

纺织染整助剂

基于美拉德反应的羊毛无染料染色性能

谢秋华, 江雅珍, 张志华, 崔莉*, 王平, 余圆圆

(江南大学 生态纺织教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122)

摘要: 利用小分子还原糖-羊毛角蛋白的美拉德反应对羊毛织物进行无染料着色, 分别通过十二烷基硫酸钠-聚丙烯酰胺凝胶电泳 (SDS-PAGE)、分光光度法、二硝基水杨酸 (DNS) 显色法以及染色织物得色量 (以 K/S 值表征) 考察了还原糖与角蛋白的反应、还原糖的种类和反应条件对羊毛织物染色性能的影响。结果表明, 还原糖与角蛋白发生了反应形成了更大相对分子质量的糖蛋白, 反应液在 540 nm 处的吸光值发生明显变化, 意味着还原糖与角蛋白发生美拉德反应形成了有色物质; 相对于半乳糖和葡萄糖, 木糖对羊毛织物的着色具有更高的得色量; 羊毛织物着色的适宜条件为反应温度 90 °C、反应 pH=9; 以过氧化氢对羊毛织物进行预处理, 经葡萄糖染色 5 h 后, 预处理羊毛织物的得色量较去离子水浸泡处理的得色量提高了约 23%; 经美拉德反应着色的羊毛织物具有良好的耐洗色牢度、耐刷洗色牢度及耐干/湿摩擦色牢度, 分别达到 4~5、5、5/5 级, 但其耐光色牢度只能达到 2 级。

关键词: 美拉德反应; 还原糖; 羊毛; 无染料染色; 纺织染整

中图分类号: TS193.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 05-1130-06

Dye-free coloration of wool fabric by Maillard reaction

XIE Qiuhua, JIANG Yazhen, ZHANG Zhihua, CUI Li*, WANG Ping, YU Yuanyuan

(Key Laboratory of Science & Technology of Eco-Textiles, Jiangnan University, Education Ministry, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: Dye-free coloration of wool fabric was performed *via* Maillard reaction of small-molecule reducing sugars and wool keratin. The influences of reaction between reducing sugars and wool keratin, the type of reducing sugars and reaction conditions on the dyeing performance for wool fabric were investigated by sodium dodecyl sulfate-polyacrylamide gel electrophoresis (SDS-PAGE), spectrophotometry, dinitrosalicylic acid (DNS) coloring method and color yield (K/S value). The results showed that new glycoprotein with relatively larger molecular mass was formed after the reaction, and the absorbance of the reaction liquid changed obviously at 540 nm, suggesting a colored substance formed *via* Maillard reaction of the reducing sugar with keratin. Compared with galactose and glucose, xylose led to higher color yield on wool fabric. The optimum conditions for wool fabric coloration with reducing sugars were obtained as follows: coloration temperature of 90 °C and pH of 9. Meanwhile, compared to wool fabric treated with deionized water, the color yield of wool fabric pretreated with hydrogen peroxide was significantly increased by 23% after dyeing with glucose for 5 h. Maillard reaction imparted the colored wool fabric good color fastness of washing, brushing and dry/wet rubbing of level 4~5, 5, 5/5 respectively, but the light fastness was only level 2.

Key words: Maillard reaction; reducing sugars; wool fabric; dye-free coloration; dyeing and finishing

羊毛染色主要是通过酸性染料或活性染料分子在沸染、大量的盐、染色助剂等条件下, 与纤维静电结合或共价键结合, 从而达到上染的目的。但该

染色方法存在对环境污染严重等问题。随着人们对环境要求日益提升及一系列环境保护相关法律法规的出台, 纺织染整行业向生态、绿色染整方向发展已成

收稿日期: 2022-09-18; 定用日期: 2022-12-14; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220858

基金项目: 国家自然科学基金 (22178145)

作者简介: 谢秋华 (1999—), 男, 硕士生, E-mail: xieqiuhua2022@163.com。联系人: 崔莉 (1972—), 女, 副教授, E-mail: licui@jiangnan.edu.cn。

为必然的趋势^[1-2]。

近年来, 由于纺织纤维的原位无染料染色方法具有低污染等优点, 受到人们的广泛关注。KIM 等^[3]用漆酶催化氧化溶液中的黄酮类化合物(芦丁、桑色素和槲皮素)得到醌类化合物, 这些醌类化合物在酶作用下进一步聚合并与未漂白的棉织物上的类黄酮反应, 从而使棉织物着色(未漂白的棉织物含有天然的类黄酮); 贾维妮^[4]用漆酶催化酪氨酸、色氨酸等氨基酸接枝到羊毛上, 从而使羊毛着色; SUN 等^[5]用酪氨酸酶催化氧化咖啡酸与羊毛中酪氨酸和色氨酸反应使羊毛着色。上述报道均是基于纤维上的反应基团与小分子物质反应形成含大 π 键的共轭发色体系, 从而使得纤维原位染色。由此可见, 一些具有颜色特征的反应可被用来设计新的纤维原位染色方法。

美拉德反应是在常温或高温下由羰基化合物(还原糖类)和氨基化合物(氨基酸和蛋白质)之间发生的一种反应, 广泛存在于食品工业。整个反应过程不需要其他化学试剂的参与便能将糖类物质与蛋白结合, 且经过复杂的历程最终可生成有色物质^[6-8]。有研究表明, 木糖与赖氨酸在一定条件下可生成黄色物质; 葡萄糖与甘氨酸在一定条件生成蓝

色物质; 木糖与甘氨酸可在较低温度下生成蓝色物质^[9-12]。但随着反应的进行, 这些蓝色、黄色物质会进一步反应生成棕褐色物质。这种具有颜色特征的反应在纺织领域中有应用的潜力, 使蛋白质纤维的无染料染色成为可能。

为探究美拉德反应对羊毛织物原位无染料染色性能的影响, 本文利用小分子还原糖与羊毛角蛋白发生美拉德反应形成有色物质的特点, 并通过聚丙烯酰胺凝胶电泳(SDS-PAGE)及分光光度法, 表征美拉德反应引起的蛋白相对分子质量(简称分子量)的变化及反应液颜色的变化; 同时, 以染色织物的得色量和染液中还原糖质量浓度的变化为变量, 考察了还原糖种类、反应温度、pH、羊毛织物预处理方法等对羊毛织物染色性能的影响; 通过 LabCH 值(L—亮度; a—红绿; b—黄蓝; C—彩度; H—色相)、得色量(K/S 值)及还原糖质量浓度测定, 确定不同条件下的美拉德反应对染色羊毛织物颜色性能和得色量的影响, 旨在利用小分子还原糖良好的扩散性能, 且能与羊毛蛋白发生美拉德反应产生有色物质的特点, 为羊毛的无染料原位染色提供一条新路径。其反应机理示意图见图 1。

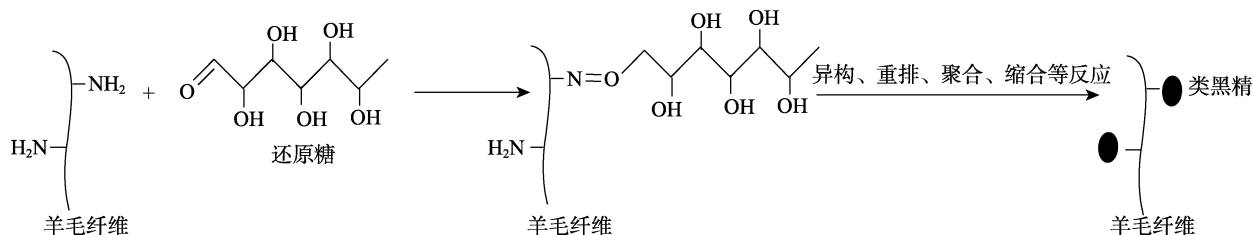


图 1 羊毛织物美拉德反应机理示意图

Fig. 1 Mechanism of Maillard reaction of wool fabric

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

羊毛织物, 184 g/m², 山东如意毛纺服装集团股份有限公司; 半乳糖(BR)、木糖(BR)、葡萄糖(AR)、尿素(AR)、十二烷基磺酸钠(AR)、巯基乙醇(AR)、十二水合磷酸氢二钠(AR)、二水合磷酸二氢钠(AR)、氢氧化钠(AR)、质量分数 30%过氧化氢(AR)、无水碳酸钠(AR)、3,5-二硝基水杨酸(CP)、三氯甲烷(AR), 国药集团化学试剂有限公司; Savinase 16L 蛋白酶、过硫酸铵(电泳级, 质量分数 $\geq 98\%$)、四甲基乙二胺(电泳级, 质量分数 $\geq 99\%$), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; TGX Stain-Free FastCast 丙烯酰胺免染制胶试剂盒(含 Resolver A、Resolver B、Stacker A 和 Stacker B)、4 \times 上样缓冲液(10 mL), 美国 Bio-Rad 生命医学产品有限公司。

SHZ-CA 型水浴恒温振荡器, 常州市国旺仪器

制造有限公司; UV-1800 型紫外分光光度计, 岛津企业管理(中国)有限公司; 165-8001 型蛋白质电泳仪, 美国 Bio-Rad 生命医学产品有限公司; Datacolor 850 型高精度分光测色仪, 美国德塔颜色商贸有限公司; YG(B) 611-III 型日晒气候试验机, 大荣纺织仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 羊毛角蛋白的提取

称取 10 g 剪碎的经氯仿脱脂的羊毛置于 500 mL 锥形瓶中, 再倒入配制好的溶液(86.5 g 尿素、6.0 g 十二烷基磺酸钠、180 mL 去离子水及 5.85 mL 巯基乙醇混合, 用 0.05 mol/L 氢氧化钠水溶液调节溶液 pH 至 9.5)中, 于 90 $^{\circ}$ C 水浴中振荡反应 6 h, 抽滤、后得到的溶液在去离子水中透析(透析袋截留相对分子质量为 8000~12000) 4 d, 然后在 -20 $^{\circ}$ C 下冷冻干燥 2 d, 得到白色羊毛角蛋白粉末。

1.2.2 羊毛角蛋白与还原糖反应液的配制

分别称取 0.2 g 羊毛角蛋白 4 份, 加入 100 mL

去离子水配成角蛋白溶液,用质量浓度为 5 g/L 碳酸钠水溶液调节溶液 pH 约为 9;再分别加入葡萄糖、木糖、半乳糖各 30 mmol (糖浓度 0.3 mol/L) 配成反应液,另设不加还原糖的角蛋白溶液为对照组。将反应液放入 90 °C 水浴锅中振荡反应一定时间后用于吸光度测试(0、1、3 和 5 h)及电泳测试(5 h)。

1.2.3 羊毛织物原位染色

剪取 3 份羊毛织物各 1 g, 分别放入 100 mL 0.01 mol/L 磷酸缓冲液中(pH=9,即浴比为 1:100),加入 3 mmol 还原糖(糖浓度为 0.03 mol/L),于 90 °C 水浴中进行反应,分别在反应第 1、3 和 5 h 时测定羊毛织物的 *K/S* 值、*LabCH* 值及反应液中还原糖的质量浓度。

1.2.4 温度和 pH 对羊毛织物原位染色的影响

考察 pH 对羊毛织物染色性能的影响时,保持磷酸缓冲液浓度不变,调节其 pH 为 6、7 和 9,反应温度为 80 °C,采用葡萄糖染色 5 h,其他工艺条件与 1.2.3 节一致。

考察温度对羊毛织物染色性能的影响时,设置温度分别为 70、80 及 90 °C,采用葡萄糖染色 5 h,其他工艺条件与 1.2.3 节一致。

1.2.5 羊毛织物的预处理

过氧化氢预处理:配制 1 L 过氧化氢溶液(将 25 mL 质量分数为 30%的过氧化氢用去离子水定容至 1 L),加入 4 g 焦磷酸钠,此时溶液 pH 约为 9,将 20 g 羊毛织物完全浸入溶液中,于 80 °C 水浴振荡反应 70 min 后,去离子水清洗后 60 °C 烘干,下同。

巯基乙醇预处理:用去离子水配制质量分数为 0.5%的巯基乙醇溶液 1 L,将 20 g 羊毛织物完全浸入溶液中,30 °C 水浴反应 1 h 后洗净烘干。

Savinase 16L 蛋白酶预处理:取 0.4 g Savinase 16L 蛋白酶加去离子水稀释定容,配成 1 L 酶溶液,将 20 g 羊毛织物完全浸入溶液中,于 50 °C 水浴反应 20 min 后,再在 80 °C 水浴中反应 40 min,洗净烘干。

去离子水对照组:用去离子水浸泡羊毛织物 1 h 后烘干。

1.3 性能测试

1.3.1 SDS-PAGE 测试

参考 HE 等^[13]方法配制测试样品:取羊毛角蛋白与木糖、葡萄糖、半乳糖反应后的溶液各 30 μL,将反应液与 4×上样缓冲液按体积比为 3:1 混合。配制分离胶(3 mL Resolver A、3 mL Resolver B、30 μL 质量分数 10%的过硫酸铵溶液、3 μL 四甲基乙二胺)和浓缩胶(1 mL Stacker A、1 mL Stacker B、10 μL 质量分数 10%的过硫酸铵溶液、2 μL 四甲基乙二胺),将分离胶胶液注入电泳胶样板直至液面距短板下方 1.5 cm 处,加水液封待其凝固后,再注

入浓缩胶胶液至填满样板,迅速插入梳子,室温静置 2 h 后得到电泳胶。将测试样品煮沸 10 min 后在 150 V 电压下跑胶,结束后,用考马斯亮蓝溶液对电泳胶染色;另用相同方法制备电泳胶,然后用 Schiff 试剂对糖蛋白染色。

1.3.2 吸光值(OD)测试

用紫外分光光度计测试羊毛角蛋白与还原糖(半乳糖、木糖和葡萄糖)反应 0、0.5、1.0 及 2.0 h 时间点的反应液在波长 540 nm 处的吸光值,记为 OD₅₄₀。

1.3.3 还原糖质量浓度测试

用 DNS 法^[14]测定还原糖的质量浓度。先取 1 mL 待测液,加去离子水稀释至 25 mL(使糖浓度为 1~5 mmol/L)。取稀释后的溶液 1 mL,加入 2 mL DNS 试剂(182 g 酒石酸钾钠、6.3 g 二硝基水杨酸、262 mL 2 mol/L 的氢氧化钠溶液、5 g 苯酚和 5 g 亚硫酸钠溶解后用去离子水定容至 1 L),煮沸 2 min,冷却后加入去离子水补足溶液至 25 mL,测定溶液在 540 nm 处的吸光值,代入所测得的标准曲线(以 5 mmol/L 葡萄糖溶液为标准液):

$$A = -0.0331 + 0.0660c_1 \quad (R^2 = 0.9987) \quad (1)$$

其中: *A* 为吸光度; *c*₁ 为测试液糖浓度, mmol/L。

还原糖质量浓度(ρ_2 , g/L)按下式计算:

$$\rho_2 = 25 \times c_1 \times M / 1000 \quad (2)$$

其中: *M* 为还原糖摩尔质量, g/mol; 25 为测试液的稀释倍数。

1.3.4 LabCH 值及 K/S 值测试

用高精度分光测色仪测试羊毛织物 *LabCH* 值和 *K/S* 值(色深),设置测试条件为 D65 光源,10° 视角。每个样品随机取 3 个点测试,取平均值。

1.3.5 匀染性测试

随机选取羊毛织物上的 8 个点,测试其 *K/S* 值,并计算其标准差。

1.3.6 耐皂洗色牢度测试

参照 GB/T 3921—2008《纺织品色牢度耐皂洗色牢度》对样品进行测试。衬布选择棉布及羊毛,40 °C 下皂洗。参考 GB/T 250—2008《评定变色用灰色样卡》评定样品的变色牢度。参考 GB/T 251—2008《评定沾色用灰色样卡》评定样品的沾色牢度。

1.3.7 耐刷洗色牢度测试

参照 GB/T 420—2009《纺织品色牢度耐刷洗色牢度》对样品进行测试。设置刷洗次数为 100 次。

1.3.8 耐干/湿摩擦色牢度测试

参照 GB/T 3920—2008《纺织品色牢度耐摩擦色牢度》对样品进行测试。设置摩擦次数为 100 次。

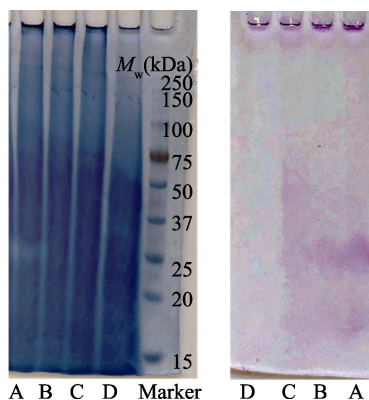
1.3.9 耐人造光色牢度测试

参照 GB/T 8427—2008《纺织品色牢度耐人造光色牢度:氙弧》对样品进行测试。设置曝晒时长为 10 h。

2 结果与讨论

2.1 SDS-PAGE 分析

还原糖中的醛基与羊毛纤维中赖氨酸、精氨酸等氨基酸残基上的胺基发生美拉德反应后, 还原糖接枝到羊毛角蛋白分子上, 形成糖蛋白, 其分子量与结构发生变化, 可通过电泳实验进行测定。还原糖与羊毛角蛋白发生美拉德反应后引起蛋白分子量与结构的变化如图 2 所示。



左为考马斯亮蓝染色; 右为 Schiff 试剂染色; A 为角蛋白与葡萄糖反应液; B 为角蛋白与木糖反应液; C 为角蛋白与半乳糖反应液; D 为角蛋白溶液; Marker 蛋白 [分子量(1~25)×10⁴]

图 2 还原糖与羊毛角蛋白反应液的 SDS-PAGE 分析

Fig. 2 SDS-PAGE analysis of reaction solution of reducing sugars and keratin

由图 2 可见, 在考马斯亮蓝染色胶中, 相对于角蛋白, 角蛋白与葡萄糖、木糖及半乳糖的反应体系中泳道上方高分子量区域的颜色变深, 说明还原糖与羊毛角蛋白之间发生了美拉德反应, 生成了分子量更大的聚合物^[15]。而在 Schiff 试剂染色胶中, 除角蛋白泳道外, 还原糖与角蛋白的反应液中均出现新的染色区域, 这表明还原糖与羊毛角蛋白反应生成了糖蛋白。

2.2 美拉德反应对反应液 540 nm 处吸光值的影响

美拉德反应产生的褐变程度可用不同反应时间的反应液在 540 nm 处的 OD 值大小进行评价, 结果见图 3。

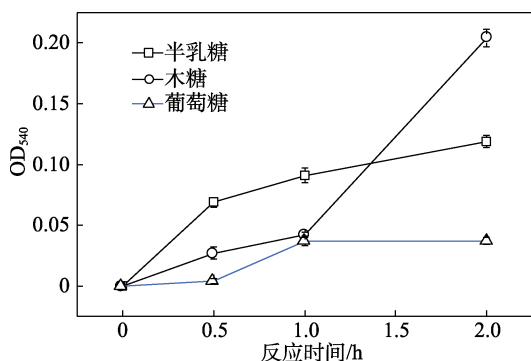


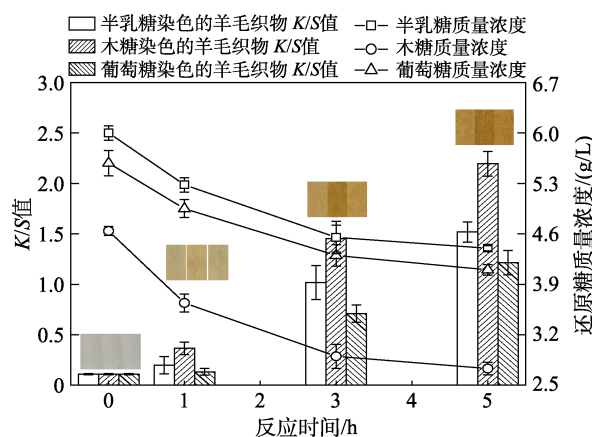
图 3 不同还原糖与羊毛角蛋白反应液的 OD₅₄₀ 值变化
Fig. 3 Changes in OD₅₄₀ value of reaction solution of different reducing sugars and keratin

由图 3 可知, 不同还原糖与羊毛角蛋白反应后, 溶液的 OD₅₄₀ 均发生变化, 说明美拉德反应产生了具有颜色的物质。并且木糖与角蛋白的反应液 OD 值随着反应时间的延长而升高, OD 值最高可达 0.204, 说明在相同时间内木糖与角蛋白生成的有色物质的总量较半乳糖和葡萄糖更多。

2.3 糖的种类对羊毛织物原位染色性能的影响

2.3.1 还原糖种类对羊毛织物得色量的影响

还原糖种类对羊毛染色得色量和还原糖质量浓度的影响见图 4。



插图为染色羊毛照片, 下同

图 4 还原糖种类对羊毛染色 K/S 值和还原糖质量浓度的影响

Fig. 4 Effects of reducing sugar type on K/S value of dyed wool fabric and mass concentration of reducing sugar

由图 4 可知, 随着反应时间的延长, 反应液中 3 种糖质量浓度呈下降趋势, K/S 值均呈上升趋势, 且木糖对羊毛染色速率更快。在碱性环境下, 溶液中游离的还原糖首先与羊毛纤维上的胺基发生交联反应; 随后, 通过异构、重排、缩合聚合等一系列反应生成类黑精。该反应过程中消耗了还原糖, 溶液中还原糖质量浓度降低, 而反应产生的类黑精则会使羊毛织物颜色变深^[9,16]。不同还原糖溶液中糖浓度下降速率不同, 说明不同还原糖与羊毛之间的反应速率不同, 相对于其他两种还原糖, 木糖质量浓度下降最快, 反应 5 h 时, 木糖质量浓度由 4.64 g/L 降低到 2.73 g/L, 通过美拉德反应而着色的羊毛得色量 (K/S 值) 达到 2.1949, 而半乳糖及葡萄糖反应速度相对较慢, 得色量较低, 反应 5 h 时 K/S 值分别为 1.5113 及 1.2149。

2.3.2 还原糖种类对染色羊毛织物 LabCH 值的影响

反应时间和还原糖种类对染色羊毛织物 LabCH 值的影响见表 1。

从表 1 中可以看出, 在 3 种还原糖对羊毛织物的染色过程中, a 值均随反应时间的延长而明显增加, 说明反应程度越高, 羊毛织物颜色越偏红色。

半乳糖和木糖染色的羊毛织物的 *b* 值并未出现较明显变化, 说明在反应 1~5 h 内, 羊毛织物的黄色并未出现明显变化。而葡萄糖染色的羊毛织物 *b* 值出现一定的增加, 说明经葡萄糖染色的羊毛织物的黄色有明显的增加。而当反应时间达到 5 h 时, 3 种还原糖染色的羊毛织物的 *a*、*b* 值趋于一致, 说明其颜色趋于一致, 均呈现黄褐色。此外, 由 3 种还原糖染色织物的明度可以看出, 木糖染色的羊毛织物明度最低, 说明其颜色物质含量更高, 对特定光的吸收更强。考虑到葡萄糖的经济性及广泛的适用性, 后续实验采用葡萄糖对羊毛进行染色。

表 1 反应时间和还原糖种类对染色羊毛 LabCH 值的影响
Table 1 Effects of reaction time and reducing sugar type on LabCH value of dyed wool fabric

反应时间/h	<i>L</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>C</i>	<i>H</i>	
半乳糖	1	79.21	3.59	29.58	29.80	83.08
	3	61.42	11.64	31.90	33.95	69.96
	5	55.67	12.41	30.76	33.71	68.02
木糖	1	73.49	6.95	31.50	32.26	77.56
	3	56.17	11.92	30.67	32.90	68.76
	5	50.06	12.49	29.14	31.71	66.80
葡萄糖	1	82.28	2.11	26.86	26.95	85.52
	3	66.09	10.47	32.50	34.14	72.14
	5	58.85	11.93	31.42	33.61	69.21

2.4 pH 对羊毛织物原位染色性能的影响

pH 对羊毛织物原位染色性能的影响如图 5 所示。

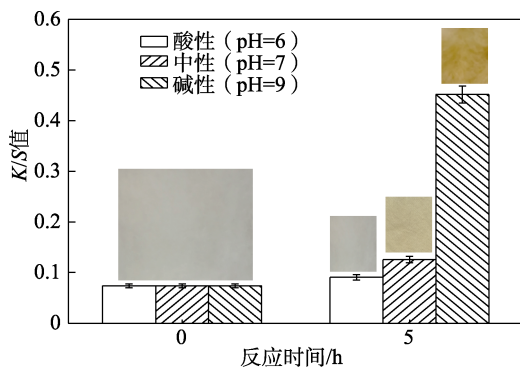


图 5 不同 pH 下葡萄糖对羊毛织物染色 K/S 值的影响
Fig. 5 Effect of glucose on K/S value of dyed wool fabric at different pH

由图 5 可以看出, pH 对羊毛织物的美拉德反应有较大的影响。相对于酸性条件 (pH=6), 偏碱性 (pH=9) 环境更有利于美拉德反应的进行, 一方面是因为在酸性条件下氨基会质子化, 不利于其亲核加成反应; 另一方面, 在偏碱性条件下, 初级阶段产生的酮糖基胺能通过 Strecher 降解反应生成高反应性产物, 如二乙酰、丙酮醛等, 可加速后面缩合聚合反应的进程^[16], 其类黑精生成速率加快。因此,

在偏碱性条件下染色的羊毛织物的得色量最深, 其 *K/S* 值为 0.4517。而在酸性和中性缓冲液中与葡萄糖发生美拉德反应的羊毛织物 *K/S* 值几乎不变。

2.5 温度对羊毛织物原位染色性能的影响

通常, 温度越高分子运动越剧烈, 反应速率就越快。不同温度下葡萄糖和羊毛织物反应温度对羊毛原位染色的影响如图 6 所示。

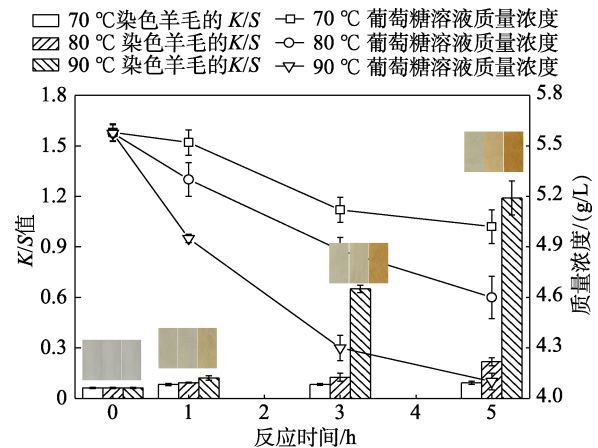


图 6 不同温度下葡萄糖对羊毛织物染色 K/S 值的影响
Fig. 6 Effect of glucose on K/S value of dyed wool fabric at different temperature

由图 6 可见, 反应温度为 90 °C 时, 染色后羊毛织物的颜色比反应温度 70 和 80 °C 更深。当反应时间为 5 h 时, 反应温度 90 °C 下羊毛织物的 *K/S* 值为 1.2173; 反应时间为 0~5 h 内反应液中葡萄糖质量浓度从 5.58 g/L 降低到 4.10 g/L。而反应温度 70、80 °C 下染色 5 h 的羊毛织物 *K/S* 值分别为 0.0919 和 0.2125。可以看出, 温度越高越有利于美拉德反应的进行。

2.6 预处理对羊毛织物染色性能的影响

羊毛纤维表面存在致密鳞片层, 会阻碍反应物向纤维内部扩散, 对还原糖与羊毛纤维美拉德反应起抑制作用。通过采用过氧化氢、巯基乙醇及 Savinase 16L 蛋白酶对羊毛纤维进行预处理, 探究预处理对羊毛织物染色性能的影响 (染色条件为 90 °C、5 h、pH=9), 结果如图 7 所示。

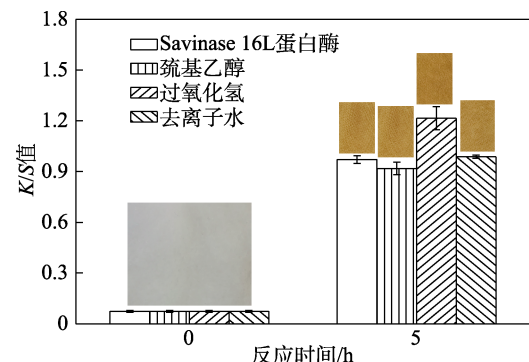


图 7 预处理对羊毛织物染色 K/S 值的影响
Fig. 7 Effect of pretreatment on K/S value of dyed wool fabric

由图7可见, 过氧化氢预处理对羊毛织物与葡萄糖的美拉德反应有促进作用, 该预处理后染色的羊毛织物得色量最深, 90 °C反应5 h时 K/S 值达到1.2158, 相对于去离子水处理的对照样的 K/S 值(0.9880)提高了近23%, 而蛋白酶预处理和巯基乙醇预处理则对羊毛织物美拉德反应得色量影响不大, 其处理后羊毛织物美拉德反应后 K/S 值与对照组几乎相同。这可能是因为过氧化氢相较蛋白酶而言对羊毛鳞片层破坏程度更大, 而巯基乙醇在较低温度下对羊毛结构破坏较低^[17], 且处理过后的羊毛织物在空气中可能重新氧化形成二硫键。因此, 采用过氧化氢对羊毛进行预处理更有利于改善还原糖对羊毛的染色性能。

2.7 羊毛织物原位染色的匀染性

选取过氧化氢预处理过的羊毛织物, 用葡萄糖在 pH=9、90 °C下染色5 h后取出, 洗净后烘干并用于匀染性测试(随机选取8个点), 结果如表2所示。

表2 匀染性测试
Table 2 Levelling property test

No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	μ	δ	
K/S	1.2464	1.2628	1.2756	1.2824	1.2799	1.2803	1.2557	1.2587	1.2677	0.0359

注: μ 为8次所测试 K/S 值的平均值; δ 为该组测试的标准差。

由表2可知, 染色的羊毛织物 K/S 值均在1.2677左右浮动。由8个点所测得 K/S 值的标准差(δ)为0.0359, 说明所测染色羊毛织物的 K/S 值波动较小, 织物匀染程度较高。

2.8 羊毛织物原位染色的色牢度

选取过氧化氢预处理过的羊毛织物, 用葡萄糖在 pH=9、90 °C下染色5 h后取出, 洗净后烘干并用于耐洗色牢度和耐刷洗色牢度实验, 结果如表3所示。可以看出, 经糖染色的羊毛织物, 其耐洗色牢度为4~5级, 耐干/湿摩擦色牢度及耐刷洗色牢度均为5级, 但其耐光色牢度仅达到2级, 这可能是织物上的类黑精受到光照, 稳定性变差, 发生了降解, 致使织物颜色变浅^[18]。

表3 色牢度测试
Table 3 Color fastness test

		色牢度/级
耐洗色牢度	变色	4~5
	沾色	4~5
耐刷洗色牢度		5
耐干摩擦色牢度		5
耐湿摩擦色牢度		5
耐光色牢度		2

3 结论

(1) SDS-PAGE 实验结果表明, 还原糖与羊毛

角蛋白发生美拉德反应, 生成分子量更大的糖蛋白; OD_{540} 值变化说明美拉德反应生成具有颜色的物质。

(2) 美拉德反应程度受许多因素影响, 如: 还原糖种类、反应温度、pH、羊毛织物预处理等。相较于葡萄糖和半乳糖, 木糖对羊毛的染色速率更快; 温度越高, 美拉德反应速率越快, 织物得色量越高; pH 越大, 染色速率越快; 用过氧化氢对羊毛织物进行预处理, 破坏了羊毛鳞片层, 也可改善还原糖对羊毛织物的可染性。

(3) 染色后羊毛织物的染色均匀性较好, 耐刷洗、耐皂洗及耐干/湿摩擦色牢度高, 但耐光色牢度较低。由于美拉德反应的产物类黑精是一种结构复杂的大分子, 较难通过结构设计而提高其耐光性, 考虑到其具有抗氧化、抗菌及抗肿瘤等功能且无毒无害, 在纺织品功能化改性方面也具备一定的潜力。

参考文献:

- [1] LI J (李洁), ZHAO K X (赵柯心), CHENG Z Y (陈重宇), *et al.* *In situ* coloration of wool via laccase-catalyzed polymerization of phenolic compounds[J]. *China Dyeing & Finishing* (印染), 2022, 48(2): 29-32.
- [2] SONG X Y (宋心远), SHEN Y R (沈煜如). Progress and developments in reactive dyestuff and its dyeing process(II)[J]. *China Dyeing & Finishing* (印染), 2002, (3): 44-48.
- [3] KIM S, MOLDES D, CAVACO-PAULO A. Laccases for enzymatic colouration of unbleached cotton[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2007, 40(7): 1788-1793.
- [4] JIA W N (贾维妮). Mechanism investigation on the biological dyeing of protein fibers via laccase-mediated catalysis[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2017.
- [5] SUN S S, XING T L, TANG R C. Simultaneous coloration and functionalization of wool, silk, and nylon with the tyrosinase-catalyzed oxidation products of caffeic acid[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(26): 8953-8961.
- [6] FU L (付莉), LI T G (李铁刚). Reviews on Maillard reaction[J]. *Food Science and Technology* (食品科技), 2006, (12): 9-11.
- [7] GONG P (龚平), KAN J Q (阚健全). Study on the process of Maillard reaction products[J]. *Food and Fermentation Industries* (食品与发酵工业), 2009, 35(4): 141-146.
- [8] SUN L P (孙丽平), WANG D F (汪东风), XU Y (徐莹), *et al.* Effect of pH and heating time on volatile products of Maillard reaction[J]. *Science and Technology of Food Industry* (食品工业科技), 2009, 30(4): 122-125.
- [9] ZHANG S S (张莎莎), JING H (景浩). Temperature effect on characteristic color formation and antioxidant activity in xyl-glycine Maillard reaction model system[J]. *Food Science and Technology* (食品科技), 2014, 39(1): 250-254.
- [10] SAKAMOTO J, TAKENAKA M, ONO H, *et al.* Novel yellow compounds, dilyldipyrrolones A and B, formed from xylose and lysine by the Maillard reaction[J]. *Biosci Biotechnol Biochem*, 2009, 73(9): 2065-2069.
- [11] ONO Y, WATANABE H, HAYASE F. Identification of the blue pigment formed in a D-glucose-glycine reaction system[J]. *Biosci Biotechnol Biochem*, 2010, 74(12): 2526-2528.
- [12] HAYASE F, TAKASHI Y, TOMINAGA S, *et al.* Identification of blue pigment formed in a D-xylose-glycine reaction system[J]. *Biosci Biotechnol Biochem*, 1999, 63(8): 1512-1514.

(下转第1160页)