尉犁县罗布麻脱胶技术研究报告

主要完成单位：新疆维吾尔自治区药物研究所；新疆大学

主要完成人：杨伟俊，何江，贾丽霞，陈英，曾卫东，张立清，叶力夏提

摘要：针对尉犁县提供的罗布麻韧皮（手剥与机剥），研究了预处理加碱氧法脱胶、化学与生物酶联合脱胶、机械与化学联合脱胶等工艺，预处理方法有预酸、热水煮、生物酶处理、低共熔溶剂处理和超声波处理等多种方式。研究表明：经预处理后，碱氧法脱胶、化学与生物酶脱胶等方法用量少，机械揉搓能使部分胶质脱落，失重率在 20-30%；经预处理再碱氧处理后得到白色纤维，特别是化学与生物酶联合脱胶方法综合效果良好，在天山毛纺织服装股份有限公司进行了二轮中试，脱胶效果进一步得到改善，失重率在 45-55%之间，白度在 50 以上。罗布麻纤维白度可达 75.6，单纤维强力可达 14.43 cN。另外，已经初步建立了废液中果胶的提取方法。第一次脱胶中试废水，经第三方检测，COD、氨氮含量、色度等指标明显下降。已经培养本科和在读硕士研究生共 4 名，拟发核心论文 1 篇，正在申请发明专利 1 项。工艺不但脱胶效果好，也兼顾环保，工艺目前已达到国内的领先水平，打破并超越了内地相关行业动辄上千万专利费的技术壁垒，同时为罗布麻纤维产业化提供了重要支撑，未来经济效益十分可观。

第一部分罗布麻复合生物酶与温和氧化联合脱胶的研究

摘　要

罗布麻的脱胶工艺是制约罗布麻产品走向市场的重要原因。传统的脱胶工艺多为化学脱胶，大量使用强酸强碱等化学物质，不但污染环境，还造成了纤维的损伤。生物脱胶对环境友好，但脱胶效率低、制成的精干麻质量不稳定。为了解决罗布麻的脱胶难题，本文在化学生物联合脱胶的基础上制定了一种新型的罗布麻复合生物酶与温和氧化联合脱胶工艺。一是有利于探索基于绿色环保理念下罗布麻的脱胶方法。二是有利于建立罗布麻联合脱胶组合方法。本文的主要工作如下：

（1）分别用四种不同复合生物酶对罗布麻韧皮进行初步的复合生物酶与温和氧化联合脱胶研究，以失重率、白度、单纤维强力为主要评价指标，分析讨论了不同酶种的脱胶效果。在最佳工艺下，制得的精干麻白度可达 79.6。

（2）在复合生物酶与温和氧化联合脱胶的基础上，探讨有无氧化条件、酶处理温度对化学生物联合脱胶效果的影响。实验发现氧化条件可以显著提高精干麻的白度，其中复合生物酶 JS-369 和复合生物酶 HS-535 脱胶制得的精干麻白度比无氧化条件时增加了两倍多；酶处理温度越高，精干麻的白度和失重率越高，但对脱胶后的罗布麻单纤维强力有一定损伤。

（3）探究脱胶效果最好的复合生物酶 JS-369 的最佳酶处理温度，最后得出在酶处理温度为 75℃时脱胶效果最好。确定了罗布麻复合酶与温和氧化联合脱胶酶处理工序的最佳工艺条件；在此条件下精干麻的白度可达 75.6，脱胶后罗布麻单纤维强力为 14.43 cN。

关 键 词：罗布麻；联合脱胶；复合生物酶；温和氧化

1.1 主要研究内容

本文以罗布麻为研究对象，针对目前脱胶现状，在化学生物联合脱胶的基础上，创立了复合生物酶与温和氧化联合脱胶技术。采用控制变量法通过单因素分析初步建立罗布麻联合脱胶方法，并对脱胶后罗布麻的质量进行检测，对比筛选出较好的罗布麻联合脱胶工艺。主要研究内容包括:

（1）分别用四种不同复合生物酶对罗布麻韧皮进行初步的复合生物酶与温和氧化联合脱胶研究，分析不同酶种的脱胶效果；

（2）在复合生物酶与温和氧化联合脱胶基础上，通过单因素实验确定最佳酶种和温度；

（3）探究脱胶效果最好的酶种的最佳酶处理温度，确定罗布麻复合生物酶与温和氧化联合脱胶的最佳工艺。

表 1-1 各种麻成分含量

成分（%）	苎麻（%）	亚麻（%）	罗布麻（%）
纤维素	65.00~75.00	70.00~80.00	42.00~52.00
半纤维素	14.00~16.00	12.00~15.00	8.00~10.00
木质素	0.80~1.00	2.50~5.00	3.60~4.50
果胶	4.00~5.00	1.40~5.00	19.00~20.00
水溶物	4.00~8.00	0.30~0.60	17.68
脂蜡质	0.50~1.00	1.20~1.80	1.02
灰分	2.60~3.40	0.70	3.95

1.2 复合生物酶与温和氧化联合脱胶

复合生物酶与温和氧化联合脱胶技术路线：罗布麻韧皮→预酸处理→水洗→碱煮→水洗→复合生物酶处理→水洗（先 60℃热水洗后冷水洗）→自然风干→罗布麻精干麻纤维。各工序处理后的罗布麻外观效果如下图 1-1 所示：(a)是从麻株上手工剥离下的罗布麻韧皮纤维，(b)是经过预酸处理后的罗布麻纤维，(c)是经过碱煮处理后的罗布麻纤维，(d)是经过酶处理后的罗布麻纤维。



(a)罗布麻韧皮纤维　　(b)预酸处理后的罗布麻纤维



(c)碱煮处理后罗布麻纤维　　(d)酶处理后的罗布麻纤维

图 1-1 罗布麻外观

1.3 氧化条件下不同复合酶的脱胶效果

四种不同的复合酶（从左到右依次是：复合生物酶 JS-369、复合生物酶 HS-535、复合生物酶 ZW-616 和复合生物酶 YA-460）所制得的精干麻外观如下图 1-2 所示; 图中可以很明显的观察到：在氧化条件下酶处理后的罗布麻纤维白度整体较好，其中复合生物酶 JS-369 脱胶处理后的精干麻的白度最好，复合生物酶 HS-535 和复合生物酶 ZW-616 脱胶处理后的精干麻白度接近，复合生物酶 YA-460 脱胶处理后的精干麻白度最差。

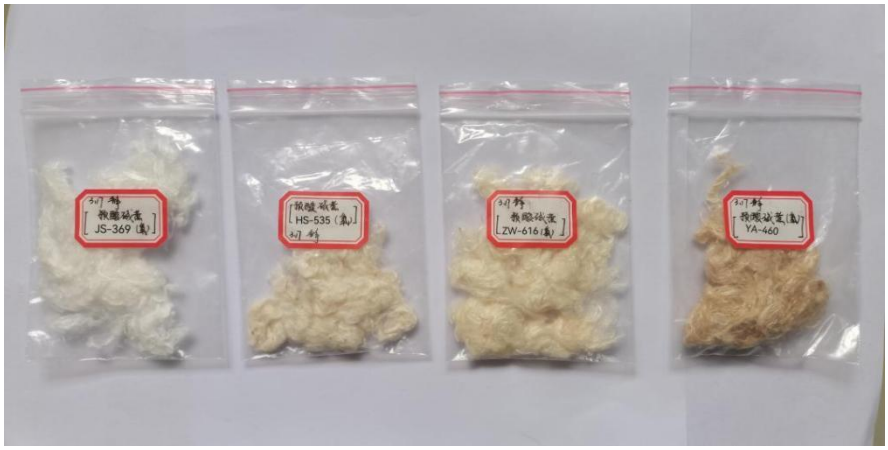


图 1-2 氧化条件下不同复合生物酶脱胶后的精干麻

1.4 氧化条件下不同复合酶脱胶后精干麻性能的对比分析

罗布麻韧皮经过预酸碱煮后，分别用四种不同的复合生物酶对罗布麻进行酶处理工序，脱胶完成后将所得罗布麻纤维水洗烘干，测试脱胶后罗布麻的失重率、白度、单纤维强力，精干麻性能测试结果如表 1-2 所示：

表 1-2 不同复合酶脱胶后精干麻的性能对比

酶种	失重率/%	白度/%	单纤维强力/cN
JS-369	40.17	79.6	12.38
HS-535	43.45	58.7	16.34
ZW-616	30.14	59.92	16.02
YA-460	26.25	31.74	15.39

综合对比可以得出：在氧化条件下，复合生物酶 JS-369 白度最高，失重率较大，脱胶效果最好；其次是复合生物酶 HS-535，使用复合生物酶 YA-460 所得精干麻失重率和白度最低，脱胶效果最差。

1.5 有无氧化条件对联合脱胶效果的影响

无氧化条件下不同复合酶的脱胶效果。四种不同的复合酶（从左到右依次是：复合生物酶 JS-369、复合生物酶 HS-535、复合生物酶 ZW-616 和复合生物酶 YA-460）所制得的精干麻外观如下图 1-3 所示；图中可以很明显的观察到：在无氧化条件下复合生物酶处理后的罗布麻纤维白度整体较差，其中复合生物酶

ZW-616 脱胶处理后的精干麻的白度最好。综合对比可以得出：在无氧化条件下，复合生物酶 ZW-616 白度最高，单纤维强力最大，脱胶效果最好；其次是复合生物酶 JS-369 和复合生物酶 HS-535；复合生物酶 YA-460 制得的精干麻白度和强力都很差。



图 1-3 无氧化条件下不同复合生物酶脱胶后的精干麻

有无氧化条件对联合脱胶效果的对比分析。综合分析可知，氧化条件虽然对脱胶后罗布麻纤维的强力有损伤，但损伤不大，而且显著提高了精干麻的白度，脱胶效果较好。因此有氧条件下联合脱胶的效果更好。

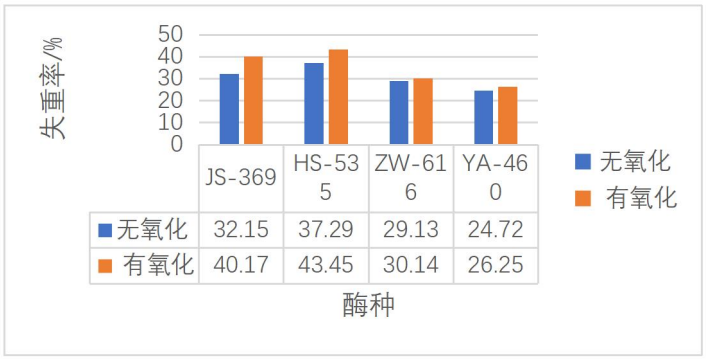


图 1-4a 氧化条件对失重率的影响

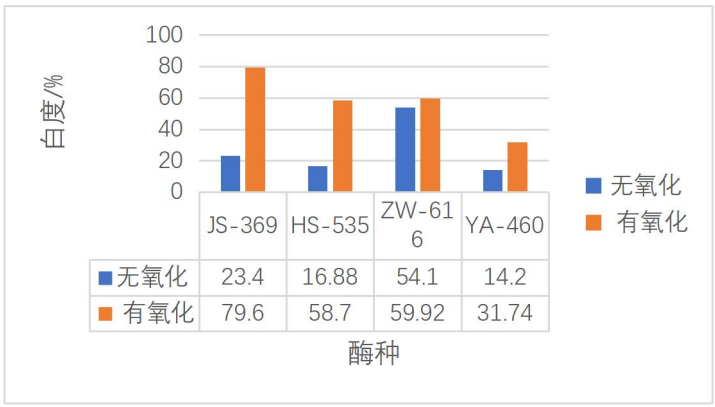


图 1-4b 氧化条件对白度的影响

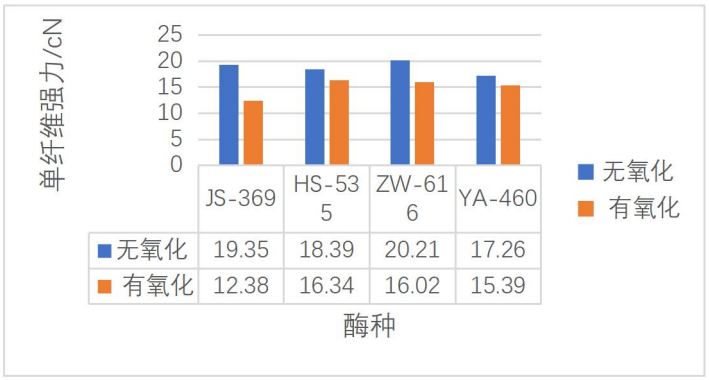


图 1-4c 氧化条件对单纤维强力的影响

1.6 不同酶处理温度对联合脱胶效果的影响

不同酶处理温度下四种复合酶的脱胶效果。四种不同的复合酶（从左到右依次是复合生物酶 JS-369、复合生物酶 HS-535、复合生物酶 ZW-616 和复合生物酶 YA-460）所制得的精干麻外观如图 1-5 所示；图中可以明显看出：随着温度的上升，四种复合酶脱胶后的精干麻白度都有提升。其中复合生物酶 JS-369 在酶处理的精干麻白度最好。



(a)不同复合酶在常温下脱胶后的精干麻



(b)不同复合酶在 65℃脱胶后的精干麻



(c)不同复合酶在 85℃的脱胶后的精干麻

图 1-5 不同酶处理温度下的精干麻外观

不同酶处理温度下四种复合酶脱胶后精干麻性能的对比分析。综上所述，随着温度的增加脱胶后精干麻的白度和失重率一直提高，这可能是温度的升高促进了生物酶的活性，有利于胶质的分解；而当温度持续升高时，单纤维的强力上升到某一温度时开始逐渐平稳或呈下降趋势。因此不是温度越高脱胶效果越好，还应考虑脱胶后罗布麻纤维的强力损失，在满足强力的前提下，尽可能提高温度以达到高的白度和失重率。

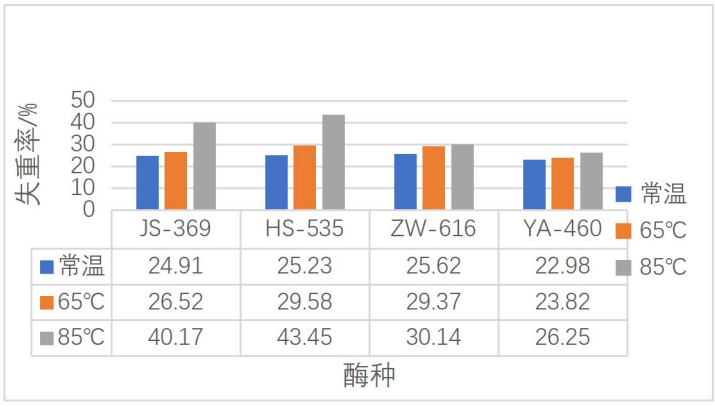


图 1-6a 温度对失重率的影响

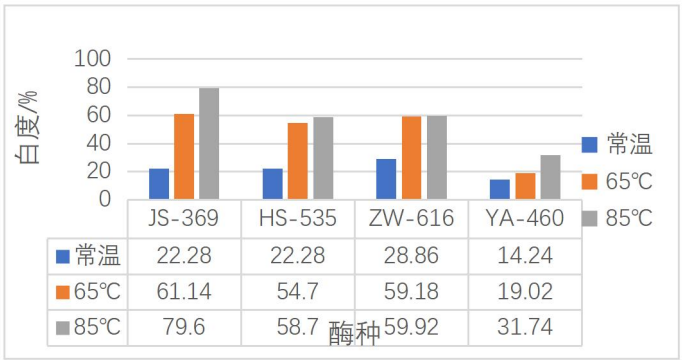


图 1-6b 温度对白度的影响

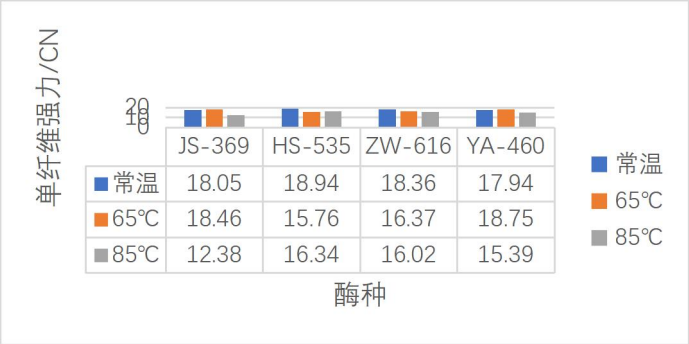
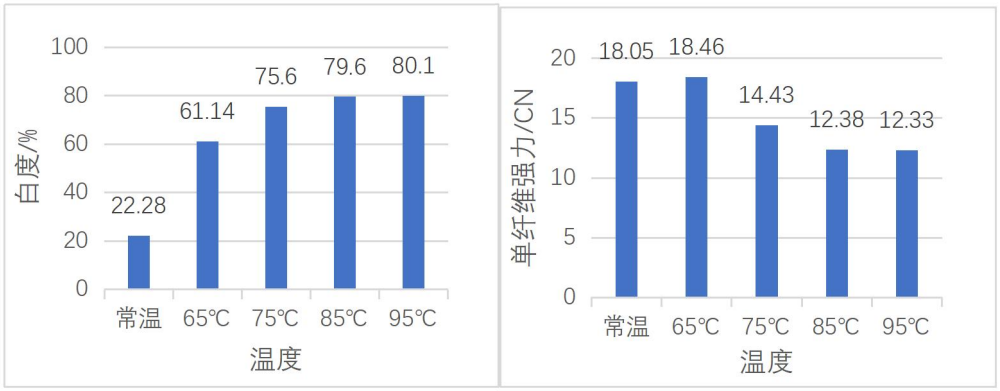


图 1-6c 温度对单纤维强力的影响

探究 JS-369 复合生物酶在酶处理脱胶时的最优温度。不同温度下复合生物酶 JS-369 脱胶后精干麻的性能如下图 1-7 所示。由图可知：酶处理温度越高，罗布麻纤维白度越好，随着酶处理温度的增加，罗布麻纤维白度增速逐渐缓慢；随着酶处理温度的增加，单纤维的强力上升到 65℃时开始呈下降趋势。为满足较好的白度和失重率，得出复合生物酶 JS-369 的脱胶效果最好，所得精干麻白度为 75.6，单纤维强力为 14.43 cN。



(a)不同温度下精干麻白度比较　　(b)不同温度下精干麻单纤维强力比较

图 1-7 不同温度对精干麻性能的影响

1.7 结论

（1）对罗布麻进行初步的复合生物酶与温和氧化联合脱胶，得出复合生物酶 JS-365 的脱胶效果最好，其白度可达 79.6，可以满足工业生产要求。

（2）对罗布麻进行有无氧化条件的单因素分析实验，得出酶处理时的氧化条件可以显著提高精干麻的白度，复合生物酶 JS-369 和复合生物酶 HS-535 脱胶制得的精干麻白度比无氧化条件时增加了两倍多。失重率也比无氧化条件下高，脱胶效果更好，但对单纤维强力有一定损伤。总而言之，氧化条件下的联合脱胶

可显著提高罗布麻纤维的白度，同时对精干麻性能损害较少，是一种高效绿色的脱胶工艺。

（3）对罗布麻进行不同酶处理温度的单因素分析实验，得出温度越高精干麻的白度和失重率越高，但纤维强力在超过某特定温度时会逐渐降低。因此在保证脱胶后罗布麻纤维满足强力要求的前提下，尽可能的提高酶处理温度以达到高的白度和失重率，提高脱胶效果。

（4）经罗布麻复合生物酶与温和氧化联合脱胶工艺，在此工艺条件下，经联合脱胶处理的罗布麻纤维白度可达 75.6，单纤维强力为 14.43 cN。

第二部分 罗布麻脱胶废液中果胶的回收利用

摘 要

果胶是一种由半乳糖醛酸聚合而成的一种多聚糖类化合物。果胶的分子量很大，分子量最高可达到 40 万，果胶的分子式为 $C_{14n+14}H_{20n+22}O_{12n+13}$ （30≤n≤300）。天然果胶多存在于高等植物的细胞内层和细胞壁中，是一种极其安全的多功能食品添加剂，是一种预防慢性疾病和调节人体免疫功能的天然保健药物，也是一种缓解皮肤氧化，美容养颜的化妆品原料。

为了使罗布麻具有可纺性，主要采用的是生物化学联合脱胶的处理方法。罗布麻的果胶提取主要是从脱胶废液中提取，为了实现溶液中的果胶酸钙最大程度的转化为果胶酸，同时使溶液中的钙离子转化为沉淀而被除去，采取 CSA—乙醇萃取的方法提取果胶。

首先进行了预实验，分别对罗布麻预酸处理后的废液与碱煮处理后的废液进行果胶提取，实验数据表明预酸废液中提取的果胶含量过低，所以选择罗布麻碱煮废液为实验原料。针对果胶的提取方法，我们设计了单因素分析实验，考察 PH、CSA 用量、脱胶废液加入 CSA 后的保温时间、加入 CSA 后的废液的沉淀温度以及用乙醇萃取时乙醇用量对果胶提取率的影响。在单因素分析实验的基础上，设计了响应面优化实验对主要的影响因子进行分析。最后通过红外光谱分析，证实在罗布麻脱胶废液中通过 CSA-乙醇萃取法提取的物质为果胶。

关 键 词：果胶提取；CSA；乙醇萃取法；单因素分析；响应面优化实验

2.1 果胶的结构

果胶是一种天然的大分子量化合物，分子量最高可达 40 万，通常呈现为白色或者黄色的粉末状，有些许酸味，溶于水[3]。同时它也是一种多聚糖类化合物，自然界中的天然果胶多含在大多数高等植物的细胞内层或者细胞壁中。果胶的结构极其复杂，果胶整体由一条主链和多条侧链构成，主链主要是由 α-1-4 糖苷键链接聚合而成，被称为“光滑区”；侧链则由一些中性糖例如 D-半乳糖、L-鼠李糖、L-阿拉伯糖等组成，被称为“毛发区”[4]。除了这些成分外，果胶中还含有非糖物质如乙酸、甲醇、阿魏酸等[5][6]。

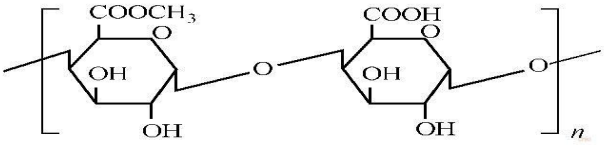


图 2-1 果胶分子结构式

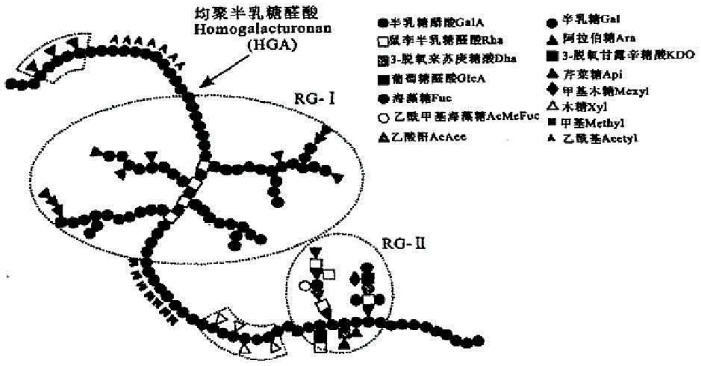


图 2-2 果胶结构图

2.2 碱煮废液中果胶的提取

根据上述实验初步实践，发现根据脱胶工艺的设置，预酸废液中提取的果胶量远远低于碱煮废液中果胶的提取量，因为两者提取原理相似，为了节省乙醇用量，为了更加高效更有性价比的提取果胶，我们选择碱煮废液作为后续实验的主要研究对象。

表 2-2 碱煮废液果胶提取统计

保温时间/min	保温温度/℃	pH	CSA 浓度/%	提取果胶/g
60	60	2	0.8	0.247
60	60	2	0.8	0.246
60	60	2	0.8	0.245
60	60	2	0.8	0.250
60	60	2	0.8	0.244



图 2-3 碱煮废液

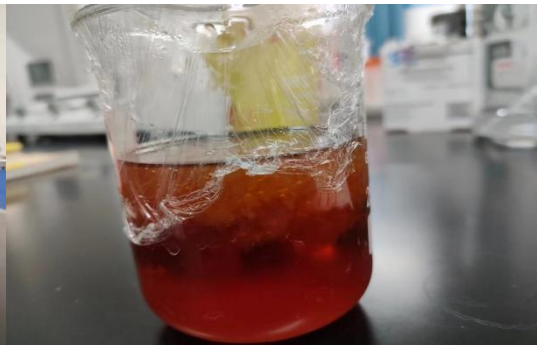


图 2-4 乙醇萃取



图 2-5 离心后得到的果胶



图 2-6 烘干后的果胶

2.3 影响因子——CSA 浓度与温度之间的交互作用分析（举例）

如图 2-6 所示，随着 CSA 浓度的升高果胶提取质量先上升达到最高值后开始逐渐下降；随着加入 CSA 后沉淀温度的升高果胶提取质量先缓慢上升后逐渐呈现下降趋势。根据 CSA 浓度与沉淀温度的等高线图示，沿沉淀温度等高线比沿 CSA 浓度等高线密集，说明加入 CSA 后沉淀温度对果胶提取质量的影响比 CSA 浓度的

影响更显著。等高线呈现近似圆形，说明 CSA 浓度（A）与沉淀温度（B）的交互作用较弱，影响较不显著。

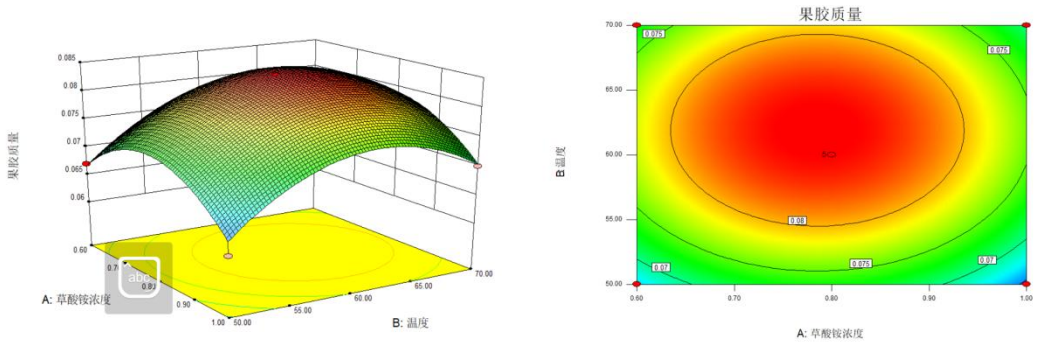


图 2-6 沉淀温度与 CSA 浓度交互作用的等高线和响应面(2-4 提取果胶实物对照分析)

由图中可以看出从罗布麻废液中提取的果胶与标准果胶形态相似，但是颜色较深，这与罗布麻脱胶工艺中所产生的木质有色成分相关，如果需要更纯的果胶，可以用无水乙醇反复离心处理，颜色会变浅。



图 2-7 标准果胶图示

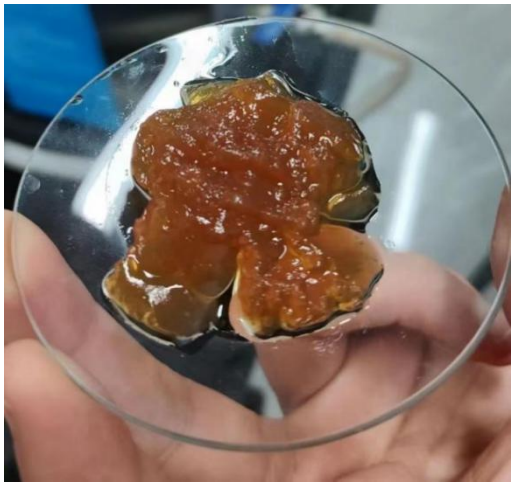


图 2-8 实验提取果胶图示

第三部分 脱胶工艺的企业中试

3.1 机剥、手剥原麻与企业脱胶中试后纤维的 SEM 图像对比

如图 3-1 为罗布麻原麻、化学碱煮生物酶联合脱胶、两道酶 1 和两道酶 2 的 sem 图像。如图所见，机剥、手剥原麻的纤维表面被大量的胶质等杂质覆盖，纤维束也被胶联在一起不能清晰得看出单个纤维。而机剥与手剥的原麻相比机剥原麻表面大块的杂质相对较少一点，可能是在机器的机械力处理下打掉了一些表面杂质。经过化学碱煮生物酶联合脱胶、两道酶 1 和两道酶 2 脱胶过后的罗布麻纤维已经去除了大部分的木质素、半纤维素、果胶、蜡、水溶性物质等杂质，保留了较干净的纤维素纤维结构，在 SEM 图像上可以观察到较干净的纤维表面。

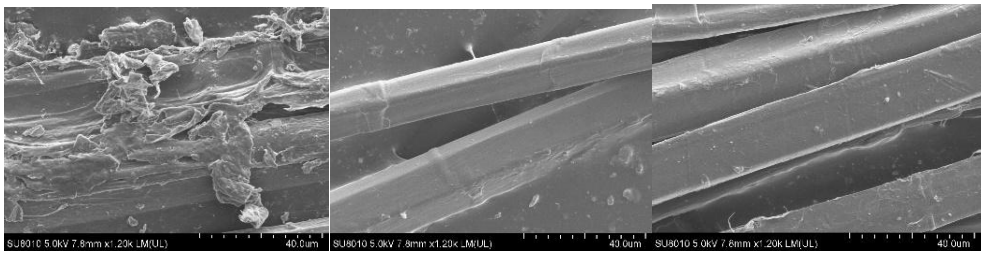


图 3-1 SEM 图像

3.2 机剥原麻在企业脱胶中试后后纤维的 SEM 图像分析



图 3-2 第一次中试脱胶罗布麻



图 3-3 第二次中试脱胶罗布麻（方法 1）-湿态，白度：76.8 %



图 3-3 第二次中试脱胶罗布麻（方法 2）-湿态，白度：78.2 %

3-3 第一次中试水样检测报告

检验报告

报告编号：DLJC01-20220427

样品名称：水样

委托单位：新疆大学

检测类别：委托检验

报告日期：2022 年 4 月 27 日

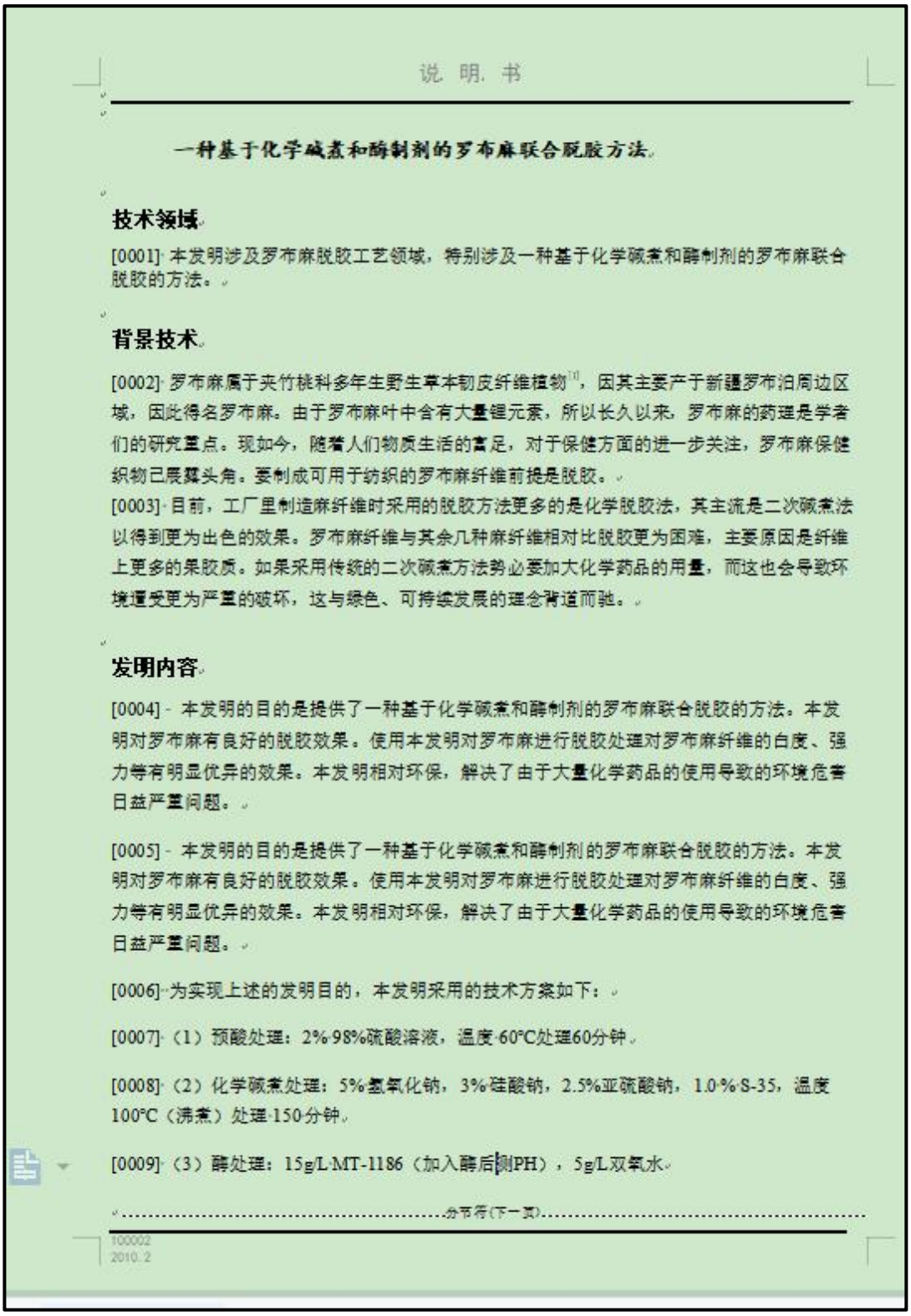
德蓝水技术股份有限公司

检验报告

水样名称	新大水样				取样地点		/
取样时间	2022.04.24				送样人		刘瑞
检验	陆明				报告日期		2022 年 04 月 27 日
项目	单位	预酸	LH5 第二步	YT-ES 第二步	LH5 第三步	YT-ES 第三步	检测方法
电导率	Us/cm	1090	16420	16960	33620	26860	电导率仪
COD	mg/L	1204	3732	3340	1083.6	2076	重铬酸钾快速消解法
悬浮物	mg/L	62	248	144	/	190	重量法
色度	倍	500	500	1000	4	40	稀释倍数法
氨氮（以 N 计）	mg/L	38.20	13.65	29.9	0.12	2.62	比色法
总氮（以 N 计）	mg/L	7.06	9.75	7.78	7.82	7.93	碱性过硫酸钾消解法
总磷（以 P 计）	mg/L	0.79	26.37	0.88	1.61	0.64	钼蓝比色法
硫化物（以 S 计）	mg/L	15.48	27.09	38.69	11.60	11.61	碘量法

检验人：陆明　　审核：[illegible]　　编制：[illegible]

附件：拟申请的发明专利



说 明 书

一种基于化学碱煮和酶制剂的罗布麻联合脱胶方法

技术领域

[0001] 本发明涉及罗布麻脱胶工艺领域，特别涉及一种基于化学碱煮和酶制剂的罗布麻联合脱胶的方法。

背景技术

[0002] 罗布麻属于夹竹桃科多年生野生草本韧皮纤维植物[1]，因其主要产于新疆罗布泊周边区域，因此得名罗布麻。由于罗布麻叶中含有大量锂元素，所以长久以来，罗布麻的药理是学者们的研究重点。现如今，随着人们物质生活的富足，对于保健方面的进一步关注，罗布麻保健织物已展露头角。要制成可用于纺织的罗布麻纤维前提是脱胶。

[0003] 目前，工厂里制造麻纤维时采用的脱胶方法更多的是化学脱胶法，其主流是二次碱煮法以得到更为出色的效果。罗布麻纤维与其余几种麻纤维相对比脱胶更为困难，主要原因是纤维上更多的果胶质。如果采用传统的二次碱煮方法势必要加大化学药品的用量，而这也会导致环境遭受更为严重的破坏，这与绿色、可持续发展的理念背道而驰。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供了一种基于化学碱煮和酶制剂的罗布麻联合脱胶的方法。本发明对罗布麻有良好的脱胶效果。使用本发明对罗布麻进行脱胶处理对罗布麻纤维的白度、强力等有明显优异的效果。本发明相对环保，解决了由于大量化学药品的使用导致的环境危害日益严重问题。

[0005] 本发明的目的是提供了一种基于化学碱煮和酶制剂的罗布麻联合脱胶的方法。本发明对罗布麻有良好的脱胶效果。使用本发明对罗布麻进行脱胶处理对罗布麻纤维的白度、强力等有明显优异的效果。本发明相对环保，解决了由于大量化学药品的使用导致的环境危害日益严重问题。

[0006] 为实现上述的发明目的，本发明采用的技术方案如下：

[0007] （1）预酸处理：2%-98%硫酸溶液，温度60℃处理60分钟。

[0008] （2）化学碱煮处理：5%氢氧化钠，3%硅酸钠，2.5%亚硫酸钠，1.0%S-35，温度100℃（沸煮）处理150分钟。

[0009] （3）酶处理：15g/L MT-1186（加入酶后测PH），5g/L双氧水。

分节符(下一页)

100002
2010.2

权·利·要·求··书，

1、一种基于化学碱煮和酶制剂的罗布麻联合脱胶的方法。，

2、权利要求1所述一种基于化学碱煮和酶制剂的罗布麻联合脱胶的方法，包括以下步骤：，

（1）预酸处理：2%-98%硫酸溶液，温度·60℃处理60分钟，

（2）化学碱煮处理：5%·氢氧化钠，3%·硅酸盐，2.5%亚硫酸盐，1.0·%·S-35，温度100℃（沸煮）处理·150·分钟，

（3）酶处理：15g/L·MT-1186（加入酶后测PH），5g/L双氧水，

3、权利要求2所述的硅酸盐，包括：硅酸钾、硅酸钠、，

4、权利要求2所述的亚硫酸盐，包括：，

5、权利要求2所述的预酸处理，包括以下步骤：，

①·配置含有2%·98%的硫酸溶液，

②·在配置好的①中加入罗布麻，

③·将②在60℃的恒温下处理60分钟，

④·用冷水洗涤处理过后的罗布麻。，

6、权利要求2所述的化学碱煮处理，包括以下步骤：，

①·配置含有5%·氢氧化钠，3%·硅酸盐，2.5%亚硫酸盐，1.0%·S-35的溶液，

②·在配置好的①中加入罗布麻，

③·将②在100℃（沸煮）下处理150分钟，

④·用冷水洗涤处理过后的罗布麻。，

7、权利要求2所述的酶处理，包括以下步骤：，

①·配置含有15g/L·MT-1186溶液，

②·在配置好的①中加入罗布麻后测PH，

③·在②中加入双氧水后测PH，

④·将③在95-98℃下处理60分钟，

⑤·60℃热水洗涤处理过后的罗布麻，

⑥·用冷水洗涤罗布麻.....分节符(下一页).....