

# 使用氨基酸自动分析仪测试纺织品中的氨基酸含量

杨欣卉, 谢剑飞

(广州纤维产品检测研究院, 广东 广州 511447)

**摘要:**含有蛋白质组分的化学纤维是新型的差别化纤维,使用此类纤维生产的纺织品中含有蛋白质组分,测试纺织品中的氨基酸含量是表征与检测含蛋白质纺织品的重要技术手段。将含有蛋白质的纺织品在 6.0 mol/L 的盐酸中进行前处理,使其中的蛋白质水解为氨基酸,水解生成的氨基酸在氨基酸自动分析仪中经离子交换柱分离,与茚三酮溶液发生颜色反应,再由分光光度计进行比色测定氨基酸的含量。

**关键词:**氨基酸;纺织品;氨基酸自动分析仪

**中图分类号:**TS107

**文献标识码:**A

**文章编号:**1673-0356(2019)03-0038-03

涤纶、锦纶、腈纶、氨纶、黏纤等传统的化学纤维中都不含蛋白质与氨基酸组分,随着化学纤维功能化与差别化的发展,出现了含有蛋白质组分的化学纤维,常见的品种有大豆蛋白改性聚乙烯醇纤维、牛奶蛋白改性聚丙烯腈纤维、蚕蛹蛋白改性再生纤维素纤维、植物叶蛋白改性再生纤维素纤维、珍珠蛋白改性再生纤维素纤维等。大豆蛋白改性纤维,俗称大豆纤维,是提取榨油后的豆粕中的大豆球蛋白并将其与腈基或羟基聚合物混合,进行接枝与共混制成纺丝液,再使用湿法纺丝工艺制成纤维<sup>[1]</sup>;牛奶蛋白改性纤维,俗称牛奶纤维,是将牛奶经过脱水、脱油、脱脂等处理使其成为一种线型大分子结构的乳酪蛋白,再与聚丙烯腈共混、接枝制成纺丝液,通过湿法纺丝制成纤维<sup>[2-3]</sup>;蚕蛹蛋白纤维是将蚕蛹中提取的蛋白质与黏胶纺丝液共混采用湿法纺丝制成的皮芯结构的含蛋白质纤维<sup>[4]</sup>;珍珠蛋白纤维是将珍珠细粉末加入聚合物熔融纺丝液或黏胶纤维的纺丝液中制成的改性纤维<sup>[5-6]</sup>。

蚕蛹中蛋白质含量可达 50% 左右,其中的蛋白质由多达 18 种以上氨基酸组成,且大多为 8 种人体必需氨基酸<sup>[7]</sup>。珍珠由无机成分、有机质成分与水组成,无机成分主要为  $\text{CaCO}_3$ ,含量可达 95% 及以上,有机质成分只占 5% 不到,有机质成分中一部分为蛋白质,含有 18 种氨基酸,其中一种是非蛋白质氨基酸牛磺酸<sup>[8]</sup>。蛋白质的基本组成单元是氨基酸,测定纺织品中的氨基酸含量是鉴别与分析纺织品中含蛋白质组分

化学纤维的重要手段。

氨基酸测试的主要方法有甲醛滴定法、凯氏定氮法、电化学法、分光光度法等,按是否需要进行衍生化反应又可分为直接分析法与衍生化间接分析法。衍生化间接分析法是将氨基酸接上发光或发色基团后进行定性定量分析,可分为柱前衍生法与柱后衍生法。柱前衍生法是将氨基酸在柱前衍生为能被反相色谱分离的衍生物;柱后衍生法是先经色谱柱分离再进行衍生化并分析测试的方法。茚三酮柱后衍生法是经典方法,技术成熟,准确性高,重复性好,并且有自动化的仪器设备,可以实现测试分析的程序化控制与批量处理<sup>[9]</sup>。

## 1 试验部分

### 1.1 样品

蚕蛹蛋白纤维针织布(70%棉,30%蚕蛹蛋白改性再生纤维素纤维);珍珠蛋白纤维针织布(68%棉,27%珍珠蛋白改性再生纤维素纤维,5%氨纶)。

### 1.2 仪器

L-8900 型氨基酸自动分析仪(日本日立公司),UF55Plus 型恒温干燥箱(德国 Memmert 公司),20 ml 钳口水解管,孔径 0.45  $\mu\text{m}$  的水相滤膜。

6.0 ml/L 盐酸(浓盐酸与水以 1:1 的体积比混合),0.02 mol/L 盐酸(浓盐酸用水稀释 600 倍),混合氨基酸标准液,茚三酮(优级纯)。

### 1.3 试验方法

取样:选取有代表性的织物样品,剪碎至不大于 5 mm  $\times$  5 mm,称取 0.500 0 g 样品,将称好的样品置于水解管中。

收稿日期:2018-12-17

基金项目:广东省质量技术监督局科技项目(2015PZ07)

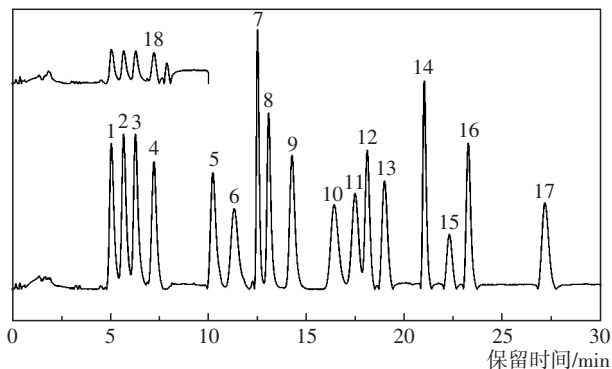
作者简介:杨欣卉(1982-),男,博士,高级工程师,主要研究方向为纺织服装检测技术开发,E-mail:yangxh@gtt.net.cn。

水解与脱酸:向置有短纤维样品的水解管中添加 6.0 mol/L 的盐酸溶液 15.0 ml,再将其放入冰水混合物中冷却 3~5 min,向管内通入高纯氮气约 2 min,赶出水解管液面上方的空气,迅速盖上瓶盖并钳口密封;将水解管置于 110 °C 恒温干燥箱内,水解 22 h 后取出冷却,打开水解管将水解液转移到 50 ml 容量瓶内并用水多次冲洗水解管后定容、混匀,用滤纸过滤;移取 1.0 ml 滤液于 5 ml 烧杯内,将烧杯置于 50 °C 恒温干燥箱内干燥,残留物用 1.0~2.0 ml 水溶解,再干燥,反复进行 2 次溶解与干燥,最后完全蒸干。用移取 0.02 mol/L 的盐酸溶液 1.0 ml 溶解烧杯内的蒸干残留物,充分溶解后用 0.45 μm 孔径的水相过滤膜过滤,滤液供氨基酸自动分析仪测试使用。

测试:吸取 0.2 ml 混合氨基酸标准溶液,用 0.02 mol/L 的盐酸溶液稀释到 5 ml,作为氨基酸自动分析仪上机测试的标准溶液,稀释后的浓度为 100.0 nmol/L。用氨基酸自动分析仪测定试样提取液中氨基酸的种类与含量,使用外标法进行定量。测试中使用的离子交换分离柱为 4.6 mm I.D×60 mm L 的蛋白水解柱,反应柱为 4.6 mm I.D×40 mm L 内置惰性金刚砂小颗粒的反应柱,分离柱柱温和反应柱柱温分别为 57 °C 和 135 °C,检测波长为 570 nm 和 440 nm,进样量为 20 μL。

## 2 结果与讨论

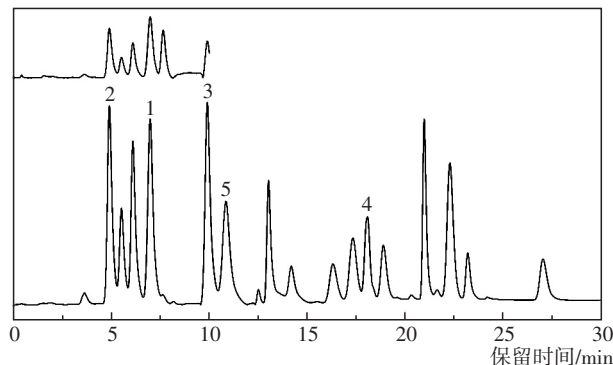
### 2.1 织物样品中氨基酸的种类与含量



1—天冬氨酸;2—苏氨酸;3—丝氨酸;4—谷氨酸;5—甘氨酸;6—丙氨酸;7—胱氨酸;8—缬氨酸;9—甲硫氨酸;10—异亮氨酸;11—亮氨酸;12—酪氨酸;13—苯丙氨酸;14—赖氨酸;15—游离氨;16—组氨酸;17—精氨酸;18—脯氨酸

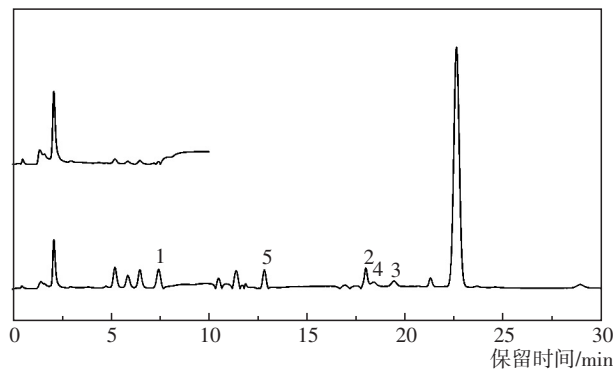
图1 氨基酸液体混合标样中氨基酸的分离色谱图

存在的条件下可以使蛋白质发生水解,生成不同种类的游离氨基酸,蛋白质水解后的氨基酸溶液可以使用氨基酸自动分析仪测试其种类与含量。图1为氨基酸标准溶液的分离色谱图,分离色谱图的谱峰分离良好,第二通道(检测波长 440 nm)用于测试脯氨酸,第一通道(检测波长 570 nm)用于测试除脯氨酸之外的其他氨基酸。



1—谷氨酸;2—天冬氨酸;3—甘氨酸;4—酪氨酸;5—丙氨酸

图2 蚕蛹蛋白纤维针织布中蛋白水解氨基酸的分离色谱图



1—谷氨酸;2—亮氨酸;3—苯丙氨酸;4—酪氨酸;5—缬氨酸

图3 珍珠蛋白纤维针织布中蛋白水解氨基酸的分离色谱图

使用氨基酸自动分析仪测定织物试样中氨基酸的种类与含量,以外标法进行定量。图2和图3分别为蚕蛹蛋白纤维针织布和珍珠蛋白纤维针织布中蛋白水解氨基酸的分离色谱图,显示氨基酸的谱峰分离较好,但谱峰较弱,尤其是珍珠蛋白纤维针织布。使用氨基酸自动分析仪测试得到的蚕蛹蛋白纤维针织布和珍珠蛋白纤维针织布中蛋白水解氨基酸的种类与含量列于表1,蚕蛹蛋白纤维针织布的氨基酸分离谱图中有 17 种氨基酸的谱峰,珍珠蛋白纤维针织布的氨基酸分离谱图中有 16 种氨基酸的谱峰,蚕蛹蛋白纤维针织布和珍珠蛋白纤维针织布中蛋白质水解氨基酸的含量分别为 0.871% 和 0.232%。蚕蛹蛋白纤维针织布中氨基

蛋白质的基本组成单元是氨基酸,在强酸或强碱

酸含量较低是因为蚕蛹蛋白改性纤维中添加的蚕蛹蛋白组分较低,且蚕蛹蛋白纤维在织物中的纤维成分含量为30%;珍珠蛋白纤维针织布中氨基酸含量更低是因为珍珠蛋白改性纤维中添加的珍珠粉比例,一般不高于10%且珍珠粉中的蛋白质含量仅占5%左右,此外,珍珠蛋白纤维在织物中的纤维成分含量为27%。

表1 针织布中蛋白水解氨基酸的种类与含量

氨基酸种类	蚕蛹蛋白纤维针织布		珍珠蛋白纤维针织布	
	含量/%	占比/%	含量/%	占比/%
天冬氨酸(Asp)	0.090	10.35	0.019	8.20
苏氨酸(Thr)	0.034	3.86	0.013	5.60
丝氨酸(Ser)	0.059	6.75	0.017	7.33
谷氨酸(Glu)	0.120	13.70	0.028	12.06
脯氨酸(Pro)	0.032	3.65	0.004	1.72
甘氨酸(Gly)	0.076	8.70	0.010	4.31
丙氨酸(Ala)	0.060	6.91	0.017	7.33
胱氨酸(Cys)	0.008	0.89	0.011	4.74
缬氨酸(Val)	0.055	6.36	0.019	8.20
蛋氨酸(Met)	0.023	2.65	0	0
异亮氨酸(Ile)	0.032	3.69	0.011	4.74
亮氨酸(Leu)	0.059	6.75	0.023	9.91
酪氨酸(Tyr)	0.061	7.05	0.021	9.05
苯丙氨酸(Phe)	0.035	4.01	0.022	9.48
组氨酸(His)	0.026	3.03	0.002	0.86
赖氨酸(Lys)	0.057	6.57	0.007	3.02
精氨酸(Arg)	0.044	5.08	0.008	3.45
总氨基酸	0.871	100	0.232	100

## 2.2 织物样品中氨基酸的相对含量分析

蚕蛹蛋白纤维针织布和珍珠蛋白纤维针织布中含蛋白质组分化学纤维中的蛋白质来源不同,其氨基酸的组成种类与含量比例也不相同,氨基酸组成与含量比例的测试数据,可以作为判断化学纤维中蛋白质来源的重要参考依据。

由图2和表1可知,蚕蛹蛋白纤维针织布中含量最高的5种氨基酸依次为谷氨酸、天冬氨酸、甘氨酸、酪氨酸和丙氨酸,5种氨基酸占氨基酸总含量的46.71%;由图3和表1可知,珍珠蛋白纤维针织布中

含量最高的5种氨基酸依次为谷氨酸、酪氨酸、苯丙氨酸、亮氨酸和缬氨酸,5种氨基酸占氨基酸总含量的48.70%。

## 3 结论

(1)纺织品中的蛋白质组分在盐酸存在的条件下可水解为游离氨基酸,氨基酸的组成与含量可以使用氨基酸自动分析仪进行测定。

(2)纺织品中含有蛋白质组分化学纤维中的蛋白质来源不同,组成蛋白质的氨基酸种类与含量也各不相同,蛋白水解氨基酸的组成与含量比例可以作为判断纺织品中含蛋白质组分化学纤维中蛋白质来源的重要参考依据。

## 参考文献:

- [1] 杨华,严瑛.大豆蛋白改性纤维研制现状及发展趋势探讨[J].合成材料老化与应用,2018,47(5):131-133+144.
- [2] 孙杰,毕洁,张初署,等.再生蛋白质纤维的特性及研究进展[J].化工新材料,2011,39(6):26-29.
- [3] 莫靖昱,陆艳.腈纶基牛奶纤维的定性鉴别方法探讨[J].印染助剂,2013,30(5):45-47.
- [4] 王虹.“圣桑”蚕蛹蛋白纤维——访宜宾惠美纤维新材料公司顾问徐发祥[J].中国纤检,2013,(23):36-37.
- [5] 周明霞.珍珠蛋白纤维的开发[J].天津纺织科技,2008,(3):28-30.
- [6] 高档功能性新型纤维——立肯诺珍珠纤维[J].上海纺织科技,2014,42(7):59.
- [7] 吕汶骏,赵钟兴,廖丹葵,等.蚕蛹蛋白及其水解产物中氨基酸组成分析[J].食品科学,2012,33(12):228-232.
- [8] 吴文龙,张丽萍,杨志军,等.珍珠的成分、微结构及成因研究[J].材料导报,2011,25(21):79-85.
- [9] 刘雨,张英.氨基酸分析技术在纺织品检测中的应用[J].丝绸,2017,54(3):20-27.

## Measurement of Amino Acids in Textiles by Automatic Amino Acids Analyzer

YANG Xin-hui, XIE Jian-fei

(Guangzhou Fibre Product Testing and Research Institute, Guangzhou 511447, China)

**Abstract:** Chemical fibers containing protein components were new differentiated fibers, and textiles produced with these fibers also contained protein components. Testing amino acid content in textiles was an important technical means to characterize and test textiles containing protein. Textiles containing proteins were pretreated in 6.0 mol/L hydrochloric acid to hydrolyze the proteins into amino acids. The hydrolyzed amino acids were separated by ion exchange column in an automatic amino acid analyzer and reacted with ninhydrin solution. The content of amino acids was determined by spectrophotometry.

**Key words:** amino acid; textile; automatic amino acid analyzer