第 28 卷 第 5 期
2013 年 10 月

天津科技大学学报
Journal of Tianjin University of Science & Technology

Vol. 28 No. 5
Oct. 2013

漆酶处理对碱木素热塑加工过程中 VOCs 挥发量的抑制作用

裴继诚，张 颖，王嵌嵌，李 静，余成华
（天津市制浆造纸重点实验室，天津科技大学材料科学与化学工程学院，天津 300457）

摘 要：探讨了漆酶处理碱木素对其热塑过程中 VOCs 挥发量的控制作用. 采用顶空气相色谱仪(HS-GC)和热重分析仪(TGA)对木素热塑过程中 VOCs 挥发量进行定量分析. HS-GC 检测结果表明，经漆酶处理后木素热塑过程中 VOCs 挥发量减少 35.7%. TGA 数据分析显示，热塑温度为 190 ℃时，漆酶处理后木素中 VOCs 含量比空白样少 0.9%(相对于木素质量). 进一步采用气相色谱–质谱联用仪(GC-MS)和凝胶渗透色谱仪(GPC)对漆酶作用原理进行探索，结果显示，漆酶处理后碱木素反应滤液中小分子酚类物质含量减少，而碱木素相对分子质量增大，表明在漆酶处理后，碱木素中的小分子酚类物质发生聚合或与木素大分子接聚，导致碱木素热塑过程中 VOCs 的挥发量减少.

关键词：碱木素；漆酶；挥发性有机物(VOCs)；酚类物质
中图分类号：TS79；Q55 **文献标志码**：A **文章编号**：1672-6510(2013)05-0033-05

Control of the Emission of VOCs during Lignin Thermoplastic Process under Laccase Treatment

PEI Jicheng，ZHANG Ying，WANG Qianqian，LI Jing，YU Chenghua
(Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper，College of Materials Science and Chemical Engineering，
Tianjin University of Science & Technology，Tianjin 300457，China)

Abstract：This research aims at controlling the emission of VOCs during lignin thermoplastic process under laccase treatment. The contents of VOCs were evaluated with headspace gas chromatography(HS-GC) and thermo gravimetric analyzer(TGA). The results of HS-GC showed that the volatilization of VOCs from the lignin had a decrease of 35.7%. TGA data show the contents of VOCs are 0.9%(relative to the weight of lignin) less than those in the control sample. Gas chromatography mass spectrometry(GC-MS) and gel permeation chromatographer(GPC) were used to explore the action principle of laccase. They revealed that phenolics in the lignin filtrate had a significant decrease，and the lignin molecular weight got larger due to laccase action. These results provided evidence that low-molecule-weight phenol compounds participated in the laccase treatment，which brought about the condensation of small molecule phenols or direct polymerization of lignin macromolecules，and thus reduced the contents of VOCs during lignin thermoplastic processing.

Key words：alkali lignin；laccase；volatile organic compounds(VOCs)；phenolics

挥发性有机物(VOCs)是指沸点在 50 ~ 260 ℃内，室温下饱和蒸气压超过 133.3 Pa，以蒸气形式存在于空气中的一类有机物[1]. VOCs 种类多样，主要有苯系物、有机氯化物、石油烃化合物、有机酮、胺、醇、醚、酯、酸等. 长期处于高浓度 VOCs 的环境中，对人体健康有巨大影响；VOCs 排放到大气中，则会引起大气的温室效应、臭氧层空洞和空气污染等问题. 现今，VOCs 作为室内及大气污染物的主要成分，引起了越来越多研究者的重视[2].

在众多资源中，生物质能源因其来源丰富、价格低廉而备受人们关注. 木素(lingin)和纤维素(cellulose)作为植物生物质的主要成分，正以每年约

收稿日期：2012–12–21；**修回日期**：2013–03–24
基金项目：国家自然科学基金资助项目(31170548)；天津科技大学实验室开放基金资助项目(1203A206)
作者简介：裴继诚(1958—)，男，天津人，教授，jcpei@tust.edu.cn.

1 640 亿吨的速度不断再生，如与石油进行能量换算，相当于现今石油年产量的 15 ~ 20 倍[3]. 木素作为制浆造纸的副产品从制浆废液中分离出来，基于其可再生性和反应活性等特点，在建筑工程、石油工业、农业及高分子材料等方面的应用已经受到了人们的关注[4]. 但是，无论是木素本身还是在其热塑加工生产过程中都会产生 VOCs，这就限制了木素资源的应用领域，尤其是在室内材料上的应用. 硫酸盐木素中的 VOCs 主要成分为木素蒸煮过程中降解形成的小分子酚类物质（愈创木酚、紫丁香酚、对羟基苯酚等）和硫化产物，它们易挥发到空气中，对人体及环境产生危害[5].

漆酶是一种含铜氧化酶，可以催化氧化多酚、氨基苯酚、多胺、芳香胺等多种物质，也可以催化木质纤维表面的木素底物氧化[6]，被认为是最有应用前景的木素氧化酶. 有研究[7]表明，漆酶催化氧化木素过程中，氧化木素中酚型单元成为酚氧自由基，生成的酚氧自由基再进一步诱导木素大分子发生缩合或降解反应. 本文利用漆酶催化氧化原理处理杨木硫酸盐木素，考察漆酶对木素热塑加工过程中 VOCs 挥发量的作用效果，同时对漆酶在该过程中的作用方式进行了研究.

1　材料与方法

1.1　原料与仪器

漆酶（酶活　1 070 U/mL），商品号　Novozyme 51003，诺维信公司（Novozyme A/S）；杨木碱木素，实验室自制.

顶空气相色谱仪（HS-GC，7890A　型气相色谱仪、G1888　型顶空进样器），安捷伦仪器技术有限公司；MS4000 型气相色谱–质谱仪（GC-MS），美国瓦里安技术有限公司；TG/DTA　6200 型热失重分析仪，精工电子纳米科技有限公司；LGJ–12　型冷冻干燥器，北京松源华兴科技发展有限公司；VISCOTEK　GPC max 型凝胶渗透色谱仪，美国威斯克泰公司.

1.2　实验方法

1.2.1　碱木素漆酶处理

称取　1.00 g 碱木素于烧杯中，用　10 mL　质量分数 0.5%的 NaOH 溶液溶解后加入 100 mL 醋酸–醋酸铵缓冲液（pH = 4 ~ 5），漆酶用量（相对于木素质量）50 U/g，在不断鼓入空气的条件下置于　45 ℃水浴装置中恒温处理　2 h. 反应结束后，用硫酸溶液调节浆料的 pH 为 3，使木素析出，过滤. 滤液装瓶待用，木素经洗涤后冷冻干燥.

1.2.2　木素 HS-GC 分析

准确称取 0.010 0 g 冷冻干燥的木素于顶空瓶中，采用 HS-GC 对木素中 VOCs 挥发量进行检测.

顶空进样器条件：样品平衡温度　150 ℃；定量环温度　160 ℃；传输线温度　165 ℃；样品平衡时间 25 min.

气相色谱条件：HP–5　毛细管色谱柱（30 m × 0.32 mm × 0.25 μm）；进样口温度 250 ℃；分流比　1∶1；色谱柱流量　4 mL/min；柱箱起始温度　40 ℃，保持 5 min，以　20 ℃/min 升温到　250 ℃，保持　5 min；FID 检测器.

1.2.3　木素反应滤液中酚类物质 GC-MS 检测

取木素反应后滤液　50 mL　于分液漏斗中，用二氯甲烷以体积比　1∶1　的比例进行萃取. 待分相完全，接取有机相，水相再用同等体积比的乙酸乙酯萃取，萃取完毕接取有机相，并与二氯甲烷萃取液混合，用旋转蒸发器将有机相浓缩，干燥. 用正己烷溶解萃取物，进气相色谱质谱联用仪检测[8–9].

GC-MS 检测条件：VF–5 ms 毛细管色谱柱（30 m × 0.25 mm × 0.25 μm）；进样口温度 320 ℃；程序升温过程起始温度　80 ℃，保持　5 min，8 ℃/min　升温至 320 ℃，保持　2 min；采用高纯氦气作为载气，流量为 1 mL/min；分流比　5∶1；扫描方式：全扫描/离子扫描；扫描相对分子质量范围 50 ~ 500.

1.2.4　木素 TGA 分析

样品检测用量为　5 mg，以高纯度氮气作为载气，流量为 220 mL/min，检验过程以 10 ℃/min 的升温速率从 30 ℃升温至 600 ℃.

1.2.5　木素相对分子质量检测

木素经乙酰化处理后，采用凝胶渗透色谱仪对其相对分子质量进行检测. 以四氢呋喃作为流动相，使用多角度静态光散射器检测其相对分子质量.

2　结果与讨论

2.1　碱木素热塑过程中 VOCs 挥发量 HS-GC 分析

碱木素色度深，气味大，成分含量十分复杂. 顶空气相色谱是根据封闭容器（样品瓶）中非挥发性母体内挥发性样品的气液平衡变化而开发出来的一门新的检测技术. 顶空气相色谱能对复杂样品中各种挥发性组分进行检测分析，对于产品的质量控制、环境

污染物的预测和操作过程的监测具有重要意义[10]. 实验采用顶空气相色谱对木素 VOCs 的挥发量进行定量分析. 图 1、图 2 分别为木素空白样与漆酶处理样的气相色谱图.

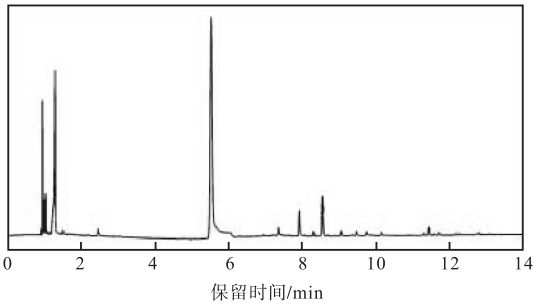

图 1　空白样木素 VOCs 气相检测色谱图

Fig. 1　VOCs gas chromatogram of controlled lignin sample

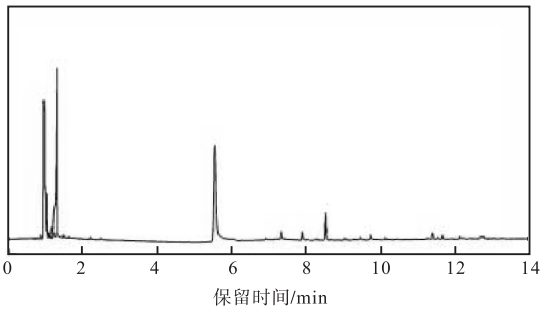

图 2　漆酶处理样木素 VOCs 气相检测色谱图

Fig. 2　VOCs gas chromatogram of laccase-treated lignin sample

对比图 1 和图 2 可知，经漆酶处理后木素中挥发性物质有较明显的减少，在出峰时间为 5.513 min 位置的挥发性物质减少作用最为明显. 对所得色谱图峰面积进行积分处理，数据见表 1.

表 1　木素 VOCs 含量（峰面积）

Tab. 1　The content of VOCs in lignin (peak area)

物质	峰面积积分值		去除率/%
	空白样	漆酶处理样	
VOCs	270.9	174.2	35.7
5.513 min 处出峰物质	90.9	19.8	78.2

木素在漆酶处理后，其 VOCs 挥发量减少 35.7%，其中出峰时间为 5.513 min 的物质其挥发量减少 78.2%. Kalliola 等[5]曾用漆酶在微酸性条件下处理硫酸盐木素，结果表明，经漆酶处理的硫酸盐木素中的低相对分子质量挥发性酚类物质含量减少. 由此推断，出峰时间为 5.513 min 的物质与酚类物质有密切的关联.

2.2　木素反应滤液中酚类物质 GC-MS 检测

木素 HS-GC 分析结果推测，木素热塑过程中 VOCs 的减少与木素中酚类物质有关. 为此，实验对木素滤液中的酚类物质进行定量检测及定性分析，验证漆酶处理木素的方式. 图 3 和图 4 分别为空白样和漆酶处理样木素反应滤液 GC-MS 检测的总离子流色谱图. 两图对比可知：经漆酶处理后，木素反应液中的酚类物质的量及种类都有一定的减少. 尤其是对木素中的香草醛(a)、4–乙酰基愈创木酚(b)、4–羟基苯甲酸(c)、丁香醛(d)、乙酰丁香酮(e)等酚类物质去除作用最为明显.

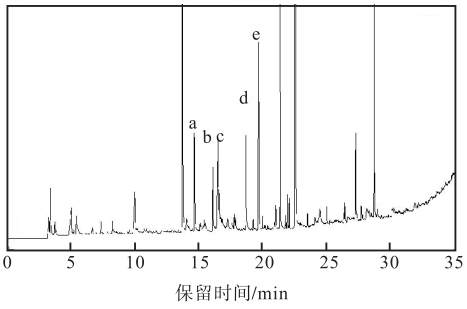

图 3　空白样木素反应液中酚类物质检测离子流色谱图

Fig. 3　Ion chromatogram of phenolic compounds in the filtrate of controlled lignin sample

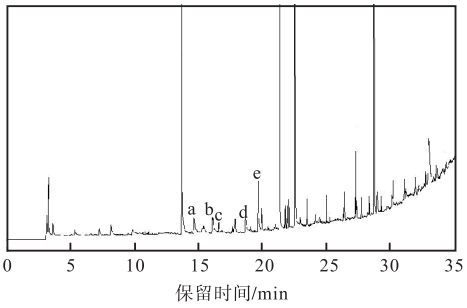

图 4　漆酶处理样木素反应液中酚类物质检测离子流色谱图

Fig. 4　Ion chromatogram of phenolic compounds in the filtrate of lignin treated with laccace

对 GC-MS 检测出的酚类物质进行峰面积积分统计，得到表 2 数据. 由表中数据可以看出：杨木碱木素反应液中的小分子酚类物质主要是紫丁香基型，占总检测物的 48.2%；愈创木基型，占总检测物的 13.7%；对羟基苯酚型，占总检测物的 10.5%. 经漆酶处理后，紫丁香基型酚类物质减少 46.3%，对愈创木基型酚类物质减少 70.1%，对羟基苯酚型的酚类物质减少 89.5%，总的酚类物质去除率为 57.0%. 说明漆酶对酚类物质有较好的去除作用.

表 2　木素反应液中酚类物质检测结果

Tab. 2　GC-MS test results of phenolic compounds in the filtrate

种类	物质名称	保留时间/min	占总检测物峰面积百分比/%		去除率/%
			空白样	漆酶处理样	
紫丁香基型	紫丁香酚	13.625	48.2	25.9	46.3
	4–丙烯–2,6–二甲氧基苯酚	17.679			
	丁香醛	18.603			
	乙酰丁香酮	19.612			
愈创木基型	香草醛	14.552	13.7	4.1	70.1
	异丁香酚	15.413			
	4–乙酰基愈创木酚	16.000			
	阿魏酸	19.185			
对羟基苯酚型	对甲氧酚	8.138	10.5	1.1	89.5
	4–羟基苯甲醛	13.928			
	4–羟基苯甲酸	16.401			
	对羟基苯甲酸丙酯	16.645			
	对羟基苯甲酸丁酯	16.752			
总量			72.4	31.1	57.0

2.3　木素 TGA 分析

热重分析法能对木素样品的热分解性能进行研究，通过热失重比例的大小和热失重的速率可间接地反映出木素在热塑过程中挥发性物质的挥发量及挥发的速率. 图 5 是木素空白样及漆酶处理样的 TG 和 DTG 曲线图.

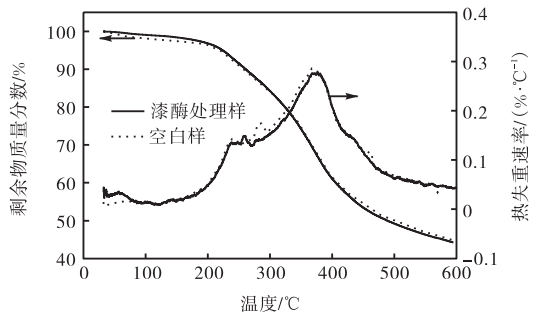

图 5　木素 TG 和 DTG 分析图

Fig. 5　TG and DTG analysis of lignin

由 TG 曲线可以看出，木素热失重过程主要分为 3 个阶段：第 1 阶段，200 ℃以下，木素的热失重现象不明显，挥发成分主要是木素中易挥发的小分子物质；第 2 阶段，200 ~ 500 ℃，木素热重曲线有一个很大的失重峰，可知木素在 200 ~ 500 ℃，挥发性物质的挥发量最大，在这个温度范围内，木素中的有机物发生热解，产生大量的挥发性物质，这是造成木素失重的主要原因；第 3 阶段，500 ~ 600 ℃，木素失重现象趋于平缓，此时木素中的有机物裂解几近完全，失重现象不明显，温度到达 600 ℃时，木素热重基本稳定，主要残留物是碳化过程形成的炭和木素中的碱金属盐，有机物已分解完全[11].

木素的玻璃转化点在 105 ~ 190 ℃，也就是木素作为应用材料进行热塑加工过程的温度[12]. 实验选用木素热塑加工过程中相对较高的 190 ℃，考察在此温度下木素 VOCs 的挥发量. 同时，用 600 ℃高温下木素的热重分析结果间接表征木素中有机物含量. 实验数据列于表 3.

表 3　木素热重分析数据

Tab. 3　TG data analysis of lignin

温度/℃	残余物质量分数/%		差值/%
	空白样	漆酶处理样	
190	96.4	97.3	0.9
600	44.7	44.0	–0.7

由表3数据可知：在加热温度为190 ℃时，漆酶处理后木素比空白样木素残余物质量分数高出0.9%. 也即经漆酶处理后，木素在 190 ℃下挥发出物质的量要比未经处理的木素在此温度下挥发出物质的量少 0.9%. 而在加热温度为 600 ℃时，经漆酶处理后，木素的残余物质量分数要比木素空白样低 0.7%. 也即经漆酶处理后，木素中的有机物含量要高出空白样 0.7%.

结合 GC-MS 分析结果与 TGA 数据可以推断，经漆酶处理后，黑液中的小分子酚类物质与大分子木素发生了聚合反应，木素中游离小分子酚类物质减少，从而导致木素在热塑温度下产生的挥发性物质减少. 同时，由于小分子酚类物质的引入，导致黑液中有机物含量进一步增加.

2.4　木素相对分子质量 GPC 检测

为验证酚类物质是否与木素大分子发生了聚合，实验采用凝胶渗透色谱仪对杨木碱木素进行相对分子质量检测，检测结果见表 4.

表 4　木素的相对分子质量及其多分散性

Tab. 4　Molecule weight and dispersity of lignin

木素	M_N	M_W	M_N/M_W
空白样	256 422	258 733	1.009
漆酶处理样	219 993	323 224	1.469

注：M_N 为数均相对分子质量；M_W 为重均相对分子质量.

由表 4 可知，漆酶处理对木素相对分子质量有很大的影响. 木素的漆酶处理样的重均相对分子质量比空白样的重均相对分子质量要高出 24.9%，且木素漆酶处理后分散系数高于空白样，而重均相对分子质量更能表征聚合物相对分子质量. 说明木素经漆酶处理后相对分子质量分布发生了变化，且大相对分子质量的物质含量增多，即漆酶处理后导致了木素间相对分子质量的聚合，从而使木素相对分子质量增大.

3　结　论

采用漆酶处理杨木碱木素能有效抑制木素热塑过程中VOCs 的挥发量，VOCs 去除率可达 35.7%，且主要是对木素中酚类物质的控制作用. 在漆酶的作用下，木素中的小分子酚类物质接枝到了木素大分子上，导致木素中游离的小分子酚类物质含量减少，同时木素相对分子质量变大. 由于游离的小分子酚类物质与木素大分子发生了接聚，致使木素在热塑过程中 VOCs 挥发量减少.

参考文献：

[1] 沈迪新，胡成南. 挥发性有机化合物污染的净化技术[J]. 中国环保产业，2002(12)：33–35.

[2] Huang H，Haghighat F. Building materials VOC emissions：A systematic parametric study[J]. Building and Environment，2003，38(8)：995–1005.

[3] 陈洪章，李冬敏. 生物质转化的共性问题研究：生物质科学与工程学的建立与发展[J]. 纤维素科学与技术，2006，14(4)：62–66.

[4] 王海洋，陈克利. 木质素的综合利用概况与分析[J]. 化工时刊，2004，18(4)：8–10.

[5] Anna Kalliola，Anne Savolainen，Taina Ohra-aho，et al. Reducing the content of vocs of softwood kraft lignins for material applications[C]//Proceeding of the 16th ISWFPC. Beijing：China Light Industry Press，2011：1102–1107.

[6] 王国栋，陈晓亚. 漆酶的性质、功能、催化机理和应用[J]. 植物学通报，2003，20(4)：469–475.

[7] 孙媛芳. 化机浆废水中木素和多糖的酶催化聚合的研究[D]. 济南：山东轻工业学院，2010.

[8] Silvestre A J D，Pereira C C L，Neto C P，et al. An easy assessment of the composition of low-molecular-weight organic components of industrial Eucalyptus globulus kraft black liquor[J]. Journal of Pulp and Paper Science，2000，26(12)：421–427.

[9] 汪苹，余贻骥. 麦草硫酸盐浆黑液中酚类化合物的 GC 测定[J]. 北京轻工业学院学报，1985，3(1)：57–67.

[10] 侯庆喜，柴欣生，朱俊勇. 顶空气相色谱在制浆造纸工业中的应用[J]. 中国造纸学报，2005，20(2)：198–202.

[11] 武书彬，谭扬，郭伊丽，等. 黑液的热失重特性及其动力学分析[J]. 华南理工大学学报：自然科学版，2007，35(6)：59–63.

[12] Hüttermann A，Mai C，Kharazipour A. Modification of lignin for the production of new compounded materials[J]. Applied Microbiology and Biotechnology，2001，55(4)：387–394.

责任编辑：周建军