http://pmse.scu.edu.cn

玉米醇溶蛋白的酶促氨基化改性及其对棉织物的疏水整理

李 娜，马琪凯，谢秋华，廖思涵，张均茹，崔 莉
（江南大学 纺织科学与工程学院，江苏 无锡 214122）

摘要：基于以赖氨酸为结构单元的聚合物（α-聚赖氨酸、ε-聚赖氨酸）富含伯胺基的特点，文中利用谷氨酰胺转氨酶（TGase）催化聚赖氨酸与玉米醇溶蛋白分子间通过酰基转移反应对玉米醇溶蛋白进行氨基化修饰；并将氨基化玉米醇溶蛋白通过席夫碱反应接枝在氧化棉上，得到具有疏水效果的功能化棉织物。通过酶促反应产物释氨量测试、氨基酸分析（AA）和聚丙烯酰胺凝胶电泳（SDS-PAGE）表征了蛋白氨基化修饰的底物特异性。结果表明，相对于ε-聚赖氨酸，α-聚赖氨酸更容易与玉米醇溶蛋白反应，改性后玉米醇溶蛋白总氨基含量达到0.355 mmol/g；傅里叶变换红外光谱、扫描电子显微镜和接触角结果表明，氨基化玉米醇溶蛋白整理的棉织物具有一定的耐洗性，经皂洗后残留有更多的蛋白质，使纤维形成了更加粗糙的表面，棉织物获得了128.13°的疏水性，并且不易被常见液滴污染。

关键词：玉米醇溶蛋白；谷氨酰胺转氨酶；氨基化改性；疏水整理；棉织物
中图分类号：TS195.5+7 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2025）05-0077-09

棉织物吸湿性强，易被各类液体沾污，滋生细菌，严重影响其应用性能，因此，研究具有疏水性能的棉织物可拓展纤维素纤维材料的应用领域[1]。纺织材料的疏水性主要由两方面决定：一是材料表面的微观纳米结构；二是固体表面较低的表面能[2]。目前疏水纺织品常用含氟/硅化合物通过化学方法制备，该方法通常会引起化学试剂残留，带来毒副作用和环境问题[3,4]。随着人们对日用可穿戴品的安全性及环保性要求的提高，来源广、无毒无害的生物大分子逐渐应用于纺织材料的功能整理[5]。

玉米醇溶蛋白（Zein）是玉米蛋白的主要成分，是玉米淀粉湿加工的副产物，其组成中含有大量的非极性氨基酸[6]，具有有别于其它来源蛋白的强疏水性，近些年来逐渐用于棉织物的疏水改性[7]。然而，玉米醇溶蛋白极度缺失赖氨酸，反应基团含量少，主要借助物理吸附沉积在纤维表面，赋予织物一定的疏水性，耐久性较差，因此，玉米醇溶蛋白对棉织物进行疏水改性时可伴随其他处理方式。Zhang等[8]采用玉米醇溶蛋白纳米颗粒和松香组成的双层疏水涂层使棉织物具有良好的疏水与抗污性能；Liu等[9]使用玉米醇溶蛋白处理棉织物，并与玉米醇溶蛋白纳米纤维形成双层结构，得到具有一定疏水效果且具有过滤作用的功能化棉织物。此外，对玉米醇溶蛋白进行改性可提升其疏水性能。Xie等将玉米醇溶蛋白进行酶法烷基化改性，烷基化玉米醇溶蛋白在棉织物上形成了粗糙表面，提升了棉织物疏水性能，且不影响织物的力学与透气性[10]。在蛋白结构中引入活性基团可以提高玉米醇溶蛋白的反应性，聚赖氨酸是由赖氨酸为单体，通过氨基和羧基聚合形成的一类多氨基化合物，根据聚合的位点，可以形成α-聚赖氨酸和ε-聚赖氨酸。玉米醇溶蛋白虽然缺乏赖氨酸，但是富含谷氨酰胺基团[11]。谷氨酰胺转氨酶（TGase）可以催化伯胺基团和谷氨酰胺基团之间发生酰基转移反应而交联接枝[12]。因此，本文利用TGase的酶促交联反应，将多伯胺化合物引入到玉米醇溶蛋白的谷氨酰胺基团，从而对蛋白进行氨基化

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0087
收稿日期：2024-05-19
基金项目：国家自然科学基金资助项目（22178145）；江南大学国家级大学生创新训练计划项目（202410295058Z）
通讯联系人：崔莉，主要从事再生蛋白材料研究，E-mail：licui@jiangnan.edu.cn

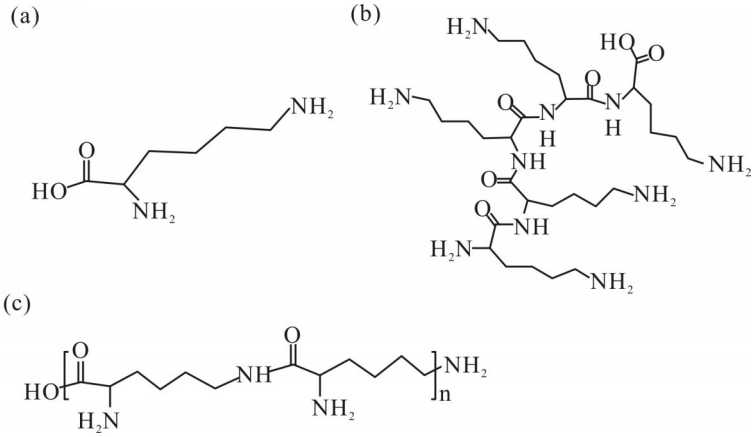


Fig. 1 Structure diagram of (a) L-lysine, (b) α-poly-lysine and (c) ε-poly-lysine

修饰；并将其通过席夫碱反应整理到经高碘酸钠选择性氧化的氧化棉织物上，赋予棉织物持久的疏水效果。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

机织棉：90 g/m^2，无锡市第一棉纺织厂；玉米醇溶蛋白：99%，上海麦克林生化科技有限公司；谷氨酰胺转氨酶：120 U/g，江苏一鸣生物股份有限公司；L-赖氨酸：98%，北京百灵威科技有限公司；α-聚赖氨酸：730.95，95%，上海诺优生物科技有限公司；ε-聚赖氨酸：3000~5000，98%，江苏一鸣生物股份有限公司；其余试剂：分析纯，国药集团化学试剂有限公司。

紫外可见光分光光度计：UV-1800，上海美普达仪器有限公司；高效液相色谱仪：Agilent 1260，美国安捷伦公司；电泳仪：041BR155948，伯乐生命医学产品有限公司；傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR）：NICOLETis10，赛默飞世尔科技中国有限公司；水洗牢度仪：SW-24G，温州市大荣纺织仪器公司；接触角测量仪：JC2000D1，上海中晨数字技术设备有限公司；全自动白度仪：WSD-3C，北京康光光学仪器有限公司；扫描电子显微镜（SEM）：SU8100，日本日立公司。

1.2 实验过程

1.2.1 *反应底物的选择*：选择以赖氨酸为结构单元的反应底物（L-赖氨酸、α-聚赖氨酸和 ε-聚赖氨酸结构如Fig.1所示）探究底物的相对分子质量和底物中含伯胺基团的位置对玉米醇溶蛋白酶促反应的影响。准确称量0.200 g玉米醇溶蛋白粉末溶于5.0 mL体积分数为80%的乙醇水溶液中，依次加入15.0 mL去离子水和10.0 mL磷酸缓冲液（0.012 mol/L，调节蛋白溶液pH=8），分别加入5 ml赖氨酸、α-聚赖氨酸、ε-聚赖氨酸溶液（0.8 g/L），5.0 mL谷氨酰胺转氨酶酶液（30 U/g），酶液与赖氨酸等溶液均用0.012 mol/L磷酸缓冲液调节至溶液pH=8。反应液置于40 ℃条件下恒温反应一定时间（反应时间按测试所需时间）。

1.2.2 *氨基化玉米醇溶蛋白的制备*：准确称量0.100 g玉米醇溶蛋白粉末溶于5.0 mL体积分数为80%的乙醇水溶液中，依次加入15.0 mL去离子水、10.0 mL磷酸缓冲液（0.012 mol/L，调节蛋白溶液pH=8）、5.0 mL α-聚赖氨酸溶液（浓度按测试所需用量）和5.0 mL谷氨酰胺转氨酶酶液（60 U/g）。酶液与α-聚赖氨酸溶液均用0.012 mol/L磷酸缓冲液调节至溶液pH=8。反应液置于40 ℃下恒温反应1 h。将反应完成的蛋白溶液在沸水中水浴5 min以终止反应，透析、冻干后得到氨基化玉米醇溶蛋白粉末（ALZ）；以同样的方法制备添加失活酶的冻干蛋白粉末对照样（MLZ）。

1.2.3 *疏水棉织物的制备*：将棉织物放入1.0 g/L高碘酸钠水溶液中，在40 ℃条件下避光反应1 h。取出后充分水洗，得到氧化棉织物（O-C）。准确称量0.040 g氨基化玉米醇溶蛋白溶于10.0 mL 70%的乙醇水溶液中，用0.01 mol/L的氢氧化钠溶液调节蛋白溶液pH至9。将上述氧化棉织物浸入蛋白溶液，于40 ℃水浴条件下避光搅拌反应18 h后取出棉织物，

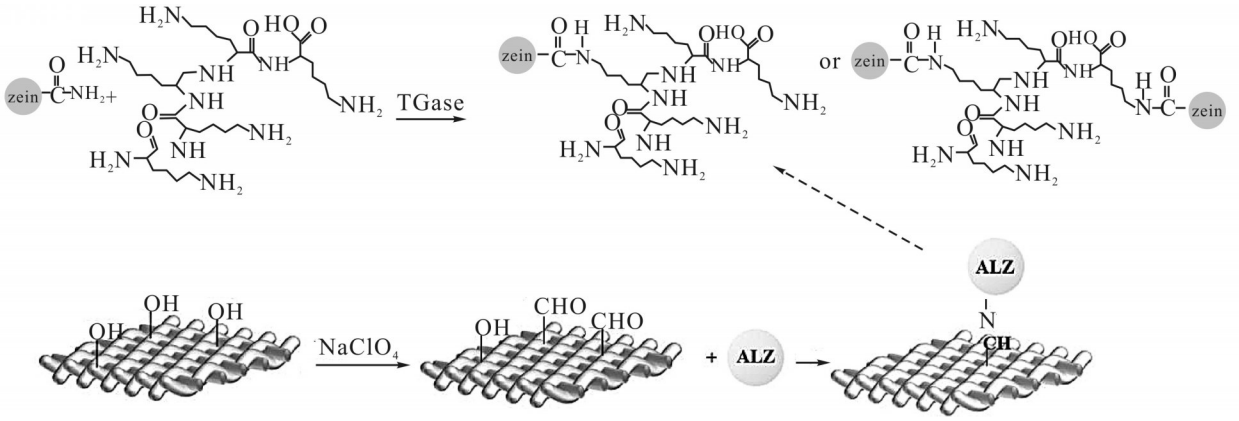


Fig. 2 Scheme of transglutaminase-mediated amination modification of zein with α-polylysine to impart hydrophobic property to cotton textiles

烘干后使用0.2%的皂洗液将棉织物在40 ℃皂洗30 min，以除去表面蛋白。将皂洗后的织物使用去离子水冲洗，随后放置在105 ℃烘箱中烘干30 min。其中ALZ处理的氧化棉织物记为ALZ-O-C，玉米醇溶蛋白处理的氧化棉织物记为Z-O-C。制备过程如Fig.2所示。

1.3　测试与表征

1.3.1　*释氨量测定*：采用靛酚蓝-分光光度法测溶液中氨氮含量[13]。将5.0 mL测试液A（将5.00 g苯酚溶于400 mL去离子水，加入2.0 mL 1.25%的亚硝基铁氰化钠溶液，用去离子水定容至500 mL），1.0 mL待测液（当底物为赖氨酸时，取200 uL，测试计算的氨态氮净释放量结果乘以5得到溶液中氨氮浓度）和5.0 mL测试液B（2.50 g NaOH、2.00 g柠檬酸三钠和3.5 mL NaClO溶于400 mL去离子水中，用去离子水定容至500 mL）混合后在40 ℃水浴条件下反应30 min，测试反应液在639 nm处的吸光度值。

1.3.2　*氨基酸含量分析（AA）*：称取100 mg冻干样品于水解管中，加入8.0 mL浓盐酸（6 mol/L）。通氮气3 min后，将水解管密封并置于120 ℃烘箱水解24 h，以确保蛋白质水解完全。在水解后的溶液中加入6.0 mL氢氧化钠溶液（8 mol/L）中和，待冷却后定容至25 mL。过滤后取溶液1.0 mL于离心管中，在10000 r/min条件下离心10 min。移取400 uL上清液于测试容器中，用高效液相色谱仪Agilent 1260（氨基酸测试专用）进行氨基酸含量的测定。

1.3.3　*聚丙烯酰胺凝胶电泳（SDS-PAGE）表征*：选用12%的分离胶和5%的浓缩胶作为预制胶。将离心后的样品测试溶液按照3∶1与4×Laemmli上样缓冲液混合，在沸水中煮沸10 min后，冷却、离心、上样。设置跑胶电压为150 V，结束后电泳胶用考马斯亮蓝R250（0.1%）染色液染色。

1.3.4　*伯胺含量测定*：利用邻苯二甲醛法（OPA法）测定蛋白结构中的伯胺含量[14]。将3.0 mL溶液A（0.10 g SDS，3.82 g十水合四硼酸钠，2.0 mL 40 g/L邻苯二甲醛乙醇溶液，88 mg二硫苏糖醇，用去离子水定容至100 mL）与0.5 mL待测液（蛋白浓度1.0 g/L）混合摇匀后，静置2 min，测试其在340 nm处的吸光度。

1.3.5　*化学结构分析*：用压片法测得蛋白FT-IR光谱。称取4 mg冻干蛋白粉末、200 mg溴化钾，混合研磨后取部分粉末放入模具，在20 kPa压力下静置1 min，得到压片。设置扫描范围为400~4000 cm^{-1}，扫描次数为32次，分辨率为4 cm^{-1}。使用衰减全反射法对棉织物进行红外光谱扫描。设置参数同上。

1.3.6　*接触角测定*：测试前将织物置于21 ℃、相对湿度65%的恒温恒湿箱中平衡4 h，以排除环境干扰。采用接触角测量仪进行织物的疏水性能测试。采用五点法测量水滴接触角（WCA），测5次，取平均值。

1.3.7　*织物疏水持久性分析*：将不同种类的液体滴落在织物表面，拍摄随时间变化的织物照片来评估织物的疏水性。

1.3.8　*织物白度分析*：将烘干平衡后的织物叠成4层在全自动白度仪上进行测试。以蓝光白度表示，对

同一织物的不同部位测试4次，取平均值。

1.3.9 考马斯亮蓝染色试验：将测试棉织物置入40 mL考马斯亮蓝染液中，染色10 min后取出，烘干后制样拍照。然后在40%乙醇水溶液中脱色5 min后取出，水洗、烘干后制样拍照。

1.3.10 形貌表征：采用电子显微镜观察膜表面与截面形貌。用导电胶带将样品固定在电镜台上，表面喷金处理以增强样品信号。设置加速电压为5.00 kV，记录放大5000倍的图像。

2 结果与讨论

2.1 玉米醇溶蛋白的氨基化改性

为了比较不同结构的底物对TGase酶促反应程度的影响，首先以氨基化酶促反应的产物氨的释放量、反应产物中赖氨酸的含量以及反应引起蛋白质相对分子质量的变化研究TGase对氨基化合物的选择性。

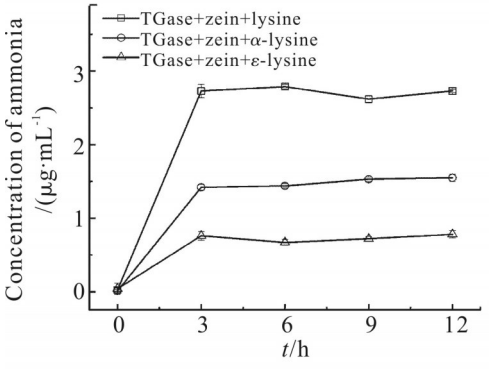


Fig. 3 Net amount of ammonia-nitrogen released changed with time when using lysine, α-polylysine and ε-polylysine as substrates

2.1.1 不同底物对酶促氨基化修饰释氨量的影响：由Fig.3可知，含不同赖氨酸结构反应底物的反应溶液的氨态氮净释放量均随时间变化出现先增长后平缓的趋势。在0~3 h内，3种不同伯胺化合物溶液体系中的氨态氮净释放量均随反应时长延长而增加，当反应时长达到3 h时，3种反应体系中氨态氮净释放量均达到最大值，而随着反应时间的继续延长，氨态氮净释放量趋于稳定。其中玉米醇溶蛋白与L-赖氨酸酶促反应的氨氮净释放量最高，当反应时间为12 h时，其氨释放量可达2.73 μg/mL，高于α-聚赖氨酸反应体系的氨态氮净释放量1.55 μg/mL（12 h）和ε-聚赖氨酸反应体系的氨态氮净释放量0.78 μg/mL（12 h）。说明赖氨酸相对分子质量最低，最容易和玉米醇溶蛋白反应。与ε-聚赖氨酸相比，α-聚赖氨酸中伯胺基团产生的位阻较小，因此反应程度较高。

2.1.2 氨基酸含量分析：由Fig.4可知，无论是L-赖氨酸，α-聚赖氨酸及ε-聚赖氨酸作为反应底物时，在TGase的作用下，反应后玉米醇溶蛋白的赖氨酸含量均较加失活酶处理的玉米醇溶蛋白的赖氨酸含量高，说明这3种反应底物均可与玉米醇溶蛋白发生酶促交联反应。其中，α-聚赖氨酸接枝的玉米醇溶蛋白的赖氨酸含量最高，达到0.789 g/100 g zein。而L-赖氨酸及ε-聚赖氨酸接枝的玉米醇溶蛋白内赖氨酸含量分别达到0.470 g/100 g zein和0.552 g/100 g zein。同时，考虑到不同底物的聚合度不同（ε-聚赖氨酸为25~30，α-聚赖氨酸为5，赖氨酸为1），相对分子质量相对较低及伯胺侧链更长的化合物更适合作为TGase的底物。

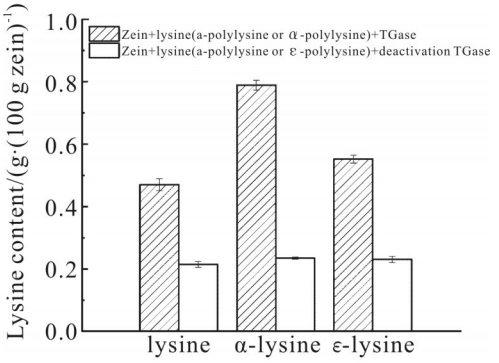


Fig. 4 Lysine content of reaction products of lysine (α-poly-lysine and ε-poly-lysine) and zein under TGase

2.1.3 SDS-PAGE表征：由Fig.5可知，在玉米醇溶蛋白、伯胺化合物和失活酶的混合物中（3~5号泳道），玉米醇溶蛋白条带（1号泳道）均未出现明显变化，而2号泳道中新出现的电泳条带为TGase的蛋白条带。在6号泳道（赖氨酸反应体系）及8号泳道中（ε-聚赖氨酸反应体系），玉米醇溶蛋白条带同样未出现明显变化，这说明L-赖氨酸虽然容易和玉米醇溶蛋白反应，但是因为L-赖氨酸相对分子质量较低，对蛋白相对分子质量影响不大。玉米醇溶蛋白与ε-聚赖氨酸的酶促交联反应程度较低，因此也未对蛋白相对分子质量产生影响。然而，在7号泳道（α-聚赖氨酸反应体系）中可以明显看到，较6号泳道及8号泳道，泳道上方出现了更大相对分子质量的蛋白条带。这说明在TGase的作用下，玉米醇溶蛋白与α-

聚赖氨酸反应可以生成更高分子量的蛋白,表明伯胺侧链越长的多伯胺化合物与蛋白反应的空间位阻越小,更适合作为玉米醇溶蛋白酶促交联反应底物。因此后续选择α-聚赖氨酸对玉米醇溶蛋白进行氨基化修饰。

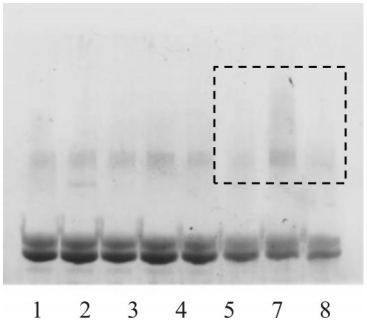


Fig. 5 SDS-PAGE of the reaction products of lysine (α-poly-lysine and ε-poly-lysine) and zein(1, zein; 2, zein+TGase; 3, zein+ lysine; 4, zein+α-poly-lysine; 5, zein+ε-poly-lysine; 6, zein+ lysine+TGase; 7, zein+ α-poly-lysine+ TGase; 8, zein+ ε-poly-lysine+ TGase)

2.1.4　α-聚赖氨酸浓度对玉米醇溶蛋白伯胺含量的影响:氨基化玉米醇溶蛋白伯胺含量随底物α-聚赖氨酸用量的变化如Fig.6所示。可以看到,随着α-聚赖氨酸浓度的增长,氨基化玉米醇溶蛋白的伯胺含量出现先上升后减少的趋势。在反应初始,玉米醇溶蛋白的伯胺含量仅为0.211 mmol/g zein,随着α-聚赖氨酸浓度增加,玉米醇溶蛋白的伯胺含量明显增加。当α-聚赖氨酸浓度用量为75 mg/L时,玉米醇溶蛋白的伯胺含量达到最大值(0.316 mmol/g zein)。其伯胺含量相较于未反应的玉米醇溶蛋白(0 h)的伯胺含量增长了49.8%。当α-聚赖氨酸浓度继续升高至100 mg/L时,氨基化玉米醇溶蛋白的伯胺含量出现下降,可能是因为通过反溶剂法制备的玉米醇溶蛋白胶体表面带有负电荷,容易与α-聚赖氨酸之间通过静电作用力结合,从而导致蛋白胶体反应液出现沉淀,降低了溶液中反应底物的浓度,同时观察到,α-聚赖氨酸浓度越高溶液越容易发生聚沉。因此,在后续氨基化玉米醇溶蛋白的制备中选择了75 mg/L的α-聚赖氨酸浓度。

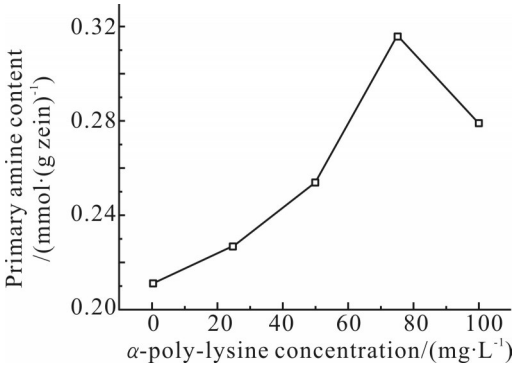


Fig. 6 Effect of α-poly-lysine concentration on primary amine content with reaction time of 3 h

2.1.5　酶用量及反应时间对玉米醇溶蛋白伯胺含量的影响:氨基化玉米醇溶蛋白伯胺含量随酶用量及反应时间的变化如Fig.7(a)所示。可以看出,不论选择30 U/g还是60 U/g的酶用量,氨基化改性的玉米醇溶蛋白的伯胺含量均随着时间延长出现先增加后减少的趋势。反应初始,玉米醇溶蛋白伯胺含量为0.240 mmol/g zein。在60 U/g zein体系中,反应1 h时,氨基化玉米醇溶蛋白的伯胺含量达到0.355 mmol/g zein,随着反应时间的延长,伯胺含量逐渐降低,当反应达到3 h时,伯胺含量为0.161 mmol/g zein。当酶用量为30 U/g zein时,伯胺含量的变化趋

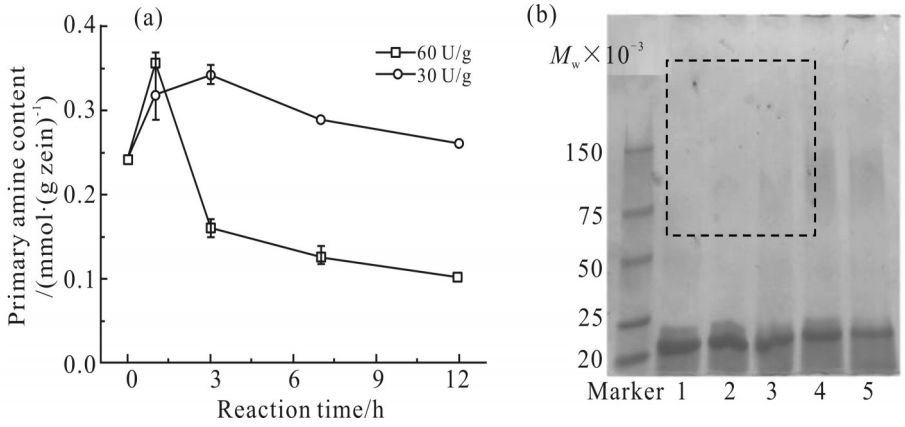


Fig. 7 (a) Effect of enzyme dosage and reaction time on primary amine content of aminated zein; (b) SDS-PAGE of aminated zein at different time (Marker; 1, zein; 2, zein with the reaction time of 0 h; 3, aminated zein with the reaction time of 1 h; 4, aminated zein with the reaction time of 3 h; 5, aminated zein with the reaction time of 7 h)

势类似，但因酶用量较低，达到最大值的反应时间延长。其主要原因为反应起始阶段，α-聚赖氨酸对玉米醇溶蛋白的接枝反应较快，随着反应的进行，接入蛋白的α-聚赖氨酸结构中未反应的游离伯胺基团也逐渐参与反应，以架桥的方式将蛋白分子交联，消耗了伯胺基团的数量，导致改性蛋白中伯胺基含量随着时间的延长而下降。这个结论可以从电泳的结果得到证明（Fig.7(b)）。

Fig.7(b)（酶用量60 U/g zein）为反应时间对蛋白相对分子质量的影响。从图中可以看出，玉米醇溶蛋白条带主要集中在21×10^3及23×10^3处。反应1 h后，在相对分子质量（75~150）$\times10^3$的高分子量区域出现细微浅色条带，而随着反应时间的延长（3 h，7 h），高分子量区域的条件逐渐变深，这说明在TGase的作用下，玉米醇溶蛋白以α-聚赖氨酸为桥架形式形成了多分子蛋白聚集体。

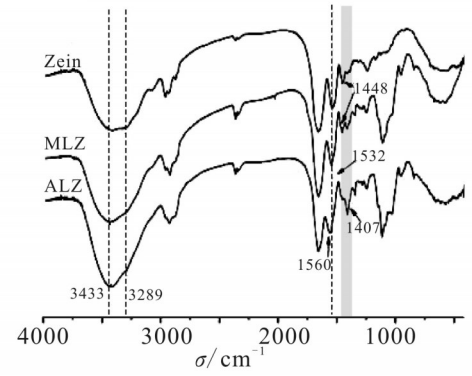


Fig. 8 FT-IR of zein, MLZ and ALZ

2.1.6 氨基化玉米醇溶蛋白的红外光谱分析：由Fig.8可知，相较于玉米醇溶蛋白，MLZ蛋白中1100 cm^{-1}处出现的峰可能为残留的谷氨酰胺转氨酶中的β-环糊精C—O伸缩振动峰[15]，除此之外，MLZ蛋白红外光谱与玉米醇溶蛋白红外光谱基本一致。而在ALZ蛋白的FT-IR谱图中，3433 cm^{-1}处代表N—H伸缩振动的红外峰明显增强，这是因为玉米醇溶蛋白氨基化导致其伯胺含量增加；此外，ALZ蛋白1560 cm^{-1}处代表N—H面内弯曲振动峰向高波数区移动，表明引入的伯胺基团具有一定影响；同时，ALZ蛋白在1448 cm^{-1}处出现的C—H弯曲振动峰出现向低波数区移动的现象，这可能是与酰胺及伯胺等吸电子基团相连的亚甲基电子云密度降低导致的[16]，证明α-聚赖氨酸与玉米醇溶蛋白发生了接枝反应。

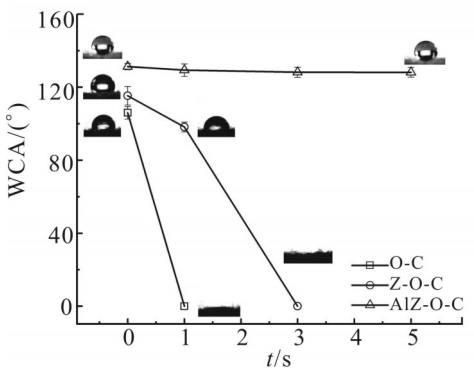


Fig. 9 WCA of oxidized cotton fabrics treated by different methods

2.2 疏水棉织物的表征

2.2.1 氨基化玉米醇溶蛋白整理棉织物的疏水性：由Fig.9可知，棉织物本身具有很好的吸湿性，经过高碘酸钠氧化处理后，部分羟基被氧化成醛基，同时导致纤维素六元环开环，亲水性更强，因此水滴瞬间被氧化棉织物吸收铺展。经过玉米醇溶蛋白处理，氧化棉织物虽然获得了较高的起始接触角，但随后水滴立即被织物表面吸收。而经氨基玉米醇溶蛋白处理的氧化棉织物疏水性明显提高，起始接触角达到131.26°，5 s内依旧可以达到128.13°。这是因为氨基化玉米醇溶蛋白通过Schiff反应及静电作用固着在棉织物纤维上，具有一定的耐久性，皂洗后仍有较多的蛋白残留在织物表面形成了疏水层，从而使棉织物获得了较为持久的疏水性。

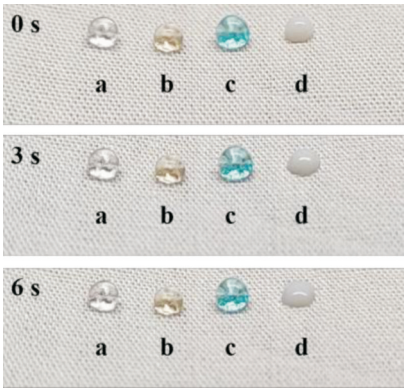


Fig. 10 Hydrophobicity of ALZ-O-C: a, water; b, tea; c, dye solution; d, milk

Fig.10为水（a）、茶（b）、染液（c）和牛奶（d）等液滴在氨基化玉米醇溶蛋白整理的棉织物表面的润湿情况。所有滴加的液体在织物表面均可形成液滴，随着时间的推移，仅有牛奶出现较少的吸收现象，其余液体均维持稳定液滴形态，说明织物具有一定的疏水持久性。织物被常见的液滴沾染时不易被污

染，具有一定的耐污性。

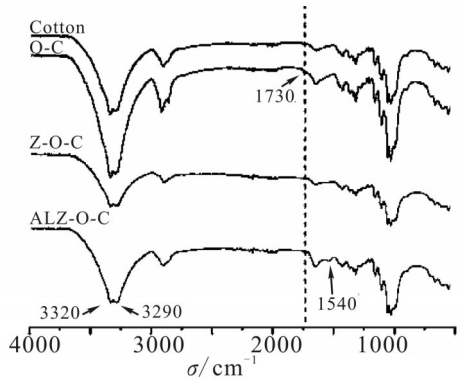


Fig. 11 FT-IR spectra of the cotton fabrics treated by different methods

2.2.2 织物的红外光谱分析：对蛋白整理后的棉织物表面进行红外光谱测试，结果如Fig.11所示。氧化棉在3300 cm^{-1}处的吸收峰出现明显增强，这是因为棉织物的纤维素大分子经过氧化后形成了醛基。同时氧化棉织物在1730 cm^{-1}出现了新的醛基峰[17]，这意味着经过高碘酸钠氧化后，棉织物上具有一定含量的醛基。经过玉米醇溶蛋白整理后，氧化棉的醛基峰消失，这是因为蛋白结构中的氨基与棉纤维上的醛基发生了反应，生成了C=N键。同时，氨基化玉米醇溶蛋白整理的棉织物在1540 cm^{-1}处出现了较为明显的蛋白N—H弯曲振动峰，说明氨基化玉米醇溶蛋白整理的棉织物经皂洗后仍存在着较多的蛋白质。

2.2.3 整理棉织物经考马斯亮蓝染色后织物颜色变化：蛋白整理棉织物颜色如Fig.12所示。由Fig.12(a)可以看出，经过ALZ蛋白整理的氧化棉织物的颜色出现了明显变化，其颜色由白色变为深黄色，这是整理到棉织物上的玉米醇溶蛋白本身的颜色所导致的，Tab.1为蛋白整理后棉织物蓝光白度变化。

Tab. 1 Whiteness of different cotton

	Whiteness/%
C	80.61(±0.52)
Z-O-C	76.66(±0.16)
ALZ-O-C	68.81(±0.44)

Fig.12(b)为整理后经过考马斯亮蓝染液染色的棉织物。可以看出，经过ALZ蛋白整理的棉织物上染颜色更深，这是因为经过Schiff反应后，ALZ蛋白通过共价键牢牢固着在棉织物上，因此染色更深。Fig.12(c)为经过脱色的棉织物，经过洗涤后，所有棉织物颜色均较Fig.12(b)有所降低，但ALZ蛋白整理的氧化棉织物其颜色仍然较深，这说明ALZ蛋白与氧化棉结合非常牢固，经过洗涤后织物上仍含有大量蛋白。接枝ALZ之后，蛋白表面活性基团暴露在棉织物表面，增加了织物与染料的亲和力，提供染料的上染位点，使上染率与色牢度有一定程度的提升。

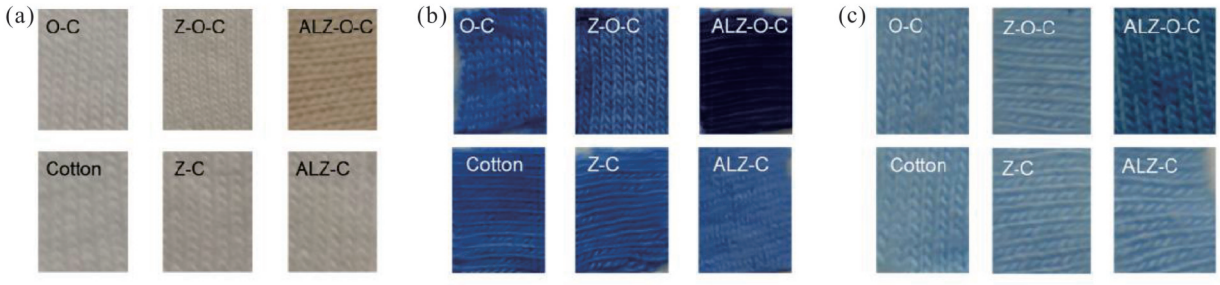


Fig. 12 Color of different cotton fabrics and the fabrics treated with coomassie brilliant blue (CB): (a) cotton fabrics dyed with CB; (b) cotton fabrics after washing; (c) cotton fabrics finished with protein

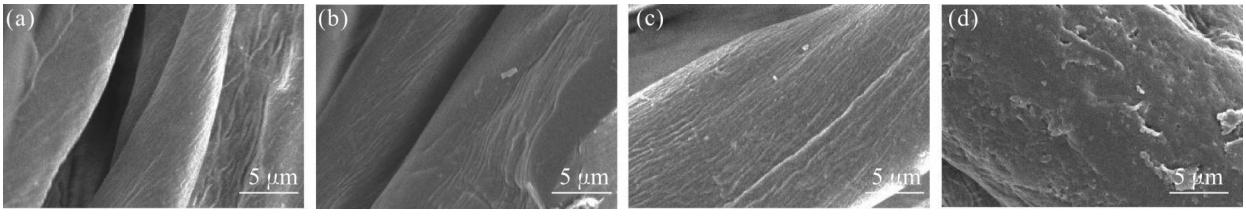


Fig. 13 SEM images of the cotton fabrics treated by different methods: (a) cotton fabric; (b) oxidized cotton fabric; (c) Z-O-C; (d) ALZ-O-C

2.2.4 *织物表面形貌分析*：由Fig.13可知，未经过任何处理的棉纤维表面光滑，具有天然卷曲的形态（Fig.13(a)）。经过高碘酸钠氧化后，未对棉纤维表观形态产生很大的影响（Fig.13(b)）。这是因为为避免过度氧化对织物造成损伤，对棉织物的氧化反应程度较微弱。氧化棉织物经玉米醇溶蛋白处理后，纤维表面未呈现明显变化，没有明显的蛋白沉积（Fig.13(c)）。这可能是因为玉米醇溶蛋白本身反应性很低，主要以物理吸附的方式与纤维表面结合，作用力小，皂洗过程中被洗去。而氨基化玉米醇溶蛋白整理的氧化棉纤维表面可以清晰观察到一层附着物（Fig.13(d)），这是由氨基化玉米醇溶蛋白通过静电吸附及席夫碱反应附着于纤维表面而形成的蛋白膜，这层蛋白膜与纤维表面作用力强，赋予了棉织物更加粗糙的表面，使织物具有一定的疏水性。

3 结论

（1）底物中含伯胺基团的位置、底物的相对分子质量对TGase酶促玉米醇溶蛋白的氨基化反应具有较大影响，含伯胺基团的底物分子氨基侧链越长、底物相对分子质量越低，与玉米醇溶蛋白反应时因空间位阻越小，酶促反应越容易进行。

（2）α-聚赖氨酸75 mg/L，蛋白浓度为2.5 g/L，酶用量60 U/g zein，反应时间为1 h的反应条件下，玉米醇溶蛋白中伯氨基含量达到0.355 mmol/g zein；FT-IR结果表明，α-聚赖氨酸成功接枝到玉米醇溶蛋白上。

（3）FT-IR、考马斯亮蓝染色、SEM结果表明，氨基化玉米醇溶蛋白通过吸附与席夫碱反应整理到氧化棉纤维上，赋予了棉织物粗糙的表面，水滴接触角为128.13°。常见液滴在织物表面10 s内几乎不会被吸收，织物具有持久的疏水性与一定的耐污性。

本文提出的通过酶法生成功能化玉米醇溶蛋白，不仅可用于纺织材料的疏水改性，在食品、医药领域也具有应用潜能，研究结果也为绿色环保的纺织品功能整理提供了新的途径。

参考文献：

[1] Jiang Y H, Zhang Y Q, Wang Z H, *et al*. Controllable construction of multifunctional superhydrophobic coating with ultra- stable efficiency for oily water treatment[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 628: 356-365.

[2] 易凯, 付时雨. 纤维素基超疏水材料的制备与应用研究进展[J]. 中国造纸, 2022, 41(2): 115-121.
Yi K, Fu S Y. Research progress in preparation and application of cellulose- based superhydrophobic materials[J] China Pulp & Paper, 2022, 41(2): 115-121.

[3] Ahmad N, Kamal S, Raza Z A, *et al*. Multi-response optimization in the development of oleo- hydrophobic cotton fabric using Taguchi based grey relational analysis[J]. Applied Surface Science, 2016, 367: 370-381.

[4] 晋义凯, 黄钢, 李峥嵘, 等. 无氟全疏水单向导湿织物的制备及保暖性能[J]. 印染, 2023, 49(4): 17-21.
Jin Y K, Huang G, Li Z R, *et al*. Preparation and thermal insulation performance of all- hydrophobic unidirectional moisture transport fabric based on fluorine- free water repellent [J]. China Dyeing & Finishing, 2023, 49(4): 17-21.

[5] 谢秋华, 吴双, 李娜, 等. 玉米醇溶蛋白酶促烷基化改性及其对棉织物的疏水整理[J]. 印染, 2023, 49(11): 7-11.
Xie Q H, Wu S, Li N, *et al*. Enzymatic alkylation modification of zein and its application in hydrophobic finishing of cotton fabric [J]. China Dyeing & Finishing, 2023, 49(11): 7-11.

[6] Shukla R, Cheryan M. Zein: the industrial protein from corn[J]. Industrial Crops & Products, 2001, 13: 171-192.

[7] Gonçalves J, Torres N, Silva S, *et al*. Zein impart hydrophobic and antimicrobial properties to cotton textiles[J]. Reactive and Functional Polymers, 2020, 154: 104664.

[8] Zhang Z, Chao T, Li N, *et al*. Fabrication of hydrophobic surface from zein- based nanostructure and rosin to functionalize cotton textiles[J]. Industrial Crops & Products, 2024, 215: 118650.

[9] Liu J, Dunne O F, Fan X, *et al*. A protein- functionalized microfiber/protein nanofiber Bi- layered air filter with synergistically enhanced filtration performance by a viable method [J]. Separation and Purification Technology, 2019, 229: 115837.

[10] Qiuhua X, Zhihua Z, Na L, *et al*. Hydrophobic modification of zein via transglutaminase- mediated alkylation to functionalize cotton textiles[J]. Progress in Organic Coatings, 2024, 186: 108039.

[11] Gianazza E, Viglienghi V, Righetti P G, *et al*. Amino acid

composition of zein molecular components[J]. Phytochemistry, 1977, 16: 315-317.

[12] Li M Q, He Z F, Li H J. Catalytic mechanisms of microbial transglutaminase in modification of protein and its applications in food processing[J]. Food and Fermentation Industries, 2018, 44: 274-280.

[13] 郭晓晓. TGase催化丝胶接枝氨基多糖及其复合膜材料制备[D]. 无锡: 江南大学, 2020.
Guo X X. TGase-catalyzed grafting of aminopolysaccharide onto silk sericin and the composite membrane[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2020.

[14] 管军军. 微波合成大豆蛋白-糖接枝物机理、结构及功能性[D]. 无锡:江南大学, 2005.
Guan J J. Mechanism, conformation and functional properties of soy protein- saccharide grafts synthesized by microwave[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2005.

[15] 洪沙沙. 基于β-环糊精纳米药物载体的构建及其性能研究[D]. 太原: 山西大学,2021.
Hong S S. Study and construction of nanodrug deliveries based on β-cyclodextrin[D]. Taiyuan: Shanxi University, 2021.

[16] 王宗明, 何欣翔, 孙殿卿. 实用红外光谱学[M]. 第2版. 北京: 石油工业出版社, 1990.

[17] Tatiana C B, Lucimara A F, Luiz A R B, *et al*. Study of the conformation of gamma- zeins in purified maize protein bodies by FT- IR and NMR spectroscopy[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2005, 383: 291-296.

Amination Modification of Zein via Transglutaminase-Mediated and Hydrophobic Finishing on Cotton Fabrics

Na Li, Qikai Ma, Qiuhua Xie, Sihan Liao, Junru Zhang, Li Cui
(*School of Textile Science and Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China*)

ABSTRACT: Based on the fact that lysine-based polymers (α-polylysine, ε-polylysine) are rich in primary amine groups, this study utilized the enzyme transaminase (TGase) to catalyze the amination modification of zein by acyl transfer reaction between polylysine and zein, and grafted aminated zein onto oxidized cotton to obtain hydrophobic cotton fabric. The substrate specificity of zein amination modification was characterized by ammonia release test of enzymatic reaction products, amino acid analysis (AA) and sodium dodecyl sulfate polyacrylamide gel electrophoresis (SDS-PAGE), and the results show that α-polylysine can react with zein more readily than ε-polylysine, and the total amine content of the modified zein reaches 0.355 mmol/g; the results of Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), and the water contact angle (WCA) tests show that the cotton fabrics finished with amination zein have certain degree of resistance to washing and more proteins remain after soap washing, and a rougher surface was formed on the fiber surface. The cotton fabric achieves hydrophobicity of 128.13° and is not easily contaminated by common droplets.

Keywords: zein; transglutaminase; amination; hydrophobic; cotton