

摘 要

煮练是从纤维表面去除非纤维素物质,使纤维具有更好的分离度和吸水性,改善纤维的可纺性。亚麻纤维中大部分非纤维素成分是通过氢氧化钠溶液溶解并除去的,这种传统的碱性煮练耗能耗水量大,并排出大量的强碱废水,存在严重的环境污染问题。过氧化氢在漂白中往往有残留问题,这是构成染色品色斑、色不匀和色相变化的主要原因。传统的去除氧漂后上残留双氧水的工艺是高温热水洗,消耗大量的水和能源,同时也增加了污水处理的负担和前处理过程的成本。随着人们环保意识的增强和生物技术的不断进步,绿色纺织这一概念应运而生,对环境友善的生物酶技术已倍受人们的重视。酶是天然的高分子蛋白质,可催化化学反应的进程,被誉为“生物催化剂”。酶做为生物体活细胞产生的具有催化作用的物质,具有以下特性:酶的专一性,体现为一种酶只能作用于一种或一类结构相似的底物,并催化某种类型的反应;酶催化反应的速率高,且可在常温常压的温和条件下进行,因而易控制。酶解可提高反应速度,反应条件温和、操作安全、无毒、可生物降解,降低水及能源的消耗。过氧化氢酶由于作用专一,反应条件温和,作用时间快,且具有节能节水,减少环境污染等特点,因此,在漂白结束后加入过氧化氢酶去除残存的过氧化氢的工艺效果显著,且有利于环境友善。

本论文采用果胶复合酶和过氧化氢酶对亚麻粗纱进行酶解和氧漂后双氧水的去除,采用二步分段加料法、一浴法酶解两种工艺技术,阐述了酶用量、温度、pH值、时间、搅拌速度等因素对酶处理效果的影响及最佳工艺参数的优化,分析了预处理对酶解效果的影响,采用正交表、极差、方差分析,优化果胶复合酶和过氧化氢酶处理的最佳工艺条件,比较了不同酶解工艺处理纱线的毛效、断裂强力、白度、残留双氧水量等结果,采用吡啶比色法绘制半乳糖醛酸标准工作曲线,在标准曲线下查取半乳糖醛酸含量,可定量测试酶解后亚麻粗纱果胶和木质素去除率,为粗纱酶解工艺的研究提供了理论依据。

本课题为辽宁省科技厅(2001209002),辽宁省教育厅(200062113)重大科技攻关项目的子项目。

关键词: 亚麻粗纱, 生物酶, 酶解, 漂白, 工艺技术

Abstract

The scouring process is to remove the non-cellulosic fibers from the surface of the cellulose fibers, make the degree of separation and the absorbency of fibers to be much better and is ready for the wet-spinning, improve the spinnability. Traditionally, the most non-cellulosic matters in the flax are dissolved by the NaOH solution and other chemical agents, the traditional scouring will pollute the environment, consume more water and power, the pH value of the waste water is higher. H_2O_2 that is used in the bleaching has the remnant, only several ppm will cause the dyes to disappear which is the result of making skitteriness, uneven dyeing and undercolored. The traditionally process which is to remove the remain H_2O_2 is to wash by the hot water, it can make the H_2O_2 volatilization, this should be consume more time and water, electricity, power and increase the load of treating waste water at the same time, it can also increase the cost. With the building up of the environment problem and the progress of biology, the green textile is come into being, the people pay attention to the scouring process with enzyme that is friendly to the environment. Enzyme is the natural high molecule protein. It can accelerate the reaction speed and is named "biocatalyst". Enzyme is the catalytic action matter which is produced by the living cells, it has the following specialities: single-minded property: enzyme is only to act one or the relative substance and can catalic some kind reaction; high- efficiency: enzyme has the fast catalic speed and enzyme's catalic reaction is under the normal temperature and pressure, it is easy to control. The advantage of scouring with enzyme includes speeding the reaction; mild condition; safe to operate; non-toxicity and biodegradability; reduce the consuming of water and other power. Catalase has the features of single- minded, mild conditions, fast reaction speed and conservation of energy and water, therefore, adding the catalase to remove the remain H_2O_2 is the process which is high-efficiency and friendly to the environment.

This dissertation adopts the pectase and catalase which are produced by the Novozyme to do scouring and remove the remnant of H_2O_2 , adopts the two segments method and one bath technologies, discusses the factors such as time, temperature, concentration, pH value and

stirring which influence the results and optimize the best technology parameters, analyse the pretreating's affect on the bioscouring reaults. This paper adopts the orthogonality form, range and variance analysis to select the best parameter and technology process and compare the results such as whiteness, strength and capillary effect, draw the galacturonic acid's standard working curve by the carbazole colorimetric method, check galacturonic acid's content under the standard curve, test the content of pectin and lignin of flax by bioscouring quantitative analysis, provide the theories for the flax roving's bioscouring.

This item is endowed by Ministry of Science and Technology of Liaoning Province(2001209002) and Department of Education of Liaoning Province(200062113).

Key Words: flax roving, enzyme, bioscouring, bleaching, technology

目 录

└─	文摘	
└─	英文文摘	
└─	第一章绪论	
└─	第二章文献综述	
└─└─	2.1 亚麻概述	
└─└─	2.2 酶在麻纺行业中的应用	
└─└─└─	2.2.1 应用历史	
└─└─└─	2.2.2 麻纺用酶	
└─└─└─	2.2.3 应用领域	
└─└─└─	2.2.4 应用优势	
└─└─	2.3 酶在亚麻酶解漂白中的应用	
└─└─└─	2.3.1 酶解	
└─└─└─	2.3.2 漂白	
└─└─	2.4 主要研究内容及创新点	
└─	第三章亚麻粗纱酶解漂白机理的研究	
└─└─	3.1 亚麻纤维及其伴生物	
└─└─└─	3.1.1 纤维素	
└─└─└─	3.1.2 半纤维素	
└─└─└─	3.1.3 果胶	
└─└─└─	3.1.4 木质素	
└─└─└─	3.1.5 含氮物质、脂蜡质、色素与灰分	
└─└─	3.2 酶的化学本质	
└─└─└─	3.2.1 酶的蛋白质结构	
└─└─└─	3.2.2 酶的作用机制	
└─└─└─	3.2.3 酶的催化机制	
└─└─	3.3 各因素对酶催化反应的影响	
└─└─└─	3.3.1 酶速度的影响	
└─└─└─	3.3.2 底物浓度的影响	
└─└─└─	3.3.3 酶浓度的影响	
└─└─└─	3.3.4 温度的影响	
└─└─└─	3.3.5 pH 值对酶催化反应速度的影响	
└─└─└─	3.3.6 激活剂、抑制剂的影响	
└─└─	3.4 果胶酶的作用机理	
└─└─	3.5 过氧化氢漂白的机理	
└─└─	3.6 过氧化氢酶的作用机理	
└─	第四章实验部分	
└─└─	4.1 亚麻粗纱酶解二步法与一浴法的实验	
└─└─└─	4.1.1 实验材料与试剂	
└─└─└─	4.1.2 实验仪器	
└─└─└─	4.1.3 实验工艺	
└─└─└─	4.1.4 酶处理效果检测	
└─└─	4.2 果胶含量测定—咔唑比色法	

4.2.1	实验原理
4.2.2	实验试剂
4.2.3	实验仪器
4.2.4	实验步骤
4.3	木质素含量测定
4.3.1	实验步骤
4.3.2	计算
5	第五章结果与讨论
5.1	二步分段加料法各工艺参数的确定
5.1.1	正交实验表的设计
5.1.2	实验结果
5.1.3	数据处理
5.2	酶解与漂白一浴法工艺参数的确定
5.2.1	正交实验表的设计
5.2.2	实验结果
5.2.3	数据处理
5.3	果胶、木质素含量测定实验
5.3.1	半乳糖醛酸标准曲线的绘制
5.3.2	不同生物酶用量对亚麻粗纱的酶解效果
5.3.3	不同生物酶处理时间对亚麻粗纱的酶解效果
5.3.4	不同生物酶处理温度对亚麻粗纱的酶解效果
5.3.5	不同生物酶处理 pH 值对亚麻粗纱的酶解效果
5.4	电镜分析实验
6	第六章废水处理
6.1	煮练废水水质特点
6.2	废水的生物处理概论
6.3	生物膜法
6.3.1	基本原理
6.3.2	生物膜法的特点
6.3.3	生物膜法工艺过程
7	第七章结论与展望
7.1	全文结论
7.2	展望
	参考文献
	致谢
	发表论文

第一章 绪论

亚麻粗纱煮练漂白是亚麻纺纱中最关键的工序,其目的是去除果胶、木质素等杂质,提高纤维分离度和可纺性,^[1]而传统的煮练过程是应用氢氧化钠,在一定的温度和压力条件下沸煮来达到目的。^[2~3]碱煮练产生大量的化学负载,除了使用大量的烧碱,还要用到其它化学药剂如润湿剂、金属离子螯合剂、还原剂、中和剂和柔软剂,废水 pH 值高,须用硫酸或二氧化碳中和,在这两种情况下均增加了废水的盐负载, COD/BOD 值高。碱煮练的工艺条件要求严格,若在碱煮过程中,纤维露于空气中易将纤维素氧化,局部浓缩的碱液还可能引起纤维部分丝光。如果碱液中没有加入合适的软水剂,钙离子和镁离子将与肥皂分子结合,在纱线的表面形成沉淀物,所有这些缺点将在染色、印花和整理工艺中带来一定的难度,且成本高,环境污染严重。^[4]因此,多年来纺织研究工作者一直致力于寻找一种可以取代化学方法煮练的新工艺新技术—生物酶法。酶具有诸多特性:物理上酶是胶体的性质,而化学上它是蛋白质的性质;酶是复合体,且具有高的分子量;酶为高温所毁坏,这是因为蛋白质产生变性,当酶在其临界温度范围内,温度每升高 10℃,酶的活性速率加倍;酶的反应是可逆的;酶的活性限制在狭窄的 pH 范围内;酶被氰化物、硫化物、叠氮化物等所抑制;专一性的范围随着不同的酶而变化。^[5]

酶解是在温和的条件下,用果胶分解酶,即果胶酶代替苛性钠进行煮练,利于环境友善、节能节水。^[6~7]亚麻在显微镜下观察的纤维具有多层结构,其中非纤维素的组分几乎都在皮层结构中,即在最外层。这些组分包括蜡质、果胶质和木质素。在本研究中,蜡质、果胶和木质素是酶解的基质,这些基质的四个方面构成了粗纱酶解的基础:蜡质、果胶质都以一种无定形的状态存在;初级胞壁中的纤维素比次级胞壁也即纤维主体中纤维素的无定形程度更高;非纤维素物质与初级胞壁中的纤维素加在一起,占纤维重量的百分比很小;在纤维表面,存在着微孔和裂隙在纱线的加工过程中产生或扩大,使基质对酶有一定程度的接收性。因此,纤维的表面比纤维的主体更容易被酶水解。

过氧化氢是对现今所有起源于植物或动物的天然纤维,使用最为普遍的漂白剂,因为必须去除所有残留的过氧化氢,以避免在其后的染色过程中发生质量问题,所以漂白后的水洗过程是一个消耗大量水的工序。染浴中存在过氧化氢,会造成对氧化敏感的活性染料褪色。研究证明,即使染料分子微量的改变,都会导致色泽的消失。通常,在溶

液中或在纺织材料上,染料对氧化剂显示出不同的耐抗力。可是,由于生态环保纺织品严格的质量要求,即通过漂白后缩短或免除水洗循环来减少水的消耗,而同时确保染色的良好可再现性,可以通过采用现代的生物技术得以满足。过氧化氢酶是广泛分布在自然界的一种酶,且因为它能催化过氧化氢转变成水和气态氧而为大家所熟知。^[8]

本论文运用纺织工程学、生物学和环境科学等交叉学科,探索亚麻粗纱酶解与漂白工艺技术及机理,利用酶的协同性使酶解与漂白一浴完成,改变传统亚麻粗纱煮练、漂白工艺所造成的严重水污染,耗能耗水等缺点。采用二步分段加料法、一浴法酶解与漂白两种工艺技术和过氧化氢酶去除氧漂后残留双氧水工艺技术,阐述了酶用量、温度、pH 值、时间、搅拌速度等因素对酶处理效果的影响,采用正交表、极差、方差分析,优化果胶复合酶和过氧化氢酶处理的最佳工艺条件,比较了不同酶解工艺处理纱线的毛效、断裂强力、白度、残留双氧水量等结果,采用吡啶比色法绘制半乳糖醛酸标准工作曲线,在标准曲线下查取半乳糖醛酸含量,可定量测试酶解后亚麻粗纱果胶和木质素去除率。亚麻粗纱酶解前处理利用复合酶对果胶、木质素、蜡质等杂质进行催化分解,及过氧化氢酶对色素及其它残留杂质的氧化分解作用来去除杂质,为了适应产业化生产,本课题研究的主要工艺为酶解与漂白一浴法。一浴法具有工艺流程短、能耗低、去杂效果佳等优点,利于环境友善,是一种有前途的生态处理方法。^[9]

第二章 文献综述

2.1 亚麻概述

亚麻属于亚麻科 (Linaceae)、亚麻属 (Linum)、普通亚麻种群 (L.usitatissimum L.)。亚麻是一年生的草本植物,茎光洁平滑,株高 0.75~1.20m,顶端有分枝,呈伞形;茎干横截面呈圆形,呈灰绿色;亚麻叶灰绿色,互生,边缘呈线状披针形,叶密集,表面平坦,长 2~3.5cm,宽 2~4cm,叶基部渐窄,呈蓝绿色;花散生在花梗顶端,花梗直立,长 2~7mm,总状花序或开放聚伞花序;萼片 5 枚,狭长或长卵形,柱头呈线形,向下延伸至花柱的内侧。亚麻晒干之后的茎秆含有 7.8%蛋白质,3.3%脂肪,81.7%碳水化合物,46.2%纤维素,7.2%灰分,0.72%Ca 和 0.1%P。天然的亚麻油含有 0.25%磷脂和各种脂肪酸。

亚麻起源于中亚和地中海地区,从这些地区石器时代居民的废墟中发现了的亚麻遗迹证实了这一点。美索不达米亚、亚述和埃及栽培亚麻已有 5000 多年的历史,现在亚麻遍及世界各地。亚麻具有抗病、抗旱、抗真菌、病毒、耐除草剂、氢氟化物、碱、杀虫剂等功能。人们所熟知的亚麻栽培品种至少有 300 种以上。随地区的不同,人们根据亚麻的特性(油用、纤用、兼用)来选择不同的品种进行栽培。若以收获纤维为主,则应选取植株高大且分支少的品种;若以收获亚麻油为主,则要选择植株矮小,分枝多的品种;若是二者兼用,则要选择上述两种因素都具备的品种。^[10]

亚麻纤维是主要的高级麻纺原料,素有“纤维皇后”的美称,其纤维具有吸湿散湿快、拉力强、光泽好、绝缘好、耐酸碱、抗腐蚀等特点。亚麻织物具有卫生保健性能、透气滑爽、粗犷、豪放、纹理自然、色调柔和、挺括大方等独特风格,亚麻纺织品被视为人类文明的象征,广泛用于服装、装饰等领域,以其独特的优良品质颇受人们的青睐。亚麻织物既是夏季首选衣料,又适宜制作春秋服装。亚麻纤维既可纯纺,又适宜和其它天然纤维、化学纤维混纺。亚麻制品的风格和特性很适宜铺饰,亚麻制作的家用织物如台布、餐巾、被单、家具套、窗帘、贴墙布等,不但洗刷方便,经久耐用,而且风格独特,既挺括又柔软,有光滑之外表、滑爽之内质,视之明亮而不闪烁耀眼,给人以坚韧纯洁、明亮美观、柔和自然、端庄大方之感。在居室里,如果墙布、窗帘、台布、沙发布等装

饰用品均用亚麻布，就等于安装了自动调湿器，给人以舒适、自然、轻松的感觉，有益于人的身心健康，所以在国内外形成了装饰织物以亚麻为贵的消费理念。

2.2 酶在麻纺行业中的应用

2.2.1 应用历史

生物用于麻类脱胶可追溯到公元前 6 世纪“东门之池，可以沤麻”，也就是把苧麻直接浸入水中，利用水和麻皮上网络的微生物大量生长繁殖的同时，分解除去麻纤维上胶质物以达到脱胶的目的。

到上世纪 50 年代，对麻类浸解作用的研究主要集中在分离具有脱胶能力的微生物及其酶。1958 年 AE. M. M 提出利用果胶酶进行麻类（如亚麻、打麻、苧麻）的脱胶；60 年代以后，对于果胶酶的研究逐渐深入；1972 年第一次报道产生果胶酶的微生物或果胶酶制剂在脱胶工业中加以利用；1973 年根据果胶酶的作用机理将果胶酶分为两大类，即果胶酯酶和解聚酶；1990 年，分离到一株产果胶裂解酶的芽孢杆菌，对苧麻脱胶做出了很大贡献。与此同时，随着生物技术的不断发展和人们对麻类织物性能的进一步追求，应运而生了麻类织物生物整理技术，如酶洗、酶退浆、废液处理、生物软麻和改性。

2.2.2 麻纺用酶

麻类纤维主要成分为纤维素，与棉纤维同属于天然纤维素纤维，所不同的是麻纤维的非纤维素成分（统称胶质）含量高。胶质内又含有半纤维素、果胶、木质素等多种物质，纺织用麻纤维即是指从原麻中脱去部分或几乎全部胶质而分离出纤维。因此，决定在麻纺织品加工过程中目前可以利用的生物酶有果胶酶，果胶酶可以用于沤麻，天然纤维素纤维织物的精练；半纤维素酶，半纤维素酶可以用于沤麻和麻织物的精练、柔软处理；纤维素酶，纤维素酶可以用于纤维素纤维的精练、柔软加工和生物抛光处理；过氧化氢酶，过氧化氢酶用于去除过氧化氢漂白后残留的过氧化氢；淀粉酶，淀粉酶可以用于去除浆料；漆酶，漆酶用于靛蓝染料剥色，染色废液脱色等。

2.2.3 应用领域

2.2.3.1 脱胶

将酶制剂稀释在水中,浸渍原麻进行脱胶。利用生物酶(主要是果胶酶和半纤维素酶)的作用分解原麻中的胶质,生物酶脱胶与常规化学脱胶相比,脱胶制成率、强力得到提高,残胶减少,所得精干麻手感松散、柔软,大大改善了麻纤维的可纺性能,其制成纱麻粒、毛羽明显减少,条干均匀。此外,该脱胶加工中能耗减少,成本降低,有利于环境保护。

2.2.3.2 生物酶整理

生物酶在纺织整理上的应用非常广,如牛仔布砂洗、生物抛光、羊毛的防毡缩处理等,其目的主要是改善织物的表面性能及手感,增进织物的吸水性,改善织物与染料的亲和力、给色率和色光。

① 生物抛光整理

生物抛光整理(又称生物光洁)是一种新型的酶催化整理技术,主要用于含有纤维素的布料以及成衣的后整理。酶制剂使织物表面纤维绒毛发生有控制的部分水解,大大减少了织物表面的绒毛,从而改善了织物表面性能。

② 酶洗

生物酶洗在苧麻后整理技术上的应用是上世纪90年代才得到我国同行认识的新领域,由于麻纤维在穿着过程中与皮肤接触时,易产生刺痒感,在消除苧麻刺痒感方面,基于纤维素酶对纤维的水解催化的酶洗是一门新技术,酶洗可改变纤维素纤维的微观结构,使麻纤维纵向裂痕加深加宽,孔隙增多增大,利于柔软剂分子渗入,经酶洗后麻纤维的弯曲刚性降低,悬垂性提高,手感柔软,而且消除了刺痒感。从而使织物的手感得以明显改善,且光泽柔和,有良好的悬垂性和抗褶皱性。

③ 退浆

目前亚麻织物退浆常用碱退浆。碱在作用于浆料的同时也作用于纤维素,因而降低了织物的拉伸强力,特别是我国的亚麻纱强力偏低,如控制不当,会影响亚麻织物的成品质量,而用淀粉酶退浆可以解决这一问题。淀粉酶仅与淀粉分子相互作用,把淀粉转变为溶解状态,完全分解而不影响纤维素。淀粉酶不易渗入纤维,优先在织物表面起作用,淀粉酶的作用条件温和、能耗小,是亚麻织物酶退浆的基础和优势。^[11~12]

2.2.3.3 漂白

纤维素纤维织物酶漂白采用两种方法:一是直接对天然纤维素进行漂白,如在 H_2O_2

和 O_2 存在下, 过氧化酶与漆酶对染料脱色; 二是将淀粉变为葡萄糖后产生 H_2O_2 , 在利用其间接氧化漂白, 所用酶为葡萄糖淀粉酶及葡萄糖氧化酶。其作用机理是, 淀粉在葡萄糖淀粉酶的作用下转化为 β -D 葡萄糖, β -D 葡萄糖再在葡萄糖氧化酶的作用下产生 H_2O_2 和葡萄糖酸, 一方面 H_2O_2 对织物漂白, 另一方面葡萄糖酸能和金属离子螯合, 使漂白浴稳定, 防止纤维脆化, 虽然酶漂白的织物白度较常规相同浓度 H_2O_2 碱性漂白的稍差, 但其漂白后织物手感柔软且厚实。

2.2.3.4 废液处理

纺织加工在一定程度上会给环境带来负担—废液处理。实践证明, 酶制剂也能在三废处理上发挥很大作用, 现在的趋势是应用固定化酶或固定化微生物处理法代替传统采用的微生物爆气法。

2.2.4 应用优势

酶是一种作为代替传统化学催化剂的生物催化剂, 具有生物降解性和重复利用性的特点, 符合生态要求。采用生物酶对纺织品进行湿加工, 不但服用性能得到提高, 不损伤皮肤, 而且生产能耗低, 废液易生物降解, 符合生态纺织品的要求。如利用无氯漂白, 开发过氧化物酶进行过氧化氢漂白, 既能减少纺织漂染过程中产生的氯气, 减少对环境的破坏, 改善车间工作环境, 又可避免含磷类、含硅类稳定剂在织物上残留; 利用一种复合生物酶对麻纤维进行生物处理使纤维分裂度大大提高, 纤维柔软度、整齐度和可纺性也大大提高; 一种生物酶可以代替磨洗靛蓝牛仔服的浮石, 意味着对衣服造成的损伤和对机器的磨损减少, 浮石灰尘也减少。

2.3 酶在亚麻酶解漂白中的应用

2.3.1 酶解

亚麻的煮练是为了去除天然杂质, 杂质包括果胶、木质素、蜡状物等。传统亚麻粗纱加工均采用碱煮练工艺, 它具有工艺成熟, 煮练透彻, 杂质去除效果好等优点, 但造成了严重的环境污染和亚麻纤维损伤大, 影响织物内在质量。而代之以能耗低、绿色、生态、环保、不损伤亚麻纤维的工艺是发展的方向。由于酶处理技术的发展, 亚麻的酶解已逐渐成为可能, 是符合发展方向的工艺。^[13] 亚麻纤维中果胶化学结构研究证明: 果

胶分子与钙镁及铁离子结合、纤维素和半纤维素等细胞壁多糖与果胶分子形成共价键，果胶分子中的羟基与细胞壁的组分形成离子键，果胶分子彼此间与其它成分间的物理缠绕等，而使果胶以原果胶的形式存在，所以可用果胶酶来进行煮练。

国内部分研究者采用纤维素酶与果胶酶处理纤维，利用它们的协同作用，即果胶酶使纤维中的果胶分解，纤维素酶使初生胞壁中的纤维素大分子分解，将纤维表面及部分初生胞壁去除，达到煮练的目的。北京联合大学纺织工程学院利用此两种酶对棉纤维进行前处理，且将精练后的棉精梳针织物同天然色素染色，此工艺可改善作业环境，降低环境污染。江南大学与无锡维新漂染有限公司对棉府绸织物的前处理工艺进行了比较，研究了纤维素酶与果胶酶混合的最佳工艺，以及时间、温度、pH 值、渗透剂用量对酶处理的影响。筛选出工艺效果较好的处理液的组成，以及适用于实际生产的前处理工艺。

国外 KSAWADA, STOKINO 和 MUEDA 等人用普通果胶酶进行生物煮练，发现单纯用果胶酶煮练的织物的吸水性比传统的差，如果其后用热水处理则效果更差，原因是蜡质存在。果胶酶体系的煮练能力可以通过加入混合型表面活性剂和 D-苾烯而大大增强，其煮练效果可以达到传统的精练效果，在有表面活性剂和苾稀存在下残余的蜡质明显减少。但此种煮练的缺点是煮练时间长和使用的酶浓度高。可以通过使用微胶束系统，在异辛烷中加入表面活性剂使之形成胶束，酶位于胶束的水中，此时酶的活性不变甚至高于一般条件下的酶的活性。蜡质的去除主要是有机溶剂的胶束系统。用此系统处理后，织物的吸水性与传统碱处理后的吸水性相当，并且在处理果胶质时所需酶的浓度、时间均减少。但存在从有机物中去除杂质再利用的问题。日本阪本龙公司，已单体分离出了几种原果胶酶（PPASE）。PPASE 是催化不溶性原果胶分解出游离水溶性果胶质酶，结果用原果胶酶处理可达到露出纤维素纤维的程度。所得的精练效果和氢氧化钠精练效果相同。此外，原果胶酶对纤维素不起作用，所以可抑制酶处理后纤维强度降低，且生物精练的织物能进行无染斑染色，染色效果比化学煮练织物佳，但耐热性差，成本高。Novo Nordisk 的科学家近来成功地分离出碱性果胶酶。这种果胶酶使用条件温和，稳定性好，可以和螯合剂、调湿剂拼用。碱煮练和该种生物煮练的织物在吸水性、染色和移染性方面无明显差别，且织物的手感比传统处理的柔软，成本低。^[14~17]

2.3.2 漂白

1892 年，Jacobson 首先证明有专一分解过氧化氢的酶存在，1901 年，Loew 将此酶命名为过氧化氢酶。过氧化氢酶是一种含血红素的蛋白酶，它含有非蛋白质的成分，这

部分非蛋白质是血红素的衍生物,含金属离子过氧化氢酶可用来确保过氧化氢残留物的彻底去除。过氧化氢酶在漂白工艺上,可用于分解残留的过氧化氢,织物在染色前通常要进行漂白处理,漂白可以用氧化剂、还原剂等多种试剂,双氧水只是其中的一种。双氧水的分解产物为水和氧气,是一种绿色环保的漂白整理剂,应用受到各方面的重视。但是某些染料,特别是活性染料对氧化剂非常敏感,因而溶液中氧化剂的存在将使活性染料的基团发生化学变化,严重影响染色效果和染料的应用,因而在染色前进行氧化剂的去除是必须的。残留的过氧化氢妨碍染色,容易产生染斑和变色,尤其在用活性染料染色时,织物上即使残留百万分之 25~50 的过氧化氢,它也会对染色造成显著影响。传统的双氧水去除一般有两种方法,一种是用水清洗,水的耗用量很大,而且时间长;另一种是采用还原剂处理,这种工艺虽然可以快速去除双氧水,但还原剂的用量难以控制,易造成染色色差。应用酶技术可以简单地使用低毒的过氧化氢代替氯漂。过氧化氢酶将过氧化氢分解为水和氧气,它的用量约为还原剂用量的 1/10。漂白后残留的过氧化氢可以通过加入过氧化氢酶来分解掉,以减少大量的冲洗次数及还原剂的用量(用来中和残留的过氧化氢)。此外,残留的过氧化氢酶对染色的影响也很小,由于可以采用染色和中和染液中的残留过氧化氢同时进行的工艺,所以能在常温和短时间内彻底清除残留双氧水,既可显著提高生产效率,又可大幅度降低水、电、汽的消耗。^[18]

2.4 主要研究内容及创新点

本论文运用纺织工程学、生物学和环境科学等交叉学科,探索亚麻粗纱酶解与漂白工艺技术及机理,利用酶的协同性使酶解与漂白一浴完成,使多工序之间具有良好的相容性,改变传统亚麻粗纱煮练、漂白工艺所造成的严重水污染,耗能耗水等缺点。探讨出酶法前处理对亚麻粗纱的适用性以及最适合生产需要的酶法前处理工艺,确定了工艺技术参数。

主要研究内容:

1. 二步分段加料酶解与漂白工艺技术与过氧化氢酶去除残留过氧化氢工艺技术研究。分析了酶用量、温度、pH 值、时间等因素对酶处理效果的影响,优化工艺参数。
2. 一浴法酶解与漂白工艺技术与过氧化氢酶去除残留过氧化氢工艺技术研究。阐述了酶用量、温度、pH 值、时间、搅拌速度对酶处理效果的影响及最佳工艺参数的优化。

3. 采用吡啶比色法绘制半乳糖醛酸标准工作曲线，在标准曲线下查取半乳糖醛酸含量，可定量测试酶解后亚麻粗纱果胶和木质素去除率。

创新点：

1. 运用纺织工程学、生物学和环境科学等交叉学科理论研究酶解与漂白的工艺技术。通过酶解，降低了亚麻纤维的结晶度和取向度，提高了亚麻纤维的分离度，增加了纤维的抱合力，改善了纤维可纺性，可实现清洁化生产。
2. 提出了酶解与漂白一浴法工艺技术，确定酶用量、温度、pH 值、时间等因素对酶法处理效果的影响及最佳工艺参数。一浴法为酶解与漂白一浴完成，其应用机理为酶的协同效应，具有工艺流程短、能耗低、易控制等特点，利于实现工业化生产。
3. 采用生物膜废水处理方法。生物膜处理方法的实质是使细菌和菌类一类的微生物和原生动物、后生动物一类的微型动物附着在滤料或某些载体上生长繁育，并在其上形成膜状生物污泥—生物膜。其特点是采用组合式的好氧生物流化床，具有能耗低，效率高，出水质量稳定等优点。

第三章 亚麻粗纱酶法煮漂机理的研究

3.1 亚麻纤维及其伴生物

亚麻纤维是亚麻植物的韧皮部分，亚麻单纤维由果胶、半纤维素、木质素等一些物质粘连在一起，还有一些蜡质、色素与无机盐类物质，我们通常称之为伴生物。亚麻纤维的化学成分如表 3-1：

表 3-1 亚麻纤维的化学成分
(Tab.3-1 Chemical Components of Flax)

	纤维素%	半纤维素%	果胶%	木质素%	脂蜡质%	灰分%
亚麻	60~70	15~18	2~3	6~8	2~3	0.2~1

3.1.1 纤维素

纤维素 (Cellulose) 是一种多糖物质，^[19]分子式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$ ， n 为 D-葡萄糖酐的数目，即聚合度，纤维素的结构式通常认为：纤维素为环式吡喃型 D-葡萄糖剩基在 1、4 位置缩合，以 β 苷键联结而成的分子链大分子，相邻的葡萄糖环相互倒置，结构式可用下式表示：

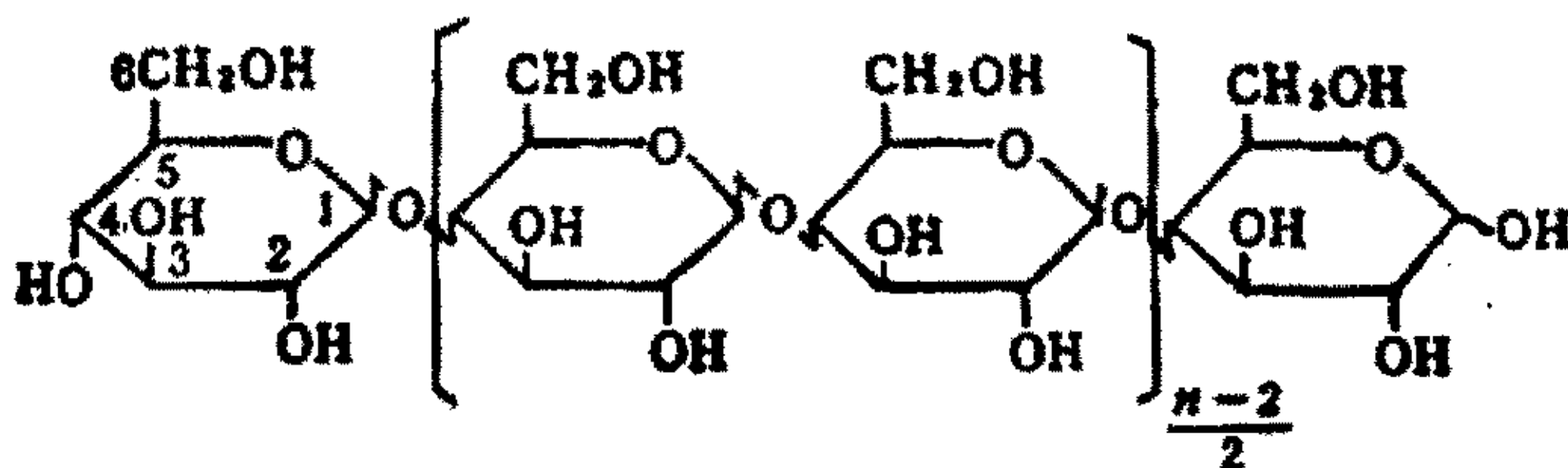


图 3-1 纤维素的分子链结构式

(Fig.3-1 Molecule Chain Configuration of Cellulose)

根据纤维素的化学结构式，纤维素有以下几个结构特点：

- (1) 纤维素完全水解时得到 99% 的葡萄糖，其分子式为 $C_6H_{10}O_5$ ，说明有一度的未饱和，其还原反应产物，证明相当于六个碳原子组成的直链，并存在着碳酰基。
- (2) 葡萄糖的碳酰基是半缩醛基，实验证明葡萄糖有一个醛基，醛基位于葡萄糖分子的端部，且是半缩醛的形式。
- (3) 葡萄糖半缩醛结构的立体环为 (1-5) 连接。已证明葡萄糖的半缩醛基由同一葡萄糖分子中的两种基团形成，所以是环状的半缩醛结构，位于 C_5 上的羟基优先在与醛碳酰基起作用，形成 C_1-C_5 糖苷键连接的六环（吡喃环）结构。
- (4) 葡萄糖的三个游离羟基位于 2, 3, 6 三个碳原子上，由于葡萄糖环内为 (1-5) 连接，葡萄糖酐间形成 (1-4) 连接，所以留下三个羟基，经证明分别位于 C_2, C_3, C_6 位排列，反应能力也不同， C_6 位上羟基的酯化反应速度比其它两位羟基的快 10 倍， C_2 位上羟基的酯化反应速度比 C_3 位上的羟基快 2 倍左右。

3.1.2 半纤维素

半纤维素 (Hemicellulose) 是植物纤维原料中的另一个主要组分，是纤维素以外的碳水化合物，它与纤维素的差别最早是因其对碱的溶解性质不同而分的。半纤维素与纤维素不同，它不是由一种糖基组成的均一聚糖，而是以不同量的几种糖基组成的共聚物，半纤维素就是这样一群共聚物的总称。植物中半纤维素由木糖、甘露糖、己糖、半乳糖、阿拉伯糖、鼠李糖等二种或者几种糖共聚而成，大部分半纤维素的分子量不大，聚合度不高，大分子结构为线型主链上带有不长而多的支链，主链一般不超过 150~200 糖基，结构式如下：

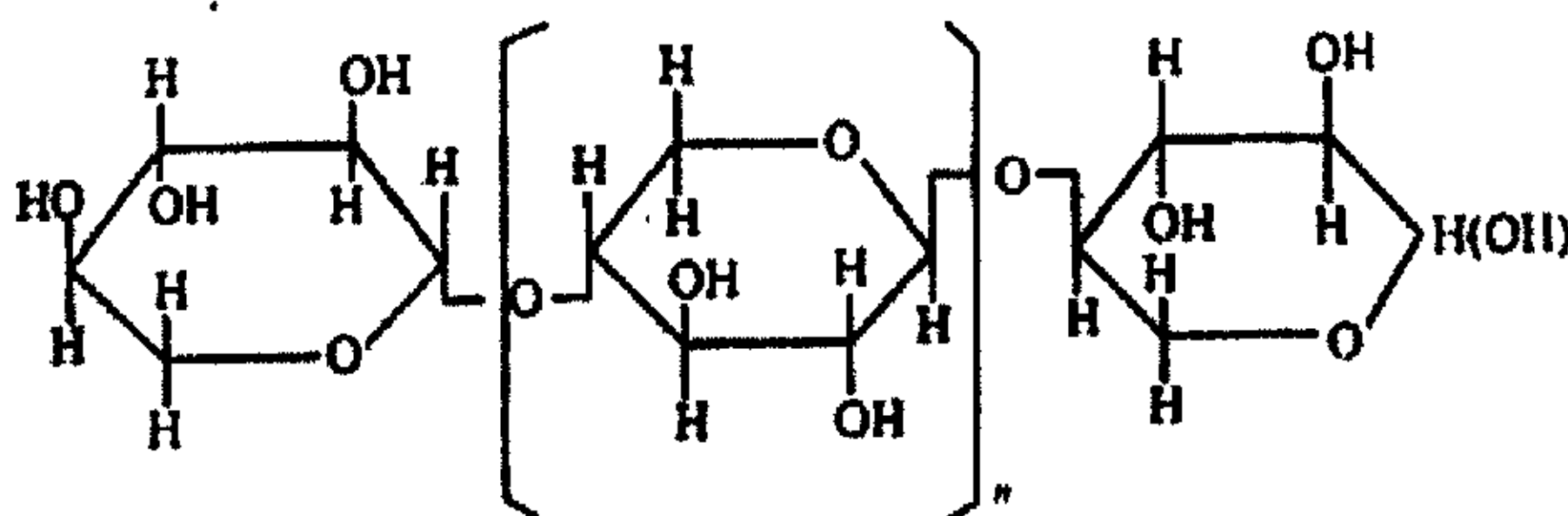


图 3-2 半纤维素分子结构

(Fig.3-2 Molecule Configuration of Hemicellulose)

因此,比起纤维素来,半纤维素是分子量很小的高分子物。半纤维素与纤维素之间的化学结构差别主要在于以下几方面:①不同的糖单元组成;②短得多的分子链;③分子中的支链;④其主链可由一种糖单元构成的均一聚糖如聚木糖类半纤维素;也可由二种或更多种糖单元构成的非均聚糖如聚葡萄糖甘露糖类半纤维素;⑤有些糖单元却常是或有时以支链连接到主链上;如 4-氧-1-甲基葡萄糖醛酸和半乳糖等。所以半纤维素不像纤维素那样,仅有 D-葡萄糖基相互以 β -1—4 连接方式形成直链结构的均一聚糖的单一型式。而半纤维素既可成均一聚糖也可成为非均聚糖,它还可以由不同的单糖基以不同连接方式连接成结构互不相同的多种结构的多种聚糖,故半纤维素实际是这样一群共聚物的总称。

3.1.3 果胶

B. M 尼基琴认为:“凡分子中含有多缩半乳糖醛酸的钙盐、镁盐与钾盐的复杂糖,叫做果胶(Pectin)。”植物中果胶是原始物质,果胶质由半乳糖醛酸、乙酯化的果胶酸化合物及和植物组织结合并以原果胶质为主要成分的异聚糖化合物组成,果胶并不是连续成膜地分布在纤维表面,而是分布在纤维素大分子中间,果胶存在于初生胞壁中及干燥的原生质纤维的中空腔管内,也存在于由残余化合价结合的原纤间空隙中。^[20]根据测定,在植物生长过程中是由它生成纤维素、半纤维素和木质素等物质。在植物初生壁中,常含有果胶类化合物,粘合细胞的中间层也含有果胶物质。果胶物质在植物中的含量与植物成熟度有关,成熟度增加,果胶降低而纤维素增加。果胶质主要成分是高聚半乳糖醛酸(果胶酸)的甲基酯,其中混有多缩阿拉伯糖、多缩半乳糖和其它多糖类杂质。

关于果胶和纤维素还有木质素等物质超微结构与化学结构的关系。最近,有人提出一种框架结构模型进行描述:结构模型认为,纤维素被半纤维素层覆盖着,它们之间以氢键结合,半纤维素对纤维素纤维结构起稳定作用,提高纤维素纤维机械强度,半纤维素为无定形物质,对纤维的吸湿性能及柔软性能起作用。

3.1.4 木质素

木质素(Lignin)是一种有三维网状无定形构造的聚合物,其大分子是由 $C_6 \sim C_8$ 结构单元的苯丙烷单体构成的具有三维空间结构的短高分子化合物, A. H. 伊万诺夫认为有三种类型,^[21]如图 3-4。木质素和半纤维素一起作为细胞间质填充在细胞壁的微细纤维之间,加固木化组织的细胞壁,也存在于细胞间层把相邻的细胞粘结在一起,木质化的

细胞壁能阻止微生物的攻击，增加茎干的抗压强度。木质化能减少细胞壁的透水性，对植物中输导水分的组织也很重要。

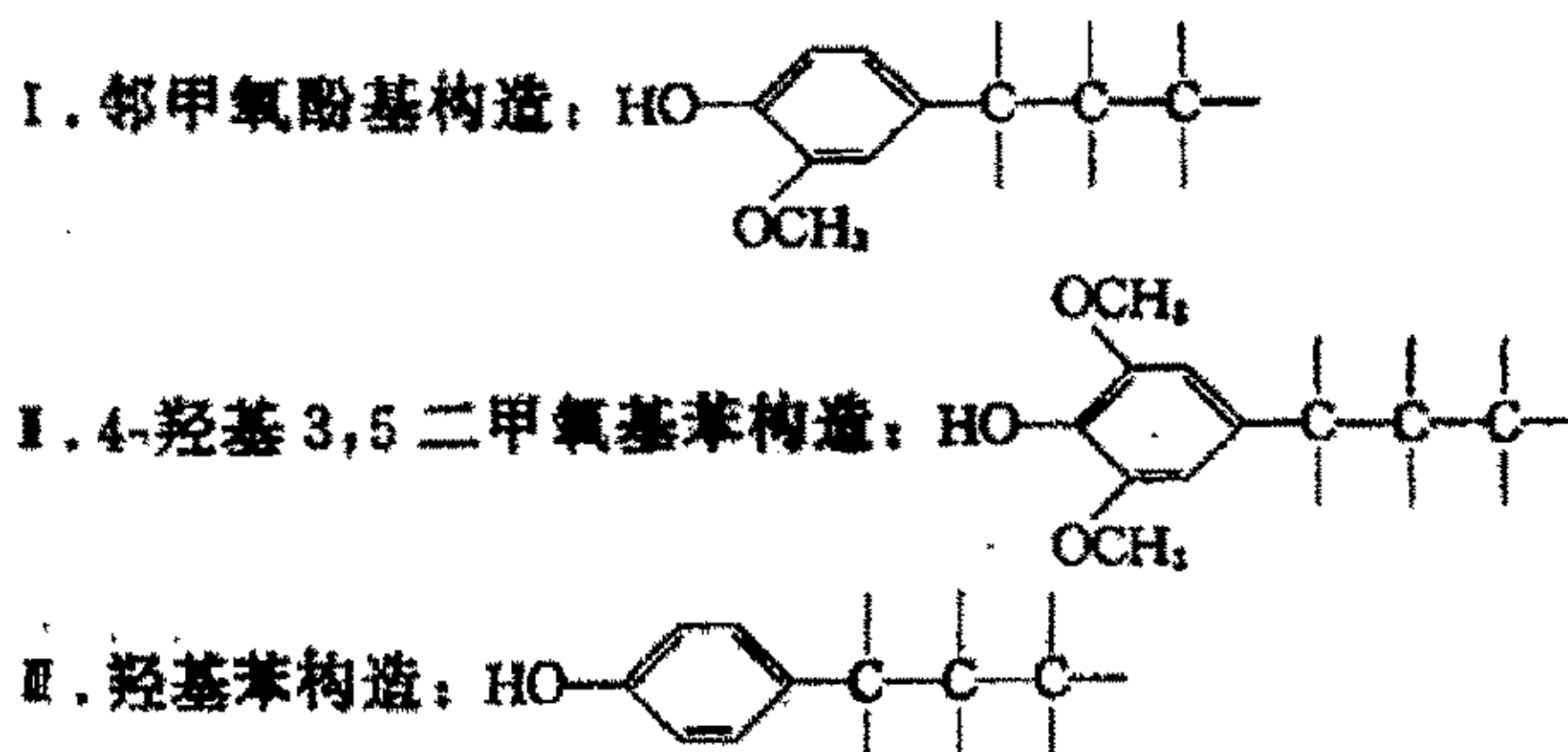


图 3-4 木质素三种类型结构
(Fig 3-4 Three Configurations of Lignin)

3.1.5 含氮物质、脂蜡质、色素与灰分

含氮物质是所有植物组织的必要的部分，在细胞生命活动中，由蛋白质组成的原形质起很大作用。细胞衰之时，原形质的残余部分留在植物体内，因此蛋白质化合物，即含氮物质在任何植物体内的任何部分都能遇到。

纤维上的脂蜡质是由各种复杂的酯类游离脂肪酸（饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸）、高级醇、烷烃型碳氧化合物组成的混合物。上述物质常温下全部为固体，熔点约为 80℃，从亚麻纤维上熔下的脂蜡质用烧碱乙醇液皂化时，可得蜡醇与蜡酸，所以亚麻脂蜡质内含有蜡酸蜡醇酯 $C_{26}H_{53}OOCOH_{51}C_{25}$ 。电子显微镜研究表明，亚麻纤维上脂蜡质分布得比较均匀。

亚麻纤维上有色素，是由于植物上有叶红素，色素往往与单宁型化合物结合在一起。亚麻灰分的组成与数量是根据亚麻植物生育的环境，特别是土壤的情况而异，纤维练漂后，灰分大大减少。^[22]

3.2 酶的化学本质

3.2.1 酶的蛋白质结构

酶是由细胞产生的具有催化能力的蛋白质，因而酶的化学本质是蛋白质，目前对蛋白质分子没有严格的定义，通常是指具有完整的生物功能的氨基酸聚合物的最小单位。蛋白质根据其组成可以分为简单蛋白质和结合蛋白质。简单蛋白质仅由氨基酸组成；结合蛋白质除了氨基酸以外，还含有其它有机和（或）无机组分，但主要成分也是氨基酸。氨基酸是所有蛋白质的结构单元，蛋白质分子是一条或多条肽链，并可以分为一级结构、二级结构、三级结构和四级结构等结构层次，有的蛋白质分子还有五级结构。^[23]

3.2.2 酶的作用机制

酶一般是通过其活性中心，通常是其氨基酸侧链基团先与底物形成一个中间复合物，随后再分解成产物，并放出酶。酶的活性部位（active site）是结合底物并将底物转化为产物的区域，通常是整个酶分子相当小的一部分，它是由在线性多肽链中可能相隔很远的氨基酸残基形成的三维实体。活性部位通常在酶的表面空隙或裂缝处，形成促进底物结合的优越的非极性环境。在活性部位，底物被多重的、弱的作用力结合（静电相互作用，氢键、范德华键、疏水相互作用），在某些情况下被可逆的共价键结合。酶结合底物分子，形成酶-底物复合物（enzyme-substrate complex），酶活性部位的活性残基与底物分子结合，首先将它转变为过渡态，然后生成产物，释放到溶液中。这时游离的酶与另一分子底物结合，开始它的又一次循环。

已经提出有两种模型解释酶如何结合它的底物。1894年 Emil Fischer 提出锁和钥匙模型（lock-and-key model），底物的形状和酶的活性部位被认为彼此相适合，像钥匙插入它的锁中，如图 3-5 (a)，两种形状被认为是刚性的（rigid）和固定的（fixed），当正确结合在一起时，正好互相补充。诱导契合模型（induced-fit model）是 1958 年由 Daniel E. Koshland Jr. 提出的，底物的结合在酶的活性部位诱导出构象变化，如图 3-5 (b)。此外，酶可以使底物变形，迫使其构象近似于它的过渡态。^[24]

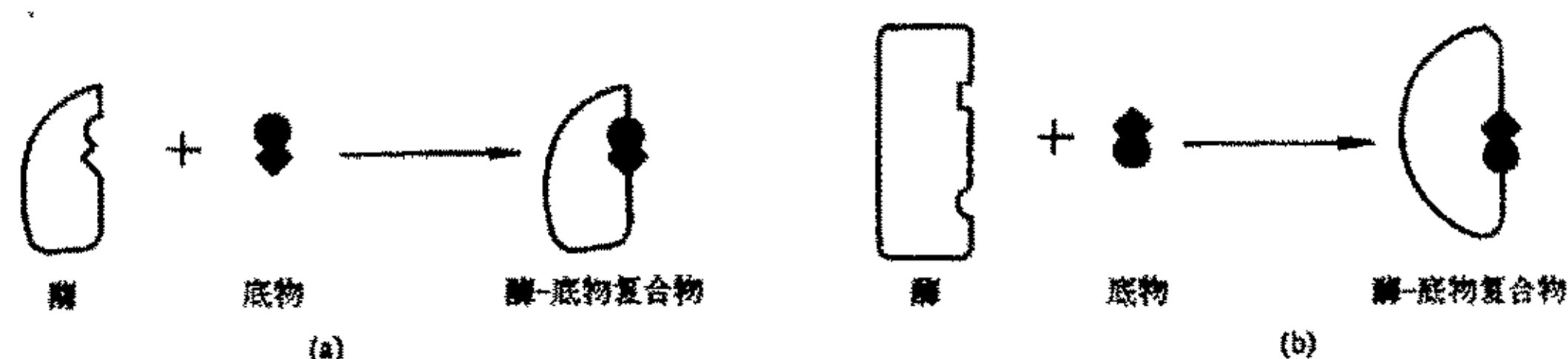


图 3-5 底物与酶的结合

(a) 锁和钥匙模型; (b) 诱导契合模型

(Fig.3-5 The Combine of Substance and Enzyme)

(a. lock-and-key model; b induced-fit model)

3.2.3 酶的催化机制

酶与化学催化剂比较具有显著的特性。最重要的有三个方面的，高催化效率、强专一性及酶活性可以调节，具体表现为：

- (1) 催化能力：酶加快反应速度可高达 10^{17} 倍。
- (2) 专一性：大多数酶对所作用的底物和催化的反应都是高度专一的。
- (3) 调节性：生命现象表现了它内部反应历程的有序性。这种有序性是受多方面因素调节和控制的，而酶活性的控制又是代谢调节作用的主要方式。

3.3 各因素对酶催化反应的影响

3.3.1 酶速度的影响

酶催化反应的速率通常称作酶速度 (velocity)。酶速度通常记录为时间为零时的值 (V_0 , 单位 $\mu\text{mol}/\text{min}$)，因为产物尚未出现，在这点上速率是最快的。这是因为在任何底物转化为产物之前底物浓度是最大的。还因为酶可能受到它本身产物的反馈抑制 (feedback inhibition) 和/或包括逆反应，而且反应产物将刺激逆反应。酶促反应形成的产物对时间的典型图形如图 3-6 表明，产物迅速形成的起始期，构成图形的线性部分，随后，酶速度缓慢下降，因为底物已用尽和/或酶失去活力， V_0 的获得是以零时点 (time-point) 为起点，作一与曲线的线性部分相切的直线，这一直线的斜率即等于 V_0 。

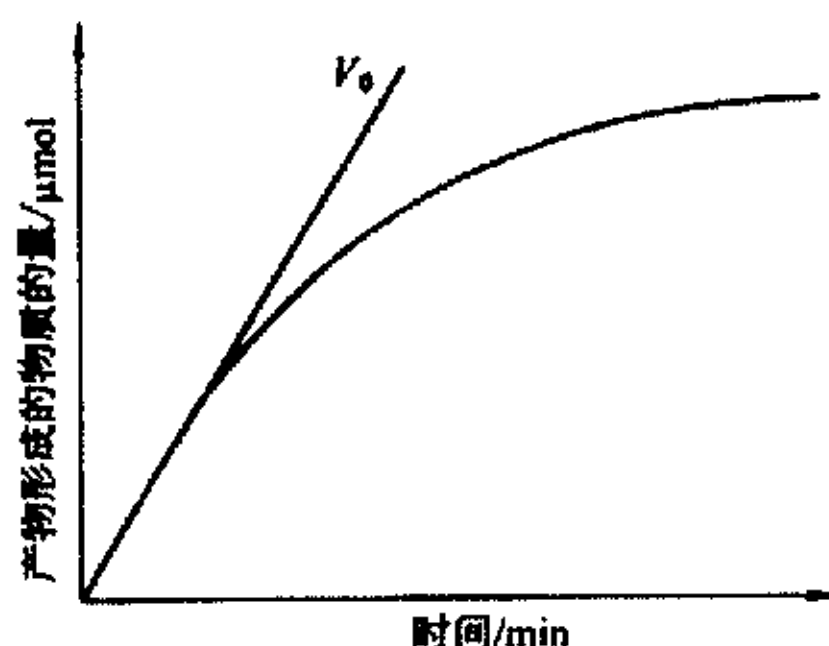


图 3-6 酶促反应产物形成和时间之间的关系
(Fig.3-6 The Connection of Production and Time)

3.3.2 底物浓度的影响

酶速度与底物浓度 ($[S]$) 的依赖关系的正常模式是, 在低的底物浓度下, $[S]$ 增加 1 倍, 将导致起始速度 V_0 也增加 1 倍。然而, 在较高底物浓度下, 酶被饱和 (saturated), 进一步增高 $[S]$, 只导致 V_0 的微小变化。这是因为在有效的饱和底物浓度下, 所有酶分子已有效地与底物结合。这时, 总的酶速度依赖于产物自酶解离下的速率, 若进一步加入底物对酶速度也将不发生影响。 V_0 对 $[S]$ 的关系图形称为双曲线 (hyperbolic curve)。

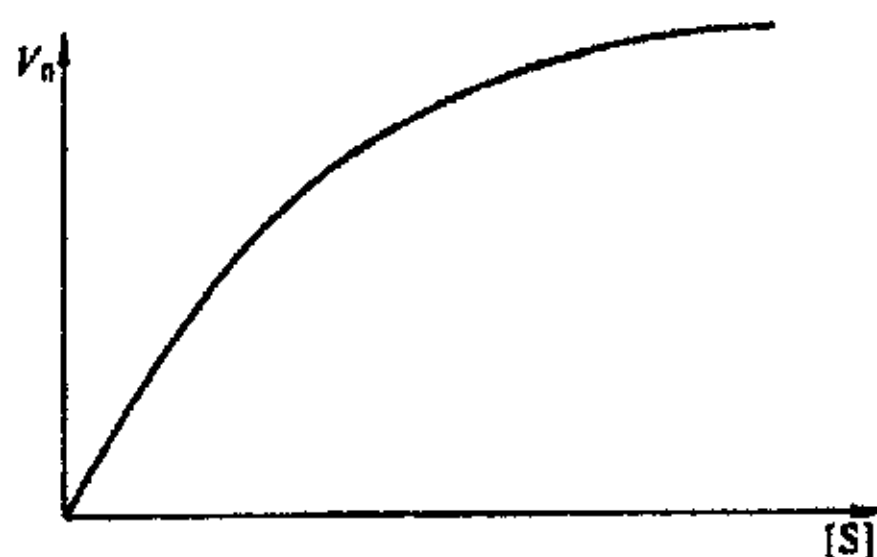


图 3-7 底物浓度 $[S]$ 和起始反应速度 V_0 之间的关系
(Fig.3-7 The Connection of Substance Concentration $[S]$ and Reaction Speed $[V_0]$)

3.3.3 酶浓度的影响

在底物浓度饱和的情况下 (即所有酶分子与底物结合), 酶浓度的加倍将导致 V_0 的加倍。 V_0 与酶浓度的关系图为直线图形如图 3-8。

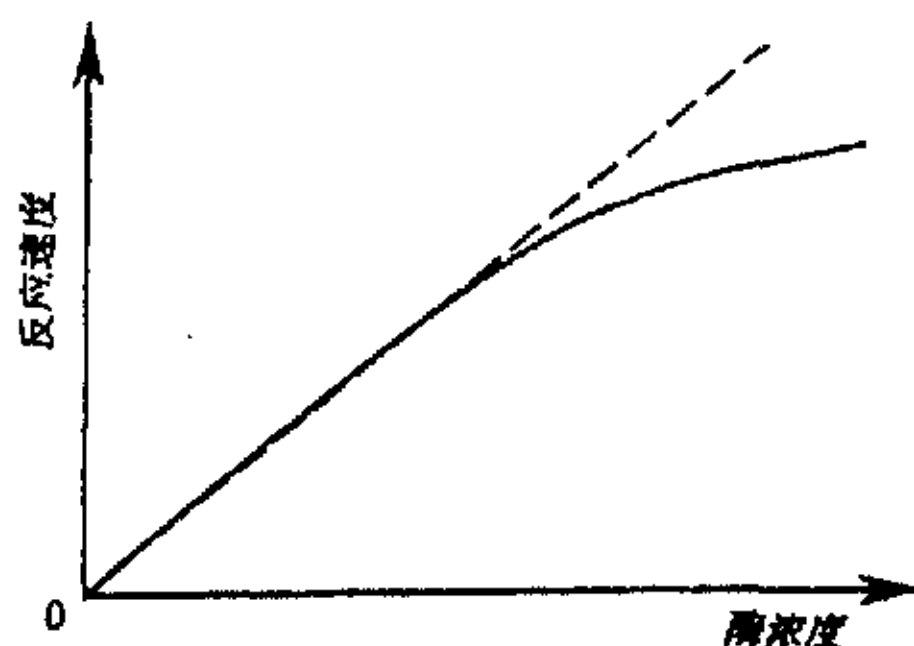


图 3-8 酶浓度较高而底物浓度不足时反应速度和酶浓度的关系

(Fig.3-8 The Connection of Reaction Speed and Enzyme Concentration When The Enzyme Concentration is High While The Substance Concentration is Low)

3.3.4 温度的影响

温度从两方面影响酶促反应的速率。首先，升高温度增加底物分子的热能 (thermal energy)，增高反应的速率。然而较高温度会带来第二种效应，增加构成酶本身蛋白质结构的分子热能，也就增加了多重弱的非共价键相互作用 (氢键、范德华引力等) 破裂的机会。这些相互作用维系着整个酶的三维结构，最终将导致酶的变性 (伸展 unfolding)。酶的三维构象甚至微小的变化都会改变活性部位的结构，导致催化活性的降低。升高温度以提高反应速率的总效应是这两个相反效应之间的平衡。

3.3.5 pH 值对酶催化反应速度的影响

酶具有最适 pH 值，在此 pH 下催化反应的速率是它的最高值，最适 pH 的微小偏离，由于使酶活性部位的基团离子化发生变化而降低酶的活力。pH 发生较大偏离时，维持酶三维结构的许多共价键受到干扰，导致酶蛋白自身的变性。 V_0 对 pH 的关系图形通常将得到钟罩形曲线。通常，在一定的 pH 值范围内，酶有一个最适 pH 域，超过最适 pH 域而处在稳定的 pH 值范围内。酸碱对酶的抑制可看成为可逆抑制，超过稳定的 pH 域，酸碱对酶将产生不可逆抑制。

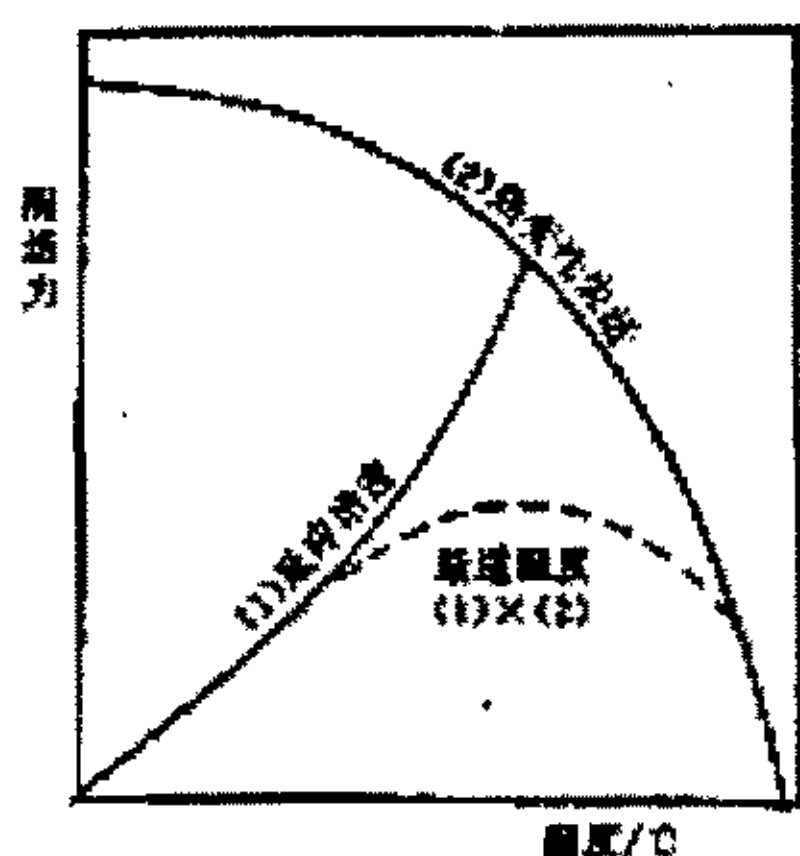


图 3-9 温度对酶反应的影响

(Fig.3-9 The Influence of Temperature to Enzyme)

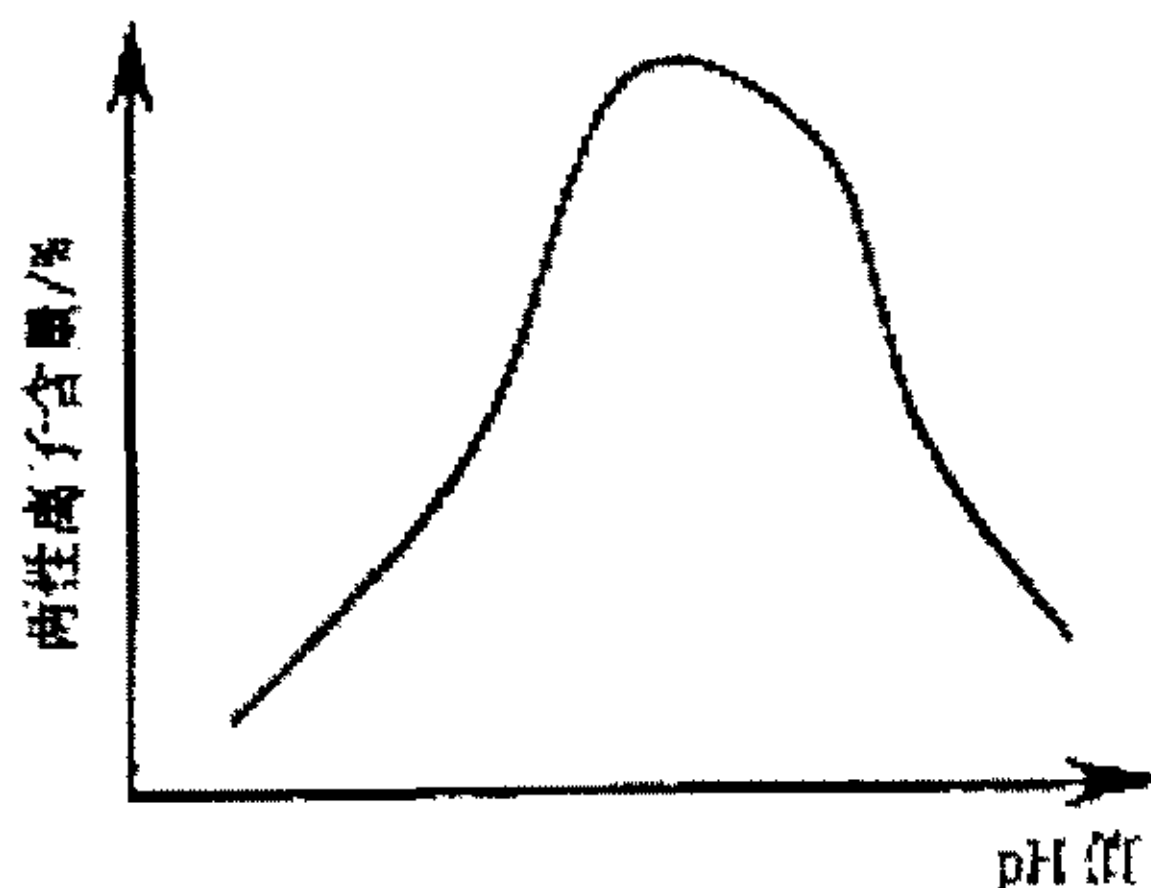


图 3-10 两性离子解离 pH 曲线

(Fig.3-10 The pH Curve of Two Ion)

- (1) 表示反应速度作为温度的函数而增加
- (2) 表示反应速度作为酶的热变性的函数而降低
- (1) × (2) 表示两种影响的综合作用
- (曲线最高点的温度为最适温度)

3.3.6 激活剂、抑制剂的影响

激活剂既是一种促使酶成为活性催化剂的必需物质,又是一种提高酶催化效率的物质(即能促使无活性的酶蛋白转变为有活性的全酶)。激活剂浓度对酶反应的初速度的影响和底物浓度的影响相似。当激活剂浓度低时,则反应速度与激活剂浓度成一级反应速度关系。而在高浓度时,酶被极大地激活,此时反应速度与激活剂浓度无关。通常,激活作用并非专一的,几种不同的物质常可激活同一种酶。

抑制剂是能引起催化反应速度降低的一种物质,引起抑制的原因:或是由于它与催化剂起反应,生成一种催化剂—抑制剂的络合物;或是由于它与其中某一反应物发生了反应。酶的抑制剂有可逆的和不可逆的。在可逆抑制时,当移除抑制剂后,酶能恢复其活性;但在不可逆抑制的情况下,则不能恢复酶活性。对于不可逆性抑制剂,其抑制作用将随着抑制剂的浓度的增加而增加,倘若抑制剂的量是以结合所有的酶,则将出现完全抑制,对于可逆性抑制剂,其抑制作用也是递增的,但很快达到一个平衡值,此数值

取决于抑制剂的浓度。^[25]

3.4 果胶酶的作用机理

传统的煮练机理是用大量的烧碱先将蜡质皂化，再乳化净洗去除，同时将矿物质和果胶质去除；而酶解的机理却是先将果胶质水解，为去除剩余的蜡质提供便利。首先，果胶酶与果胶质在复合体界面处迅速发生水解作用生成复合物，产生的水溶性产物游离初生胞壁基质，进而将之水解。这样，原先不溶性的果胶质被分裂，脱离纤维，此时被水解的果胶质具分散性，并释放出果胶酶，使其能为其它果胶质再吸附，这一过程连续不断地重复发生，直至酶因某种因素如化学品，或通过改变 pH 值，或提高温度而失活，终止反应。果胶质从纤维表面的初生胞壁层溶解后，为净洗剂去除蜡质提供了通道。酶解工艺分两步进行，第一步为酶作用，第二步为蜡质的乳化去除。^[26]

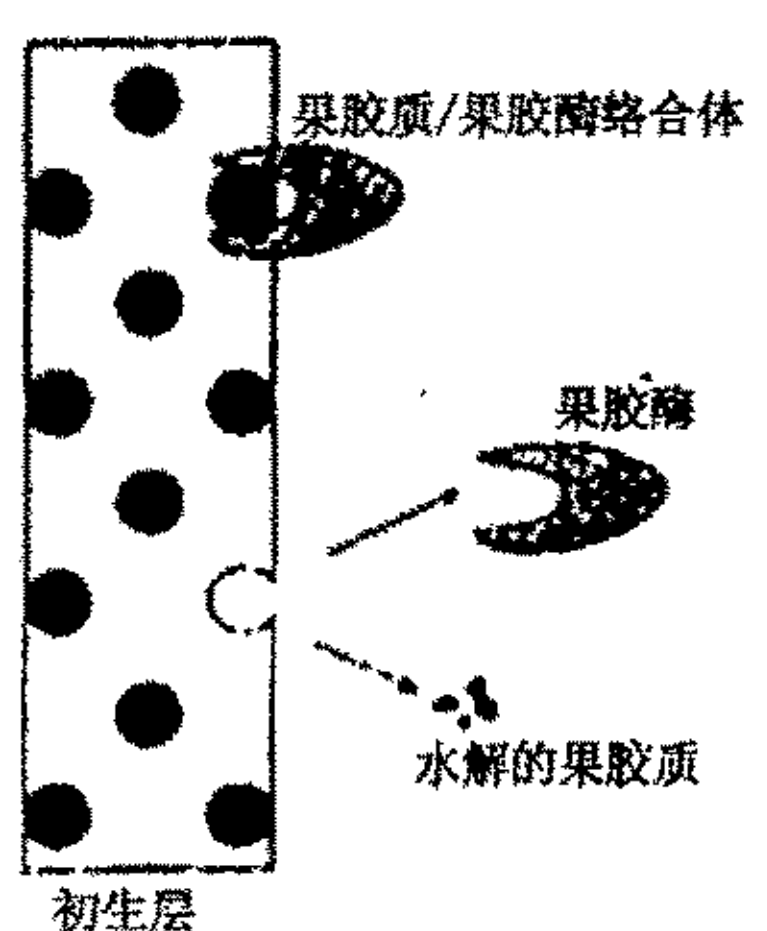


图 3-11 生物酶解机理示意图

(Fig.3-11 The Sketch Map of Enzyme Mechanism)

果胶酶是分解果胶的多种酶的总称，含有去除甲氧基的果胶质甲脂酶，切断果胶质中 $\alpha-1, 4$ -糖苷键的果胶质解聚酶，从植物组织中游离半乳糖醛酸的原果胶酶等。原果胶酶是作用于不溶性果胶的原果胶，是可溶性果胶游离酶的总称。根据作用机理可将其分为 A, B 两种类型：A 型切断原果胶中的聚半乳糖醛酸部分，B 型切断其它成分，使水溶性果胶游离出来。根据作用方式可以分为解聚酶（理论上应包括聚半乳糖醛酸甲酯

酶 PMG 和聚半乳糖醛酸甲酯裂解酶 PMGL, 聚半乳糖醛酸酶 PG 和聚半乳糖醛酸裂解酶 PGL) 和果胶酯酶 PE 两大类。其中, 解聚酶还有外切和内切之分, 果胶酶的作用方式如图 3-12 所示。

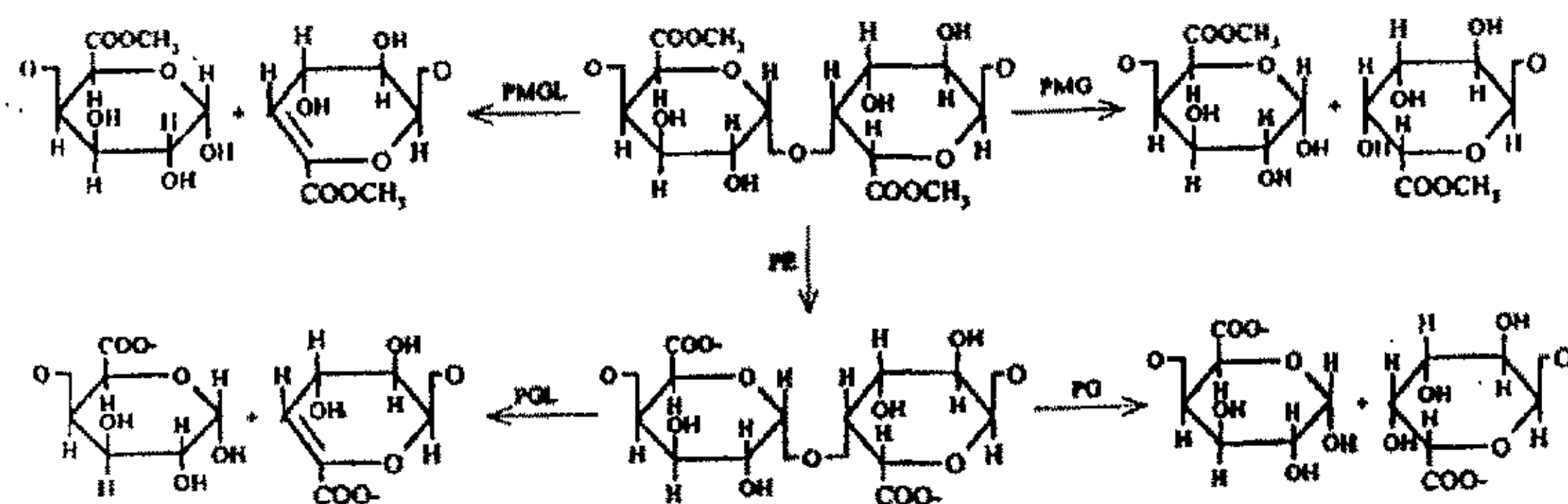


图 3-12 果胶酶作用方式
(Fig.3-12 The Action Way of Pectase)

3.5 过氧化氢漂白的机理

虽然过氧化氢溶液的漂白作用与分解之间的关系尚未清楚, 但是可以假定一个共同的中间产物作为研究工作的前提, 这个中间产物, 或者起漂白作用, 或者生成分解产物, 取决于共有的反应物。用自由基理论来解释, 其中自由基起着链扩展剂的作用。已经被提议, 这些自由基 ($\text{HO}^\cdot$ 和 $\text{HO}_2^\cdot$) 可能决定着漂白反应。Tacher 和 Cates 接受了这种思想, 并把它发展成为完整的过氧化氢漂白的自由基机理。他们概括了诱导反应, 按 Haber 和 Weiss 包括着通过假定一个任意的电子给予体, 一个电子从 Fe^{2+} 转移到 H_2O_2 给予体在最简单的情况下为过氧化氢阴离子:

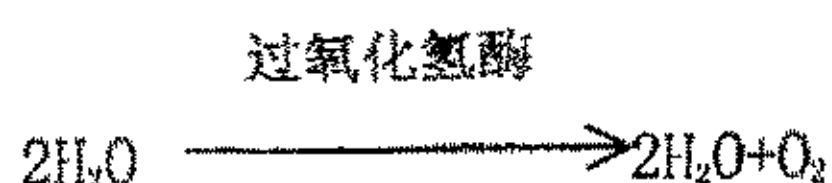


一旦这些自由基生成, 就发生链反应, 最终把 H_2O_2 分解成 H_2O 和 O_2 。按照这个假说, 可漂白的污物与两个自由基反应, 从而中断了解反应链。在织物存在时, 过氧化氢溶液的较高稳定性, 被声称是对假设的漂白机理正确性的实验性证明。漂白的活性物质, 是由分解过氧化氢的自由基反应链所生成的。因此, 这两个反应是强烈地成对出现的, 且在那些使链断裂的反应中, 才存在竞争, 这可能是一个分子氧的自由基的重新结合的

反应, 以及一个超氧化物被发色系统的截取, 结果造成后者的消色, 称作为漂白作用^[27]。

3.6 过氧化氢酶的作用机理

过氧化氢酶能促进某些氧化剂的水解反应, 现研究最多的是利用过氧化氢酶去除双氧水漂白后剩余的过氧化氢, 这就是所谓的 Bleach Cleanup (氧漂生物净化工艺), 过氧化氢酶分解两摩尔过氧化氢, 成为两摩尔水和一摩尔氧气, 其催化反应为:



过氧化氢酶可以催化四类反应: 在有氢供体存在的情况下, 催化过氧化氢和过氧化氢物的分解反应, 具有过氧化活力, 这是最常见的; 在没有过氧化氢存在时, 催化氧化反应, 具有氧化活力, 但反应需要 O_2 和辅助条件 Mn^{2+} 、酚等参加; 过氧化物酶在没有氢供体存在的情况下, 也可以催化过氧化氢的分解, 起着过氧化氢酶的作用, 但催化反应的速度比起前两种基本可以忽略; 具有羟基化作用, 能催化一元酚和氧生成邻二羟基酚, 反应必须有氢供体参与。过氧化氢酶是一种氧化还原酶, 在催化过氧化氢分解时, 过氧化氢既是氢供体又是氢受体。这一点和过氧化物酶是类似的, 但过氧化氢酶一般只能催化过氧化氢, 对其它反应的活力很低。过氧化氢酶反应速率是极快的, 且在优化条件下, 一摩尔过氧化氢酶能在一分钟分解五亿摩尔的过氧化氢。有趣的是, 过氧化氢酶在反应中是不消耗的, 因为它像催化剂那样地起作用, 只要条件在需求的 pH 值和温度范围内, 过氧化氢酶能任意地分解较多的过氧化氢。该工艺的优点是: 过氧化氢酶在冷水中作用, 可节约大量能源; 无需还原剂或水漂洗, 可节约大量水; 水解产物为水和氧气, 可减少环境负荷; 同时, 染色可随后立即进行, 从而节省了时间。过氧化氢酶只作用双氧水, 对染色没有干扰, 因而有些产品可与染色同浴进行。^[28~29]

第四章 实验部分

4.1 亚麻粗纱酶解二步法与一浴法的实验

4.1.1 实验材料与试剂

亚麻粗纱（肇融亚麻纺织有限公司提供）；

果胶复合酶，过氧化氢酶（丹麦诺维信公司提供）；

JH-VAF35 前处理用二合一整合分散剂&双氧水安定剂（上海祯祥化学工业有限公司提供）；

JFC 渗透剂（中国纺织科学研究院纺织助剂开发中心提供）；

EDTA（乙二胺四乙酸二钠， $C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$ ）；^[10]

无水碳酸钠（ Na_2CO_3 ）；过氧化氢（ H_2O_2 ）；三聚磷酸钠（ $Na_3P_3O_{10}$ ）；

硅酸钠（ $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ ）；高锰酸钾（ $KMnO_4$ ）；重铬酸钾（ $K_2Cr_2O_7$ ）

4.1.2 实验仪器

YG086 缕纱测长机—南通宏大实验仪器有限公司；

WSB-IIIId/o 白度计—温州仪器仪表有限公司；

25 型酸度计—上海电冰箱厂；

PB203N 电子精密天平—梅特勒-托里多仪器（上海）有限公司；

702-2 型电热鼓风箱—大连实验仪器厂；

THZ-82 水浴恒温振荡器—金坛市华峰仪器有限公司；

HHS21-6 型电热恒温水浴锅—北京长安仪器科学仪器厂；

YG-024 系列电子单纱强力仪—山东省安丘市经纬纺织仪器有限公司

4.1.3 实验工艺

4.1.3.1 二步分段加料法^[31]

酶解： 预处理（98℃浸渍）——→ 升温，加入果胶复合酶，JFC 渗透剂，三聚磷酸钠 ——→ 保温 ——→ 水洗
 漂白： 加入双氧水，JH-VAF35 前处理用二合一螯合分散剂&双氧水安定剂 ——→ 升温至气蒸温度 ——→ 保温
 生物净化：氧漂处理 ——→ 排干漂白液 ——→ 冷水洗 ——→ 控制 pH 值及温度 ——→ 加入过氧化氢酶 ——→ 检测双氧水是否完全分解

4.1.3.2 一浴法^[32]

酶解与漂白： 预处理（98℃浸渍）——→ 升温，加入果胶复合酶，JH-VIIF35 螯合剂，JFC 渗透剂 ——→ 保温 ——→ 加双氧水，JH-VAF35 前处理用二合一螯合分散剂&双氧水安定剂 ——→ 升温至气蒸温度 ——→ 保温
 生物净化：氧漂处理 ——→ 排干漂白液 ——→ 冷水洗 ——→ 控制 pH 值及温度 ——→ 加入过氧化氢酶 ——→ 检测双氧水是否完全分解

4.1.4 酶处理效果检测

4.1.4.1 毛细管效应

煮练效果主要用毛细管效应（简称毛效）来表示，^[33~34]测 30min 内液体上升的高度，煮练时对毛效的要求随品种而异，一般要求达到每 30min 液体上升 8~10cm。

（1）原理

毛细管效应是将微细玻璃管插入液体中，液体沿着管子的内壁上升。这是由于液体对管壁的附着力和液体本身的表面张力相作用的结果。纱线中的纤维也基本成平行束状排列，和无数的细玻璃管相似，具有一定的毛细管效应。由于纤维在煮练前，含有蜡质，故与液体的附着力不大，液面上升不高，即“毛效”不高，经过煮练去除了纤维的果胶、蜡质及其它物质，“毛效”就明显提高。

（2）实验步骤

① 在煮练锅上、中、下三处，分别抽取经煮练、清洗的亚麻粗纱，烘干后放在干燥器内备用。

② 将蒸馏水煮沸，任其冷却至室温后，加入重铬酸钾（又名红矾钾），每升含有 5g 左右，得呈橙红色的重铬酸钾溶液备用。

③ 将试样从干燥器内取出,对折或连折两折,使每只纱样一端穿过底部玻璃棒及上部玻璃棒两头,并用夹子夹牢,注意要松紧均匀适当,待全部夹妥后,即将重铬酸钾溶液倒入盘中,使试样底部穿过玻璃棒部分浸入重铬酸钾溶液中,立即开始计时,直到 30min 时,随即观察并记录每只试样溶液上升的高度(以 cm 计,精确至 1mm),上升的高度即为试样的毛细管效应。实验中应及时记录室温及相对湿度,如遇纱样吸收红矾溶液呈现山峰状态时,则分别记录最高、最低以及平均值。^[35]

4.1.4.2 纱线减量率

$$\text{减量率} = \frac{\text{煮练前纱线重} - \text{煮练后纱线重}}{\text{煮练前纱线重}} \times 100\%$$

4.1.4.3 纱线白度

采用 ISO2469 标准规定的 d/o 光测条件,即积分球(150mm)漫射照明样品,垂直接受来自纺织品、丝绸等的 ISO 白度(即 R457 蓝光白度)。

4.1.4.4 纱线断裂强力

经酶解与漂白后的亚麻粗纱在 YG-024 单纱强力仪上测试其断裂强力。其步骤如下:

- (1) 打开主机电源、打印机电源,预热 15 分钟;
- (2) 打开微机电源,系统开始自检;
- (3) 执行功能选择中的定速拉伸,系统提出定速拉伸控制画面;
- (4) 按任意键下夹持器自动定位,两秒钟后,听到“吱”一声,说明系统自动清零,然后开始挂线(夹预张力时应尽量平衡,夹上夹持器时用力小于 50N),按“START”键开始试验,每完成一次都发出“吱”一声,断裂后下夹持器自动复位,显示器显示试验管数、次数、预张力值。

4.1.4.5 双氧水残留量检测

4.1.4.5.1 方法一

(1) 试剂

H₂SO₄, KMnO₄ 标准溶液

(2) 步骤

在 300ml 烧杯中,加水 100ml, 72%硫酸溶液 10ml, 取双氧水 50ml 注入 250ml

容量瓶内，加水到刻度，用移液管吸取稀释后的双氧水溶液 10ml，加入上述烧杯中，用高锰酸钾溶液慢慢滴入，并边滴边摇动，滴到粉红色不褪为止，记下高锰酸钾消耗的毫升数 V。

(3) 原理



(4) 计算

$$\begin{aligned}\text{H}_2\text{O}_2(\text{mg/l}) &= \frac{0.294 \times V \times 34.02/2000}{50 \times 10/250} \times 1000 \\ &= 2.5V\end{aligned}$$

4.1.4.5.2 方法二

用德国 Merck 公司生产的双氧水分析试验条 1.10011.0001，量程范围为 0mg/l, 0.5mg/l, 2mg/l, 5mg/l, 10mg/l, 25mg/l。

4.2 果胶含量测定—呋唑比色法

4.2.1 实验原理

果胶经水解生成半乳糖醛酸，在强酸中与呋唑试剂发生缩合反应，生成紫红色化合物，其呈色强度与半乳糖醛酸含量成正比，可比色定量。^[36~37]

4.2.2 实验试剂

无水乙醇，呋唑化学纯，锌粉，氢氧化钾，D-半乳糖醛酸（北京莱博生物有限公司提供），硫酸。

4.2.3 实验仪器

721-分光光度计，50ml 比色管，砂芯漏斗，直形冷凝器，圆底烧瓶，锥形烧瓶，蒸馏头，接引管，酒精灯，铁架台。

4.2.4 实验步骤

(1) 配置 0.15% 呋唑乙醇溶液：称取化学纯呋唑 0.15g，溶解于精制乙醇中并定容到 100ml，呋唑溶解缓慢，需加以搅拌。

(2) 精制乙醇：取无水乙醇 1000ml，加入锌粉 4g，硫酸 (1:1) 4ml，在水浴中回流 10 小时，用全玻璃仪器蒸馏，馏出液每 1000ml 加锌粉和氢氧化钾各 4g，重新蒸馏一次。

(3) 配置半乳糖醛酸标准溶液：称取半乳糖醛酸 100mg，溶于蒸馏水并定容到 100ml。用此液配置一组浓度为 10~70 μ g/ml 的半乳糖醛酸标准溶液。

(4) 标准工作曲线的制作：取 8 支 50ml 比色管，各加入 12ml 浓硫酸，置于冰水浴中，边冷却边缓缓依次加入浓度为 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 μ g/ml 的半乳糖醛酸标准溶液 2ml，充分混合后，再置冰水浴中冷却，然后在沸水浴中加热 10min，用流动水迅速冷却到室温，各加入 0.15% 呋唑试剂 1ml，充分混合，置室温下放置 30min，以 0 号管为空白在 530nm 波长下测定吸光度，绘制标准工作曲线。

(5) 果胶测定：采用 EDTA 稀溶液提取果胶，用称量瓶称重约 1.5g 剪碎的亚麻纤维粉末，置于烘箱内于 105 $\pm$ 3 $^{\circ}$ C 烘至恒重，用分析天平精确称取 1.2g 左右。将 0.5% EDTA 溶液 60ml 加入到粉末中，于 100 $^{\circ}$ C 处理 1 h，后用 3 号砂芯漏斗过滤，热水洗涤 4~5 次，滤液加水定容至 200ml。取滤液 1 ml 置于已有 6ml 98% 浓硫酸的带塞试管中，摇匀后置沸水中，煮 20min，冷水冷却，加入 0.5ml 1.5g/L 呋唑酒精溶液，摇匀放置 2h，以空白溶液作为参比液，用分光光度计于 530nm 测定溶液吸光度，并用半乳糖醛酸制定的标准曲线中查果胶的含量为 $C_{\text{样品}}$ 。

(6) 计算

$$\text{果胶}\% = \frac{C_{\text{样品}} \times \text{提取液定容的毫升数}}{W(\text{g}) \times 10^6} \times 100 \times 1.37$$

其中 1.37 为半乳糖醛酸换算为果胶的系数

4.3 木质素含量测定

4.3.1 实验步骤

将 15ml 72% 的硫酸注入到已烘至恒重且准确称重为 1.2g 左右的纤维粉末中，于 20 $^{\circ}$ C 恒温处理 4h，期间不时用玻璃棒挤压纤维使之完全溶解，加水 100ml 放置过夜，利用

已知重量的 2 号砂芯漏斗过滤，并用热水冲洗 4~5 次，置于烘箱中于 $105 \pm 3^\circ\text{C}$ 烘至恒重，后用分析天平称量。^[36]

4.3.2 计算

$$\text{木质素}\% = \frac{W_3 - W_2}{W_1} \times 100\%$$

式中： W_3 — 砂芯漏斗与木质素的恒重质量；

W_2 — 砂芯漏斗的恒重质量；

W_1 — 纤维粉末的恒重质量。

第五章 结果与讨论

5.1 二步分段加料法各工艺参数的确定

5.1.1 正交实验表的设计

本实验二步分段加料法分别由酶解、^[39]漂白和过氧化氢酶去除残留过氧化氢三部分实验组成,因此,本实验采用三个 $L_{16}(4^5)$ 的正交表,各因素、各水平的实验安排如表 5-1, 5-2, 5-3。

表 5-1 煮练实验因素水平表
(Tab.5-1 Factor Level of Scouring Test)

	A	B	C	D	E
	复合酶浓度 (g/L)	pH	温度 (°C)	时间 (min)	螯合剂浓度 (g/L)
1	0.002	8	50	40	3
2	0.003	8.5	55	60	4
3	0.005	9	60	80	5
4	0.007	9.5	65	100	6

表 5-2 漂白实验因素水平表
(Tab.5-2 Factor Level of Bleaching Test)

	A	B	C	D	E
	双氧水浓度 (g/L)	pH	稳定剂浓度 (g/L)	时间 (min)	温度 (°C)
1	2	9.5	6	30	80
2	3	10	8	40	85
3	4	10.5	10	50	90
4	5	11	12	60	95

表 5-3 过氧化氢酶去除过氧化氢实验因素水平表

(Tab.5-3 Factor Level of Bleach Cleanup Test)

	A 过氧化氢酶浓度 (g/L)	B pH	C 时间 (min)	D 温度 (°C)	E 空列
1	0.08	6	5	20	
2	0.12	6.5	10	30	
3	0.16	7	15	40	
4	0.20	7.5	20	50	

由于本实验的三部分实验都是按正交表 $L_{16}(4^6)$ 做的, 因此实验次数与搭配方法如表 5-4。

表 5-4 因素水平搭配表

(Tab.5-4 The Arrangement of Factor Level)

序号	因素水平搭配	序号	因素水平搭配
1	$A_1B_1C_1D_1E_1$	9	$A_3B_1C_3D_4E_2$
2	$A_1B_2C_2D_2E_2$	10	$A_3B_2C_4D_3E_1$
3	$A_1B_3C_3E_3E_3$	11	$A_3B_3C_1D_2E_4$
4	$A_1B_4C_4D_4E_4$	12	$A_3B_4C_2D_1E_3$
5	$A_2B_1C_2D_3E_4$	13	$A_4B_1C_4D_2E_3$
6	$A_2B_2C_1D_4E_3$	14	$A_4B_2C_3D_1E_4$
7	$A_2B_3C_4D_1E_2$	15	$A_4B_3C_2D_4E_1$
8	$A_2B_4C_3D_2E_1$	16	$A_4B_4C_1D_3E_2$

5.1.2 实验结果

二步分段加料法工艺实验完成后, 由毛效、减量率、断裂强力、^[40]白度四物理指标

和残留 H_2O_2 量来检测酶解与漂白结果，实验结果如表 5-5。

表 5-5 二步分段加料法工艺各测试结果表
(Tab.5-5 The Results of Two Segments Technology)

	毛效 (cm)	减量率 (%)	断裂强力 (cn)	白度	残留 H_2O_2 (mg/l)
1	10.5	4.82	1107	37.3	0.5
2	10.3	3.52	1919	44.9	2
3	11.8	2.9	1993	52.4	0
4	10.7	2.48	3496	49.9	05
5	8.8	5.44	3177	49.4	5
6	12.8	4.08	2700	47.5	05
7	10.3	3.99	2476	45	0.5
8	12.8	4.2	2119	49.3	0
9	6.6	2.61	2714.67	47.5	30
10	9.2	2.83	1620	45.9	0.5
11	11.2	3.78	3150.67	49.8	0
12	8.7	2.93	2451	44.2	2
13	9.7	2.73	2768.33	29.7	0
14	9	2.39	2330.67	29.4	25
15	8.4	2.65	1836.67	30.7	0.5
16	8.5	2.19	2160	32.9	10

注：毛效、断裂强力与白度为三组平均值

5.1.3 数据处理

5.1.3.1 极差分析

(1) 以毛效为指标进行极差分析计算的结果, 如表 5-6。

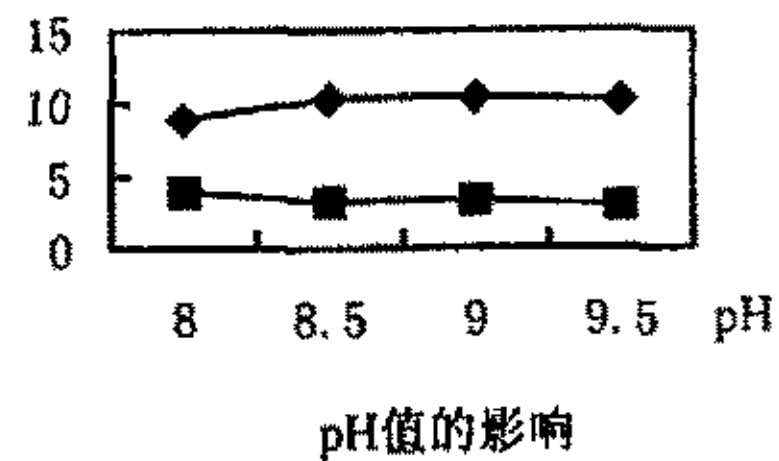
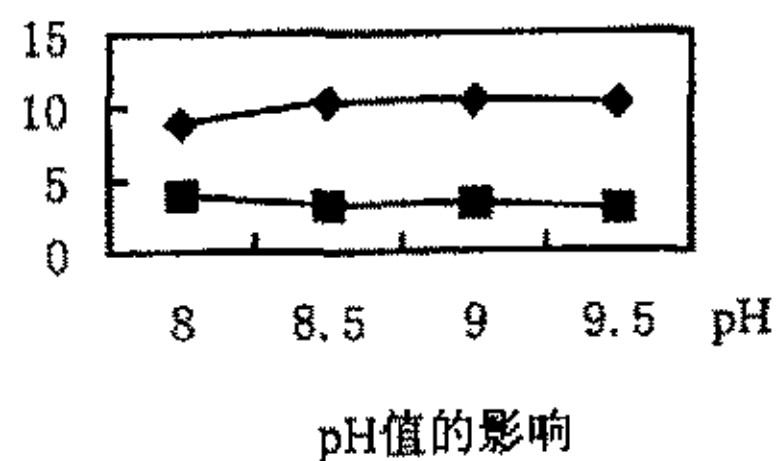
表 5-6 毛效极差分析结果表 (Tab.5-6 The Range Results of Capillary Effect)

毛效平均值	A 因素	B 因素	C 因素	D 因素	E 因素
K_1	10.825	8.9	10.75	9.625	10.225
K_2	11.175	10.325	9.05	11	8.925
K_3	8.925	10.425	10.05	9.575	10.75
K_4	8.9	10.175	9.975	8.625	9.925
R	2.275	1.525	1.7	1.425	1.825

(2) 减量率为指标进行极差分析计算的结果, 如表 5-7。

表 5-7 减量率极差分析结果表 (Tab.5-7 The Range Results of Decrement Rate)

减量率平均值	A 因素	B 因素	C 因素	D 因素	E 因素
K_1	3.43	3.9	3.7175	3.5325	3.625
K_2	2.49	3.205	3.635	3.5575	3.0775
K_3	4.4275	3.33	3.025	3.34	3.16
K_4	3.0375	2.95	3.0075	2.955	3.5225
R	1.9375	0.95	0.71	0.6025	0.5475



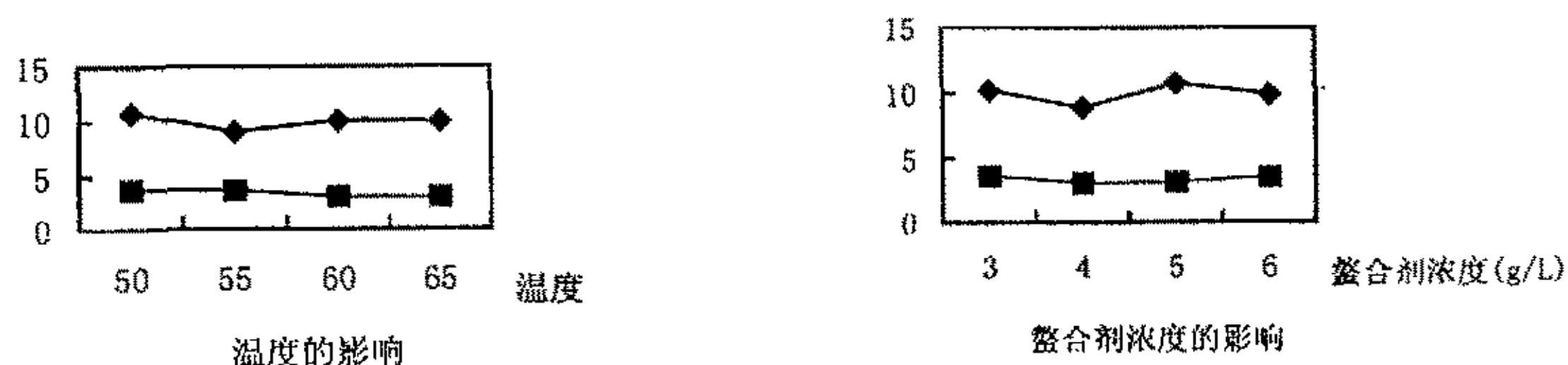


图 5-1 各影响因素对毛效、减量率结果的影响

(Fig.5-1 The Influence of Factors to Capillary Effect and Decrement Rate)

分析毛效、减量率结果变化原因:

- ① 酶浓度的影响: 随着酶浓度的增加, 毛效增加, 这是因为果胶、木质素这一类物质统称为胶质去除效果好, 纱线中的纤维基本成平行束状排列, 和无数的细玻璃管相似, 具有一定的毛细管效应。随着浓度进一步增加, 这时毛效又有所下降, 不能似乎说明胶质等物质去除效果不好, 这时的断裂强力下降, 因为果胶酶是一种复合酶, 它不可避免地作用于亚麻纤维的纤维素部分, 使得亚麻纤维聚合度、取向度、结晶度降低, 胶质为非纤维素物质, 使得纤维部分断裂, 由长纤维变成小于 2 倍滑脱长度的短纤维, 短纤维越多, 纱线强度越小, 毛效必然减少。随着酶浓度的进一步升高, 毛效、断裂强力都有所改善, 所以出于考虑经济利益的因素, 不可以使酶浓度过高, 所以选用的最佳酶浓度为 0.003g/L。
- ② pH 值的影响: pH 值升高时, 毛效增加, 但减量率下降, 继续升高 pH 值, 毛效和减量率变化不大, 由于考虑到废水 pH 值不宜过高, 工作条件应相对温和, 所以选用最佳 pH 值为 9。
- ③ 温度的影响: 当温度升高为 55℃, 毛效下降, 说明果胶酶对胶质去除效果不好, 减量率下降, 当温度继续升高, 毛效有所改善, 减量率变化不明显但也略有下降, 所以考虑到最佳处理效果温度选用 65℃。
- ④ 螯合剂浓度的影响: 螯合剂在反应中实际充当了酶催化反应的激活剂, 因此, 在螯合剂浓度为 5g/L 时, 毛效最高, 减量率低, 所以选用最佳螯合剂浓度为 5g/L。

(3) 断裂强力为指标进行极差分析计算的结果, 如表 5-8。

表 5-8 断裂强力极差分析结果表
(Tab.5-8 The Range Results of Tensile Strength)

断裂强力 平均值	A 因素	B 因素	C 因素	D 因素	E 因素
K_1	2128.75	2441.75	2279.4175	2091.1675	1920.6675
K_2	2868	2142.4175	2345.9175	2739.25	2317.4175
K_3	2484.085	2364.085	2539.335	2237.5	2478.0825
K_4	2273.9175	2806.5	2590.0825	2686.835	3038.585
R	739.25	664.0825	310.665	648.0825	1117.9175

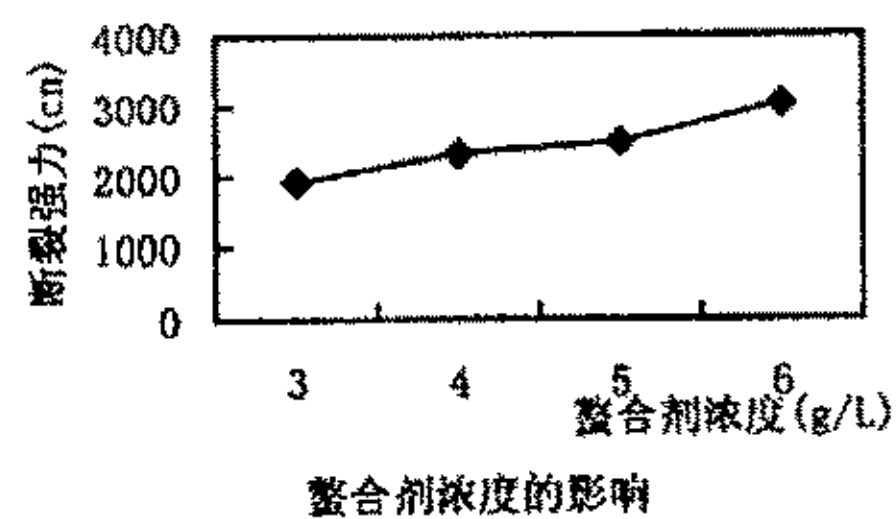
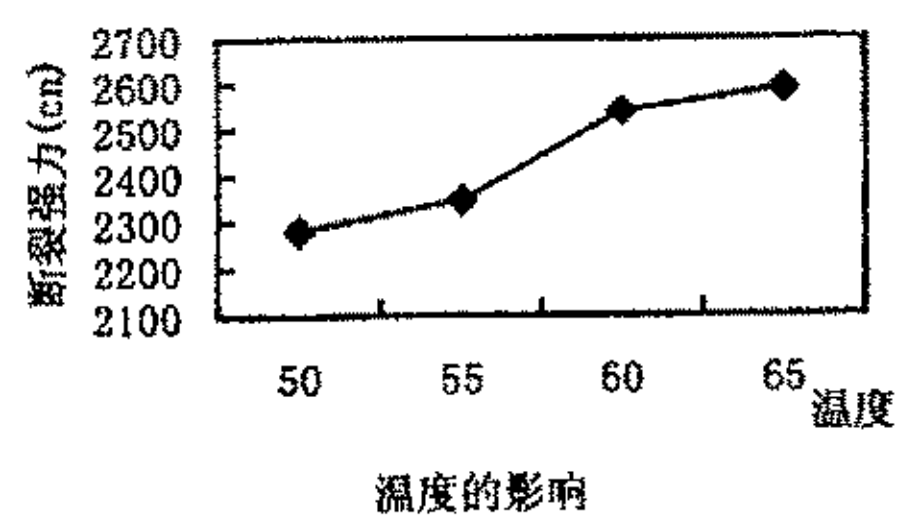
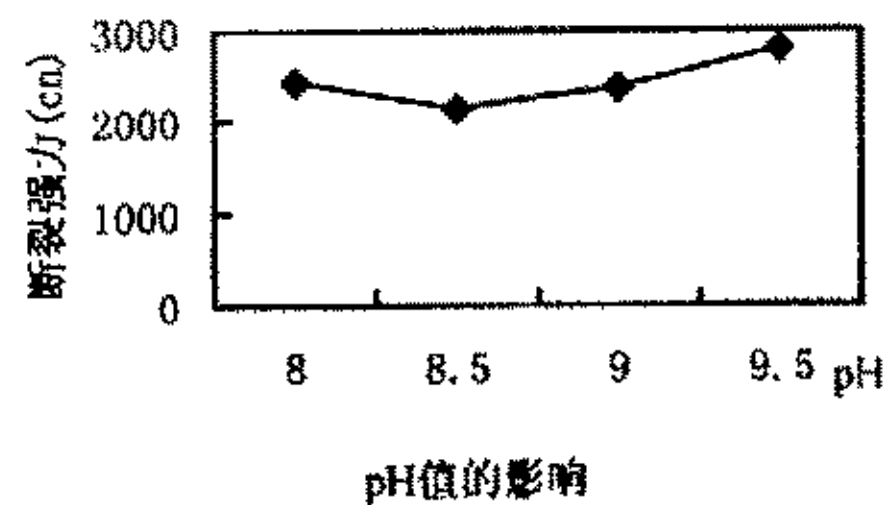
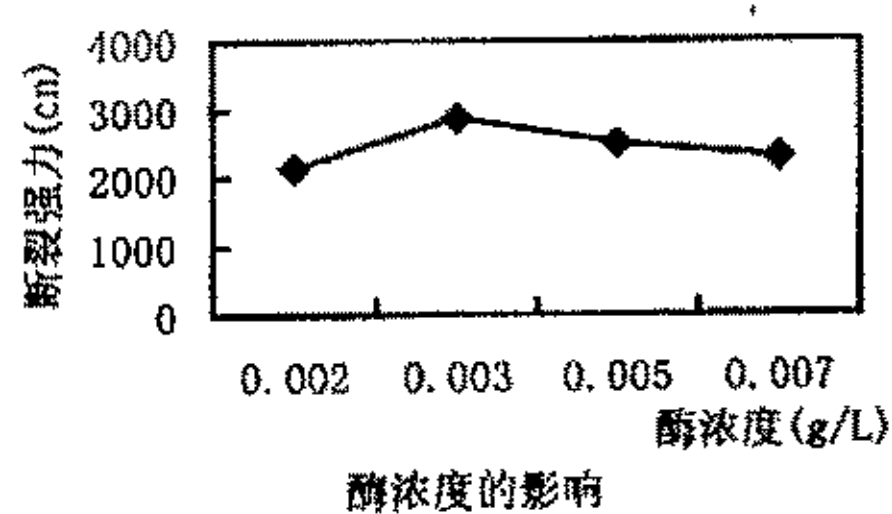


图 5-2 各影响因素对断裂强力结果的影响
(Fig.5-2 The Influence of Factors to Tensile Strength)

分析断裂强力结果变化趋势:

- ① 酶浓度的影响: 随着酶浓度的增加, 在酶用量为 0.003g/L 时, 断裂强力最大, 随着酶浓度进一步增加, 断裂强力下降, 这是因为经过酶解, 果胶复合酶作用于纤维素部分, 使纤维素部分水解, 亚麻纤维的结晶度、取向度下降, 大分子或基原纤排列变得不平行, 大分子或基原纤长度方向与纤维轴向排列不平行, 在拉伸中受力的基原纤和大分子的根数较少, 因此纤维的强度下降, 导致抗外界拉力下降, 因此断裂强力下降。在酶用量为 0.003g/L 时的断裂强力值在允许断裂强力下降范围内。
- ② pH 值的影响: 在 pH 值为 8.5 时, 断裂强力最低, 随着 pH 值增高, 断裂强力有所提高, 因此, 在 pH 值为 9 或 9.5 时, 断裂强力有所增加, 说明对纤维素部分破坏不大, 考虑废水酸碱度不宜过高, 所以选用最佳 pH 值为 9。
- ③ 温度的影响: 随着温度的升高, 断裂强力逐步升高, 这说明温度对断裂强力影响不显著, 这点从方差分析中也可得出同样的结论。
- ④ 螯合剂浓度的影响: 随着螯合剂浓度的升高, 断裂强力逐步升高, 这说明螯合剂浓度对断裂强力影响不显著, 这点从方差分析中也可得出同样的结论。

(4) 以白度为指标进行极差分析计算的结果, 如表 5-9。

表 5-9 白度极差分析结果表
(Tab.5-9 The Range Results of Whiteness)

白度平均值	A 因素	B 因素	C 因素	D 因素	E 因素
K ₁	46.125	40.975	41.875	38.975	40.775
K ₂	47.775	41.925	42.3	43.4	42.575
K ₃	46.85	44.475	44.625	45.15	43.45
K ₄	30.675	44.05	42.625	43.9	44.625
R	17.1	3.5	2.75	6.175	3.85

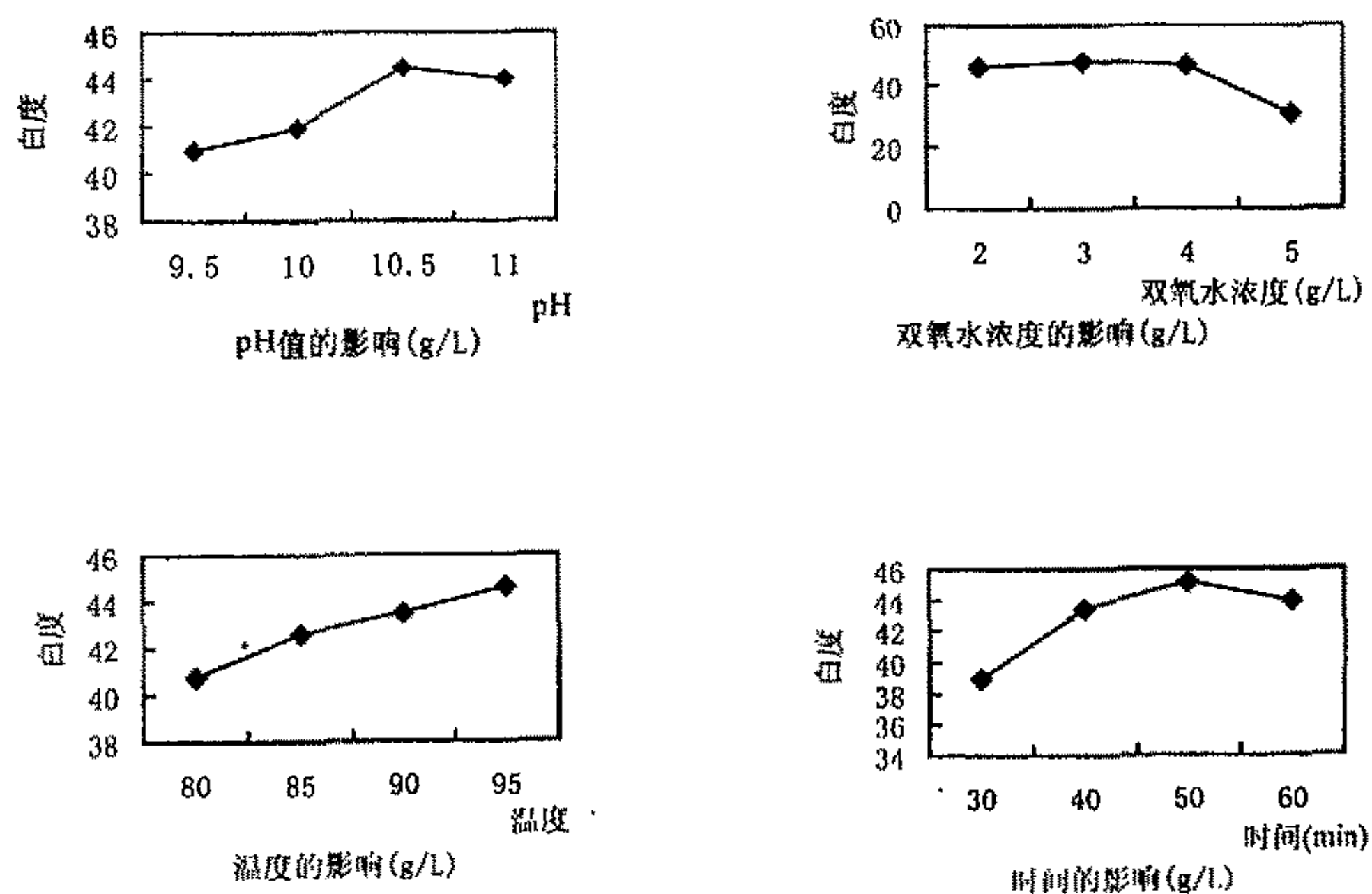


图 5-3 各影响因素对白度结果的影响
(Fig.5-3 The Influence of Factors to Whiteness)

(4) 残留 H_2O_2 为指标进行极差分析计算的结果, 如表 5-10。

表 5-10 残留 H_2O_2 极差分析结果表
(Tab.5-10 The Range Results of Remnant H_2O_2)

残留 H_2O_2 量平均值	A 因素	B 因素	C 因素	D 因素	E 因素
K_1	0.75	8.875	2.75	7	0.375
K_2	1.5	7	2.375	0.5	10.625
K_3	7.125	0.25	13.75	3.875	0.625
K_4	8.875	3.125	0.375	7.875	7.625
R	8.125	8.625	13.375	7.375	10.25

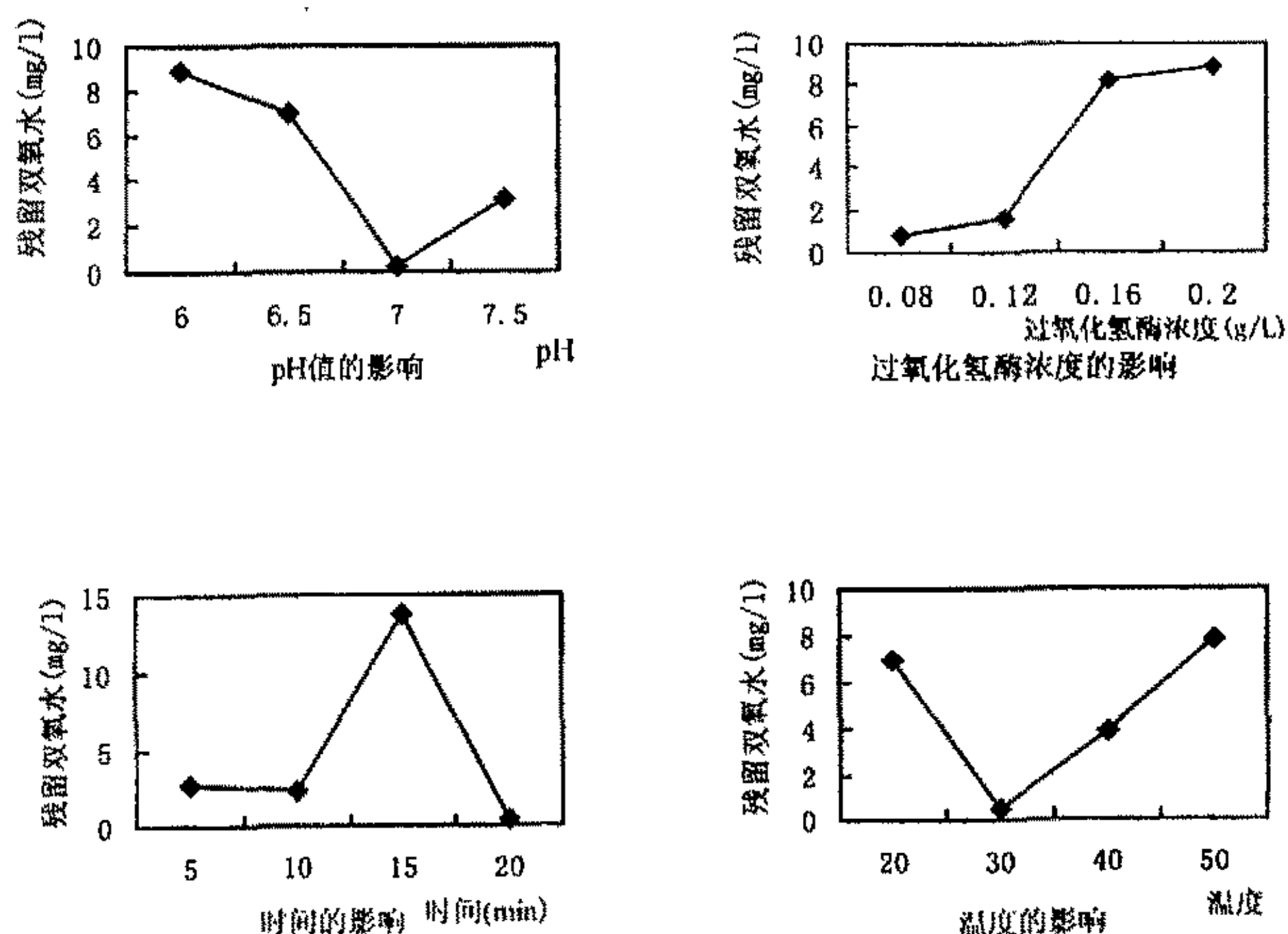


图 5-4 各影响因素对残留双氧水量结果的影响
(Fig.5-4 The Influence of Factors to Remnant of H_2O_2)

(6) 结果:

- ① 极差分析方法是说明因素的影响主次。极差大说明这个因素的不同水平对结果的影响大，极差小说明这个因素不论取什么水平对结果的影响较小。因此，得出判断的方法是极差大的是主要因素，极差小的是次要因素。
- ② 从表 5-6 对毛效结果的极差分析得出影响因素主次为 $A > E > C > B > D$ ，且最优水平数为 $A_2B_3C_1D_2E_3$ 。
- ③ 从表 5-7 对减量率结果的极差分析得出影响因素主次为 $A > B > C > D > E$ ，且最优水平数为 $A_3B_1C_1D_2E_1$ 。
- ④ 从表 5-8 对断裂强力结果的极差分析得出影响因素主次为 $E > A > B > D > C$ ，且最优水平数为 $A_2B_4C_4D_2E_4$ 。
- ⑤ 从表 5-9 对白度结果的极差分析得出影响因素主次为 $A > D > E > B > C$ ，且最优水平数为 $A_2B_3C_3D_3E_4$ 。

- ⑥ 从表 5-10 对残留 H_2O_2 量结果的极差分析得出影响因素主次为 $C>E>B>A>D$, 且最优水平数为 $A_1B_3C_4D_2$ 。

5.1.3.2 方差分析^[41]

(1) 毛效结果方差分析如表 5-11。

表 5-11 毛效结果方差分析表(Tab.5-11 The Variance Analysis of Capillary Effect)

方差来源	偏差平方和	自由度	均方和	F 值	显著性
A	17.6769	3	5.8923	35.45	**
B	6.0769	3	2.0256	12.19	**
C	5.8419	3	1.9473	11.72	**
E	7.0669	3	2.3556	14.17	**
误差	5.8169	35	0.1662		
总离差平方和	42.4795	47			

$$F_{(0.1, 3, 35)}=2.26 \quad F_{(0.05, 3, 35)}=2.86 \quad F_{(0.01, 3, 35)}=4.40$$

(2) 减量率结果方差分析如表 5-12。

表 5-12 减量率结果方差分析表(Tab.5-12 The Variance Analysis of Decrement Rate)

方差来源	偏差平方和	自由度	均方和	F 值	显著性
A	8.018	3	2.673	9.29	*
B	1.935	3	0.645	2.24	
C	1.757	3	0.586	2.04	
D	0.93	3	0.31	1.08	
误差	0.863	3	0.288		
总离差平方和	13.503	15			

$$F_{(0.1, 3, 15)}=5.39 \quad F_{(0.05, 3, 15)}=9.28 \quad F_{(0.01, 3, 15)}=29.5$$

(3) 断裂强力结果方差分析如表 5-13。

表 5-13 断裂强力结果方差分析表
(Tab.5-13 The Variance Analysis of Tensile Strength)

方差来源	偏差平方和	自由度	均方和	F 值	显著性
A	90446319	3	30148773	1.011	
B	90122544	3	30040848	1.007	
D	90460643	3	30153548	1.011	
E	91785917	3	30595306	1.026	
误差	89476091	3	29825364		
总离差平方和	452291514	15			

(4) 白度结果方差分析如表 5-14。

表 5-14 白度结果方差分析表(Tab.5-14 The Variance Analysis of Whiteness)

方差来源	偏差平方和	自由度	均方和	F 值	显著性
A	79.84687	3	265.6156	521.84	**
B	33.80687	3	11.2690	22.139	**
D	86.84187	3	28.9476	56.87	**
E	31.46687	3	10.5223	20.67	**
误差	17.81687	35	0.509		
总离差平方和	966.87935	47			

(5) 残留 H_2O_2 量结果方差分析如表 5-15。

表 5-15 残留 H_2O_2 量结果方差分析表(Tab.5-15 The Variance Analysis of Remnant H_2O_2)

方差来源	偏差平方和	自由度	均方和	F 值	显著性
A	219.8125	3	73.2708	1.634	
B	4798125	3	59.9375	1.336	
C	439.0625	3	146.3542	3.263	
E	315.6875	3	105.2292	2.346	
误差	134.5625	3	44.8542		
总离差平方和	1288.9375	12			

5.2 酶解与漂白一浴法工艺参数的确定

5.2.1 正交实验表的设计

本实验采用酶解与漂白一浴法工艺, 因此, 在酶解与漂白实验中采用 $L_{18}(3^7)$ 的正交表, 过氧化氢酶去除过氧化氢的实验采用 $L_9(3^1)$ 的正交表。各因素各水平的实验安排如表 5-16, 5-17。

表 5-16 酶解实验因素水平表
(Tab.5-16 Factor Level of Bioscouring Test)

	A 双氧水浓度 (g/L)	B 空列	C 温度 (°C)	D 时间 (min)	E 转速 (档)	F 复合酶浓度 (g/L)	G pH
1	6		55	40	低	0.006	8.5
2	7		60	50	中	0.004	9
3	8		65	60	高	0.002	9.5

表 5-17 过氧化氢酶去除过氧化氢实验因素水平表

(Tab.5-17 Factor Level of Bleach Cleanup Test)

	A 过氧化氢酶浓度 (g/L)	B pH	C 时间 (min)	D 温度 (°C)
1	0.02	5	10	30
2	0.04	6	15	40
3	0.06	7	20	50

过氧化氢酶去除过氧化氢实验次数与搭配方法如表 5-18, 酶解与漂白一浴法实验次数与搭配方法如表 5-19。

表 5-18 过氧化氢酶去除过氧化氢实验因素水平搭配表

(Tab.5-18 The Arrangement of Factor Level of Bleach Cleanup)

序号	因素水平表
1	$A_1B_1C_1D_1$
2	$A_1B_2C_2D_2$
3	$A_1B_3C_3D_1$
4	$A_2B_1C_2D_3$
5	$A_2B_2C_3D_1$
6	$A_2B_3C_1D_2$
7	$A_3B_1C_3D_2$
8	$A_3B_2C_1D_3$
9	$A_3B_3C_2D_2$

表 5-19 酶解与漂白一浴法实验因素水平搭配表

(Tab.5-19 The Arrangement of Factor Level of Bioscouring and Bleaching)

序号	因素水平搭配	序号	因素水平搭配
1	$A_1B_1C_1D_1E_1F_1G_1$	10	$A_1B_1C_3D_3E_2F_2G_1$
2	$A_1B_2C_2D_2E_2F_2G_2$	11	$A_1B_2C_1D_1E_3F_3G_2$
3	$A_1B_3C_3D_3E_3F_3G_3$	12	$A_1B_3C_2D_2E_1F_1G_3$
4	$A_2B_1C_1D_2E_2F_3G_3$	13	$A_2B_1C_2D_3E_1F_3G_2$
5	$A_2B_2C_2D_3E_3F_1G_1$	14	$A_2B_2C_3D_1E_2F_1G_3$
6	$A_2B_3C_3D_1E_1F_2G_2$	15	$A_2B_3C_1D_2E_3F_2G_1$
7	$A_3B_1C_2D_1E_3F_2G_3$	16	$A_3B_1C_3D_2E_3F_1G_2$
8	$A_3B_2C_3D_2E_1F_3G_1$	17	$A_3B_2C_1D_3E_1F_2G_3$
9	$A_3B_3C_1D_3E_2F_1G_2$	18	$A_3B_3C_2D_1E_2F_3G_1$

5.2.2 实验结果

表 5-20 酶解与漂白一浴法工艺各测试结果表
(Tab.5-20 The Results of One Bathing Technology)

	毛效 (cm)	减量率 (%)	断裂强力 (CN)	白度	残留 H_2O_2 量 (mg/l.)
1	16.2	3.24	1980	49.3	5
2	17.6	3.8	1577	50.6	2
3	16.9	4.14	1973	44.2	0
4	13.9	8.87	1458.33	49.5	0.5
5	17.5	6.99	1887.67	50.2	0.5
6	17.8	7.01	2532.67	46.7	2
7	17.2	4.5	1814	52.3	0.5
8	17.2	8.64	2395.33	54.5	0.5
9	18.3	5.81	2222	48	0
10	17.1	8.45	3356.33	45.6	
11	15.5	4.06	2270.33	48.3	
12	16.6	5.05	2119.33	47.9	
13	17.6	4.19	2587.67	49.7	
14	17.1	8.79	2637	51.2	
15	16.5	4.07	4090	50.5	
16	18.5	6.38	1744	49.6	
17	16	6.8	2348.67	53.5	
18	14.8	7.76	2059.33	46.3	

注：毛效、断裂强力、白度为三组平均值，残留 H_2O_2 量实验采用 $L_9(3^4)$ ，因此共有 9 个结果值。

5.2.3 数据处理

5.2.3.1 极差分析

(1) 以毛效为指标进行极差分析计算的结果, 如表 5-21

表 5-21 毛效极差分析结果表

(Tab.5-21 The Range Results of Capillary Effect)

毛效平均值	A 因素	C 因素	D 因素	E 因素	F 因素	G 因素
K_1	16.65	16.07	16.43	16.9	17.37	16.55
K_2	16.73	16.88	16.72	16.47	17.03	17.55
K_3	17	17.43	17.23	17.02	15.98	16.28
R	0.35	1.36	0.8	0.55	1.39	1.27

(2) 以减量率为指标进行极差分析计算的结果, 如表 5-22。

表 5-22 减量率极差分析结果表

(Tab.5-22 The Range Results of Decrement Rate)

减量率平 均值	A 因素	C 因素	D 因素	E 因素	F 因素	G 因素
K_1	4.79	5.475	5.893	5.822	6.043	6.525
K_2	6.653	5.382	6.135	7.247	5.722	5.21
K_3	6.648	7.235	6.063	5.023	6.277	6.36
R	1.863	1.853	0.242	2.224	0.505	1.15

(3) 以断裂强力为指标进行极差分析计算的结果, 如表 5-23。

表 5-23 断裂强力极差分析结果表
(Tab.5-23 The Range Results of Tensile Strength)

断裂强力 平均值	A 因素	C 因素	D 因素	E 因素	F 因素	G 因素
K_1	2212.665	2394.888	2215.555	2327.278	2098.333	2629.26
K_2	2532.223	2007.5	2230.665	2218.332	2619.778	2155.61
K_3	2097.222	2439.722	2395.89	2296.5	2124	2058.39
R	435.001	432.222	180.335	108.946	548.335	570.87

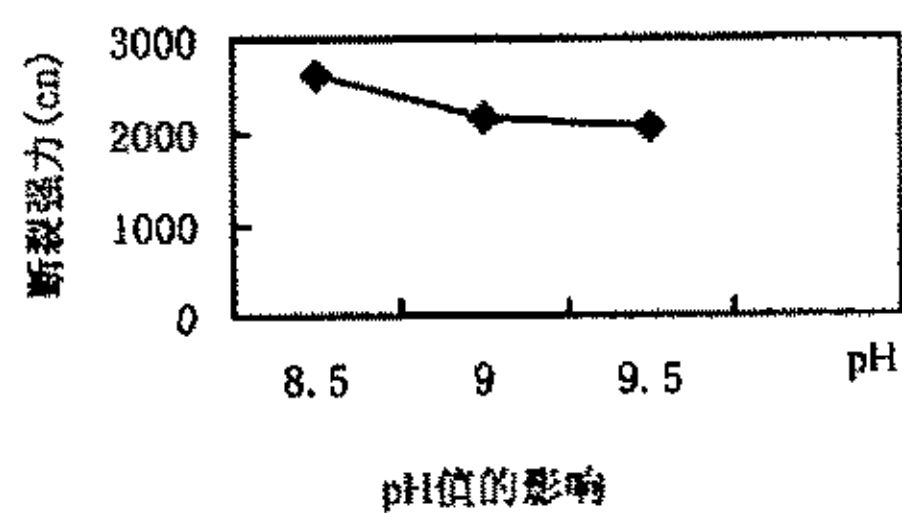
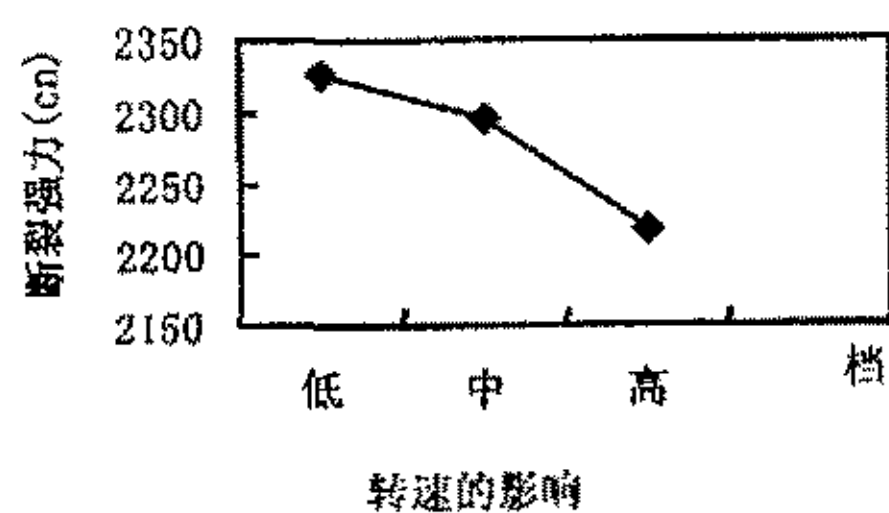
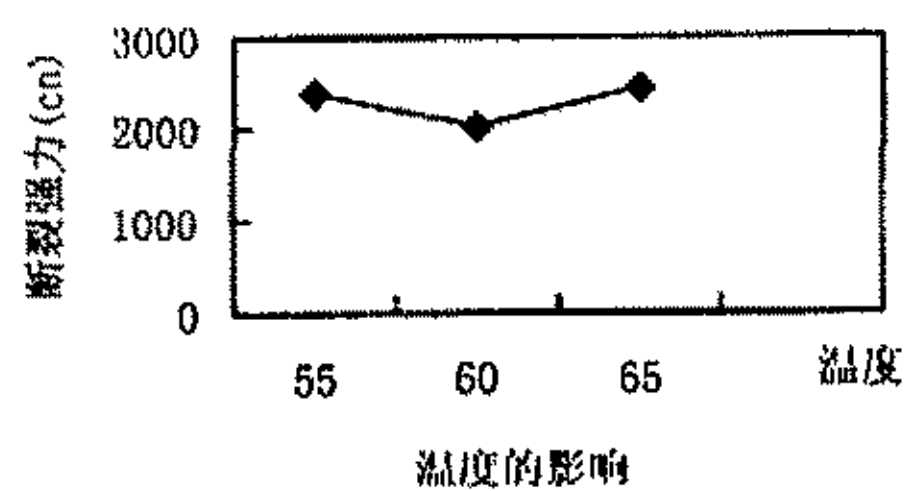
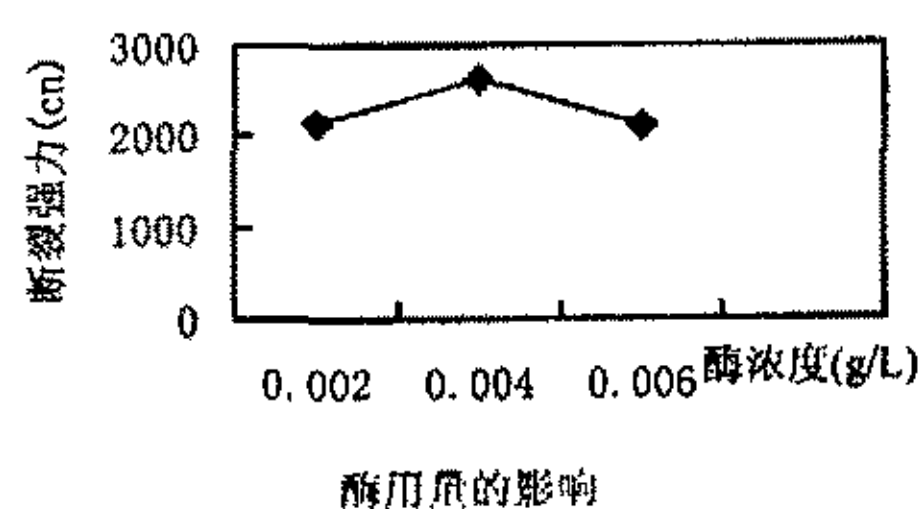


图 5-5 各影响因素对断裂强力结果的影响
(Fig.5-5 The Influence of Factors to Tensile Strength)

(4) 以白度为指标进行极差分析计算的结果, 如表 5-24。

表 5-24 白度极差分析结果表
(Tab.5-24 The Range Results of Whiteness)

白度平均 值	A 因素	C 因素	D 因素	E 因素	F 因素	G 因素
K_1	47.65	49.85	49.02	50.27	49.37	49.4
K_2	49.36	49.5	50.43	48.53	49.87	48.82
K_3	50.7	48.63	48.53	49.18	48.75	49.77
R	3.05	1.22	1.9	1.74	1.12	0.95

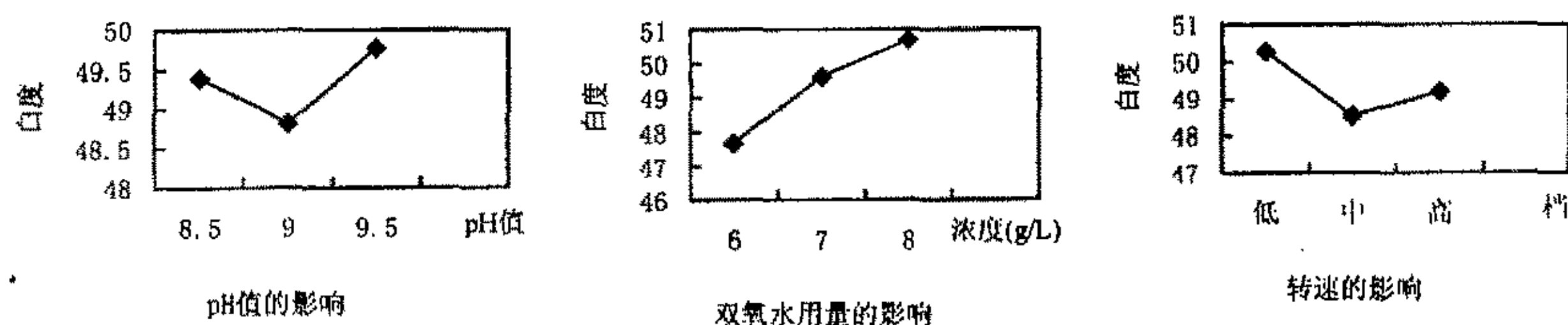


图 5-6 各影响因素对白度结果的影响
(Fig.5-6 The Influence of Factors to Whiteness)

(5) 以残留 H_2O_2 量为指标进行极差分析计算的结果, 如表 5-25。

表 5-25 残留 H_2O_2 量极差分析结果表
(Tab.5-25 The Range Results of Remnant H_2O_2)

残留 H_2O_2 量 平均值	A 因素	B 因素	C 因素	D 因素
K_1	2.33	2	2.5	1.83
K_2	1	1	0.83	1.5
K_3	0.33	0.67	0.33	0.33
R	2	1.33	2.17	1.5

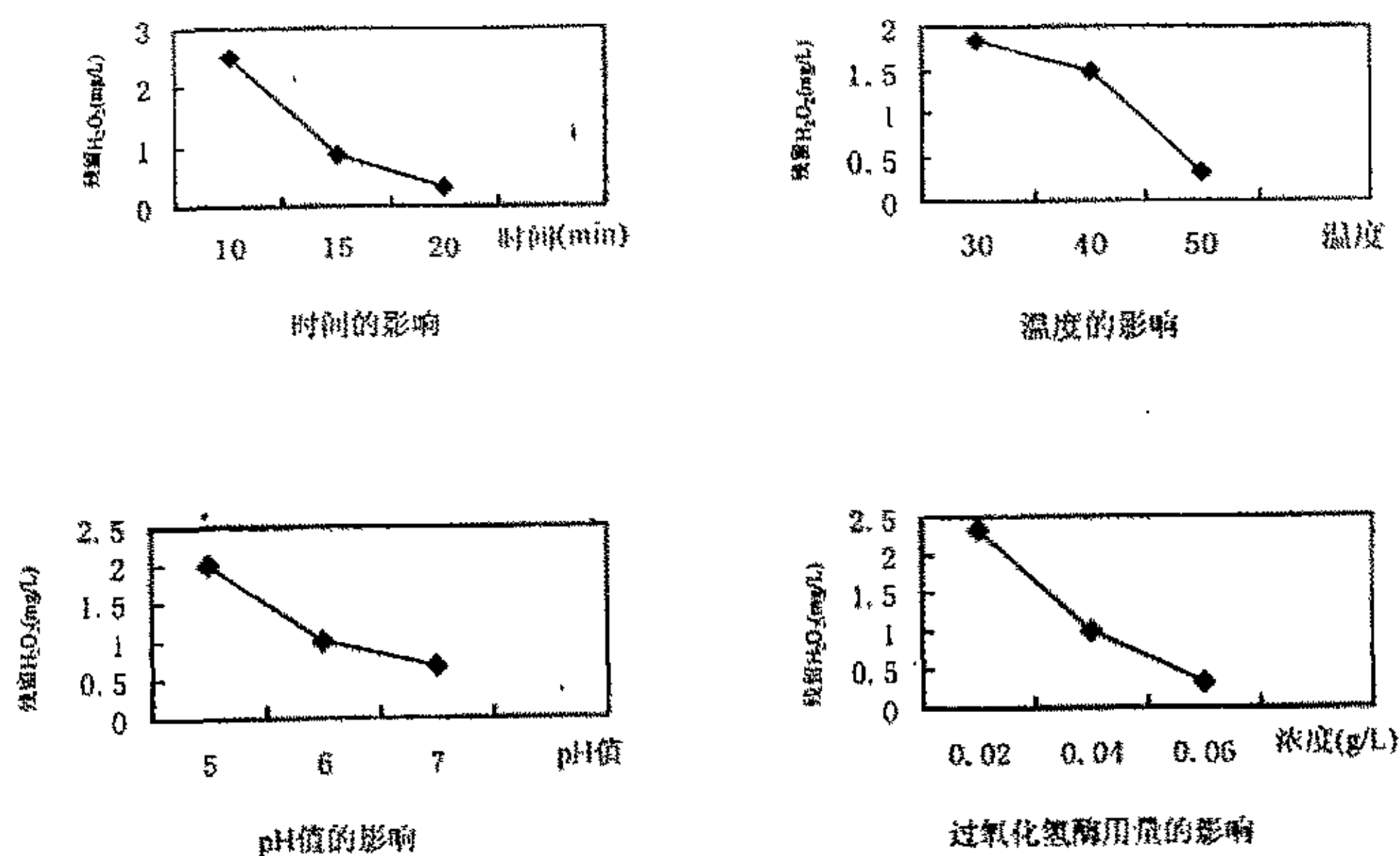


图 5-7 各影响因素对残留双氧水结果的影响
(Fig.5-7 The Influence of Factors to Remnant H_2O_2)

(6) 结果:

- ① 从表 5-21 对毛效结果的极差分析得出影响因素主次为 $F>G>C>D>E>A$, 且最优水平数为 $A_3C_3D_3E_3F_1G_2$ 。
- ② 从表 5-22 对减量率为指标进行极差分析得出影响因素主次为 $E>A>C>G>F>D$, 且最优水平数为 $A_2C_2D_2E_2F_2G_1$ 。
- ③ 从表 5-23 对断裂强力为指标进行极差分析得出影响因素主次为 $G>F>A>C>D>E$, 且最优水平数为 $A_2C_3D_1E_1F_2G_1$ 。
- ④ 从表 5-24 对白度为指标进行极差分析得出影响因素主次为 $A>D>E>C>F>G$, 且最优水平数为 $A_3C_1D_2E_1F_2G_3$ 。
- ⑤ 从表 5-25 对残留 H_2O_2 量为指标进行极差分析得出影响因素主次为 $C>A>D>B$, 且最优水平数为 $A_3B_3C_3D_3$ 。

5.2.3.2 方差分析

(1) 毛效结果方差分析如表 5-26。

表 5-26 毛效结果方差分析表(Tab.5-26 The Variance Analysis of Capillary Effect)

方差来源	偏差平方和	自由度	均方和	F 值	显著性
A	0.4	2	0.2	0.36	
C	5.86	2	2.93	5.25	**
D	1.98	2	0.99	1.77	
E	1.01	2	0.505	0.91	
F	6.26	2	3.13	5.6	**
G	5.35	2	2.675	4.79	*
随机误差	2.79	41	0.558		
总离差平方和	23.65	53			

$$F_{(0.1, 2, 41)}=2.44 \quad F_{(0.05, 2, 41)}=3.23 \quad F_{(0.01, 2, 41)}=5.17$$

(2) 减量率结果方差分析如表 5-27。

表 5-27 减量率结果方差分析表(Tab.5-27 The Variance Analysis of Decrement Rate)

方差来源	偏差平方和	自由度	均方和	F 值	显著性
A	13.85	2	6.925	2.24	
C	13.08	2	6.54	2.11	
D	0.18	2	0.09	0.03	
E	15.22	2	7.61	2.46	
F	0.76	2	0.38	0.12	
G	6.16	2	3.08	0.99	
随机误差	15.48	5	3.096		
总离差平方和	64.73	17			

$$F_{(0.1, 2, 5)}=3.78 \quad F_{(0.05, 2, 5)}=5.79 \quad F_{(0.01, 2, 5)}=13.3$$

(3) 断裂强力结果方差如表 5-28。

表 5-28 断裂强力结果方差表
(Tab.5-28 The Variance Analysis of Tensile Strength)

方差来源	偏差平方和	自由度	均方和	F 值	显著性
A	609342	2	304671	3.86	*
C	677791	2	338895	4.3	*
D	120097	2	60048	0.76	
E	37854	2	18927	0.24	
F	1036723	2	518361	6.58	**
G	1114580	2	557290	7.07	**
随机误差	3232102	41	78832		
总离差平方和	6828489	53			

(4) 白度结果方差分析如表 5-29。

表 5-29 白度结果方差分析表
(Tab.5-29 The Variance Analysis of Whiteness)

方差来源	偏差平方和	自由度	均方和	F 值	显著性
A	28.75	2	14.375	9.71	**
C	4.71	2	2.355	1.59	
D	11.71	2	5.855	3.96	*
E	9.21	2	4.605	3.11	
F	3.76	2	1.88	1.27	
G	2.76	2	1.38	0.93	
随机误差	60.72	41	1.48		
总离差平方和	121.62	53			

(5) 残留 H_2O_2 量结果方差分析如表 5—30。

表 5-30 残留 H_2O_2 量结果方差分析表
(Tab.5-30 The Variance Analysis of Remnant H_2O_2)

方差来源	偏差平方和	自由度	均方和	F 值	显著性
A	6.23	2	3.115	2.16	
C	7.73	2	3.865	2.67	
D	3.73	2	1.865	1.29	
随机误差	2.89	2	1.445		
总离差平方和	20.58	8			

$$F_{(0.1, 2, 2)}=9 \quad F_{(0.05, 2, 2)}=19 \quad F_{(0.01, 2, 2)}=99$$

5.2.3.3 作图分析

(1) 预处理的影响：为了保持一个完全的水系过程采用预处理，其目的是为了溶解部分可溶性的物质，同时使不溶性的胶质发生溶胀。实验表明，在酶处理前对纱线进行 100°C 沸煮 1~2min 的预处理，有利于提高生物酶解效果。这是因为类脂化合物具有小于 100°C 的融熔温度，所以在 100°C 水中显现，应会引起这些化合物熔融。在纤维细胞微结构中，共生物中的蜡脂可能处于细胞的最外层，而果胶质可能处于油脂蜡脂的里面，通过预处理使蜡脂呈不均匀状态分布，有利于果胶酶的作用，提高纱线润湿性。^[42~43]

(2) 温度的影响：酶具有其最适临界温度，超过临界温度，将会在短时间内失去活力。不同的酶具有不同的最适宜的温度。酶对温度敏感，温度对酶的影响包括热丧失活力和温度对反应速度的影响两方面。升高温度，对酶有双重作用，一方面，活化分子数增加，有利于催化反应进行；另一方面，酶蛋白会逐渐变性失活，所以，在选择酶处理温度时，既要使酶发挥较高的活力，同时又能使之在处理过程中保持良好的热稳定性。

[44]

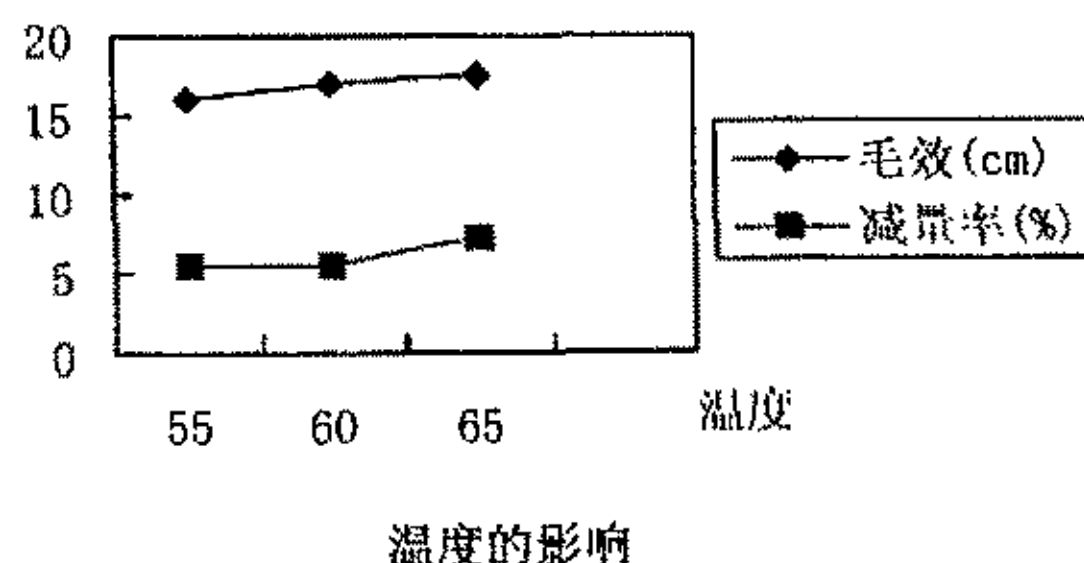


图 5-8 温度对毛效、减量率结果的影响

(Fig.5-8 The Influence of Temperature to Capillary Effect and Decrement Rate)

(3)时间的影响：酶在水溶液中与基质物中的果胶接触，果胶物质借助于生物酶而水解，去除部分表皮或断裂表皮的连续性。所以随着时间的增加，果胶物质水解增多，毛效增加。但随着温度的升高，增加毛效的作用时间越来越短，酶处理时间与温度之间存在着一定的依赖关系，即温度高所需时间短，温度低所需时间长。

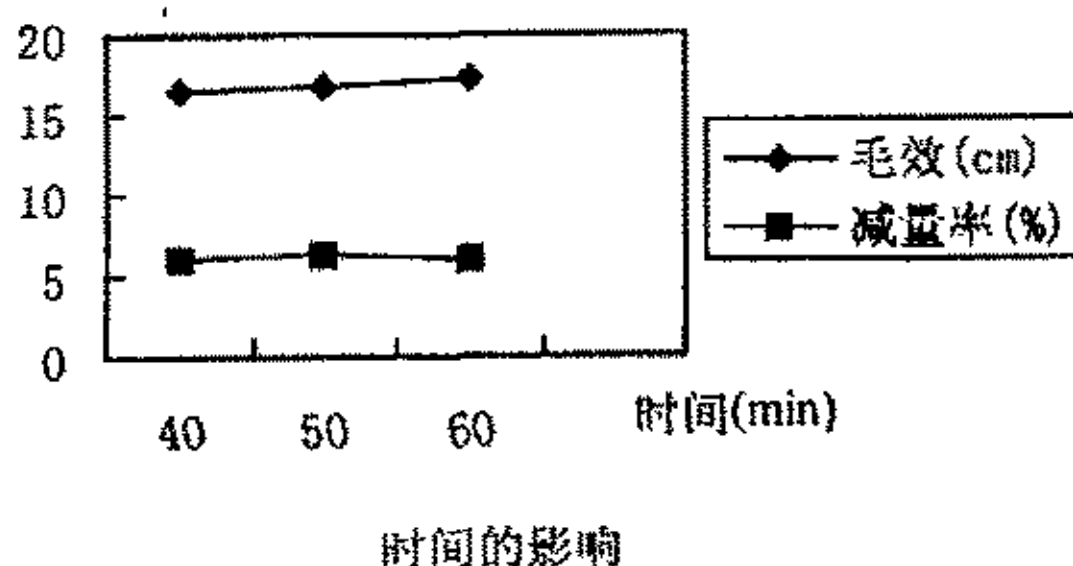


图 5-9 时间对毛效、减量率的影响

(Fig.5-9 The Influence of Time to Capillary Effect and Decrement Rate)

(4)机械搅拌的影响：在酶煮练中，机械搅拌被认为对酶的活性提供了其它的特殊帮助。机械搅拌使纤维初级细胞壁和次级细胞壁之间的联结变得松弛，在纤维的表面扩大或增添了更多的微孔和裂隙，通过增加酶分子与纤维之间的碰撞增加了酶渗入微孔和裂隙的机会，减少了纤维对酶移动的阻碍，使酶分子能在联结位置之间移动。不同的搅拌程度和不同的搅拌方式影响酶的活性，图中转速的影响表明在提高纱线吸水性方面效率由于搅拌而得到提高的。

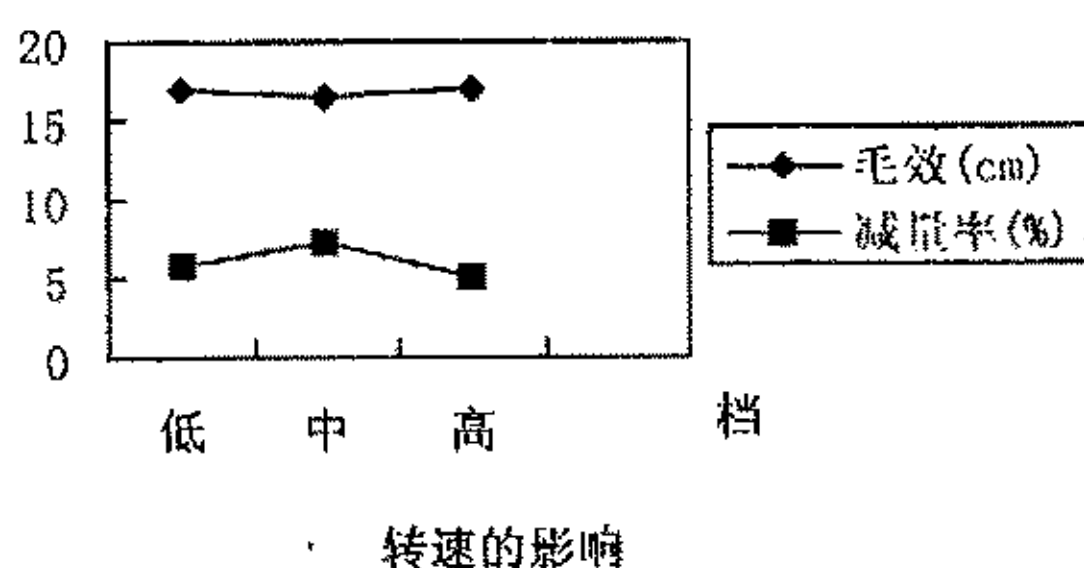


图 5-10 机械搅拌对毛效、减量率的影响

(Fig.5-10 The Influence of Stirring to Capillary Effect and Decrement Rate)

(5)酶浓度的影响：随着酶浓度的增加，纱线的毛效也随之增加。这是由于在一定时间内，反应速度的快慢决定于底物的多少，而酶与底物的反应与生物酶的浓度有关。酶降解纱线果胶质的浓度取决于酶的用量，在有足够底物的情况下，酶用量越大，酶与底物形成的中间产物也越多，底物的转化率也相应提高，即随酶浓度增加反应速度增加，纱线的润湿性能也得到相应的提高，但当酶浓度达到一定值时，纱线的润湿性将不会再随之有明显升高。这是由于底物的量一定，使酶—底物中间产物的量也一定，从而使底物的转化率稳定，因此，纱线的润湿性不再随之有明显升高。

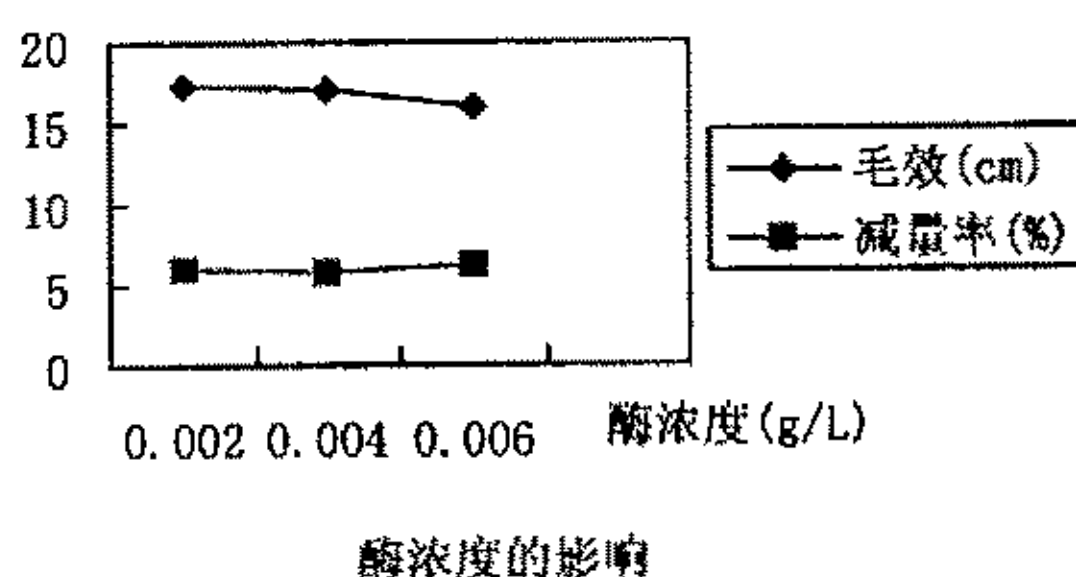


图 5-11 酶浓度对毛效、减量率结果的影响

(Fig.5-11 The Influence of Enzyme Concentration to Capillary Effect and Decrement Rate)

(6)pH 值的影响：酶的活力与溶液的 pH 值关系密切，pH 值对酶活力的影响是由酶本身的化学性质所决定的，pH 值的变化虽没有改变酶分子的化学结构，但影响了酶分

子活力中心上有关基团的解离,从而影响了酶与底物的作用;另外,酶是蛋白质,只有在一定的 pH 值范围内是稳定的,否则易变性失活。

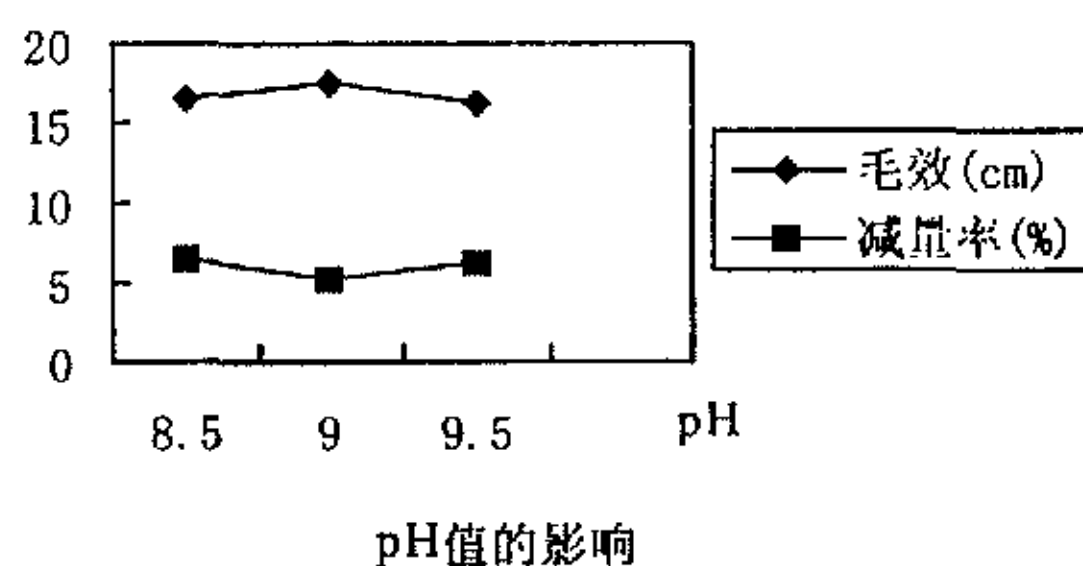


图 5-12 pH 值对毛效、减量率结果的影响

(Fig.5-12 The Influence of pH Value to Capillary Effect and Decrement Rate)

5.3 果胶、木质素含量测定实验

5.3.1 半乳糖醛酸标准曲线的绘制

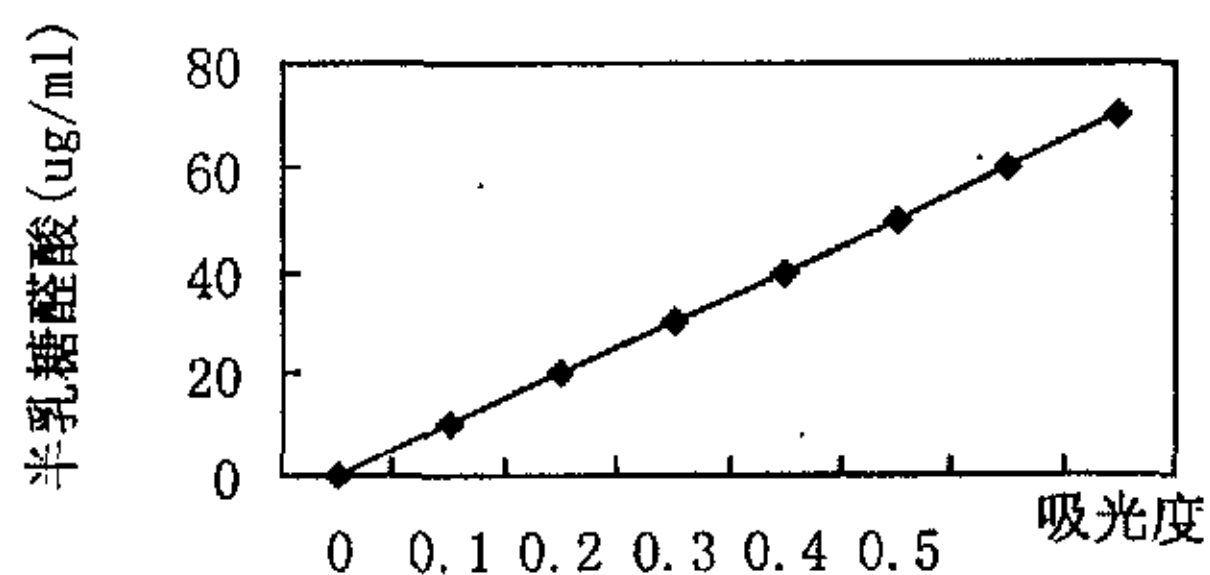


图 5-13 果胶的工作曲线图

(Fig.5-13 The Pectin Working Curve)

5.3.2 不同生物酶用量对亚麻粗纱的酶解效果

采用果胶复合酶在不同浓度条件下对亚麻粗纱进行酶解处理, 结果如表 5-31 及图 5-14 和图 5-15。

表 5-31 不同生物酶用量对亚麻粗纱的酶解效果

(Tab.5-31 The Bioscouring Results of Enzyme Concentration)

生物酶用量	粗纱上果胶含量 (%)	粗纱上木质素含量 (%)
0.002	72	10.8
0.004	48	8.25
0.006	39	3.25

注: 此实验采用一浴法中 7#, 8#, 9# 实验, 工艺条件见此三号实验。

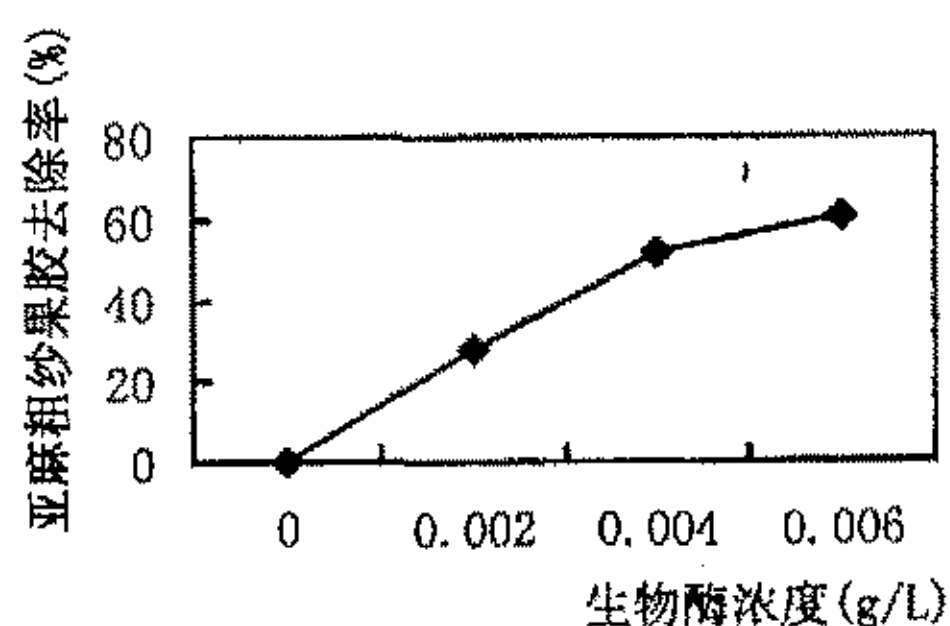


图 5-14 亚麻粗纱酶解后果胶去除率

(Fig.5-14 The Wiping off Rate of Pectin after Bioscouring)

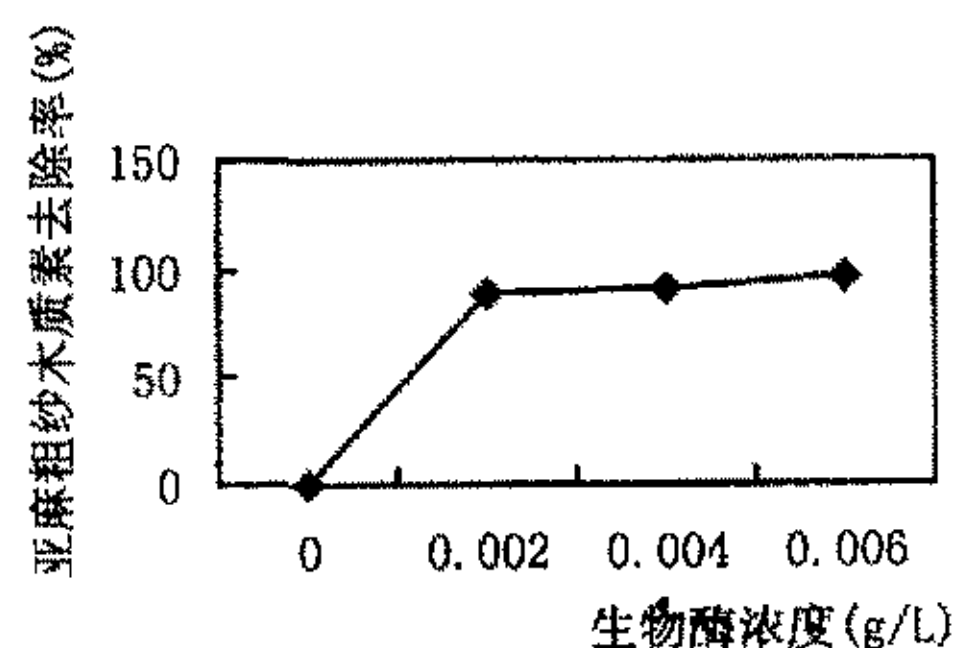


图 5-15 亚麻粗纱酶解后木质素去除率

(Fig.5-15 The Wiping off Rate of Lignin after Bioscouring)

5.3.3 不同生物酶处理时间对亚麻粗纱的酶解效果

采用果胶复合酶在不同处理时间条件下对亚麻粗纱进行酶解处理, 结果如表 5-32 及图 5-16 和图 5-17。

表 5-32 不同生物酶处理时间对亚麻粗纱酶解效果

(Tab.5-32 The Bioscouring Results of Time)

时间 (min)	粗纱上果胶含量(%)	粗纱上木质素含量(%)
40	74	9.33
50	76	12.92
60	51	7.42

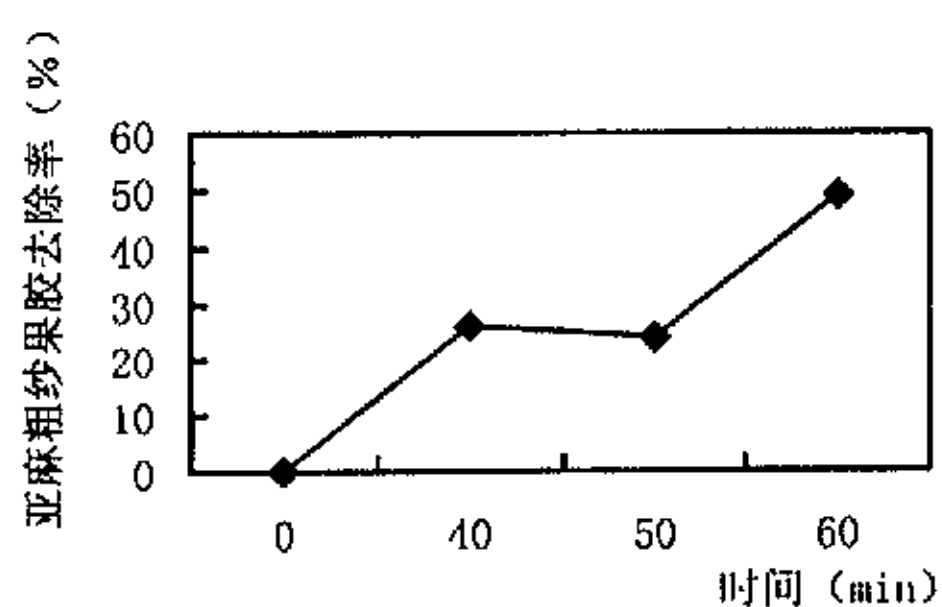


图 5-16 亚麻粗纱酶解后果胶去除率

(Fig.5-16 The Wiping off Rate of Pectin after Bioscouring)

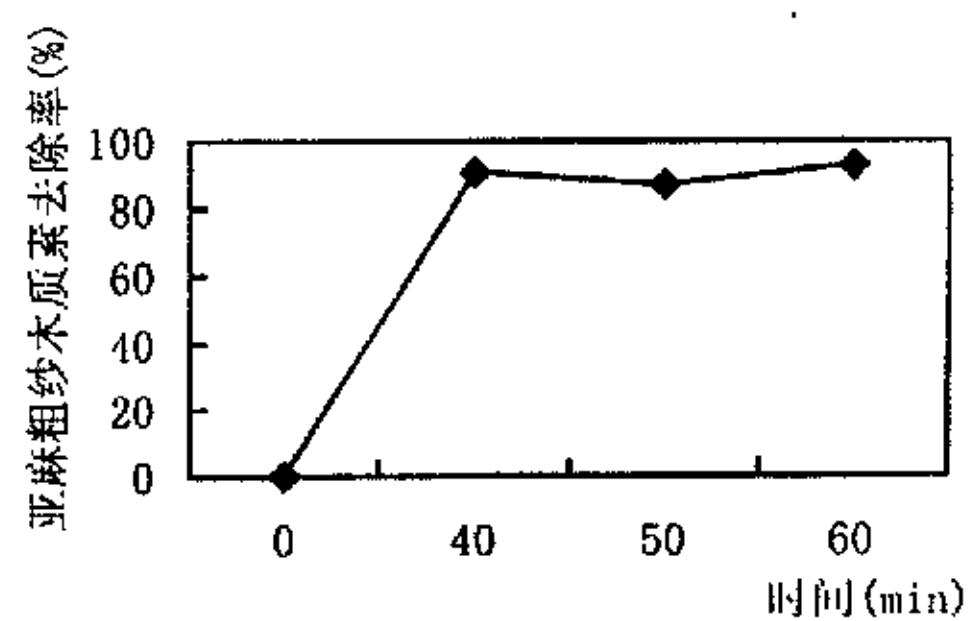


图 5-17 亚麻粗纱酶解后木质素去除率

(Fig.5-17 The Wiping off Rate of Lignin after Bioscouring)

5.3.4 不同生物酶处理温度对亚麻粗纱的酶解效果

采用果胶复合酶在不同处理温度条件下对亚麻粗纱进行酶解处理, 结果如表 5-33 及图 5-18 和图 5-19。

表 5-33 不同生物酶处理温度对亚麻粗纱酶解效果

(Tab.5-33 The Bioscouring Results of Temperature)

温度 (°C)	粗纱上果胶含量(%)	粗纱上木质素含量(%)
55	48	12
60	45	9.58
65	37	8

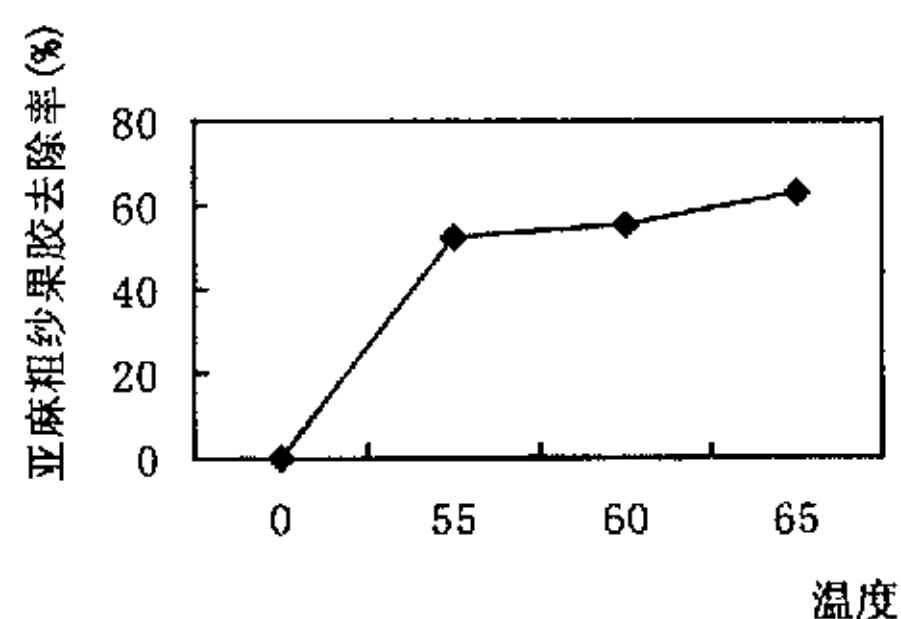


图 5-18 亚麻粗纱酶解后果胶去除率

(Fig.5-18 The Wiping off Rate of Pectin after Bioscouring)

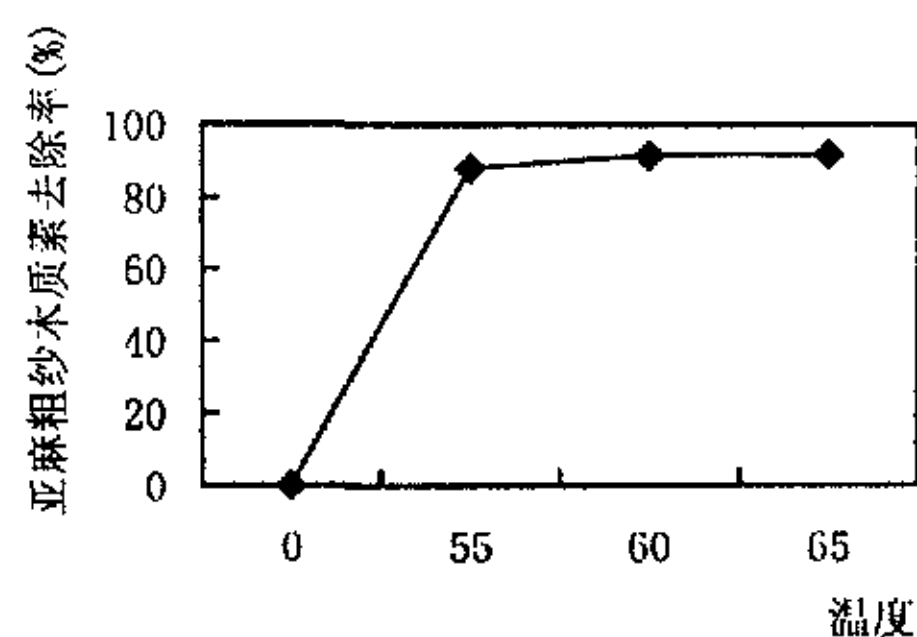


图 5-19 亚麻粗纱酶解后木质素去除率

(Fig.5-19 The Wiping off Rate of Lignin after Bioscouring)

5.3.5 不同生物酶处理 pH 值对亚麻粗纱酶解的效果

采用果胶复合酶在不同处理温度条件下对亚麻粗纱进行酶解处理, 结果如表 5—34 及图 5—20 和图 5—21。

表 5-34 不同生物酶处理 pH 值对亚麻粗纱酶解效果

(Tab.5-34 The Bioscouring Results of pH Value)

pH 值	亚麻粗纱果胶含量 (%)	亚麻粗纱木质素含量 (%)
8.5	47	10.8
9	43	5.7
9.5	42	1.6

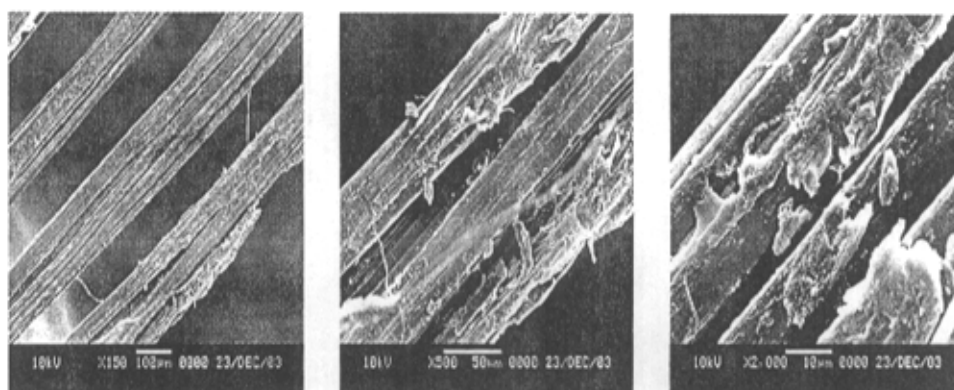


图 5-22 亚麻粗纱纤维原样电镜扫描图
(Fig.5-22 The Electronic Scan Microscope of Flax Roving)

二步分段加料法酶解与漂白工艺处理后的亚麻粗纱纤维电镜照片如图 5-23 所示，酶对亚麻纤维的催化水解反应，果胶酶通过其组分的协同作用处理原麻，可使果胶大分子链断裂，胶质复合体结构松散，从而使粘连的胶质脱落，半纤维素的网络结构降解，使亚麻纤维素的分子的聚合度下降，单纤维的水解受损、强力降低，结合物理作用致使局部受损而卷曲的亚麻单纤维出现了类似膨体纱的效果，从而形成了酶处理后的亚麻纱线变得丰满蓬松。

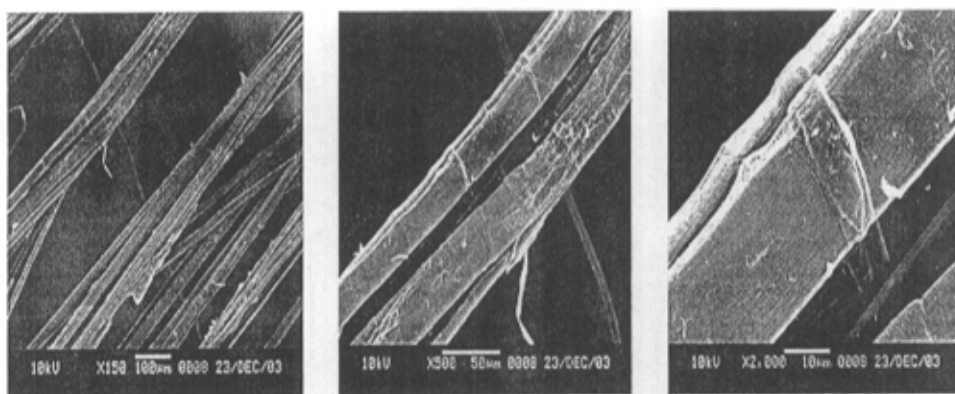


图 5-23 二步分段加料法处理后亚麻粗纱纤维表面电镜扫描图
(Fig.5-23 The Electronic Scan Microscope of Flax Roving after Two Segments Method)

酶解与漂白一浴法处理后的亚麻粗纱纤维电镜照片如图 5—24 所示,果胶酶处理后的亚麻单纤维茸毛细,短而且卷曲,触感细腻柔软、丰满蓬松,刚度下降。果胶复合酶作用纤维表面,降解薄层,并使其部分从表面脱落。果胶复合酶不仅使亚麻纤维表面发生部分剥离,也侵蚀到纤维的胞壁胞腔和微原纤中,纤维表面初生胞壁的被剥离,造成微纤分离,纤维变细,刚性降低,纤维中空穴和毛细管的扩大,赋予纱线一系列有价值的服用性能,诸如纱线触摸起来有一种轻薄感,手感耐久柔软,吸水性有所增加。值得注意的是果胶酶对亚麻粗纱的表面剥蚀是连续分布的,并不局限于纤维横节等损伤点,这种作用方式有易于在较小强损下改善纱线的服用性能。一浴法酶处理工艺对纤维表面的作用更活跃,导致薄层完全降解,可清楚观察到天然竹节,纤维表面非常光洁。^[15~18]

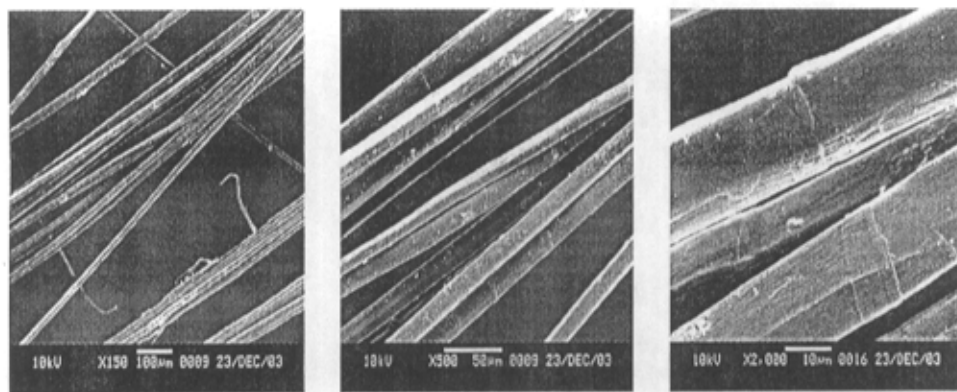


图 5—24 一浴法处理后亚麻粗纱纤维表面电镜扫描图

(Fig.5-24 The Electronic Scan Microscope of Flax Roving after One Bathing Technology)

第六章 废水处理

6.1 煮练废水水质特点

煮练、漂白废水中含有大量的碱性物质和助剂使其色度较高，有机物浓度和悬浮固体浓度也较高，同时含有有毒物质。煮漂加工过程使用大量的水作为加工介质，加工过程结束后有助剂和其它化学药品的废水被排放到江河湖海或者就地渗入地下，造成自然界水源的污染。煮漂加工需要使用大量的无机和有机化学品，如烧碱、硫酸、盐酸、硫酸盐、硅酸盐、染料、表面活性剂、荧光增白剂、糊料、树脂、柔软剂等等。这些物质和从纤维上脱落下来的果胶、油蜡、色素等杂质是煮漂废水产生毒性的主要原因。

本论文主要研究亚麻粗纱煮练与漂白，煮练废水水量大，污染物浓度高，其中有纤维素、果胶、蜡质和表面活性剂。废水呈碱性，水温高，可达 70℃，色度深，呈褐色。漂白废水水量大，污染物较轻，其中含有漂白剂、助剂等。^[49]

6.2 废水的生物处理

有机污染物的生物处理技术是现代环境生物技术的一个重要组成部分。自然界有大量依靠分解有机物而存活的微生物，此类微生物通过其本身的新陈代谢来分解环境中的有机物并将其转化为稳定的无机物。有机污染物的生物处理技术就是利用微生物的这一功能，并采用一定的人工技术措施创造有利于微生物生长、繁殖的良好环境，加速微生物的增殖及其新陈代谢生理功能，从而使有机污染物得以降解、去除。

废水的生化处理就是利用生物的新陈代谢作用，使废水中呈溶解、胶体以及微细悬浮状态的有机污染物转化为稳定、无害物质的方法，对污染物进行稳定的主体是微生物。由于微生物具有来源广，易培养，繁殖快，对环境适应性强，易变异等特性，在生产上能较容易地采集菌种进行培养繁殖，并在特定的条件下进行驯化，使之适应有毒工业废水的水质条件，从而通过微生物的生存条件温和，新陈代谢过程中不需高温高压，它是不需投加催化剂的催化反应，所以同生化法促使污染物的转化过程与一般化学法相比优越得多。

6.3 生物膜法

纺织业废水处理流程一般为：

废水 → 格栅 → 调节池 → 生化处理 → 二次沉淀 →
化学物化处理 → 排放，也有经过二次沉淀后直接排放的。

6.3.1 基本原理

生物膜处理方法的实质是使细菌和菌类一类的微生物和原生动物、后生动物一类的微型动物附着在滤料或某些载体上生长繁育，并在其上形成膜状生物污泥—生物膜。废水与生物膜接触，废水中的有机污染物作为营养物质，为生物膜上的微生物所摄取，废水得到净化，微生物自身也得到繁衍增殖。^[50~52]

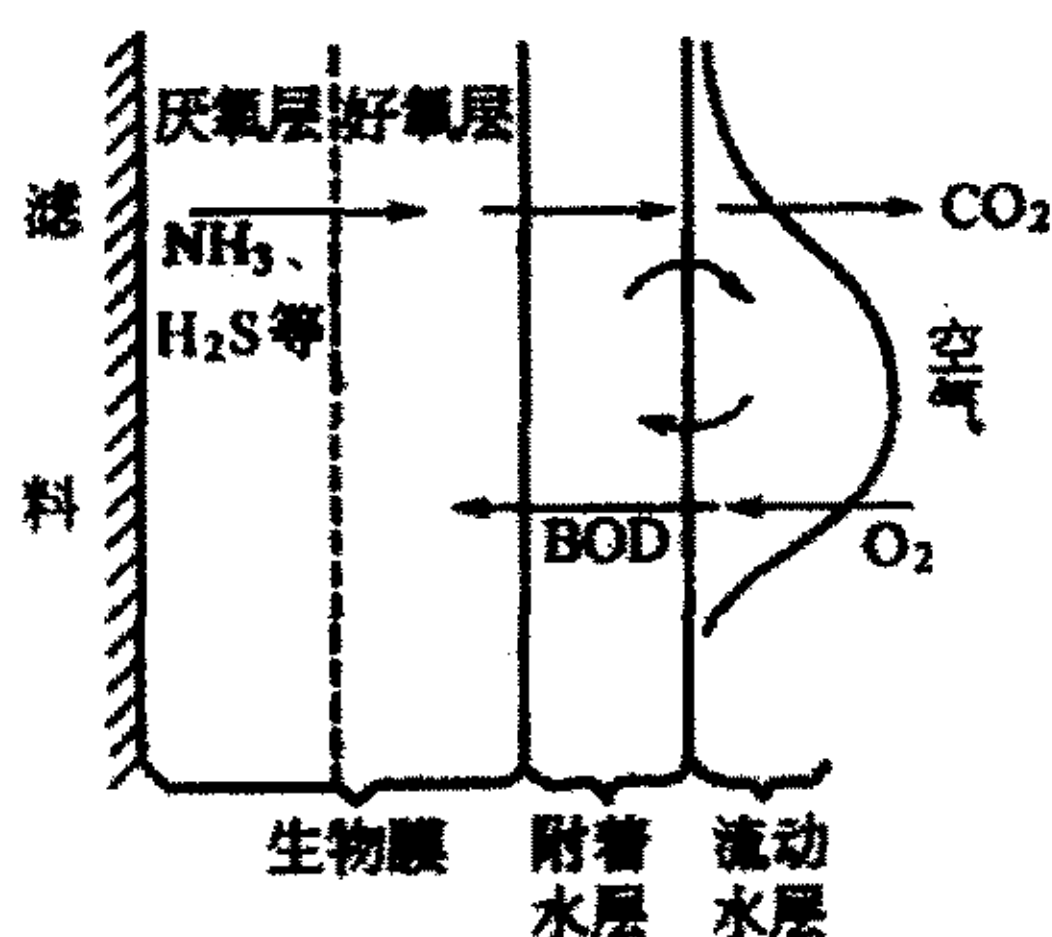


图 6—1 生物膜结构及其工作示意图

(Fig.6-1 Life Film Configuration and Action Sketch Map)

6.3.2 生物膜法的特点

- (1) 固着于固体表面上的生物膜对废水水质、水量的变化有较强适应性，操作稳定性好；
- (2) 不会发生污泥膨胀，运转管理较方便；

- (3) 由于微生物固着于固体表面，即使增殖速度慢的微生物也能生长繁殖，而在活性污泥法中，世代期比停留时间长的微生物被排出曝气池。因此，生物膜中的生物相更为丰富，且沿水流方向膜中生物种群具有一定分布；
- (4) 因高营养级的微生物存在，有机物代谢时较多地转移为能量，合成新细胞即剩余污泥量较少；
- (5) 采用自然通风供氧；
- (6) 活性生物难以人为控制，因而在运行方面灵活性较差；
- (7) 由于载体材料的比表面积小，故设备容积负荷有限，空间效率较低。

6.3.3 生物膜法工艺过程

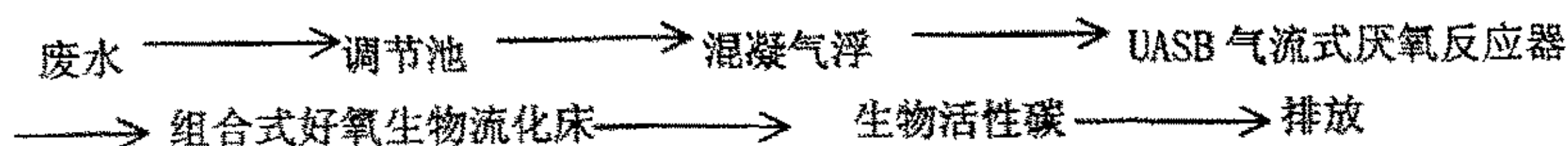


图 6-2 生物吸附法工艺流程

(Fig.6-2 Biology Adsorption Method Technology)

其步骤如下：

1. 调节池作用是调节由于生产过程中水量水质的大幅变化，使下游水质水量基本稳定；
2. 混凝气浮：所用混凝剂为 Fe_2SO_4 ，混凝和气浮相结合的工艺速度快，能耗低，如废水量大可考虑采用浅层气浮，经此工艺后 COD 去除率一般为 40%左右；
3. UASB 是一种现行气流的厌氧反应器，污泥浓度高，性能稳定且产泥量少，一般 COD 去除率为总量的 30%左右；
4. 组合式的好氧生物流化床是近年来发展起来的一项新技术，能耗低，效率高，出水水质稳定及质量好，产泥量极低；
5. 生物活性炭由于其良好的吸附作用被采用，作用是提高微生物降解有机物的去除率及脱色。

第七章 结论与展望

7.1 全文结论

本文运用纺织工程学、生物学和环境科学等交叉学科理论,研究了亚麻粗纱酶解与漂白的工艺技术,运用酶的化学本质和酶促反应动力学原理分析酶前处理的过程,探索出合适的酶法前处理最佳工艺,得出全文结论如下:

1. 阐述二步分段加料法酶解工艺,选择丹麦诺维信公司新产品果胶复合酶,并对影响酶活性的主要因素—温度、pH 值、时间、酶用量等进行了研究,运用正交表设计实验安排,运用极差分析得出最佳工艺参数为:酶用量为 0.003g/L, pH 值为 9, 温度为 65℃, 时间为 60min, 螯合剂浓度为 5g/L。漂白最佳工艺参数为:双氧水浓度为 4g/L, pH 值为 10.5, 温度为接近汽蒸温度 95℃。通过方差分析得出在酶解的结果中,复合酶浓度、pH 值、温度和螯合剂浓度影响效果显著,对漂白的结果中,双氧水浓度、pH 值、时间和温度影响效果显著。
2. 阐述过氧化氢酶去除残留过氧化氢工艺,选择丹麦诺维信公司产品过氧化氢酶,并对影响酶活性最大的几个因素—预处理、温度、pH 值、时间、酶用量等进行了研究,运用正交表设计实验安排,运用极差分析得出最佳工艺参数为:过氧化氢酶用量为 0.08g/L, pH 值为 7, 时间为 20min, 温度为 30℃。
3. 阐述一浴法酶解与漂白工艺,选择丹麦诺维信公司新产品果胶复合酶,并对影响酶活性最大的几个因素—预处理、温度、pH 值、时间、酶用量等进行了研究,运用数理统计学中正交表设计实验安排,运用极差分析得出最佳工艺参数为:双氧水用量为 8g/L, 温度为 65℃, 时间为 60min, 机械搅拌速度为高速,酶用量为 0.006g/L, pH 值为 9.5。通过方差分析得出在酶解的结果中,温度、复合酶浓度和 pH 值影响效果显著,对漂白的结果白度得出双氧水浓度和时间影响效果显著。根据毛效、断裂强力、白度等结果指标及电镜分析得出一浴法酶法前处理工艺优于二步分段加料法工艺。

4. 阐述过氧化氢酶去除残留过氧化氢工艺, 选择丹麦诺维信公司产品过氧化氢酶, 并对影响酶活性最大的几个因素—预处理、温度、pH 值、时间、酶用量等进行了研究, 运用正交表设计实验安排, 运用极差分析得出最佳工艺参数为: 过氧化氢酶用量为 0.06g/L, pH 值为 7, 时间为 20min, 温度为 50℃。

5. 阐述吡啶比色法测试果胶去除率和木质素去除率的实验得出, 生物酶浓度增加, 除杂效果有所增加, 但由于考虑到成本所以酶用量应适中。生物酶前处理时间越长, 效果越好, 但由于生产的连续性, 时间也不可以无限期增加。生物酶前处理温度在选定的水平里, 65℃为最好, 但不是温度越高越好, 因为酶是蛋白质, 有其最佳使用温度, 温度高容易使酶变性失活。生物酶前处理的 pH 值在选定的三个水平里, pH 值为 9.5, 因为酶的 pH 值作用范围很有限, 所以不要超过酶的最佳 pH 值范围。

7.2 展望

生物酶在纺织领域中的应用, 是纺织工业技术与生物工程技术的完善结合, 它促进了两个行业的共同发展。可以确信, 生物酶及其技术在纺织工业中的应用, 已从传统加工技术的改进, 进入创造性时代。生物酶不污染环境、工艺简单、不需要特殊设备, 而且整理效果是其它化学整理及机械整理无法比拟的。

但是, 应该看到, 生物技术在麻纺工业中的应用仍属于初级阶段, 存在许多需要进一步研究的问题, 生物酶对这些复杂的组成和形态结构的纺织基质的作用机制, 以及如何控制酶的活性, 使酶处理效果具有重现性和均匀性, 了解得还不够。同时酶是一种混合物, 它会受到菌种来源、培养工艺、纯化方法等的影响。因此根据不同工艺要求开发适合某一特定用途, 成分稳定、协同效果明显的酶制剂, 以及酶的商品化加工, 降低酶成本等方面还亟待研究。生物酶的作用机理十分复杂, 其产品组成也很不一致。据国外资料介绍, 仅纤维素酶至少就有十二种不同来源。此外, 生物酶及其技术要在现代纺织工业中达到很高的效率、快速、简短的工艺流程、简易的操作, 还存在如下问题: ①纺织纤维经生物酶改性处理后强力下降明显; ②生物酶来自真菌, 难以在高温条件下反应, 适应不了热能加速反应的要求; ③生物酶成本高等。这些问题若能解决, 纺织品的生物酶加工无疑将进入一个新阶段。^[53-55]

参考文献

- 【1】 何中琴译, 王雪良校. 纤维加工中酶利用的现状—用果胶酶的棉精练. 印染译丛, 2001, (4): 68~72
- 【2】 刘昌龄译, 王秀玲校. 使用果胶酶、蛋白酶和脂肪酶的棉的煮练. 印染译丛, 2001 (12): 48~53
- 【3】 Val G. Yachmenev, Noelle R. Bertoniere and Eugene J. Bianchard. Effect of Scouring on Cotton Preparation with Alkaline Pectinase. Text. Res. J, 2001, 71(6): 527~533
- 【4】 黄荣连译, 沈煜如校. 棉织物的煮练—表面活性剂, 搅拌作用以及酶剂的选择. 国外纺织技术, 1999, (6): 19~24
- 【5】 刘昌龄译, 唐志翔校. 酶在棉的对环境有利的湿加工过程中的应用. 印染译丛, 1999, (12): 66~69
- 【6】 Etters. J. N. Cotton Preparation with Alkaline Pectinase: An Environmental Advance. Textile Chem. Color/Am. dyest. Rep, 1999, 1(3): 33~368
- 【7】 何中琴译, 王雪良校. 纤维加工中酶利用的现状—尤其是酶的一浴退浆、精练和酶漂白的可能性. 印染译丛, 2001, (4): 76~80
- 【8】 刘昌龄译, 唐志翔校. 过氧化氢酶处理的漂白浴中的染色. 印染译丛, 2001, (8): 54~59
- 【9】 沈志平, 丁海刚, 林荣. 纯棉织物酶—氧—浴法前处理工艺. 印染, 2003, (5): 11~13
- 【10】 朱爱国译, 喻春明校. 亚麻. 中国麻业, 2002, (5): 46~49
- 【11】 董政娥, 管映亭. 生物酶及其在麻纺行业中的应用. 毛纺科技, 2003, (4): 29~32
- 【12】 Rashesh Dosh & Vinod Shelke. Enzyme in Textile Industry - An Environment-friendly Approach. Indian J. Fiber & Text. Res, 2001, (26): 202~205
- 【13】 李守林, 卢艳荣. 酶在亚麻染整工艺中的应用. 黑龙江纺织, 1997, (1): 14~15
- 【14】 李海静. 果胶酶整理技术最新进展. 技术创新, 2003, (8): 31~32
- 【15】 吕晶, 陈水林. 酶及其在纺织加工中的应用. 纺织学报, 2002, (2): 75~77
- 【16】 李静海, 吴婵娟, 朱泉等. 国内外棉织物生物酶精练技术. 印染, 2001, (9): 38~40
- 【17】 刘昌龄译, 唐志翔校. 酶在纺织品应用中出现的机遇. 印染译丛, 1999, (12): 62~65
- 【18】 何中琴译, 王雪良校. 酶的纤维加工. 印染译丛, 1997, (4): 60~67
- 【19】 高洁, 汤烈贵. 纤维素科学. 北京: 科学出版社, 1999. 24
- 【20】 袁霞, 范雪荣, 王强等. 棉织物的生物酶前处理. 印染助剂, 2003, (10): 15~19
- 【21】 邵宽. 纺织加工化学. 北京: 中国纺织出版社, 1995. 59
- 【22】 于翠英, 夏敬义, 方时敏等. 亚麻纺纱工艺学. 黑龙江: 黑龙江省科学技术出版社, 1997. 213~288

- 【23】 周文龙. 酶在纺织中的应用. 北京: 中国纺织出版社, 2002. 22~97
- 【24】 罗贵民, 曹淑琴, 张今. 酶工程. 北京: 化学工业出版社, 2002. 7~17
- 【25】 [美]G·G·吉尔鲍特著, 缪辉南, 陈石根译. 酶法分析手册. 上海: 上海科学技术出版社, 1982. 15~23
- 【26】 陈颖译, 谢峥校. 棉织物生物酶精练工艺. 印染, 2003, (10): 49~50
- 【27】 刘昌龄译, 王秀玲校. 过氧化氢漂白的机理. 印染译丛, 1997, (12): 1~7
- 【28】 陈颖. 生物酶在染整加工中的应用(二). 印染, 2003, (12): 37~40
- 【29】 刘昌龄译, 王秀玲校. 过氧化氢酶. 印染译丛, 2001, (10): 50~53
- 【30】 Buschle-Diller, G, and EL Mogahzy, Y. Effects of Scouring with Enzyme, Organic Solvents, and Caustic Soda on the Properties of Hydrogen Peroxide Bleached Cotton Yarn. Text. Res. J, 1998, 68(12): 920~929
- 【31】 王春林, 余瑛. 全棉纱线酶煮氧漂工艺探讨. 印染, 2002, 增刊: 62~63
- 【32】 Jinhua Wang and N. Ramaswamy. One-step Processing and Bleaching of Mechanically Separated Kenaf Fibers: Effects on Physical and Chemical Properties. Text. Res. J, 2003, 73(4): 339~344
- 【33】 王平, 王强, 范雪荣等. 棉织物生物酶前处理润湿性评价. 印染, 2002, (12): 28~31
- 【34】 Hartzell, M. M and Hsieh, Y-L. Enzymatic Scouring to Improve Cotton Fabric Wettability. Text. Res. J, 1998, 68(4): 233~241
- 【35】 洪晔, 许鼎铎, 唐育民等. 纱线漂染基础知识. 江苏: 江苏科学技术出版社, 1983. 13~44
- 【36】 日本食品工业学会, 《食品分析法》编辑委员会. 食品分析方法. 四川: 四川科学技术出版社, 1982. 167
- 【37】 大连轻工业学院, 华南理工大学. 食品分析. 北京: 中国轻工业出版社, 1994. 211
- 【38】 张健飞, 江蕾, 侯刚华等. 亚麻粗纱及织物生物酶精练探讨. 染整技术, 2002, (2): 12~16
- 【39】 H. B. M Lenting and E. Zwier. Identifying Important Parameters for a Continuous Bioscouring Process. Text. Res. J, 2002, 72(9): 825~831
- 【40】 Li, Y and Hardin, I. R. Treating Cotton with Cellulases and Pectinases Effects on Cuticle and Fiber Properties. Text. Res. J, 1998, 68(9): 671~679
- 【41】 李忠. 纺织数理统计方法. 四川: 重庆出版社, 1986. 99
- 【42】 张瑞萍. 国产果胶酶在棉针织物前处理中的应用研究. 印染, 2003, (8): 8~11
- 【43】 刘昌龄译, 王秀玲校. 酶煮练用来改进棉织物的可湿性. 印染译丛, 1999, (10): 86
- 【44】 刘昌南, 谭燕君, 马新安. 纺织品酶法整理工艺参数的探讨. 国外纺织技术, 1999, (8): 14~15
- 【45】 史加强. 纤维素酶整理亚麻粗纱的工艺研究. 印染助剂, 1998, 15(5): 29~31
- 【46】 朱若英译, 滑均凯校. 苧麻织物酶处理的评价. 国外纺织技术, 2002, (2): 14~16
- 【47】 Chunhua Jin and Masako Maekawa. Evaluating an Enzyme Treatment of Ramie Fabrics. Text. Res. J, 2001, 71(9): 779~782

- 【48】 K. K. Wong, X. M. Tao, C. W. M. Yuen and K. W. Yeung. Topographical Study of Low Temperature Plasma Treat of Flax Fibers. *Text. Res. J.* 2000, 70(10):886~893
- 【49】 贾洪斌, 王力民等. 印染废水深度治理及回用技术. *印染*, 2003, (4): 23~25
- 【50】 张景来, 王剑波, 常冠欣等. 环境生物技术及应用. 北京: 化学工业出版社, 2002. 341
- 【51】 买文宇. 生物化工废水处理技术及工程实例. 北京: 化学工业出版社, 2002. 73
- 【52】 吴婉娥, 葛红光, 张克峰. 废水生物处理技术. 北京: 化学工业出版社, 2003. 116
- 【53】 黄荣连, 许德生, 吕景春等. 运用生物酶整理开发麻棉针织产品. *针织工业*, 2002, (1): 59~61
- 【54】 何中琴译, 王雪良校. 酶在纺织工业中的应用现状和今后的发展. *印染译丛*, 2000, (10): 75~79
- 【55】 张永东, 龙德树, 孙晓明等. 生物技术在纺织工业中的应用. *新疆纺织*, 1999, (2) 14~16

致 谢

本毕业论文是在导师郑来久教授的悉心指导下完成的，郑老师学识渊博、治学严谨，使我在专业理论和研究方向取得了长足的进步。在平时的生活中，郑老师也是关怀备至，嘘寒问暖。虽然说师恩不言谢，但我还是要在这里对郑老师表示崇高的敬意和深深的谢意。

本毕业论文实验是在纺织工程系实验室、生物食品工程学院实验室，部分测试实验在材料系实验室完成的，得到了邓丽丽、赵明、张春枝、何连芳、蔡老师等几位老师的大力协助。电镜分析实验在东华大学测试中心扫描电子显微镜实验室完成。污水处理实验在百川通水处理实验室完成。同时还有林明霞、王凯、任洪雁、张羽飞等几位同学的帮助，还有关心我爱护我的朋友，在此表示由衷的谢意。

本论文属于辽宁省科学技术厅重点科技攻关项目[2001209002]和辽宁省教育厅科技攻关项目[20062113]的子项目，受到了以上两个项目在资金方面的资助，特此表示感谢。

1. 织物结构与织物悬垂性能的回归分析,《大连轻工业学院学报》,2002.9. 第一作者
2. 酶在纺织工业中的应用有利于环保,《国外纺织技术》,2003.5. 第一作者
3. 基于亚麻黄麻织物阻燃整理的研究,《纺织学报》,2003.6.第二作者
4. Mechanism and Influencing Factor Analysis for Scouring and Bleaching of Flax Roving with Compound Pectine Enzyme, 收录于第 83 界世界纺织大会论文集, 第二作者
5. 酶对亚麻粗纱煮练漂白工艺与机理的研究,《纺织学报》,拟发表于 2004.3 第二作者