

漆酶催化不同小分子物质改善纤维性能

张鑫璐, 裴继诚, 张方东, 于秀玲

(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: 以紫丁香醇和 *L*-苯丙氨酸作为酚类物质和氨基酸的代表物质, 比较了漆酶/酚类物质和漆酶/氨基酸对 OCC (废旧瓦楞箱板纸) 纸浆纤维表面性能的改善效果. 使用红外光谱分析、扫描电镜、纤维形态分析对纤维表面形貌进行观察. 并对漆酶和小分子物质共同处理后的 OCC 纸浆进行物理性能检测. 纤维形态分析和表面电镜的测定证明了酚类物质和氨基酸可以接枝到纤维表面, 表现为纤维粗度增加, 纤维表面出现沉积物及纤维间连接膜生成, 从而提高成纸强度, 特别是湿环压强度提高更为明显.

关键词: 漆酶; 酚类物质; 氨基酸; 纤维性能

中图分类号: TS71 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2011)04-0031-04

Fiber Modification with Laccase in Presence of Different Low Molecular-Weight Compounds

ZHANG Xin-lu, PEI Ji-cheng, ZHANG Fang-dong, YU Xiu-ling

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

Abstract: Syringic alcohol and *L*-phenylalanine were selected as representative of phenolic substances and amino acids to investigate the improvement results of OCC (old corrugated container) pulp with laccase/phenol and laccase/amino acid. Fiber characteristic and physical properties of the handsheet were monitored by FTIR, SEM, Fiber Tester and testing instrument of paper products respectively. The results indicated that the grafting reaction between small molecular compounds and lignin occurred by laccase catalytic oxidation. Fiber coarseness increased obviously. Fibers surface appeared rough and a surface adhesion between fibers was observed. Moreover enhancing the sheet strength, especially wet ring crush strength.

Keywords: laccase; phenol; amino acids; fiber property

经漆酶处理后, 一些物质可以被接枝到纸浆纤维表面, 从而起到改善纸浆纤维性能、提高成纸强度的目的^[1]. Chandra 等^[2]以高卡伯值纸浆为原料的牛皮纸为实验原料, 使用漆酶对其处理, 对生物接枝酚类物质以提高纸张强度的课题进行了研究, 实验结果表明漆酶可以使没食子酸、丁香醛、香草醛和对羟基苯甲酸这些酚类物质接枝到纸浆纤维上, 成纸的抗张强度和耐破强度都有所增强. 然而, 漆酶可以催化氧化的底物很多, 国外已有文献^[3]报道, 在漆酶处理高木素含量纸浆时, 可以通过添加氨基酸将其接枝到纤维

表面来提高其成纸强度. 在氧气存在下, 漆酶首先使木素结构单元失去一个电子形成酚氧游离基, 进而形成醌型结构; 它和加入的氨基酸反应产生化学键连接, 最终使氨基酸接枝到纤维表面. 氨基酸带来的大量羧基能够有效地提高成纸强度.

本课题组一直致力寻找漆酶催化提高 OCC (废旧瓦楞箱板纸) 纸浆成纸强度的方法, 在以往的研究中都是引入天然的酚类物质作为漆酶催化 OCC 的天然介体. 在本次实验中尝试引入 *L*-苯丙氨酸和漆酶共同作用 OCC 纸浆, 通过扫描电镜和纤维形态分析,

收稿日期: 2010-12-09; 修回日期: 2011-04-19

基金项目: 诺维信研究基金资助项目

作者简介: 张鑫璐 (1985—), 女, 新疆石河子人, 硕士研究生; 通信作者: 裴继诚, 教授, jypei@tust.edu.cn.

探讨氨基酸能否接枝到纤维表面,改善纤维表面性能;通过成纸强度检测,分析漆酶和氨基酸体系提高成纸强度的情况.使用红外光谱分析的方法,分析漆酶接枝小分子物质提高成纸强度的机理.并将各个分析结果和添加酚类物质后所得数据进行比较,综合评价漆酶接枝氨基酸到 OCC 纤维表面后对于物理强度和纤维性能的改善情况.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

OCC 纸浆,取自天津广聚源纸业,原料为国产 OCC;漆酶,诺维信公司(Novozymes A/S),商品名 Novozym 51003,酶活 800 U/mL;紫丁香醇、L-苯丙氨酸, Sigma-Aldrich 化学品公司;冰醋酸、醋酸铵,天津市化学试剂二厂.

H273M 型高浓水力碎浆机,美国 Adirondack Machine Corporation 公司;PFI 磨、环压强度测试仪、code 062 型纸张抗张强度测定仪、902 型纤维形态分析仪,瑞典 Lorentzen & Wettre 公司;900428 型快速纸页成型器,德国 Estanit GmbH 公司;SEM X-300 型扫描电子显微镜, Philips 公司;VECTOR 22 型傅里叶变换红外光谱仪,德国布鲁克仪器公司.

1.2 实验方法

1.2.1 OCC 浆料的制备

将 OCC 浆板撕成规格大致为 30 mm × 30 mm 的碎片,将碎浆片放入塑料袋平衡 24 h 后测定水分.称取一定量 OCC 纸浆碎片经水浸泡 12 h 后在高浓水力碎浆机中进行碎浆.使用筛缝宽为 0.25 mm 的平板筛浆机筛浆,选取筛选出的良浆备用.根据 QB/T 1463—1992《纸浆实验室打浆 PFI 磨法》中要求,使用 PFI 磨进行打浆,控制浆浓为 10%,控制最终打浆度为 45°SR.

1.2.2 浆料红外光谱分析

由于 OCC 浆料中杂质较多且不稳定,在红外光谱分析中选取添加紫丁香醇和 L-苯丙氨酸的未漂硫酸盐浆进行手抄片,用小刀刮取纸张表面纸屑,准确称量 150 mg 溴化钾,1.2 mg 纸屑进行压片.扫描范围 370 ~ 4 000 cm^{-1} ,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描 16 次,环境气体为空气.

1.2.3 纤维形态分析

称取 0.100 g 绝干纤维,用分散器打散后,用水稀释,在纤维分析仪上测定纤维的长度、宽度、粗度、形态因子及扭结指数.

1.2.4 扫描电镜观察

将手抄片喷金后,在扫描电镜上观察并照相,加速电压为 20 kV.

1.2.5 漆酶和小分子物质共同处理 OCC 纸浆

取 30 g 绝干 OCC 纸浆,稀释浆浓 3%,调节浆料 pH 至 6.0 后,分别加入紫丁香醇和 L-苯丙氨酸,置于 45 °C 恒温水浴中,通入空气 5 min 后加入漆酶,继续通空气直至反应结束.

1.2.6 纸张性能测定

根据 GB/T 465.2—2008《纸和纸板按规定时间浸水后抗张强度的测定法》测定手抄片的湿抗张强度,试样的浸泡时间为 1 h,然后用滤纸均匀压干、测试.将手抄片试样在相对湿度近 100%、温度为 25 °C 的环境中放置 48 h,然后根据 GB/T 2679.8—1995《纸和纸板环压强度的测定》测定环压强度,并定义为湿环压强度^[4].

2 结果与讨论

2.1 红外谱图分析

为了准确地对处理后纸张中所含有的物质进行定量分析,取相同质量的手抄片粉末和溴化钾进行压片,即保证压片的厚度是相同的,此时比较同一波数对应的吸光度即可对处理前后纸张中不同物质的含量进行比较.

图 1 是经漆酶/紫丁香醇处理前后的纸浆红外光谱图. 2 931 cm^{-1} 处为—CH₂—的伸缩振动^[5], 1 635 cm^{-1} 处为木素结构中单核芳烃的 C=C 振动, 1 056 cm^{-1} 处为纤维素、半纤维素和木素中的 C=O 伸缩振动, 1 253 cm^{-1} 处为芳基醚伸缩振动, 617 cm^{-1} 处为苯环 $\delta(\text{C-H})$ 面外吸收振动^[6].

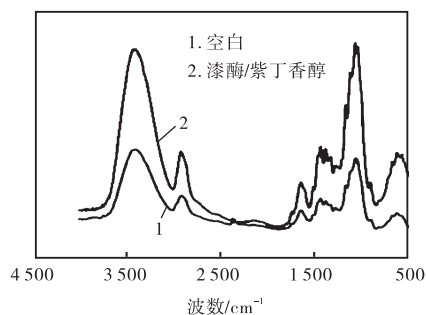


图 1 漆酶和紫丁香醇处理后纸浆红外光谱图

Fig.1 FTIR spectra of pulp treated by laccase and syringic alcohol

在漆酶/紫丁香醇处理后和空白样相比可以发

现, 1635 cm^{-1} 处木素结构中单核芳烃的 $\text{C}=\text{C}$ 振动强度明显增强, 617 cm^{-1} 处苯环 $\delta(\text{C}-\text{H})$ 面外吸收, 吸收强度及峰面积出现显著增大. 推测处理后出现醚键方式连接, 有可能是苯环以某种方式连接在一起生成芳基醚, 使聚合产物苯环增多. 另外 2908 cm^{-1} 处出现甲氧基中的甲基特征吸收峰^[7]的增强, 主要是来自紫丁香醇自身带有的甲氧基的影响.

图 2 是经漆酶/*L*-苯丙氨酸处理前后, 纸浆红外光谱图. 2931 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动^[5], 1635 cm^{-1} 处为木素结构中单核芳烃的 $\text{C}=\text{C}$ 振动, 1056 cm^{-1} 处为纤维素、半纤维素和木素中的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动, 1253 cm^{-1} 处为芳基醚伸缩振动, 另外 1472 、 617 cm^{-1} 处为苯环特征吸收峰^[7].

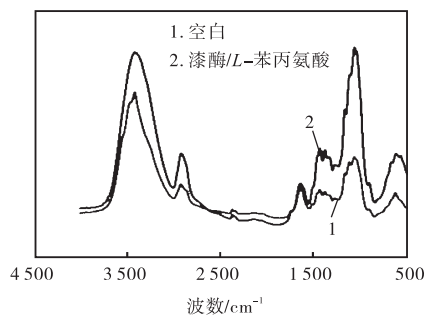


图 2 漆酶和 *L*-苯丙氨酸处理后纸浆红外光谱图
Fig.2 FTIR spectra of pulp treated by laccase and *L*-Phenylalanine

在漆酶/*L*-苯丙氨酸处理后和空白样相比, 可以

发现某些官能团吸收有所增强. 1635 cm^{-1} 处木素结构中单核芳烃的 $\text{C}=\text{C}$ 的振动强度明显增强, 1472 cm^{-1} 吸收峰也有所增强, 617 cm^{-1} 处苯环 $\delta(\text{C}-\text{H})$ 面外吸收吸收强度及峰面积显著增大. 推测处理后苯环以某种方式连接在一起生成芳基醚, 使聚合产物苯环增多. 另外 $\text{C}=\text{C}$ 振动、纤维素、半纤维素和木素中 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动的吸收峰强度都有所增强, 872 cm^{-1} 处出现 NH_2 面外弯曲振动的吸收峰^[7], 主要是由于添加 *L*-苯丙氨酸带入的氨基.

在酚类物质或者氨基酸参与下, 漆酶处理后的纸浆经过红外光谱分析, 和空白浆样比都表现产物苯环增多. 这些结果表明在漆酶催化下加入的小分子物质可能沉积到纤维表面, 与纤维表面木素形成化学键链接, 表现为纤维表面木素含量的增加.

2.2 纤维形态研究

采用不同方式处理后的纤维形态参数见表 1. 漆酶和紫丁香醇共同处理 OCC 纸浆纤维粗度为 $131.5\text{ }\mu\text{g}/\text{m}$, 漆酶和 *L*-苯丙氨酸共同处理 OCC 纸浆纤维粗度为 $130.8\text{ }\mu\text{g}/\text{m}$, 二者都增加了 4%左右. 纤维粗度呈现增加趋势, 这可能是由于酚类物质的加入在漆酶处理过程中发生了自由基缩合, 进而和浆中木素产生自由基缩合的结果; 而添加 *L*-苯丙氨酸的样品主要是因为纤维表面木素和 *L*-苯丙氨酸之间发生了某种化学键链接. 最终都使纤维表面木素含量表现出增加的趋势.

表 1 纤维形态参数

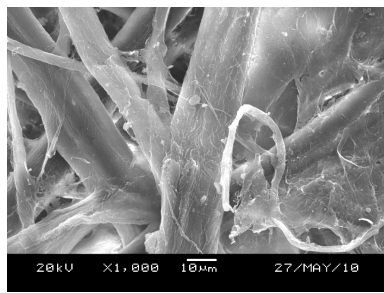
Tab.1 Morphological parameters of fibers

处理方式	纤维长度/mm	纤维宽度/ μm	纤维粗度/ $(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-1})$	形态因子/%	每根纤维扭结数/个
空白	0.827	29.0	126.1	89.4	1.128
漆酶	0.825	29.0	124.7	89.6	1.130
漆酶/紫丁香醇	0.811	28.9	131.5	89.4	1.159
漆酶/ <i>L</i> -苯丙氨酸	0.829	28.6	130.8	89.8	1.149

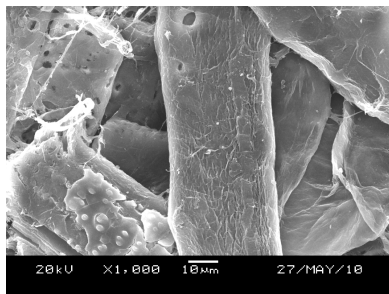
2.3 扫描电镜分析

不同方式处理后 OCC 纸浆扫描电镜图如图 3 所示. 由图 3 可知, 未经漆酶处理空白试样(图 3(a))的纤维表面光滑、平整, 纤维间连结不紧密, 呈疏松多孔状; 单独使用漆酶处理 OCC 纸浆(图 3(b)), 由于处理过程中木素会发生降解脱落, 部分纤维表面变得粗糙不平. 用漆酶/紫丁香醇处理 OCC 纸浆后(图 3(c)), 与单独漆酶处理纸浆的 SEM 图片相对照, 纤维表面更加粗糙, 纤维与纤维间相互“黏结”形成一体, 出现大面积的纤维“融结”现象. 这说明, 漆酶/酚类物质处理使得纤维表面发生明显改性, 小分子酚

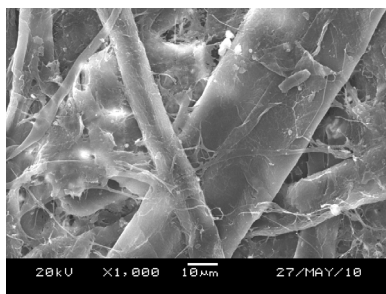
类物质的加入促进了漆酶处理对纤维的活化作用, 更有利于纤维间发生交联作用. 用漆酶/*L*-苯丙氨酸处理 OCC 纸浆后(图 3(d)), 其纤维表面和图 3(c)一样都出现大面积的膜状物质和沉淀, 这说明在漆酶处理 OCC 纸浆过程中, 小分子酚类物质和氨基酸能够作为天然介体被催化氧化成自由基, 其可以再氧化浆中木素, 特别是与占主要比例的非酚型结构木素形成自由基缩合^[8]. 可以认为纤维表面上这些膜状物质和沉淀物(图 3(c, d))就是在漆酶处理过程中, 酚类物质及氨基酸迁移到纤维表面与表面木素形成化学键链接的表现, 也是纤维粗度有所提高的原因.



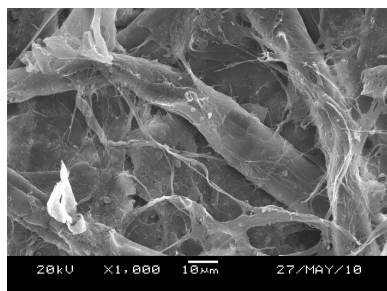
(a) 空白



(b) 漆酶处理



(c) 漆酶/紫丁香醇处理



(d) 漆酶/L-苯丙氨酸处理

图3 不同方式处理后 OCC 纸浆扫描电镜图

Fig.3 SEM images of handsheets made from pulp treated in different ways

2.4 成纸强度分析

实验考察了不同处理方式对 OCC 纸浆成纸强度的影响,结果见表 2. 单独使用漆酶处理 OCC 纸浆、漆酶/紫丁香醇处理后的 OCC 纸浆以及漆酶/L-苯丙氨酸处理后的 OCC 纸浆和空白对照样相比均可更好地催化浆中木素氧化形成酚氧自由基,并在纤维间形

成自由基缩合,最终达到提高成纸强度的目的. 由表 2 可见,漆酶、漆酶/小分子物质处理 OCC 纸浆后与空白样比较,各湿强度指标均有明显提高,尤其是湿环压强度增加很明显. 单独漆酶处理 OCC 纸浆,其湿环压强度提高 23.20%;使用漆酶/紫丁香醇处理 OCC 纸浆后,其湿环压强度提高了 29.88%;使用漆酶/L-苯丙氨酸共同处理 OCC 纸浆后,其湿环压强度提高了 25.96%. 加入小分子物质后,酚类物质和氨基酸都可以作为天然介体被催化氧化成自由基,它可以再氧化浆中木素,特别是与占主要比例的非酚型结构木素形成自由基缩合^[8],导致在纤维间形成更多的化学键结合;而纤维间的化学键形成,可以有效地提高纸张(板)的湿强.

表 2 不同处理方式下 OCC 纸浆成纸强度的增强效果

Tab.2 Efficiency of different treatment modifying of OCC pulp

处理方式	湿环压指数/(N·m·g ⁻¹)	湿环压指数增幅/%
空白	2.61	—
漆酶	3.21	23.20
漆酶/紫丁香醇	3.39	29.88
漆酶/L-苯丙氨酸	3.29	25.96
处理方式	湿抗张指数/(N·m·g ⁻¹)	湿抗张指数增幅/%
空白	1.45	—
漆酶	1.57	8.28
漆酶/紫丁香醇	1.68	15.86
漆酶/L-苯丙氨酸	1.65	13.79

分析上述强度提高幅度的数值,可以认为在酚类物质参与下,漆酶能够更好地提高 OCC 纸浆的成纸强度,下一步将会通过探讨使用氨基酸的最佳工艺条件来寻找漆酶和氨基酸共同催化提高 OCC 纸浆成纸强度的方法.

3 结 论

(1)漆酶处理过程中,添加的小分子物质可以被接枝到纤维表面,最终起到改善纤维表面性能的目的,表现为纤维表面出现膜状连结和沉淀物,纤维粗度增加.

(2)漆酶和小分子物质处理后的纸浆经过红外光谱分析,和空白浆样相比都表现产物苯环增多,这些结果表明小分子物质在漆酶催化下能够沉积到纤维表面,与纤维表面木素形成化学键链接.

(3)漆酶和小分子物质处理 OCC 纸浆后对于成
(下转第 38 页)