

亚麻纤维脱胶酶系及脱胶工艺研究进展

廖上峰¹, 刘鹏飞¹, 潘超¹, 杜仁鹏¹, 赵丹^{1,2*}

(1. 黑龙江大学生命科学学院微生物省高校重点实验室, 黑龙江哈尔滨 150080; 2. 农业微生物技术教育部工程研究中心, 黑龙江哈尔滨 150500)

摘要 亚麻纤维的提纯过程称为脱胶, 即保留亚麻韧皮部可纺纤维, 去除果胶、半纤维素等胶质组分。在简介亚麻纤维及其生产现状的基础上, 概述脱胶酶系组分及作用机理, 系统地总结了常用脱胶工艺研究现状, 并展望了亚麻纤维脱胶工艺的改进方向。

关键词 亚麻; 脱胶; 脱胶酶; 工艺; 研究进展

中图分类号 S563.2 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2013)35-13732-02

Research Progress of Degumming Enzyme and Technology of Flax Fiber

LIAO Shang-feng et al (Key Laboratory of Microbiology, Life Science Department, Heilongjiang University, Harbin, Heilongjiang 150080)

Abstract The extraction of flax fiber, i. e. degumming, means to keep the textile fibers and remove pectin and hemicelluloses. Based on the brief introduction of flax fiber and its production status, this paper summarized the components and action mechanism of degumming enzymes, then systematically concluded the current usage of degumming techniques. Finally, this paper proposed the prospective improvements of degumming techniques.

Key words Flax; Degumming; Degumming enzyme; Technology; Development

亚麻 (*Linum usitatissimum*) 是亚麻科 (Linaeae) 亚麻属 (*Linum*) 1 年生草本植物, 是人类最早使用的天然植物纤维。亚麻纤维细胞依靠果胶质和半纤维素等复杂胶质成分轴向搭接或侧向转接形成纤维束。脱胶的实质是利用生物、化学、物理或综合技术, 破坏纤维束与周围组织、韧皮部与表皮、韧皮部与木质部之间的连接, 即在最大限度地去除胶质的同时, 维持纤维束内部纤维细胞的固有形态与结构, 维持纤维的可纺性。笔者分析了亚麻纤维及其生产工艺现状, 系统论述了脱胶酶系组分及作用机理, 概述现有脱胶工艺, 指出亚麻纤维生产行业的脱胶技术革新趋势。

1 亚麻纤维及其生产现状

1.1 亚麻纤维组分及特性 亚麻纤维存在于亚麻原茎韧皮部, 属于韧皮类纤维素纤维。不同来源的亚麻纤维中化学成分有所差异。总的来说, 除 64% ~ 75% 的可纺成分纤维素外, 亚麻纤维中含有 15% ~ 20% 的半纤维素 (主要包括甘露聚糖、木聚糖和多聚半乳糖)、2% ~ 3% 的木质素、2% 左右的果胶、1.5% ~ 2.0% 的蜡质, 还有灰分、芳香族化合物和水溶物等伴生成分, 是一种非纯净的纤维素纤维。亚麻纤维是人类最早使用的天然纤维之一, 且是其中唯一的束状纤维。束状纤维由亚麻单细胞借助胶质粘连而成, 具有优良的阻燃性、吸湿性和散热性。此外, 亚麻纤维独特的隐隐香味还能够杀菌并抑制寄生虫生长, 使得亚麻织物兼具保健功能^[1]。

1.2 亚麻种植及其纤维生产工艺 纤维亚麻适宜生长于凉爽湿润的气候环境, 在亚洲的中国及欧洲的俄罗斯、荷兰、法国等地广泛种植。受世界金融环境的影响, 纤维亚麻种植区

域和面积波动较大。目前欧洲尤其是西欧国家纤维亚麻种植规模化、机械化程度高, 且受政府补贴额度大, 种植面积稳定^[2]。纤维亚麻在我国的种植区域集中在新疆、黑龙江、云南和湖南 4 个省份。21 世纪初, 我国曾是世界纤维亚麻种植面积最大的国家, 但是到 2012 年, 我国亚麻种植面积下降了约 70%, 年进口亚麻纤维约 10 万 t^[3]。

目前最常用的脱胶工艺是酶解胶质, 脱胶酶来源于亚麻原茎上天然存在或人为添加的微生物 (生物脱胶), 也可直接添加酶制剂 (酶法脱胶)。此外, 添加化学物质降解胶质, 也可实现提纯纤维的目的。近年来有报道, 将酶与化学物质结合使用, 取得了较好的脱胶效果^[4]。

2 亚麻纤维脱胶酶系

亚麻胶质主要组分有果胶、半纤维素和木质素, 三者以不同化学的方式连接形成复杂的胶质复合体, 其中果胶与半纤维素间常以共价键连接, 木质素和果胶/半纤维素间则以醚键为主^[5]。因此, 参与脱胶过程的酶主要有作用于果胶的果胶酶、作用于半纤维素的半纤维素酶和作用于木质素的木质素酶。

2.1 果胶酶 亚麻韧皮部中的果胶通常为不同比例的半乳糖醛酸、半乳糖和和阿拉伯聚糖构成的杂多糖, 也称果胶酸。郑科等系统论述了果胶酶在麻类脱胶中的应用及其作用机理, 指出在亚麻纤维脱胶过程中起关键作用的果胶酶主要为内切聚半乳糖醛酸酶 (endo-polygalacturonase, endo-PG, EC 3.2.1.15) 和果胶酸酶 (endo-pectate lyase, endo-PL, EC 4.2.2.2)^[6]。endo-PG 也称果胶酶或果胶解聚酶, 通过催化多聚 α -(1,4)-聚半乳糖醛酸水解为寡聚半乳糖醛酸, 参与果胶降解。Zhang 等报道了接合菌 (zygomycete) 米根霉 (*Rhizopus oryzae*) 来源的 endo-PG 能够显著提高脱胶效率^[7]。endo-PL 也称内切聚半乳糖醛酸裂解酶或果胶酸裂合酶, 通过反式消去作用将果胶酸转化为不饱和二聚半乳糖醛酸。Rho 等^[8]和 Akin 等^[9]的研究表明, 热稳定 endo-PL 和碱性 endo-PL 在

基金项目 黑龙江大学创新课题项目 (果胶酶产生菌 HDYM-02 加菌亚麻与酶法亚麻脱胶工程的比较研究); 国家自然科学基金青年科学基金项目 (31300355); 国家自然科学基金项目 (31270534)。

作者简介 廖上峰 (1993-), 男, 浙江温州人, 本科生, 专业: 生物工程。
* 通讯作者, 副教授, 博士, 从事微生物生态学研究。

收稿日期 2013-11-20

亚麻脱胶中均有良好的应用效果。

2.2 半纤维素酶 亚麻原茎中的半纤维素主要是聚半乳糖/葡萄糖甘露糖和木聚糖。因此,具有脱胶活性的半纤维素酶指 β -甘露聚糖酶(β -mannanase, EC 3. 2. 1. 78, 简称甘露聚糖酶)和木聚糖酶(xylanase, EC 3. 2. 1. 37)。平文祥等从亚麻沤麻液中分离到1株甘露聚糖酶产生菌地衣芽孢杆菌(*Bacillus licheniformis*) HDYM-03,并优化了产酶条件^[10]。Guo等报道了分离自亚麻脱胶液的枯草芽孢杆菌(*Bacillus subtilis*)木聚糖酶的纯化及酶学性质^[11]。目前半纤维素酶在苧麻纤维脱胶中的应用研究较多。李德舜等指出,半纤维素酶对于果胶酶苧麻脱胶过程有协同促进作用^[12]。肖丽等探讨了苧麻脱胶过程中木聚糖酶的最佳作用条件^[13]。

3 亚麻纤维脱胶工艺

3.1 加菌生物脱胶 加菌生物脱胶的过程即“胶养菌、菌产酶、酶脱胶”^[14],具有成本低、操作简便、脱胶效率高等优点。Ge等将2株果胶酶产生菌HDYM-01和HDYM-02用于加菌生物脱胶,脱胶周期明显缩短,亚麻纤维产量和强度均显著提高^[15]。林静等从亚麻脱胶废水、废麻堆积物等含麻胶质样品中筛选到1株高产果胶酶且几乎不产纤维素酶的细菌*Bacillus* sp. 8-1^[16],该菌株加入亚麻纤维共培养后,纤维分散度、柔软度、长度和光泽度等指标均优于其他供试菌。近年来有研究者在亚麻沤制过程中补加尿素、葡萄糖、无机盐等营养物质,以起到促进脱胶菌生长进而提高脱胶酶活性的目的,也取得了较好的脱胶效果^[17]。

3.2 酶法脱胶 酶法脱胶与加菌生物脱胶的本质区别不大,都是利用脱胶酶降解亚麻韧皮胶质。Zhang等对源自亚麻沤麻液中的*R. oryzae*胞外Endo-PG蛋白进行了纯化和性质研究,酶法脱胶结果表明,纯酶的脱胶效果显著优于粗酶^[7]。Fouk等^[18]和Sharma等^[19]分别以来源于细菌和真菌(*Pseudozyma* sp. SPJ)的果胶酶用于亚麻脱胶研究,纤维强度和延展性等综合特性指标显著提高。研究者应致力于提高酶的稳定性、优化酶促反应条件,同时尝试将酶法脱胶与其他脱胶技术结合应用。

3.3 混合脱胶 近年来,研究者开发出了脱胶酶与化学物质结合使用的混合脱胶技术,克服了传统化学脱胶破坏纤维质量、废水污染环境的弊端,同时促进酶促反应进程,使脱胶效率大大提高。Akin等^[9]和Adamsen等^[20]都曾报道EDTA在果胶酶对亚麻纤维的脱胶过程中有明显促进作用,原因可能是EDTA通过螯合作用破坏纤维表面金属离子与未甲基化的果胶酸间的连接,即破坏果胶结构,同时减少了金属离子对果胶酶活性的抑制,进而促进脱胶进程。此外,脱胶体系中加入适量的 Ca^{2+} 和 Mn^{2+} 对果胶酶有激活作用^[21-22]。

4 结语与展望

为了提高国产亚麻纤维产量和质量,实现亚麻原料进口从80%降至60%的“十二五”规划目标,亚麻纤维脱胶工艺的技术革新迫在眉睫。深入了解脱胶酶系组分和作用机理,

探究不同脱胶工艺的原理与过程,将有助改进亚麻纤维生产工艺,提高亚麻纤维产量与质量,全面促进我国亚麻行业国际竞争力的提升。为此,亚麻纤维生产行业从业人员应致力于以下方面的研究:①结合亚麻原茎化学组分,有针对性地选择脱胶工艺。②开发微生物种质资源,选育脱胶酶系组分丰富的微生物菌株。③深入探究脱胶酶系的协同脱胶机理。④加快脱胶技术研究成果应用的工业化进程。

参考文献

- [1] YAN L, CHOUW N, JAYARAMAN K. Flax fibre and its composites-a review[J]. Composites Part B: Engineering, 2014, 56: 296-317.
- [2] MACKIEWICZ TALARCZYK M. Statistical data on flax[J]. Euroflax Newsletter, 2005, 2: 27.
- [3] 王玉富, 邱财生, 龙松华, 等. 中国纤维亚麻生产现状与研究进展及建议[J]. 中国麻业科学, 2013, 35(4): 214-218.
- [4] GUO F F, ZOU M Y, LI X Z, et al. An effective degumming enzyme from *Bacillus* sp. Y1 and synergistic action of hydrogen peroxide and protease on enzymatic degumming of ramie fibers[J]. Bio Med Research International, 2013, 2013: 1-9.
- [5] 管映亭, 孙小寅. 韧皮纤维胶质的研究[J]. 陕西纺织, 2001, 50(2): 13-16.
- [6] 郑科, 刘正初, 段盛文, 等. 果胶酶在麻类脱胶中的应用及其作用机理[J]. 生物技术进展, 2012, 2(6): 404-410.
- [7] ZHANG J, HENRIKSSON H, SZABO I J, et al. The active component in the flax-retting system of the zygomycete *Rhizopus oryzae* sb is a family 28 polygalacturonase[J]. Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, 2005, 32(10): 431-438.
- [8] RHO D, YANG J, LORRAIN M. Processing of flax fibers for biocomposites using a thermostable pectate lyase [C]//Proceedings of the International Conference on Flax and Other Bast Plants. Saskatoon, Saskatchewan, Canada, 2008: 201-210.
- [9] AKIN D E, CONDON B, SOHN M, et al. Optimization for enzyme-retting of flax with pectate lyase[J]. Industrial Crops and Products, 2007, 25(2): 136-146.
- [10] 平文祥, 葛菁萍, 赵丹, 等. 沤麻系统中一株甘露聚糖酶产生菌产酶条件的优化[J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2008, 25(6): 784-789.
- [11] GUO G, LIU Z, XU J, et al. Purification and characterization of a xylanase from *Bacillus subtilis* isolated from the degumming line[J]. Journal of Basic Microbiology, 2012, 52(4): 419-428.
- [12] 李德舜, 颜涛, 宗雪梅, 等. 芽孢杆菌(*Bacillus* sp. No. 16A)苧麻脱胶研究[J]. 山东大学学报: 理学版, 2006, 41(5): 151-154.
- [13] 肖丽, 王贵学, 陈国娟. 苧麻脱胶过程中木聚糖酶最佳作用条件探讨[J]. 重庆大学学报: 自然科学版, 2004, 27(6): 48-50.
- [14] 彭源德, 冯湘沅, 刘正初, 等. 苧麻脱胶菌种的特性研究[J]. 中国麻作, 1995(2): 32-35.
- [15] GE J P, LIU P F, LING H Z, et al. Using bacteria addition and reusing retting water technologies to accelerate flax degumming[J]. Applied Mechanics and Materials, 2014, 522: 374-379.
- [16] 林静, 谭晓明, 王臻, 等. 亚麻纤维脱胶菌的筛选及脱胶效果研究[J]. 生物技术通报, 2011(5): 132-136.
- [17] 吴皓琼, 曹亚彬, 郭立妹, 等. 枯草芽孢杆菌 HW201 的亚麻生物脱胶条件优化[J]. 中国麻业科学, 2010, 32(5): 265-270.
- [18] FOULK J A, RHO D, ALCOCK M M, et al. Modifications caused by enzyme-retting and their effect on composite performance[J]. Advances in Materials Science, 2011, 2011: 1-9.
- [19] SAMPRIYA S, RISHIPAL M, JITENDER S. *Pseudozyma* sp. SPJ: an economic and eco-friendly approach for degumming of flax fibers[J]. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 2011, 27(11): 2697-2701.
- [20] ADAMSEN A P S, AKIN D E, RIGSBY L L. Chelating agents and enzyme retting of flax[J]. Textile Research Journal, 2002, 72(4): 296-302.
- [21] XIAO Z, WANG S, BERGERON H, et al. A flax-retting endopolygalacturonase-encoding gene from *Rhizopus oryzae* [J]. Antonie Van Leeuwenhoek, 2008, 94(4): 563-571.
- [22] SINGH R, DHAWAN S, SINGH K, et al. Cloning, expression and characterization of a metagenome derived thermoactive/thermostable pectinase [J]. Molecular Biology Reports, 2012, 39(8): 8353-8361.