

木素含量和纤维回用次数对漆酶改善纸浆强度的影响

裴继诚, 张方东, 于秀玲, 闫晓婷, 张颖

(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: 取未漂和漂白硫酸盐浆进行浆料复配和纤维回用实验, 考察木素含量和纤维回用次数对漆酶处理改善纸浆性能的影响。漆酶处理后复配浆的强度性能提高, 尤其湿强度提高明显, 随着漂白浆比例的增加, 浆中木素含量减少, 经漆酶处理后纸浆强度增幅逐渐降低。漆酶处理后未漂浆的湿抗张指数提高 33.45%, 当漂白浆含量为 40% 时湿强的增幅减小为 2.72%, 说明适宜的木素含量是漆酶催化提高纸浆强度的必要条件。回用浆经漆酶处理后纤维性能得到改善, 但随着纤维回用次数的增加, 漆酶增强幅度呈降低趋势。纤维性能测试结果表明纤维回用过程中纤维长度和宽度降低, 针叶木细小纤维含量略有减少, 阔叶木细小纤维含量变化与此相反, 漆酶处理后纤维性能无明显变化。扫描电镜检测说明漆酶处理后纸浆纤维间产生“黏合”现象。

关键词: 漆酶; 复配浆; 纤维回用; 卡伯值; 物理性能

中图分类号: TS71

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2012)05-0028-05

Effects of Lignin Content and Fiber Recycling Times on Pulp Strength Improvement under Laccase Treatment

PEI Jicheng, ZHANG Fangdong, YU Xiuling, YAN Xiaoting, ZHANG Ying

(Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Experiments on mixed pulp and fiber recycling of unbleached and bleached kraft pulp were carried out to estimate the effects of different lignin content and the fiber recycling times on pulp laccase treatment. The strength properties, especially the wet strength of the mixed pulp were improved under laccase treatment. The increase rate of strength properties reduced gradually with the decrease of lignin content. After laccase treatment, the wet tensile strength of the unbleached kraft pulp improved by 33.45%, but the increase rate decreased to 2.72% when the bleached kraft pulp content reached 40%, indicating that the proper lignin content was necessary for laccase catalysis. The recycled fiber properties were improved after being treated with laccase, but the increase rate decreased with increasing fiber recycling times. The fiber test results showed that the length and width of the fiber decreased, the fines of softwood pulp decreased slightly while those of the hardwood pulp increased and the fiber properties had no significant changes after laccase treatment in the process of fiber recycling. The SEM result showed that adhesion between fibers occurred after laccase treatment.

Key words: laccase; mixed pulps; fiber recycling; kappa number; physical properties

利用漆酶提高纸浆强度性能, 特别是纸浆的湿强度, 是漆酶在制浆造纸中应用的一个重要领域。Hansen 等^[1]的研究中, 机械浆经单独漆酶处理后干抗张强度和撕裂指数均稍有提高, Lund 等^[2]较详细地研究了漆酶处理对未漂硫酸盐浆湿强度的改善,

Mocchiutti 等^[3]采用漆酶/介体体系 (LMS) 处理未漂回用浆改善纤维间的结合能力, 经 LMS 处理后, 回用浆的抗张强度和抗压强度提高。国内研究^[4]表明漆酶处理未漂硫酸盐浆对纸浆的干强度影响较少, 但可以有效提高其湿强度。在漆酶/介体体系^[5]处理未漂硫

收稿日期: 2012-01-10; 修回日期: 2012-03-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31170548); 诺维信研究基金资助项目

作者简介: 裴继诚(1958—), 男, 天津人, 教授, jcpei@tust.edu.cn.

酸盐浆过程中发现,适当的介体辅助漆酶处理,有利于纸浆湿强度的进一步提高.最近研究^[6-7]发现采用漆酶催化小分子酚类物质嫁接于纤维表面,纸浆的抑菌性能得到明显改善.

漆酶改善纸浆性能的研究,大多集中于高木素含量的未漂浆、机械浆和化学机械浆等.木素作为漆酶催化底物在漆酶作用下产生自由基缩合反应,提高纤维间的“自黏合性”进而提高纸浆的强度性能.介体的使用进一步提高了漆酶的催化效果,添加小分子酚类物质在漆酶的作用下与纤维表面产生化学键连接,从而改善纤维的性能.由此可知漆酶催化改善未漂浆性能的过程是以木素为作用底物进行反应.

本实验采用漆酶处理复配浆及回用浆,考察浆中木素含量和纤维回用次数对漆酶催化提高纸浆强度的影响,并分析漆酶对回用浆纤维的改善作用.

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

未漂硫酸盐针叶木浆,智利金星牌商品浆;漂白硫酸盐针叶木浆,智利银星牌商品浆;未漂硫酸盐阔叶木浆,实验室自制;漂白硫酸盐阔叶木浆,国产商品浆;漆酶,诺维信公司(Novozymes A/S)生产,商品名 Novozym51003,酶活为 1 070 U/mL.

PFI 磨,挪威 Hamjern Hamar 公司;快速纸页成型器,奥地利 PTI 公司;RK-2A-KWT 型纸张抗张强度测定仪、902 型纤维形态分析仪,瑞典 L & W 公司;SEM X-300 扫描电子显微镜,Philips 公司.

1.2 实验方法

1.2.1 复配浆料制备

将未漂硫酸盐浆和漂白硫酸盐浆原料分别撕成 30 mm × 30 mm 的碎片,平衡 24 h 后测定水分含量.取一定量浆料浸泡 4 h 后用浆料疏解器进行疏解(30 000 转).

根据 ISO 5264-2:2002 标准,使用 PFI 磨对疏解后的浆料进行打浆,打浆浓度 10%,目标打浆度 45° SR.打浆后按不同比例进行复配(绝干质量比).

1.2.2 回用浆料的准备

取未漂硫酸盐浆经疏解、打浆后制得手抄片,取一定量手抄片撕碎浸泡,重新疏解、打浆、抄片和干燥,制备出一次回用纤维浆料和手抄片.以此类推,制备出多次回用浆料及手抄片.

1.2.3 复配浆和回用浆的漆酶处理

取 30 g 绝干浆(复配浆或回用浆)用去离子水稀

释浆浓为 3%,采用稀硫酸或稀碱液调节浆料 pH 为 6.0 后置于 45 °C 恒温水浴中,通入空气 5 min 后加入漆酶(漆酶用量 24 U/g),继续通空气处理 2 h 直至反应结束.

1.2.4 卡伯值测定

根据 ISO 302:2004 标准测定纸浆卡伯值.

1.2.5 纤维形态分析

称取 0.1 g 绝干纤维(精确至 0.1 mg),用浆料分散器打散后,用清水稀释,在纤维形态分析仪上测定纤维的长度、宽度及细小纤维等指标.

1.2.6 纸页抄造及物理性能检测

根据 ISO 5269-2:2004 标准,取酶处理前后的浆料在快速纸页成型器上抄片,手抄片定量为 120 g/m².

将手抄片在环境温度为 (23 ± 1) °C,相对湿度为 (50 ± 2)% 的条件下处理一定时间,根据 ISO 1924-2:2008 和 ISO 3781:1983 方法测定手抄片的干抗张强度和湿抗张强度.测定湿抗张强度时,试样的浸泡时间为 1 h.

1.2.7 扫描电镜观察

将抄造的手抄片干燥后,取一定量纸样固定在样品台上,对制得的样品进行喷金处理,在真空状态下用 SEM X-300 扫描电子显微镜观察纤维表面形态变化,加速电压为 20 kV.

2 结果与讨论

2.1 浆中木素含量的变化对漆酶催化效果的影响

2.1.1 漆酶处理后纸浆卡伯值的变化规律

表 1 为不同配比漂白与未漂化学浆漆酶处理前后的卡伯值.不论是针叶木浆还是阔叶木浆随着漂白浆比例增加,浆中木素含量逐渐降低,表现为复配浆的卡伯值逐渐减小;在实验范围内,漆酶处理后试样和对照样相比,卡伯值变化都不大.

表 1 复配浆漆酶处理前后的卡伯值

Tab. 1 Kappa number of mixed pulps treated with laccase

漂白浆质量分数/%	针叶木浆卡伯值		阔叶木浆卡伯值	
	对照样	漆酶处理	对照样	漆酶处理
0	31.0	31.4	11.4	12.0
10	25.5	26.4	10.9	11.2
20	23.3	23.4	10.0	9.9
30	20.3	19.8	8.9	9.0
40	20.0	20.3	8.6	8.8

研究表明,漆酶作用于木素过程中,木素同时发生了降解和缩合反应.Cho 等^[8]发现漆酶能使高分子

质量的磺化木质素降解,但对低分子质量底物,漆酶的作用是使其聚合. Ishihara 等^[9]的结果则表明,由于漆酶的催化氧化作用,使得大多数木质素分子质量增大,只有少量的木质素降解为小分子. 实验采用漆酶催化改性过程中,木素生成酚氧自由基,然后经过重组使木素发生氧化降解,同时自由基之间发生缩合反应,木素的降解和缩合作用同时发生,但浆中的总木素含量无明显变化,表现为漆酶处理前后浆料的卡伯值变化趋势一致.

2.1.2 物理性能

针叶木及阔叶木复配浆漆酶处理前后抗张强度的变化如图 1 和图 2 所示.

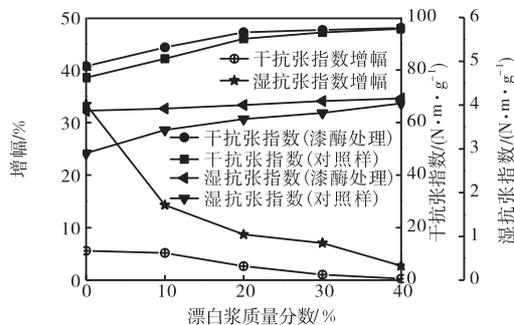


图 1 漆酶处理对针叶木复配纸浆抗张强度的影响

Fig. 1 Effect of laccase treatment on tensile strength of softwood mixed pulps

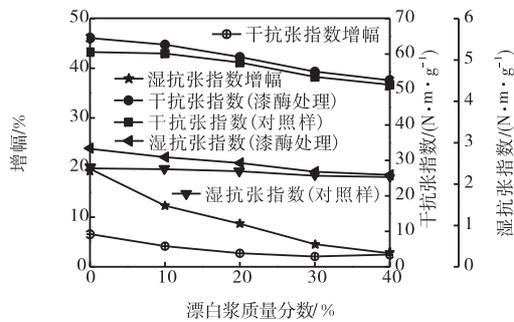


图 2 漆酶处理对阔叶木复配纸浆抗张强度的影响

Fig. 2 Effect of laccase treatment on tensile strength of hardwood mixed pulps

由图 1 可知:随着复配浆中漂白浆比例的增加,制得的手抄片的抗张强度逐渐增大,这主要是由于实验中所选用针叶木漂白浆的强度大于未漂浆,而阔叶木与此相反(图 2). 经漆酶处理后各纸浆试样的强度性能得到改善,湿抗张强度增幅大于干抗张强度增幅,如针叶木浆试样干抗张指数增幅为 5.58%,湿抗张指数增幅为 33.45%. 随着复配浆中未漂浆比例的降低(木素含量降低),漆酶处理后纸浆的干抗张指数和湿抗张指数增幅均不断下降. 如漂白浆质量分数为

40%时,针叶木纸浆干抗张指数增幅由最初的 5.58%下降至 0.29%,湿抗张指数增幅由最初的 33.45%下降至 2.72%.

纸页的干强度主要源于相邻纤维之间的氢键结合和纤维本身的强度,以及纤维的平均长度、纤维的交织情况等,而湿抗张强度的产生则与“抗湿键”有关,如共价键、离子键或者纤维周围形成的交联网. 在漆酶处理纸浆的过程中,漆酶催化木素氧化,在纤维间产生化学键结合,有利于纤维间的结合强度的提高,从而对纸页干强度提高有利;但是,随着漆酶作用程度的提高,纤维表面木素的沉积增加,影响了纸浆纤维氢键形成,又可能使成纸的干强度降低. 漆酶处理对纤维表面的这些作用,使漆酶对纸浆干强度提高不明显. 当纸页润湿后,大量的氢键减弱,由漆酶催化引起的化学键的增强对强度的提高起了主导作用,有利于纸张的湿强度提高. 随着漂白浆比例的增加,纸张强度增幅减小,主要是由于复配浆中漆酶的作用底物——木素含量降低,减弱了漆酶的作用效果.

阔叶木纸浆的干抗张指数和湿抗张指数增幅的变化规律与针叶木纸浆的变化规律一致(图 2). 从而得出:无论是针叶木还是阔叶木,浆中木素含量是漆酶处理纸浆提高其强度的必要条件.

2.2 纤维回用次数对漆酶催化效果的影响

2.2.1 回用次数对卡伯值的影响

取未漂硫酸盐浆进行纤维(废纸)回用实验,不同回用次数后纸浆卡伯值的变化情况见表 2. 由表 2 可知,随着纤维回用次数的增加,纸浆试样的卡伯值逐渐降低,针叶木纸浆卡伯值由 31.0 降至 28.0,阔叶木纸浆卡伯值由 11.4 降至 9.3. 这可能是由于纸浆中一些易溶、分子质量较低的木素分子在抄造过程中不断溶出所致;漆酶处理后试样和对照样相比,卡伯值变化都不大.

表 2 回用浆漆酶处理前后卡伯值

Tab. 2 Kappa number of recycled pulps treated with laccase

回用次数	针叶木浆卡伯值		阔叶木浆卡伯值	
	对照样	漆酶处理	对照样	漆酶处理
一次	31.0	31.4	11.4	12.0
二次	30.2	29.8	10.5	11.2
四次	29.8	29.4	9.8	9.5
六次	28.0	27.6	9.3	9.2

2.2.2 回用次数对纸浆物理性能的影响

不同回用次数纸浆漆酶处理前后抗张强度的变化规律如图 3 和图 4 所示.

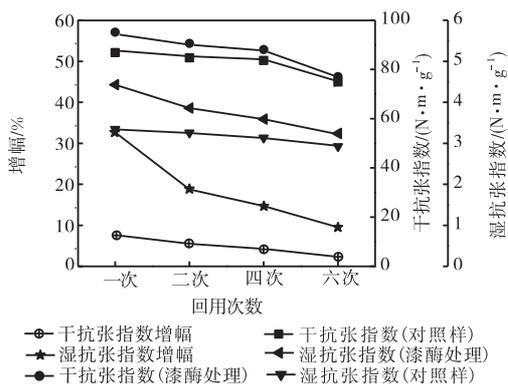


图3 漆酶处理对针叶木回用浆抗张强度的影响

Fig. 3 Effect of laccase treatment on tensile strength of softwood recycled pulps

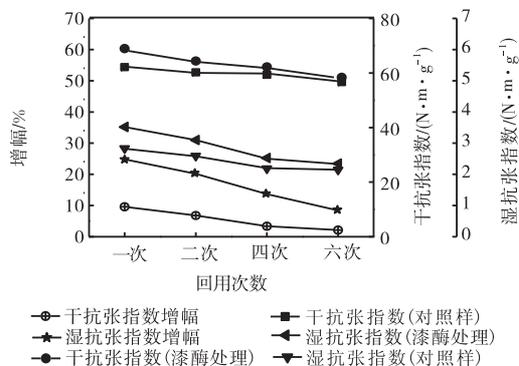


图4 漆酶处理对阔叶木回用浆抗张强度的影响

Fig. 4 Effect of laccase treatment on tensile strength of hardwood recycled pulps

随着纤维回用次数的增加, 针叶木和阔叶木纸浆的干抗张指数和湿抗张指数均逐渐降低(图3, 图4);

漆酶处理后, 纸浆强度性能较对照样均有提高, 其中对湿强度的作用效果较为显著; 纸浆强度的增幅程度随着回用次数的增加呈降低的趋势. 说明漆酶在催化过程中改善回用纤维的性能, 但由于回用过程中浆中木素含量的降低及纤维质量的下降等因素, 漆酶的作用效果逐渐减弱. 研究^[10-11]表明, 在漆酶催化过程中添加小分子酚类物质以及漆酶与其他生物酶配合使用, 可以改善漆酶对旧瓦楞纸板(OCC)纸浆催化效果, 对多次回用的废纸浆采用漆酶配合其他生物酶及化学药品处理, 可以提高漆酶对纸浆的增强效果.

2.2.3 纤维回用次数对纤维特性的影响

实验中考察了回用次数对纸浆的纤维长度、宽度和细小纤维(fines)含量的影响, 结果见表3. 针叶木纸浆随回用次数增加, 纤维长度和纤维宽度均呈降低趋势, 这可能是在回用过程中纤维受机械作用及纤维细胞壁发生角质化的原因造成, 对于回用纸浆而言, 纤维角质化是纤维结合强度衰退的主要原因. 由于回用过程中细小组分的流失, 浆中细小纤维的含量随纸浆回用次数增加逐渐降低.

阔叶木纸浆随回用次数增加, 纤维长度和纤维宽度的变化趋势与针叶木相一致; 浆中细小纤维的含量呈增加趋势, 与针叶木的变化规律略有不同. 细小纤维增加可能是由于阔叶木纤维较短, 单根纤维的强度较小(与针叶木比较), 在纸浆回用过程中, 纤维受到机械作用(疏解和打浆)而产生的细小纤维含量大于细小纤维流失量的结果.

表3 回用次数对纸浆的纤维长度、宽度及细小纤维含量的影响

Tab. 3 Effect of recycling times on fiber properties and fines of pulps

回用次数	针叶木浆						阔叶木浆					
	纤维长度/mm		纤维宽度/ μm		细小纤维含量/%		纤维长度/mm		纤维宽度/ μm		细小纤维含量/%	
	对照样	漆酶处理	对照样	漆酶处理	对照样	漆酶处理	对照样	漆酶处理	对照样	漆酶处理	对照样	漆酶处理
一次	2.274	2.254	37.5	38.0	4.7	4.4	0.693	0.663	21.3	21.7	12.2	11.9
二次	2.239	2.178	36.6	36.2	4.5	4.8	0.658	0.660	21.2	21.3	12.7	12.5
四次	2.208	2.118	35.8	35.2	4.7	4.6	0.626	0.632	20.9	20.9	14.5	14.3
六次	2.077	2.041	35.1	35.9	4.1	4.2	0.618	0.615	20.9	20.7	15.3	15.4

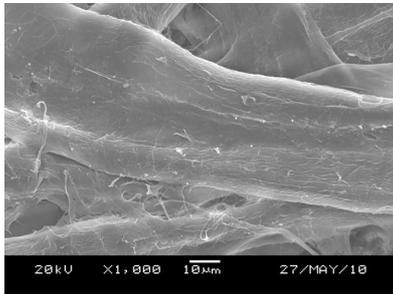
在漆酶的催化过程中, 纤维的长度、宽度及细小纤维等无明显变化, 说明漆酶的作用底物为木素, 对纤维的长度、宽度等性能不会产生影 响. 课题组前期研究提出漆酶及漆酶/介体处理未漂硫酸盐浆, 纤维的粗度发生变化, 主要是由于在漆酶的作用下木素结构的改变造成, 而对纤维的其他组分无影响.

2.3 扫描电镜分析

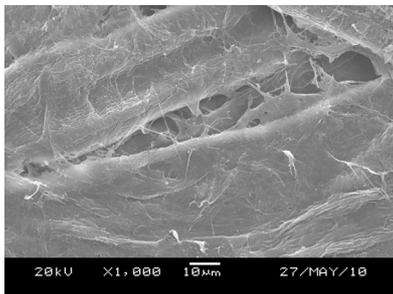
实验中分别选取漆酶处理前后的针叶木和阔叶木未漂硫酸盐浆进行扫描电镜检测, 纤维表面形态变

化如图5所示. 无论针叶木浆还是阔叶木浆, 未经处理的纤维表面比较光滑, 纤维间结合较疏松(图a、c), 经漆酶处理后纤维表面变得粗糙, 纤维与纤维间相互“黏结”形成一体, 出现大面积的纤维“黏合”现象(图b、d). 这说明, 漆酶处理纸浆已经对纤维表面进行了改性, 漆酶的催化氧化作用活化了纤维, 有利于纤维间产生交联作用. 漆酶对纸浆纤维的催化氧化作用, 是由于漆酶作用于纤维表面木素的结果, 活化后的木素之间或者木素与纤维之间产生了化学

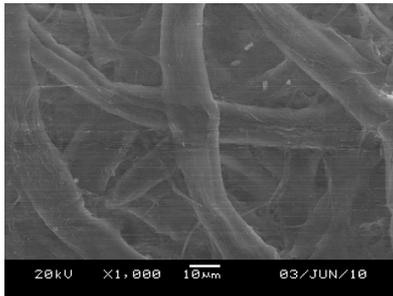
键连接,使得纤维之间产生了黏合作用,这与漆酶处理纸浆能改善纸页湿强度的实验结果相一致,由此可以解释漆酶处理提高纸浆湿强度性能的原因。



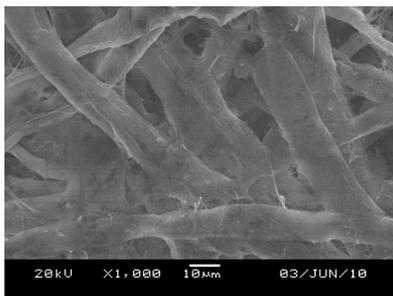
(a) 针叶木浆对照样



(b) 针叶木浆漆酶处理



(c) 阔叶木浆对照样



(d) 阔叶木浆漆酶处理

图5 漆酶处理前后手抄片扫描电镜照片

Fig. 5 SEM images of handsheets treated with laccase

3 结论

(1)对于针叶木浆和阔叶木浆,浆中木素含量越高,漆酶处理后纸浆的强度增幅越明显。

(2)随着纤维回用次数的增加,纸浆的卡伯值逐

渐降低,成纸的干抗张指数和湿抗张指数均呈降低趋势,漆酶催化处理后,纸浆强度性能得到改善。

(3)扫描电镜检测说明漆酶处理后纸浆纤维间产生“黏合”现象,纤维性质发生改变。

参考文献:

[1] Hansen T T, Nielsen P H. Method of treating mechanical pulp with a phenol-oxidizing enzyme system: US, 6207009 [P]. 2001-03-27.

[2] Lund M, Felby C. Wet strength improvement of unbleached kraft pulp through laccase catalyzed oxidation [J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2001, 28(9/10): 760-765.

[3] Mocchiutti P, Zanuttini M, Kruus K, et al. Improvement of the fiber-bonding capacity of unbleached recycled pulp by the laccase/mediator treatment[J]. *Tappi Journal*, 2008, 7(10): 17-22.

[4] 裴继诚, 石淑兰, 魏华丽, 等. 应用漆酶改善未漂硫酸盐木浆的强度性能[J]. *中国造纸*, 2005, 24(6): 1-4.

[5] 石淑兰, 刘娜, 裴继诚, 等. 漆酶和漆酶/介体处理提高未漂化学木浆湿强度的研究[J]. *中国造纸*, 2006, 25(2): 8-12.

[6] Elegir G, Kindl A, Sadocco P, et al. Development of antimicrobial cellulose packaging through laccase-mediated grafting of phenolic compounds [J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2008, 43(2): 84-92.

[7] 裴继诚, 于秀玲, 张方东. 漆酶/对羟基苯甲酸丁酯处理未漂浆提高抗菌性能的研究[J]. *中国造纸*, 2011, 30(9): 11-14.

[8] Cho N S, Jarosa-Wilkolazka A, Luterek J, et al. Effect of fungal laccase and low molecular weight mediators on decolorization of direct blue dye [J]. *Journal of the Faculty of Agriculture Kyushu University*, 2006, 51(2): 219-225.

[9] Ishihara T, Miyazaki M. Demethylation of lignin and lignin models by fungal laccase[J]. *Mokuzai Gakkaishi*, 1974, 20(1): 39-41.

[10] 裴继诚, 张思洋, 刘海棠, 等. 使用漆酶/酚类化合物改善 OCC 纸浆的纤维性能[J]. *天津科技大学学报*, 2010, 25(4): 15-19.

[11] 单旭, 裴继诚, 石淑兰, 等. 漆酶与水解酶协同改善 OCC 浆强度及纤维表面性能[J]. *纸和造纸*, 2009, 28(2): 53-57.

责任编辑:周建军