

## 苕麻酶法脱胶的研究进展\*

肖丽\*\* 王贵学 陈国娟

(重庆大学生物工程学院重庆大学应用生物技术研究中心 重庆 400044)

**摘要:** 苕麻酶法脱胶法是一种高效能、高质量、无污染的脱胶方法,它是直接利用微生物发酵后期产生的胞外酶或酶制剂降解苕麻的胶质,使得苕麻纤维释放出来。到目前为止,国内外的科研人员在这方面已经进行了大量的研究,筛选了许多不同的脱胶菌,包括需氧菌和厌氧菌等用于苕麻的脱胶。相比化学脱胶,苕麻的酶脱胶具有提高精干麻的质量、大幅度降低环境污染等显著的优点,是苕麻脱胶未来的主要发展方向,有着不可估量的前途。同时,随着酶脱胶技术在工业化生产中的推广应用,酶的使用量势必大幅度增加,从而将带动酶工业的发展。

**关键词:** 苕麻, 脱胶, 果胶酶, 半纤维素酶

**中图分类号:** Q93 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-2654 (2004) 05-0101-05

### The Research Advancement of the Enzymatic Degumming of Ramie (*Boehmeria nivea*)

XIAO Li\*\* WANG Gui-Xue CHEN Guo-Juan

(College of Bioengineering, Research Center of Applied Biotechnology,  
Chongqing University, Chongqing 400044)

**Abstract:** The enzymatic degumming of ramie bast fibers is a kind of method with high performance, superior quality, free from pollution that directly makes use of the extra cellular enzyme or zymin produced in the fermentation process of microorganisms to degrade the gum. So far, many investigations regarding this aspect have been conducted at home and abroad, and screened various strains including aerobic bacteria and anaerobic bacteria. Comparison with the chemical degumming, the enzymatic degumming shows the advantage of improving the quality of refined dried-ramie, significantly lowering the pollution of the environment, and is one of the main development directions in the future. At the same time, if the degumming technology is extensively applied into industrialization production, the dosage of enzymes will prodigiously increase, which will promote the development of the industry on enzymes.

**Key words:** Ramie, Degumming, Pectate lyase, Hemicellulase

我国是苕麻的故乡。昔时称中国草的苕麻,主要分布在湖南、江西、湖北、四川、安徽、贵州、广西、浙江、江苏等省。苕麻纤维是一种特殊的衣着原料,这是因为苕麻纤维具有拉力强、柔软性好、吸湿和散热快、膨胀率大、抗腐蚀、导电小、耐酸碱等特性。苕麻制品由于这些特性而深受国外消费者的欢迎,使得近年来我国苕麻制品的出口不断扩大,特别是欧洲市场一直呈上升之势。目前,我国苕麻的年产量达到 36

\* 重庆市科委应用基础研究基金、重庆江津市锦丰麻业有限公司资助项目

\*\* 联系人 Tel: 023-65120497, E-mail: xiaoli770602@hotmail.com

收稿日期: 2003-10-13, 修回日期: 2003-11-30

万吨左右,占世界总产量的85%以上,是世界苧麻生产和出口大国。在我国加入WTO以后,国内纺织、服装行业迅速发展,苧麻纺织需求量也大幅度增长,而苧麻产品也不再受配额限制,这就意味着可以大量打入欧美市场,因此苧麻及其制品将得到更大的发展。

然而,在苧麻等麻类作物中,除了含有纤维外,还有一些胶质存在,如果不除去这些胶质就会影响苧麻纤维的质量,不能做纺织用。因此,在作纺织用之前,要把苧麻原麻中的这25%~30%<sup>[1]</sup>的胶质脱去,释放出纤维使其呈单纤维分离状态,以达到纺织要求。

## 1 胶质复合体

胶质的主要成分为果胶、半纤维素和木质素等<sup>[2]</sup>。果胶物质是以 $\alpha$ -1,4糖苷键连接几百个半乳糖醛酸残基的高分子化合物<sup>[3]</sup>,大多以其钙、镁盐的形式存在。半纤维素是指天然植物韧皮中聚合度较低(聚合度为200左右),较易溶于稀碱溶液的多糖类物质中除去果胶之外的物质的统称。半纤维素主要以共聚物(彻底水解产物中有2种或2种以上的单糖)的形式存在,完全水解产物中有以下单糖:葡萄糖、甘露糖、半乳糖、阿拉伯糖、木糖、半乳糖醛酸、葡萄糖醛酸及鼠李糖、岩藻糖等。木质素结构中含有较多的甲氧基、羟基、羧基及双键等,其中羟基包括酚羟基和醇羟基。在果胶和半纤维素大分子中都包含有游离的羟基及羧基,而在木质素大分子中只有游离羟基。果胶、半纤维素和木质素这3种物质,作为麻的结壳物质,在纤维细胞间,若无空间阻碍时,就可依靠这些游离的羟基、羧基进行物理结合、氢键连接或化学键合,使得胶质3种成分之间相互连接,形成更复杂的聚合体,称之为胶质复合体。胶质复合体包裹在苧麻纤维的外面,使纤维相互胶结在一起。

酶脱胶法包括微生物脱胶、化学-酶联合脱胶、纯酶脱胶。

## 2 微生物脱胶

微生物脱胶是把经过筛选的脱胶菌株种到生苧麻上,以生苧麻上的胶质为营养源,让脱胶菌在生苧麻上大量繁殖,在脱胶菌繁殖过程中,分泌出酶物质来分解胶质,使高分子量的果胶及半纤维素等大分子分解成低分子物质而溶于水中,即在缓和的条件下进行的一系列“胶养菌,菌产酶,酶脱胶”的生化反应。

在微生物脱胶过程中,最重要的一步就是菌株的筛选,而这步是相当繁琐的。菌株筛选涉及到菌株分布的广泛性、生长的快速性、营养特异性及脱胶高效性。近几年内,国内的一些研究人员就从这些方面着手,已经筛选出有效的脱胶菌株。中国农业科学院麻类研究所的彭源德等人筛选了一株高效脱胶菌株 T85-260 (*Erwinia* sp.)<sup>[4]</sup>,其高效性表现在:该菌株可以在8 h内完成苧麻脱胶,并且残胶率低,达到纺织要求。Zheng 等人<sup>[5]</sup>筛选了3株嗜碱性菌株 NT-39、NT-53、NT-76 应用于苧麻的脱胶过程。不仅降低了苧麻的残胶率,而且还提高了苧麻的光泽度。国外的 Fredi 等人筛选出一株嗜碱性细菌 *Amycolata* sp.<sup>[6]</sup>。在苧麻脱胶过程中,该菌株产生的果胶裂解酶作用在纤维胶质上的效率远远高于它所产生的木聚糖酶的作用效率。上面所说的菌株都是需氧菌株,也有人筛选出厌氧脱胶菌。何绍江等人<sup>[7]</sup>利用亨氏厌氧技术从沱麻塘泥、麻地和菜园土采集的土样中分离得到苧麻厌氧脱胶菌。微生物脱胶的工艺流程:

菌种制备→生苧麻扎把→装笼→接种→微生物脱胶→洗麻机洗麻(或拷麻)→酸漂洗→脱水→抖麻→渍油→脱油水→抖麻→烘干<sup>[8]</sup>。这条路线是针对无壳苧麻的。如果有壳苧麻,则需要“微生物脱胶”和“洗麻机洗麻”之间加一道“脱壳工序”。

### 3 酶-化学联合脱胶

目前,国内外采用的脱胶方法多是化学方法——强碱煮练。其脱胶原理是利用酸、碱和氧化剂的水解氧化作用,破坏胶质大分子,使之变成能溶入溶液的小分子,从而将胶质与苧麻纤维分离<sup>[9]</sup>。尽管化学脱胶能使苧麻的残胶率达到纺织要求,但是,该方法会对纤维造成一定程度的损伤,且煮练废液含碱较多,污水处理难度较大,大多数苧麻加工企业已经面临停产的危机。虽然,近年来该方法有了较好的改进,但因为其自身无法避免的缺点以及其它一些因素,国内外的许多研究者都在寻找苧麻脱胶的新方法,而酶-化学联合脱胶是目前一种比较好的脱胶方法。

酶-化学联合脱胶就是先用相关的酶(或微生物产酶或酶制剂)处理苧麻,使得原麻中的胶质在分子结构上发生了较大的变化,胶质复合体的稳定性受到很大的破坏,其中的大分子之间有较大的空隙,活化了这些大分子的化学反应性能,提高了大分子对碱的敏感性。然后,在较短的时间内利用较稀的碱液除去酶脱胶后残余的胶质<sup>[3]</sup>。

酶-化学脱胶的工艺:生苧麻扎把→装笼→酶脱胶→碱煮→洗麻机洗麻(或拷麻)→酸漂洗→脱水→抖麻→渍油→脱油水→抖麻→烘干<sup>[3]</sup>。由此工艺可以看出,在酶-化学联合脱胶过程中利用酶作用取代了化学脱胶过程中的一次碱煮,而且降低了二次碱煮中碱的浓度和缩短了碱煮的时间。因为目前酶脱胶后苧麻的残胶率仍较高,所以在今后一段时期内化学法脱胶和酶-化学联合脱胶仍将是苧麻脱胶的主要方法,尤其是后者将逐步取代前者,成为苧麻脱胶的主流。

### 4 纯酶脱胶

**4.1 纯酶脱胶** 纯酶脱胶法是直接利用脱胶酶制剂作用于苧麻上。其作用原理是利用酶的生物活性,降解苧麻纤维外包装的胶质复合体,从而使纤维分离出来,作为纺织原料。在苧麻胶类物质中,果胶犹如粘着剂一样,将各种胶质组分粘在一起。果胶一旦被脱去,其它胶质就相对容易脱去。所以在用酶制剂脱去苧麻的胶质成分时,主要是用果胶酶脱去苧麻中的果胶杂质。当然苧麻脱胶还依赖于其它多糖降解酶的协同作用。总的来说,脱胶酶类中果胶酶对苧麻脱胶的效果有着直接的影响,因而果胶酶可以作为脱胶酶制剂优劣的一个重要指标。

通过纸层析试验,发现与化学脱胶方法相比,酶脱胶法产生的终产物不尽相同<sup>[10]</sup>。因此,有理由认为酶脱胶和化学脱胶二者的作用点不同,作用机制也不相同。前者是强水解氧化作用,后者是利用酶的生物活性,最终都是纤维分离出来,作为纺织原料。

酶脱胶法较化学方法优越,具体表现在酶脱胶专一性强,作用条件温和,可以提高苧麻纤维的加工质量:增加苧麻纤维的光泽度;能减少苧麻纤维的成束断裂坚韧度的降低,使降低率小于5.0%<sup>[5]</sup>。同时,酶脱胶法能降低生产成本,提高经济效益;能大幅度地减轻环境污染。

**4.2 参与苧麻脱胶的酶类** 在酶脱胶的过程中,常见的酶有果胶酶、半纤维素酶和木素降解酶等。这三种酶类的组成都比较复杂,每一类都是一个复杂的酶类。酶脱胶

的关键酶类主要为果胶酶和半纤维素酶，木质素降解酶所起的作用较小。

**4.2.1 果胶酶：**果胶酶 (Pectinase) 是指分解果胶质 (由 D-半乳糖醛酸以  $\alpha$ -1, 4 糖苷键连接形成的直链状的聚合物) 的一类含多种酶的复合酶，将多聚半乳糖醛酸降解为半乳糖醛酸。按底物专一性、对糖苷键作用机理、切断方式等，其大致可分 9 种组分，包括果胶甲酯酶、多聚半乳糖醛酸酶、裂解酶、原果胶酶等<sup>[11]</sup>。产果胶酶的微生物种类繁多，主要是细菌中的芽孢杆菌 (*Bacillus*)、假单胞菌 (*Pseudomonas*)、节杆菌 (*Arthrobacter*)、软腐病菌 (*Carotovora*) 和霉菌中的曲霉 (*Aspergillus*)。其中，能产碱性果胶酶并具有工业化使用前景的细菌却为数不多，仅嗜碱性芽孢杆菌<sup>[12]</sup>、萝卜软腐欧文氏菌<sup>[13]</sup> 等几种。目前，国外仍多以黑曲霉、根酶和盾壳酶发酵法制取果胶酶<sup>[14]</sup>。作为苧麻酶脱胶的关键酶，果胶酶的活力决定着酶脱胶的效率。

**4.2.2 半纤维素酶：**半纤维素是一类结构和成分十分复杂的物质，主要包括甘露聚糖、木聚糖及多聚半乳糖等。半纤维素酶类相应包括甘露聚糖酶、木聚糖酶、多聚半乳糖酶等。由于甘露聚糖是苧麻半纤维素最主要的成分，故其酶脱胶过程中所需的半纤维素酶主要为甘露聚糖酶<sup>[15]</sup>。

$\beta$ -1, 4-D-甘露聚糖酶 ( $\beta$ -1, 4-D-mannan mannano hydrolase) 是一种能水解含  $\beta$ -1, 4-D-甘露糖苷键的甘露寡糖、甘露多糖的内切水解酶，属半纤维素酶类。大部分甘露聚糖酶以胞外诱导酶的形式存在于生物体中，只有很少一部分以结构酶的形式存在。甘露糖酶的来源广泛，已报导的产  $\beta$ -甘露聚糖酶的菌有芽孢杆菌、假单胞杆菌、诺卡氏菌、弧菌，曲霉、木霉、酵母、青霉、梭孢菌、多孔菌和链霉菌等。

木聚糖多为异聚多糖，其降解需要许多酶的参与，有主要  $\beta$ -1, 4-内切木聚糖酶 ( $\beta$ -1, 4-endoxylanase)、 $\beta$ -木糖苷酶 ( $\beta$ -xylosidase)、 $\alpha$ -葡萄糖醛酸苷酶 ( $\alpha$ -glucuronidase)、乙酰木聚糖酯酶 (acetylxyylan esterase)、酚酸酯酶 (phenol acid esterase) 等。这些酶通过特定的协同机制作用于木聚糖，使木聚糖得以降解。木聚糖酶的来源比较广，主要有黑曲霉、里氏木霉、青霉、顶青霉、毛霉、嗜碱芽孢杆菌等。

**4.2.3 木质素降解酶：**苧麻中所含的木质素，是具有三维结构的芳香族高聚物，由各种 C-C 键联结在一起。正是因为木质素的这种特殊结构，微生物几乎不能通过水解方式进行水解。好在麻类包括苧麻中木质素的含量很低，不是脱胶的主攻对象，故一般不考虑该物质分解所需的酶类。

## 5 展望

总的看来，由于酶脱胶具有高效能，优质量，低消耗，无污染等特点，苧麻脱胶将会向酶脱胶的方向发展。但是，酶脱胶仍未完全进入实际应用。其主要原因在于以前的酶脱胶采用的主要是果胶酶类，对果胶的去除作用相当明显，可是对于苧麻中的半纤维素，酶脱去的效果一直不好，使得相比较化学脱胶的效果，酶脱胶的残胶率要高一些。此外，由于酶制剂的价格比较高，而且酶活力不高，如果完全采用酶制剂进行苧麻脱胶，就会增加脱胶的成本。而酶-化学联合脱胶在一定程度上可以弥补全酶脱胶的不足，所以在今后一段时期内，生物化学联合脱胶和化学脱胶将是苧麻脱胶的主要方法。酶脱胶完全取代化学脱胶的两个亟需解决的问题是如何提高细菌产酶量，如何提高酶活力。目前，国内外大量的研究人员正在从事这方面的工作<sup>[5,6,16-18]</sup>，并且取得了相当的进展，相信不久的将来就可以完全实现苧麻酶脱胶的工业化，同时促进酶

制剂工业的发展。

### 参考文献

- [1] 管映亭. 上海纺织科技-纤维生产, 1999, **27** (4): 4~6.
- [2] 管映亭, 孙小寅. 陕西纺织, 2001, **2**: 13~16.
- [3] Mukesh K, Qasim K B, Bharal B, *et al.* Process Biochemistry, 2000, **36**: 467~473.
- [4] 彭源德, 冯湘沅, 刘正初, 等. 中国麻作, 1995, **17** (2): 32~35.
- [5] Lianshuang Z Yumin D, Jiayao Z. Bioresource Technology, 2001, **78** (1): 89~94.
- [6] Bruhlmann F, Leupin, M, Erismann K H *et al.* Journal of Biotechnology, 2000, **76** (1): 43~50.
- [7] 何绍江, 刘勇, 魏新元. 中国麻作, 1995, **17** (3): 34~38.
- [8] 刘正初, 彭源德, 冯湘沅, 等. 中国农业科学, 2000, **33** (40): 68~74.
- [9] 李振华, 董颀. 成都纺织高等专科学校学报, 2000, **17** (4): 5~8.
- [10] 刘自镛, 程海, 任建平, 等. 纺织学报, 2001, **22** (3): 184~186.
- [11] Alkorta I, Garbisu G, Llana M J, *et al.* Process Biochemistry, 1998, **33**: 21~28.
- [12] 黄诗笈. 武汉大学学报, 1990, **1**: 104~106.
- [13] 丁凤平, 张秀芝. 自然杂志, 1991, **14** (10): 758~761.
- [14] Moerschbacher B M, Mierau M, Graebner B, *et al.* Journal of Experimental Botany, 1999, **50** (334): 605~612.
- [15] 张运雄, 王朝云. 中国麻业, 2002, **24** (2): 14~17.
- [16] Hu G-Q, Deng Y, Zhang H, *et al.* Journal of Sichuan University (Natural Science Edition). 2003, **40** (1): 561~564.
- [17] Bhattacharya S D, Shah S R. Coloration Technology, 2002, **118** (6): 295~299.
- [18] Boruah R K, Baruah P P, Bordoloi A K, *et al.* Journal of Scientific & Industrial Research, 2002, **61** (6): 449~454.