汉麻纤维抗菌性能

NaCl对汉麻纤维抗菌性能的影响

在纯水浴中加入0-25 g/L NaCl，在60 °C下处理汉麻纤维50 min，观察麻纤维抗菌性能的变化。

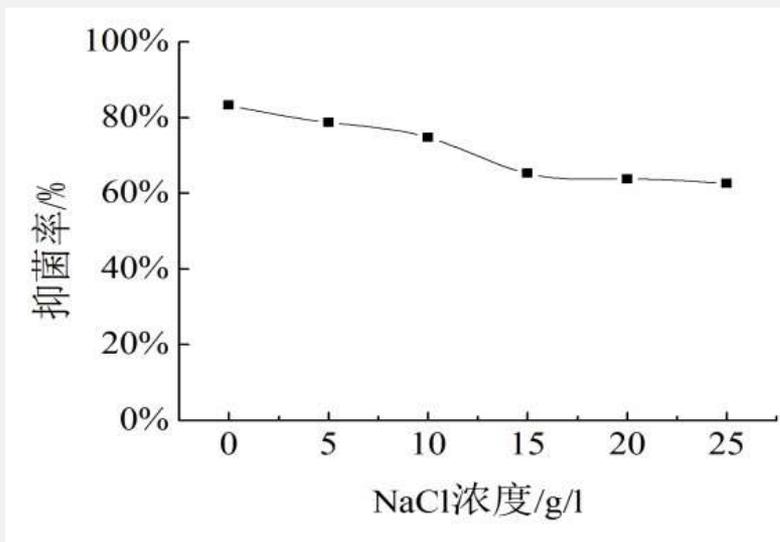


图8 不同浓度NaCl处理后汉麻纤维抗菌性能



开松



梳理



并条



纺粗纱



纺细纱



细纱成品



小样机织布



织物样品

盐-生物酶联合脱胶总结

- 1、利用草酸铵-生物酶联合脱胶工艺，获得纤维强力高、摩擦系数符合纺纱要求；
- 2、草酸铵-生物酶联合脱胶后纤维的残胶率低至2.34%，纤维白度高，抑菌性能优于传统化学脱胶和化学-酶联合脱胶获得的汉麻纤维；
- 3、染色后纤维抑菌率下降，活性染料和直接染料染色后抑菌性能优于还原染料。
- 4、对汉麻纤维抗菌性能的影响： $\text{NaOH} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaCl}$ 。



果胶的应用前景

果胶在食品、化妆品和医药行业受到广泛的应用，它不仅可以作为稳定剂，凝胶剂，乳化剂，增稠剂等，还具有生理和营养学等方面的功能，对人体的健康起到重要的作用。目前，现存商业果胶的生产原料主要为苹果皮和柑橘皮，具有一定的局限性。我国年消耗果胶1500t以上，其中从国外进口占80%。进口国胶价格远高于国产果胶，所以生产中迫切需要低价、高质量的国产果胶。

中国一直是汉麻纤维的最大出口国，从汉麻纤维的原料——汉麻麻皮中提取果胶，能够增加国内果胶产量，推进我国果胶产业的发展。汉麻在我国种植面积广，产量丰富。汉麻麻皮含有大量果胶成分，在汉麻生长过程中，果胶成分的含量占汉麻杆总质量的6-20%；



果胶提取方法

果胶提取的基本原理是将不溶性果胶转化为可溶性果胶，并通过液相转移进行分离。

提取方法主要有酸提醇沉法、离子交换法、酶解法、微生物法、膜分离技术、草酸铵法等。

果胶提取过程

(1) 过滤脱胶液：用滤布过滤脱胶液；取滤液，调pH为3-5.5，将其置于旋转蒸发仪中，在60℃下浓缩至原滤液体积的15-40%，然后迅速降温冷却，得到浓缩液；



(2) 乙醇沉淀果胶：向所得浓缩液中边搅拌边加入等体积的70%-100%的乙醇溶液，得淡黄色沉淀，静置2h，用400目滤布过滤分离，所得沉淀物用相同浓度的乙醇溶液洗涤两次，去除色素和杂质；乙醇做回收处理，沉淀物在70℃烘干，粉碎机粉碎，即得果胶干燥品。



果胶成分分析

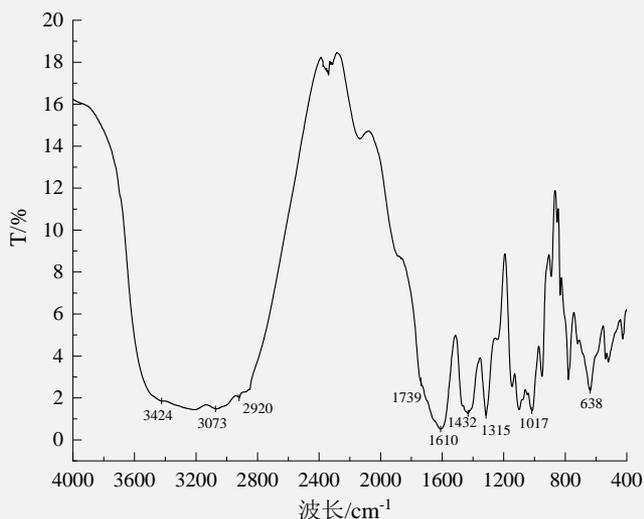


图12 提取出的果胶红外光谱

在 $3500\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 范围内的宽峰是O-H伸缩振动的结果， $2950\sim 2750\text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰是由半乳糖醛酸甲酯或碳环上C-H(CH、 CH_2 和 CH_3)伸缩振动引起的。 1730cm^{-1} 处（酯化羧酸的伸缩振动）的特征峰很小，说明果胶中主要含有果胶酸； 1600cm^{-1} 范围内的吸收峰为游离羧酸或羧酸盐(-COO-)的不对称伸缩振动吸收峰，同时也是糖的水化物样品的吸收峰^[10]。 $1000\sim 1300\text{cm}^{-1}$ 范围内的强吸收峰是由C-O-C伸缩振动引起的，1150、1100、 1020cm^{-1} 附近的吸收峰为果胶中半乳糖醛酸在指纹区的特征吸收峰。



果胶产率

用电子天平称量所得果胶成品质量，并计算果胶产率，计算公式如下：

$$\text{果胶产率} = \frac{\text{粗果胶成品质量}}{\text{大麻皮质量}} \times 100\%$$

经优化果胶提取的工艺条件，包括浓缩百分比、溶液pH和乙醇浓度，获得果胶产率为10.46%。



超声波处理后



脱胶后



脱胶液



果胶





天津工业大学

TIANJIN POLYTECHNIC UNIVERSITY

感谢专家们的聆听!

报告人: 郑振荣 电话: 13512267269

Email: tianjinzhengzr@163.com