

长刺蒺藜生物活性色素的提取及其对 蚕丝织物的染色与功能改性

严欣栋 周宇阳

苏州大学 纺织与服装工程学院, 江苏 苏州 215123

摘要:采用外来入侵植物中具有代表性的长刺蒺藜的提取物对蚕丝织物进行一浴法染色与功能改性。研究表明,长刺蒺藜提取物的主要成分为黄酮类生物活性化合物,其最佳提取条件为 pH 值 7、温度 70 °C、时间 30 min,以及超声波辅助提取。长刺蒺藜提纯染液在蚕丝织物改性条件下性能较为稳定。经长刺蒺藜提纯染液直接染色的蚕丝织物,颜色均匀性、耐摩擦色牢度和耐皂洗色牢度都优于未提纯染液。当 pH 值 4.2、质量浓度为 50 g/L 时,提纯染液染色蚕丝织物的染料吸附量较多,色深值较高。长刺蒺藜提纯染液在蚕丝织物上的吸附规律符合准二阶动力学方程($R^2 > 0.99$),且吸附等温线符合 Langmuir 吸附模型,这说明染料在蚕丝纤维上的吸附以化学吸附为主。经长刺蒺藜提取物改性的蚕丝织物的抗菌性和抗氧化性均可达 98% 以上。研究结果证实了长刺蒺藜提取物对蚕丝织物染色及功能改性的可行性,并为生态染整蚕丝织物的批量化生产提供了理论依据。

关键词:长刺蒺藜生物活性色素;提取工艺;提纯染液;蚕丝织物;染料吸附量;K/S 值;抗菌性;抗氧化性

中图分类号:TS193

文献标志码:A

文章编号:1004-7093(2025)11-0046-10

Extraction of bioactive pigments from *Cenchrus longispinus* and their application in dyeing and functional modification of silk fabrics

Yan Xinyue, Zhou Yuyang

College of Textile and Clothing Engineering, Soochow University, Suzhou 215123, Jiangsu, China

Abstract: One-bath dyeing and functional modification was conducted on silk fabrics using extracts from *Cenchrus longispinus* (a representative invasive alien plant). Studies revealed that the primary bioactive components in *Cenchrus longispinus* extracts are flavonoid compounds. The optimal extraction conditions were a pH value of 7, a temperature of 70 °C, a duration of 30 min, and ultrasonic-assisted extraction. The purified dye solution of *Cenchrus longispinus* exhibited stable performance under silk fabric modification conditions. Silk fabrics dyed directly with the purified dye solution demonstrated superior color uniformity, rubbing fastness, and soaping fastness compared to those dyed with unpurified dye solutions. Under conditions of a pH value of 4.2 and a dye mass concentration of 50 g/L, the silk fabric dyed with purified dye solution achieved higher dye

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金项目(52203065);功能性纺织材料及制品教育部重点实验室 2024 年度开放基金课题(2024FTMP009)

收稿日期:2025-03-08

作者简介:严欣栋,女,在读硕士研究生,主要研究方向为生物提取物对蚕丝的染色与功能化

通信作者:周宇阳,副教授,主要研究方向为纺织品生态染整加工技术,yuyangzhou@suda.edu.cn

adsorption and deeper coloration. The adsorption behavior of the purified dye solution on silk fabrics followed a pseudo-second-order kinetic model ($R^2 > 0.99$) and conformed to the Langmuir adsorption isotherm, indicating that chemical adsorption dominated the dye-fiber interaction. Silk fabrics modified with *Cenchrus longispinus* extracts exhibited antibacterial and antioxidant properties exceeding 98%. These findings confirm the feasibility of using *Cenchrus longispinus* extracts for dyeing and functional modification of silk fabrics, providing a theoretical basis for the eco-friendly, large-scale production of dyed silk textiles.

Keywords: bioactive pigment from *Cenchrus longispinus*; extraction process; purified dye solution; silk fabric; dye adsorption; K/S value; antibacterial property; antioxidant property

随着全球化进程的加剧,外来入侵植物已成为一个全球性的生态问题。外来入侵植物是指基于人类活动跨越原生地理边界并实现自然扩张,进而对当地生态系统造成负面影响的植物物种^[1]。此类植物具有高繁殖力、强适应性,以及相较于当地物种的竞争优势,往往会引起当地生态系统的紊乱、生物多样性的丧失,甚至会对农业、森林、水资源和人类健康构成威胁。长刺蒺藜于 2013 年列入我国农业部公布的《国家重点管理外来入侵植物名录》中^[2],其具有极强的适应能力,会与农作物、牧草等争夺光、水和养分,导致作物减产和草场退化,对生态环境造成严重影响。其刺苞易被牛羊误食引发溃疡,给畜牧业生产造成重大损失;此外,刺苞也易附着于人的衣物和鞋底,给人类活动造成不便^[3]。为应对外来入侵植物造成的危害,目前可采取多种应对方法,包括物理和化学控制方法,以及综合管理策略等。然而,这些方法往往需投入大量的资源,且面临诸多困难和挑战。

植物提取物在纺织品上的应用是一个不断发展的研究范畴。植物染料的提取,以及其在纺织品染色与功能改性方面的应用,是近年可持续印染技术领域的研究热点之一。在天然染料上染纺织品方面,姚程健等^[4]以硫酸铜和硫酸亚铁 2 种金属盐作为媒染剂,探究了鹿蹄草提取液对真丝绸的媒染工艺,发现这 2 种金属离子的加入改变了染色织物的色光,提高了得色率,且硫酸亚铁的媒染效果更好。于颖^[5]探究了改变槐米和高粱红色素拼色染色工艺参数对桑蚕丝织物染色性能的影响,发现所得拼色染色桑蚕丝织物各项性能较好,且可获得多种颜色。此外,不同的染料比例还会对拼色染色织物的色光产生影响。由此可见,

天然染料在纺织领域具有广阔的应用前景。

方娇娇等^[6]为提高茶梗废弃物的利用率,从中提取了天然色素用于蚕丝织物的染色和功能改性,结果发现,采用 3 种儿茶素染色的蚕丝,其抗氧化和抗紫外性能较未处理蚕丝有大幅提高;张妍芸^[7]使用艾叶对羊毛、蚕丝及改性棉织物等进行染色,发现染色后织物具有良好的抗紫外、抗氧化及抗菌性能,且织物在存放一段时间后其功能基本保持不变;Huang 等^[8]从紫胶中提取天然染料,并在不添加其他有害染料的情况下将其用于蚕丝织物的染色和功能改性,发现在最佳工艺条件下,染色蚕丝织物具有良好的防紫外线、抗氧化和抗菌性能。植物提取物作为天然染料时,其中的某些特殊成分可赋予染色织物优异的功能,提升染色织物的实用性,为纺织品和其他行业的发展提供新的驱动力。随着人们对健康、生态、环保理念认知的不断增强,在可持续发展的大背景下,绿色染整是传统印染行业转型的一个必然方向。而在这一转型过程中,天然染料的应用必将起到巨大的推动作用,因此研究和解决天然染料在应用过程中存在的问题尤为必要。

针对外来入侵植物对生态环境造成的危害,各类应对方法以及综合管理策略往往需投入大量的资源,且面临诸多的困难和挑战。真丝素有“纤维皇后”之美誉,丝绸以其光滑轻柔、冬暖夏凉、亲肤透气等优点广泛用于制作高档纺织品,如丝巾、内衣、睡衣、床上用品、装饰布等。而作为经常与皮肤接触的丝绸产品,蚕丝织物容易吸附汗液和污垢,导致细菌滋生,进而影响织物的卫生性和穿着舒适性。此外,传统蚕丝纺织品加工中所涉及的某些合成染料或抗菌剂,其慢性毒性也逐步引起了消费者和生产者的关注。本研究将以长刺蒺藜为例,展开外来入

侵植物的资源化利用研究,探究长刺蒺藜提取物应用于蚕丝织物染色及功能改性的可行性,并进一步建立蚕丝织物染色工艺与长刺蒺藜提取物染色蚕丝织物颜色、功能的关系。

1 试验

1.1 试验材料与仪器

蚕丝织物,脱胶,面密度 81.8 g/m^2 即 19 姆米,市售;长刺蒺藜粉末,1:10 提取,陕西冠晨生物科技有限公司生产;乙酸、氢氧化钠,均为分析纯,购自上海阿拉丁生化科技有限公司。

电子分析天平(美国西特公司),精密 pH 计(上海仪电科学仪器股份有限公司),低噪振荡式染色机(无锡柯利南科技有限公司),数控超声波清洗机(昆山市超声仪器有限公司),低速大容量离心机(上海尚普仪器设备有限公司),紫外-可见分光光度计(日本京都岛津有限公司),分光测色仪(上海贝夫化工科技有限公司),水洗色牢度试验机(英国罗切斯国际公司),干湿色牢度摩擦仪(英国 James H. Heal 公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 生物活性色素提取单因素试验

称取 10 g 长刺蒺藜粉末,加入 50 mL 去离子水摇匀,依次探究提取方法(超声波辅助提取、传统水提取)、pH 值(5、7、9、10、11)、提取温度(50、60、70、80、90 $^{\circ}\text{C}$)及提取时间(10、20、30、60、90 min)对提取效果的影响。其中,pH 值使用乙酸、氢氧化钠调节。然后,将提取的生物活性色素溶液(即未提纯染液)冷却至室温,进行 1 次离心(4 000 r, 10 min),取上清液作为提纯染液。取 0.1 mL 提纯染液,稀释 50 倍后,在 200~800 nm 的范围内测定提纯染液的紫外-可见吸收光谱。

1.2.2 提纯染液稳定性探究

根据优化后的提取工艺制备提纯染液,探究 pH 值(3.6、4.2、5.0、7.0、9.0)、温度(50、65、80、100 $^{\circ}\text{C}$)及保温时间(0、20、40、60、100 min)对提纯染液稳定性的影响,为后续染色条件的确定提供参考。其中,pH 值使用乙酸、氢氧化钠调节。具体为,取 20 mL 质量浓度为 20 g/L 的提纯染液于锥形瓶中,再将该锥形瓶置于低噪振荡式染色机内加热振荡,以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

的速率使提纯染液自室温升至一定温度,并保温一定时间。观察提纯染液处理前后的变化,并取 1 mL 提纯染液稀释 50 倍后,在 200~800 nm 范围内测定提纯染液的紫外-可见吸收光谱。

1.2.3 不同 pH 值和不同染液质量浓度条件下直接染色

根据优化后的提取工艺制备提纯染液。称取 0.5 g 的蚕丝织物投入 50 g/L 的提纯染液中,控制浴比 1:50,调节提纯染液 pH 值(3.6、4.2、4.8、5.0、5.8),开始加热振荡,以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率使提纯染液从室温升温至 80 $^{\circ}\text{C}$,保温 60 min 后结束染色。其中,pH 值使用乙酸、氢氧化钠调节。

根据优化后的提取工艺制备提纯染液。称取 0.5 g 的蚕丝织物分别投入 5、10、20、40、50、100 g/L 的提纯染液中,控制浴比 1:50,调节提纯染液 pH 值为 4.2,开始加热振荡,以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率使提纯染液从室温升温至 80 $^{\circ}\text{C}$,保温 60 min 后结束染色。其中,pH 值使用乙酸、氢氧化钠调节。

1.2.4 染色机理探究

1.2.4.1 标准工作曲线

根据优化后的提取工艺制备提纯染液。分别配制质量浓度为 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 g/L 的提纯染液,测定最大吸收波长 λ_{max} 下的吸光度,并以提纯染液质量浓度(g/L)为横坐标、吸光度为纵坐标,绘制提纯染液的标准工作曲线。

1.2.4.2 染色动力学

根据优化后的提取工艺制备提纯染液。将蚕丝织物投入 50 g/L 的提纯染液中,控制浴比 1:50,pH 值 4.2,在 50、80 和 95 $^{\circ}\text{C}$ 下分别恒温染色 5、10、20、30、45、60、90、120 min,然后取出蚕丝织物,将染色残液稀释 100 倍,测定残液吸光度。

1.2.4.3 染色热力学

根据优化后的提取工艺制备提纯染液。将蚕丝织物分别投入到质量浓度为 5、10、20、30、50、70、90、100 g/L 的提纯染液中,控制浴比 1:50,pH 值 4.2,在 80 $^{\circ}\text{C}$ 和 95 $^{\circ}\text{C}$ 下分别恒温染色 120 min,然后取出蚕丝织物,将染色残液稀释 100 倍,测定残液吸光度。

1.3 测试与表征

1.3.1 傅里叶红外光谱

测试参数:光谱范围 500~4 000 cm^{-1} 、分辨率

4 cm⁻¹、扫描频次 32 次。

1.3.2 紫外-可见吸收光谱

用去离子水将染液稀释至合适倍数,用紫外-可见分光光度计测定光谱曲线,以及最大吸收波长 λ_{max} 下的吸光度。

1.3.3 颜色特征值

使用分光测色仪测试染色蚕丝织物的 K/S 值并得到可见吸收光谱曲线,选择 D65 光源和 10° 视角,蚕丝织物折叠 4 层,每块试样测试 4 次,结果取平均值。

1.3.4 染液吸光度变化率

采用紫外-可见分光光度计测定不同处理条件下提纯染液的紫外-可见吸收光谱,根据式(1)计算染液吸光度变化率(X_A,%):

$$X_A = \frac{A_a - A_b}{A_b} \times 100\% \quad (1)$$

式中:A_b 和 A_a 分别表示相同浓度条件时,未提纯染液和一定处理条件(不同 pH 值、温度、保温时间)得到的提纯染液在最大吸收波长 λ_{max} 下的吸光度。

1.3.5 上染率和染料吸附量

采用紫外-可见分光光度计测定染色前后染液的紫外-可见吸收光谱,根据式(2)计算蚕丝织物上染料的上染率(E,%):

$$E = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中:A₀ 和 A₁ 分别表示染色前后染液的吸光度。

根据式(3)计算蚕丝织物的染料吸附量(C,mg/g):

$$C = \frac{E \times B \times V}{M} \quad (3)$$

式中:B 和 V 分别表示染液的质量浓度(mg/mL)和体积(mL),M 表示蚕丝织物的质量(g)。

1.3.6 颜色均匀性

在染色蚕丝织物上任取 8 个点测试 K/S 值,然后根据式(4)^[9]求出 K/S 值的平均值 $\overline{K/S}$,再根据式(5)计算各点 K/S 值对 $\overline{K/S}$ 的标准偏差值 S_r(λ),用于表征织物颜色的均匀性。S_r(λ)值越小,表示颜色均匀性越好。

$$\overline{K/S} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (K/S)_{i,\lambda} \quad (4)$$

$$S_r(\lambda) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left[\frac{(K/S)_{i,\lambda}}{\overline{K/S}} - 1 \right]^2}{n-1}} \quad (5)$$

1.3.7 色牢度

耐皂洗色牢度和耐摩擦色牢度分别按照 GB/T 3921—2008《纺织品 色牢度试验 耐皂洗色牢度》和 GB/T 3920—2024《纺织品 色牢度试验 耐摩擦色牢度》测定。

1.3.8 抗菌性

蚕丝织物的抗菌性能按照标准 GB/T 20944.3—2008《纺织品 抗菌性能的评价 第 3 部分:振荡法》进行评价。选用革兰氏阴性菌大肠埃希菌(*E. coli*, ATCC 8099)作为测试菌种。首先将测试样蚕丝织物(尺寸 0.5 cm×0.5 cm,质量 0.75 g)与 70 mL 的磷酸盐(PBS)缓冲溶液在 120 °C 条件下灭菌 20 min,然后放入 250 mL 锥形瓶中,接着向其中加入 5 mL 菌落浓度为 3×10⁵~4×10⁵ CFU/mL 的菌液。将锥形瓶置于 24 °C 恒温振荡培养箱中振荡 18 h,控制转速 150 r/min。振荡完成后,利用 PBS 缓冲溶液将培养后的溶液稀释 1 000 倍,再接种到琼脂培养基中,于 37 °C 的恒温培养箱中培养 24 h。抗菌性通过菌落数的减少率(Y,%)来表征,如式(6)。其中,N_{ctrl} 和 N_{sp1} 分别代表标准棉和测试样培养基上的菌落数。

$$Y = \frac{N_{ctrl} - N_{sp1}}{N_{ctrl}} \times 100\% \quad (6)$$

1.3.9 抗氧化性

蚕丝织物的抗氧化性利用紫外-可见分光光度计测定的自由基 ABTS⁺[2,2'-联氮-双-(3-乙基苯并噻唑-6-磺酸)]的清除率来表征^[10]。具体方法:将 7 mmol/L 的 ABTS 水溶液与 2.45 mmol/L 的过硫酸钾溶液室温避光反应 12~16 h,制得 ABTS⁺溶液。用 PBS 缓冲溶液(0.1 mol/L, pH 值 7.4)稀释 ABTS⁺溶液至 734 nm 处的吸光度在(0.700±0.025)范围内。将 10 mg 蚕丝织物样品加入 10 mL 已稀释的 ABTS⁺溶液中,室温静置 30 min,测定 734 nm 处的吸光度。根据式(7)计算样品对 ABTS⁺自由基的清除率(Z,%)。其中,A_{ctrl} 代表 ABTS⁺溶液的初始吸光度,A_{sp1} 代表 ABTS⁺溶液加入样品 30 min 后的吸光度。每块样品重复 3 次测试,结果取平均值。

$$Z = \frac{A_{\text{ctrl}} - A_{\text{spl}}}{A_{\text{ctrl}}} \times 100\% \quad (7)$$

2 结果与讨论

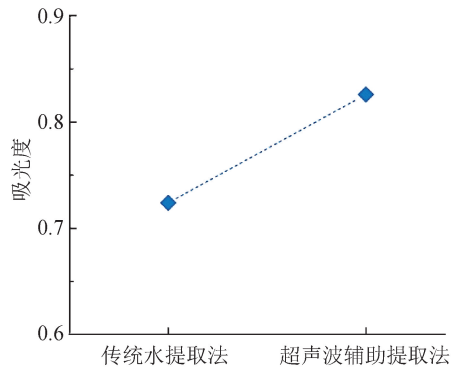
2.1 长刺蒺藜提取物的主要成分分析

长刺蒺藜提取物的红外光谱测试结果如图1所示,可以看出,在 $3\ 415$ 、 $2\ 935$ 、 $1\ 637$ 、 $1\ 617$ 、 $1\ 400$ 、 $1\ 025\ \text{cm}^{-1}$ 等处出现了特征吸收峰。其中, $3\ 415\ \text{cm}^{-1}$ 处的谱峰对应羟基($-\text{OH}$)的伸缩振动吸收峰, $2\ 935\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 处的谱峰对应甲基($-\text{CH}_3$)的伸缩振动吸收峰和弯曲振动吸收峰, $1\ 637\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 617\ \text{cm}^{-1}$ 处的谱峰对应芳环骨架的伸缩振动吸收峰, $1\ 025\ \text{cm}^{-1}$ 处的谱峰对应芳香醚($\text{C}-\text{O}-\text{C}$)的伸缩振动吸收峰。因此,基于这一测试结果,推测长刺蒺藜提取物的主要成分为黄酮类生物活性化合物。

2.2 长刺蒺藜提取物提取的影响因素

2.2.1 提取方法

提取方法对长刺蒺藜提取物的影响如图2a)所



a) 提取方法

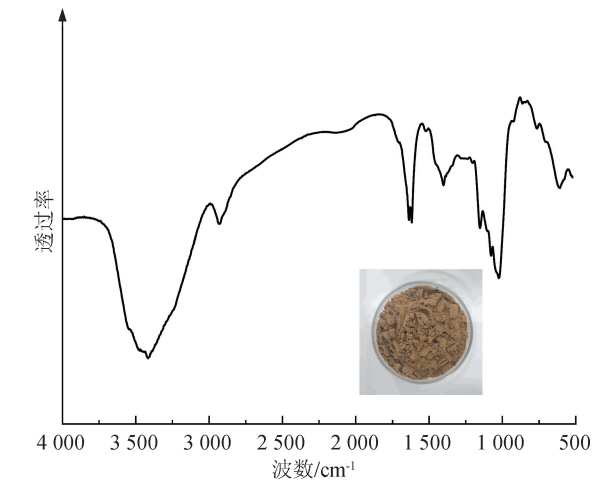
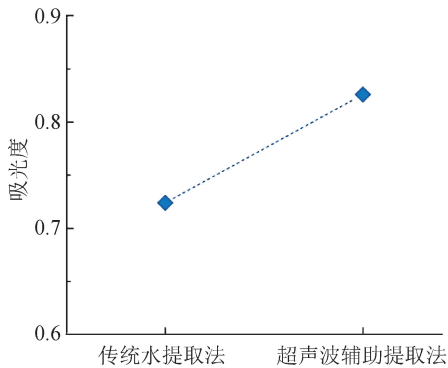


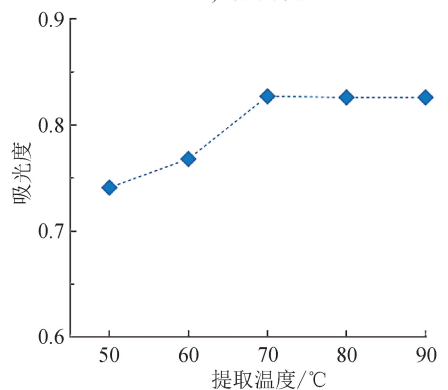
图1 长刺蒺藜提取物的傅里叶红外光谱

Fig. 1 Fourier infrared spectrum of *Cenchrus longispinus* extract

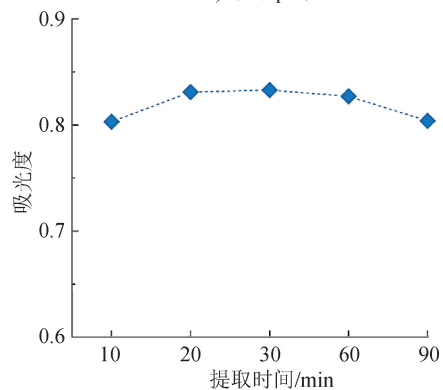
示,可知:在pH值为9、提取温度为 $80\ ^\circ\text{C}$ 、提取时间为60 min的条件下,当提取方法为超声波辅助提取时,最终所得提纯染液的吸光度大于传统水提取法,说明超声波辅助提取法得到的色素量更多,这与超声波能够加快色素分子的运动,帮助色素更快、更多地从粉末中溶出有关。因此,本研究确定选用超声



b) 提取pH值



c) 提取温度



d) 提取时间

图2 长刺蒺藜提取物的提取影响因素分析

Fig. 2 Analysis of influencing factors on extraction of *Cenchrus longispinus* extract

波辅助提取法。

2.2.2 提取 pH 值

提取 pH 值对长刺蒺藜提取物的影响如图 2b) 所示,可知:在超声波辅助,以及提取温度为 80 °C、提取时间为 60 min 的条件下,随着提取 pH 值的增加,最终所得提纯染液的吸光度先增加后减小,即在 pH 值为 7 时,吸光度达到最大值,而在酸性和碱性条件下吸光度均有降低,表明非中性环境不利于色素的析出。这是因为黄酮类生物活性化合物在碱性条件下经加热处理后,苯环和含氧杂环上的取代基被破坏的可能性较大,导致发色基团结构发生改变;在酸性条件下,由于黄酮类生物活性化合物分子中吡喃酮环上的 1-位氧原子存在未共用的电子对,分子整体显弱碱性,因而酸性越强,对色素析出的抑制作用越大。因此,本研究确定提取 pH 值为 7。

2.2.3 提取温度

提取温度对长刺蒺藜提取物的影响如图 2c) 所示,可知:在超声波辅助,以及提取 pH 值为 7、提取时间为 60 min 的条件下,最终所得提纯染液的吸光度随着提纯温度的上升呈先不断增加后缓慢下降的趋势,即在 70 °C 时吸光度达到最大,超过 70 °C 后,色素分子的结构可能会被破坏,聚集程度下降,提纯染液的吸光度随之减小。因此,本研究确定提取温度选择 70 °C。

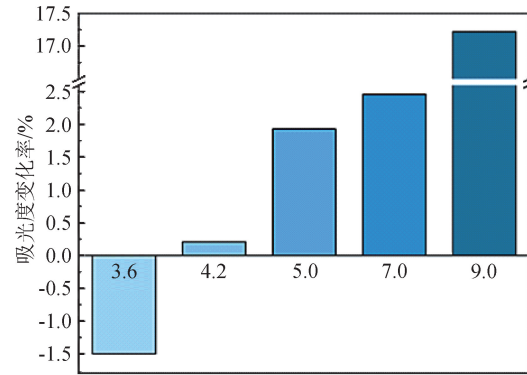
2.2.4 提取时间

提取时间对长刺蒺藜提取物的影响如图 2d) 所示,可知:在超声波辅助,以及提取 pH 值为 7、提取温度为 70 °C 的条件下,提取时间为 30 min 时所得最终提纯染液的吸光度最大,继续延长提取时间,吸光度不增反降。这是因为,随着提取时间的增加,色素逐渐析出并达到饱和,之后再继续增加提纯时间,一些杂质或非色素分子溶出,降低了吸光度。因此,本研究确定提取时间选择 30 min。

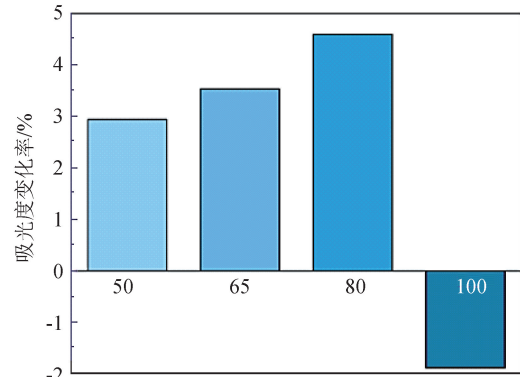
2.3 长刺蒺藜提纯染液的稳定性

2.3.1 pH 值

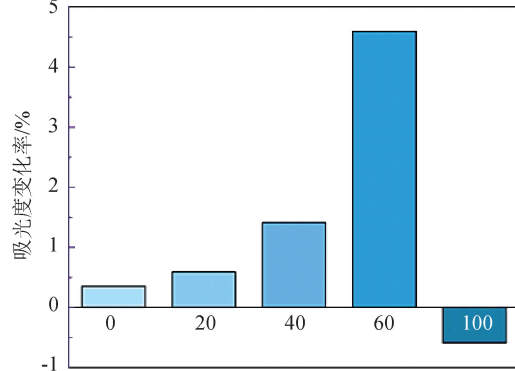
图 3a) 反映了长刺蒺藜提纯染液对 pH 值的稳定性,可知:长刺蒺藜提纯染液在 pH 值为 4.2 的条件下最为稳定;当 pH 值为 9.0 时,吸光度变化率较大,这可能是由于长刺蒺藜色素为黄酮类生物活性化合物,碱性条件下稳定性较差,结构被破坏;在其他 pH 值条件下,吸光度变化率均小于 ±2.5%。



a) pH 值



b) 温度



c) 保温时间

图 3 长刺蒺藜提纯染液的稳定性 ($\lambda_{\max} = 280 \text{ nm}$)

Fig. 3 Stability of purified dye solution of *Cenchrus longispinus* ($\lambda_{\max} = 280 \text{ nm}$)

2.3.2 温度

图 3b) 反映了长刺蒺藜提纯染液对温度的稳定性,可知:当温度未超过 80 °C 时,长刺蒺藜提纯染液的吸光度增加;温度达到 100 °C 时,吸光度变化率为负值。这些说明,提纯染液在高温下具有一定的稳定性,但温度不宜过高,因为提纯染液会因过热而氧化分解^[11]。

2.3.3 保温时间

图 3c)反映了长刺蒺藜提纯染液对保温时间的稳定性,可知:随着保温时间的延长,长刺蒺藜提纯染液的吸光度先增加,但达到 100 min 时,吸光度下降,这可能与提纯染液受热时间过长,发色基团被破坏有关。

2.4 长刺蒺藜提纯染液与未提纯染液的染色效果

根据优化后的提取工艺制备未提纯染液和提纯染液。将 0.5 g 的蚕丝织物投入 50 g/L 的染液中,控制染色浴比 1:50、pH 值 4.2,从室温开始加热振

荡,以 2 ℃/min 的速率升温至 80 ℃,保温 60 min 后结束染色。对比未提纯染液与提纯染液直接染色的效果发现:提纯染液的吸光度均小于未提纯染液,提纯染液直接染色的蚕丝织物颜色均匀性、耐摩擦色牢度和耐皂洗色牢度均优于未提纯染液。这是由于优化后的提取工艺尽管有利于更多色素的析出,但离心操作会去除有色大分子或杂质,使得提纯染液的吸光度下降,而未提纯染液直接染色时,其中的大分子或杂质只能吸附在纤维表面,无法进入纤维内部,且分布不均匀。

表 1 未提纯染液与提纯染液的直接染色效果对比

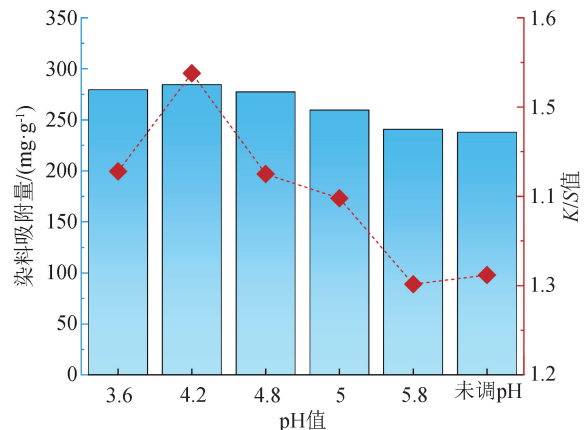
Tab.1 Comparison of direct dyeing effects between unpurified dye solution and purified dye solution

项目	未提纯染液	提纯染液
染液吸光度(染液质量浓度为 0.5 g/L)	1.172	1.041
颜色均匀性[用 $S_r(\lambda)$ 表征]	0.118 4	0.016 6
耐摩擦色牢度/级	干态	4
	湿态	3-4
耐皂洗色牢度(用皂洗前后 K/S 值的下降率表征)/%	21.79	14.9

2.5 不同 pH 值和不同染液质量浓度条件下直接染色

图 4 反映了 pH 值对长刺蒺藜提纯染液染色蚕丝织物 K/S 值和染料吸附量的影响,可以看出:提纯染液染色蚕丝织物的 K/S 值和染料吸附量随着 pH 值的增大先增加后逐渐降低。当 pH 值为 4.2 时,蚕丝织物的 K/S 值和染料吸附量最大。继续增加 pH 值,蚕丝上的正电荷数量减少,进而蚕丝上的染座数量减少,同时负电荷数量增加,与阴离子染料之间的电荷斥力增大,这都不利于染料分子上染蚕丝织物。

图 5 反映了染液质量浓度对长刺蒺藜提纯染液染色蚕丝织物 K/S 值和染料吸附量的影响,可以看出:提纯染液染色蚕丝织物的 K/S 值和染料吸附量随着染液质量浓度的增加而增加。当染液质量浓度为 5~50 g/L 时,蚕丝织物的 K/S 值和染料吸附量增幅较大;当染液质量浓度超过 50 g/L 时,继续增加染液质量浓度,蚕丝织物的 K/S 值和染料吸附量提升效果不明显。这是因为,当染料吸附量未达到饱和时,增加染液质量浓度,染料会以离子键的形式快速上染蚕丝织物, K/S 值增加。但当染料吸附量达到饱和后,继续增加染液质量浓度,则染料因蚕丝上没有空余

图 4 pH 值对长刺蒺藜提纯染液染色蚕丝织物 K/S 值和染料吸附量的影响Fig. 4 Influence of pH value on K/S value and dye adsorption of silk fabrics dyed with purified dye solution of *Cenchrus longispinus*

“染座”而无法继续固着,甚至在染液质量浓度过高的情况下,染料可能发生聚集,这都不利于蚕丝对染料的吸附,导致 K/S 值呈现下降趋势。

2.6 长刺蒺藜提纯染液染色机理分析

2.6.1 标准工作曲线

由图 6 可知,长刺蒺藜提纯染液的质量浓度与吸光度具有线性相关性($R^2=0.999 5$),且线性相关

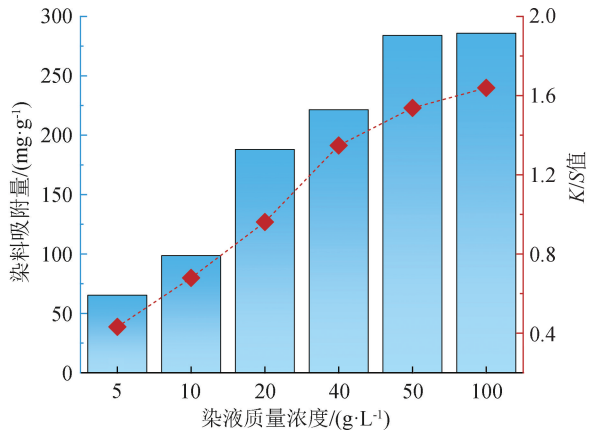


图 5 染液质量浓度对长刺蒺藜提纯染液染色蚕丝织物的 K/S 值和染料吸附量的影响

Fig. 5 Influence of dye solution mass concentration on K/S value and dye adsorption of silk fabrics dyed with purified dye solution of *Cenchrus longispinus*

显著,说明染液质量浓度与吸光度符合 Lambert-beer 定律。

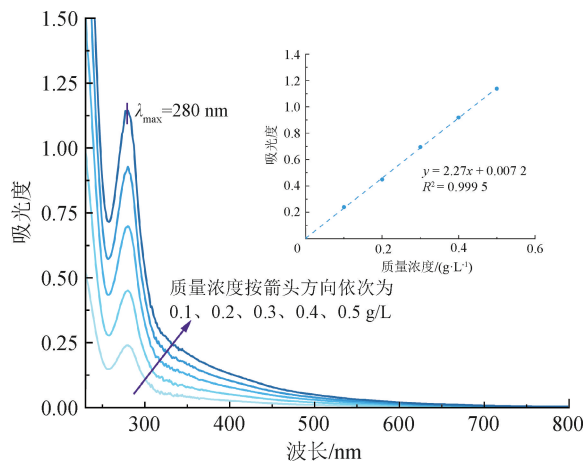


图 6 不同质量浓度的长刺蒺藜提纯染液的紫外-可见吸收光谱及标准工作曲线

Fig. 6 Ultraviolet-visible absorption spectra and standard working curves of purified dye solution of *Cenchrus longispinus* with different mass concentrations

2. 6. 2 染色动力学分析

测定残液的吸光度。为获知不同温度下染色的吸附动力学参数,采用准二阶动力学方程用于拟合试验数据。

t 时刻单位质量织物染料吸附量 ($C_t, \text{mg/g}$):

$$C_t = \frac{(A'_0 - A'_t) \times B \times V}{A'_0 \times M} \quad (8)$$

式中: A'_0 表示染液初始吸光度; A'_t 表示染色 t 时刻的吸光度。

上染速率曲线采用准二阶动力学方程进行拟合:

$$C_t = \frac{k \times C_\infty^2 \times t}{1 + k \times C_\infty \times t} \quad (9)$$

式中: k 表示染色速率常数, C_∞ 表示单位质量织物平衡染料吸附量, mg/g 。

初染速率 [$h_i, \text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min})$] 和半染时间 ($t_{1/2}, \text{min}$):

$$h_i = k \times C_\infty^2 \quad (10)$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k \times C_\infty} \quad (11)$$

表 2 和图 7 是长刺蒺藜提纯染液对蚕丝织物染色的吸附动力学拟合结果。由表 2 可知,在 50、80 和 95 °C 的染色温度条件下,提纯染液对蚕丝织物的染色符合准二阶动力学方程 ($R^2 > 0.99$),说明该染料对纤维的吸附属化学吸附而不是物理吸附。由图 7 可知:在特定的染色温度下,蚕丝织物的染料吸附量和 K/S 值开始均随着染色时间的延长而增加,后增幅逐渐放缓,直至达到染色平衡;染色温度越高,平衡时蚕丝织物的染料吸附量和 K/S 值越大,这是因为染色温度升高,染液中染料分子的动能增加,运动加剧,染料分子与纤维发生碰撞的概率增加,吸附速率加快,与此同时,蚕丝纤维膨润程度提高,这都有利于更多染料分子进入纤维内部,故半染时间减少。

表 2 不同温度下长刺蒺藜提纯染液染色蚕丝织物的上染速率曲线拟合参数

Tab. 2 Fitting parameters of dyeing rate curves of silk fabrics dyed with purified dye solution of *Cenchrus longispinus* at different temperatures

温度/°C	$h_i/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$k/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$t_{1/2}/\text{min}$	$C_\infty/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
50	54.95	0.001 0	4.23	232.56	0.995 3
80	83.33	0.001 3	3.00	250.00	0.998 7
95	103.09	0.001 6	2.49	256.41	0.994 9

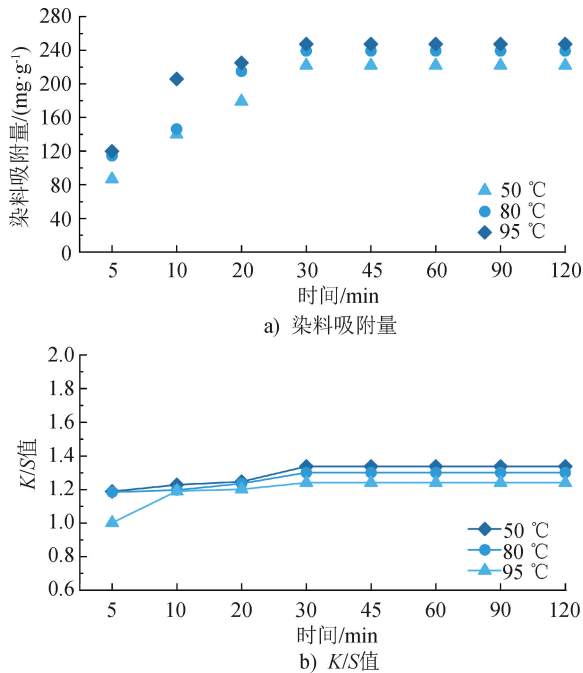


图7 不同温度下长刺蒺藜提纯染液染色蚕丝织物的染料吸附量和 K/S 值

Fig. 7 Dye adsorption and K/S values of silk fabrics dyed with purified dye solution of *Cenchrus longispinus* at different temperatures

2.6.3 染色热力学分析

吸附等温线采用 Langmuir 和 Freundlich 模型方程进行拟合。

$$\text{Langmuir 模型: } C_f = \frac{K_L \times S \times C_s}{1 + K_L \times C_s} \quad (12)$$

$$\text{Freundlich 模型: } C_f = K_F \times (C_s)^n \quad (13)$$

式中: C_f 表示单位质量织物上的染料吸附量, mg/g ; C_s 表示染液质量浓度, mg/L ; K_L 表示 Langmuir 模型的吸附常数; K_F 表示 Freundlich 模型的吸附常数; S 表示单位质量织物上的染料饱和吸附量, mg/g ; n 是反映表面异质性或吸附强度的指标。

表3与图8是长刺蒺藜提纯染液对蚕丝织物染色的吸附等温线拟合结果。由表3可知,在80 °C和95 °C的染色温度条件下,长刺蒺藜提纯染液对蚕丝织物的染色更符合 Langmuir 吸附模型(相关系数关系为 $R_L^2 > R_F^2$)。由图8可以看出,在染液低质量浓度区域,随着染液质量浓度的增加,纤维上染料吸附量快速增加;在染液高质量浓度区域,纤维上染料吸附量增加逐渐减缓,最终不再增加,并达到染色饱和值。此表现符合 Langmuir 吸附模型特征。此外,由

表3还可知,染色温度升高,吸附常数 K_L 和 K_F 均有所下降,这是因为染色温度升高会增加染料分子的动能,染料在纤维上的化学势升高,解析倾向变大。

表3 不同温度下长刺蒺藜提纯染液在蚕丝织物上的吸附等温线拟合参数

Tab. 3 Fitting parameters of adsorption isotherms of purified dye solution of *Cenchrus longispinus* at different temperatures on silk fabrics

吸附模型	参数	温度/°C	
		80	95
Langmuir	$K_L / (\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	0.005 22	0.003 78
	$S / (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	403.17	415.02
	R_L^2	0.992 0	0.992 0
Freundlich	K_F	0.000 28	0.000 22
	n	0.360 77	0.366 24
	R_F^2	0.853 8	0.889 3

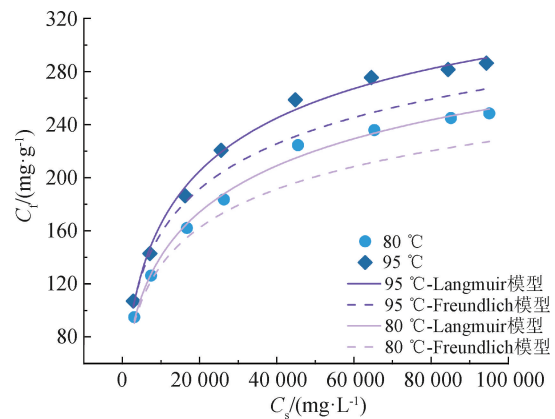


图8 不同温度下长刺蒺藜提纯染液在蚕丝织物上的吸附等温线

Fig. 8 Adsorption isotherms of purified dye solution of *Cenchrus longispinus* on silk fabrics at different temperatures

2.7 抗菌与抗氧化性能

图9为不同质量浓度长刺蒺藜提纯染液上染蚕丝织物的抗菌性及抗氧化性,可以看出:未经长刺蒺藜提纯染液处理的蚕丝织物,其在24 h内对大肠埃希菌的抑菌率小于10%,抗氧化性约为22%。随着长刺蒺藜提纯染液质量浓度的提高,所处理蚕丝织物的抑菌率与抗氧化性均明显提高,这与更多的含有黄酮类生物活性化合物的长刺蒺藜提取物被吸附到蚕丝织物上有关。当染液质量浓度超过40 g/L 时,抑菌率和抗氧化性变化趋缓,这与长刺蒺藜提纯染液在蚕丝织物上的染料吸附量接近饱和有关。

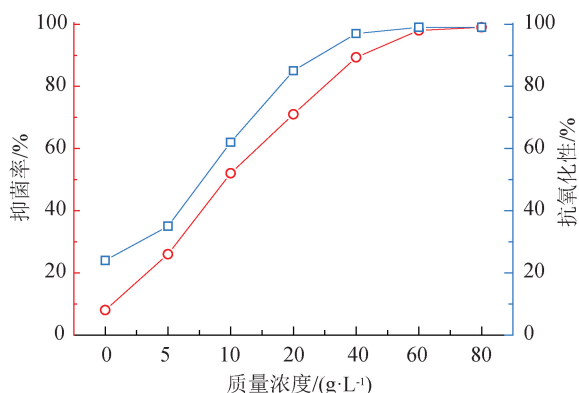


图 9 不同质量浓度长刺蒺藜提纯染液上染蚕丝织物的抗菌性及抗氧化性
Fig. 9 Antibacterial and antioxidant properties of silk fabrics treated with different mass concentrations of purified dye solution of *Cenchrus longispinus*

3 结论

为改善蚕丝织物因易吸附汗液和污垢而导致的细菌滋生难题,同时避免传统蚕丝织物加工中使用具有慢性毒性的某些合成染料或抗菌剂,本研究使用外来入侵植物中具有代表性的长刺蒺藜提取物,对蚕丝织物进行一浴法染色与功能改性。结果表明,长刺蒺藜提取物主要成分为黄酮类生物活性化合物,其最佳的提取条件为 pH 值 7、温度 70 ℃、时间 30 min,并结合超声波辅助提取。长刺蒺藜提纯染液在蚕丝织物改性条件下性能较为稳定。经长刺蒺藜提纯染液直接染色的蚕丝织物,颜色均匀性、耐摩擦色牢度和耐皂洗色牢度都优于未提纯染液。当 pH 值为 4.2、质量浓度为 50 g/L 时,提纯染液上染蚕丝织物上的染料吸附量较多,色深值较高。长刺蒺藜提纯染液在蚕丝织物上的吸附规律符合准二阶动力学方程 ($R^2 > 0.99$),且在 80 ℃ 和 95 ℃ 的染色温度条件下,染液对蚕丝织物的染色更加符合 Langmuir 吸附模型 ($R_L^2 > R_F^2$),这说明染料对蚕丝纤维的吸附以化学吸附为主。经长刺蒺藜提取物改性的蚕丝织物抗菌性和抗氧化性均可达到 98% 以上。研究结果证实了长刺蒺藜提取物对蚕丝织物染色及功能改性的可行性,并为生态染整蚕丝织物的批量化生产提供了理论依据。



期刊采编平台



中国知网下载

参考文献

- [1] 万方浩,郭建英,王德辉. 中国外来入侵生物的危害与管理对策[J]. 生物多样性, 2002, 10(1): 119-125.
- [2] 闫小玲,刘全儒,寿海洋,等. 中国外来入侵植物的等级划分与地理分布格局分析[J]. 生物多样性, 2014, 22(5): 667-676.
- [3] 周全来,王正文,齐凤林,等. 少花蒺藜草生物生态学特征与综合防除策略[J]. 生态学杂志, 2021, 40(8): 2593-2600.
- [4] 姚程健,何玉宏,蔡再生. 鹿蹄草提取液对真丝绸染色工艺探讨[J]. 国际纺织导报, 2019, 47(2): 40-42.
- [5] 于颖. 槐米色素和高粱红色素对桑蚕丝织物的拼色研究[J]. 毛纺科技, 2020, 48(3): 36-40.
- [6] 方娇娇,赵培宏,赵宜涛,等. 茶梗儿茶素的制备及其对蚕丝织物的染色和功能改性[J]. 现代纺织技术, 2024(6): 1-8.
- [7] 张妍芸. 环保型棉织物表面改性及其与艾叶天然染料染色亲和性和功能整理研究[D]. 重庆: 西南大学, 2022.
- [8] HUANG Q R, WANG Z, ZHAO L W, et al. Environmental dyeing and functionalization of silk fabrics with natural dye extracted from lac [J]. *Molecules*, 2024, 29(10): 2358.
- [9] ZHOU Y Y, YANG Z Y, TANG R C. Facile and green preparation of bioactive and UV protective silk materials using the extract from red radish (*Raphanus sativus* L.) through adsorption technique [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2020, 13(1): 3276-3285.
- [10] RE R, PELLEGRINI N, PROTEGGENTE A, et al. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay [J]. *Free Radical Biology and Medicine*, 1999, 26(9/10): 1231-1237.
- [11] 劳海晴,蔡学军,谢仁亮,等. 乌拉草提取液上染纯棉非织造布的制备工艺研究[J]. 产业用纺织品, 2022, 40(7): 46-51.