



## 丁香酸甲酯在漆酶处理纸浆及其木素中的作用

石淑兰<sup>1</sup>, 孙兵<sup>1</sup>, 裴继诚<sup>1,2</sup>, 魏德津<sup>1</sup>

(1. 天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津市制浆造纸重点实验室, 天津 300457;  
2. 华南理工大学, 制浆造纸工程国家重点实验室, 广州 510641)

**摘要:** 以未漂硫酸盐浆 (KP) 为原料, 研究纸浆经漆酶处理, 以及在漆酶处理过程中添加丁香酸甲酯 (MS) 对纸浆湿强度的改善效果; 采用凝胶渗透色谱法测定纸浆中木素分子质量及其分布的变化. 研究表明: 漆酶处理可使纸浆湿强度明显提高; 添加丁香酸甲酯的漆酶处理, 对纸浆湿强度的进一步提高有促进作用; 漆酶和漆酶/MS 处理后, 浆中木素分子质量提高, 木素发生缩合, 是纸浆湿强度提高的原因之一. 经漆酶和漆酶/MS 处理后的未漂 KP 浆, 手抄片抄造过程中, 不同干燥方式对纸浆湿强度的提高和木素分子质量及其分布的影响不同.

**关键词:** 漆酶; 丁香酸甲酯; 未漂硫酸盐浆; 木素分子质量; 湿强度

**中图分类号:** TS71<sup>4</sup>      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1672-6510 (2007) 04-0001-05

### Effect of Methyl Syringate on Pulp and Its Lignin in the Process of Treating Pulp with Laccase

SHI Shu-lan<sup>1</sup>, SUN Bing<sup>1</sup>, PEI Ji-cheng<sup>1,2</sup>, WEI De-jin<sup>1</sup>

(1. College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, Tianjin 300457, China; 2. State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

**Abstract:** The improvement of strength properties of unbleached kraft pulp treated by laccase was studied. In the laccase treatment process, the effect of methyl syringate (MS) on paper properties were also studied. At the same time, the lignin molecular weight and its distribution were measured by gel permeation chromatography. The results show that the wet-strength of the pulp is improved by laccase treatment, and the wet-strength is further increased by laccase/MS treatment. After treatment with laccase or laccase/MS, the lignin molecular weight increase and the lignin condenses, it is one of the reasons that wet-strength is improved. In the process of handsheets making, the effects of different drying method on wet-strength and lignin molecular weight of pulp are different.

**Keywords:** laccase; methyl syringate; unbleached kraft pulp; molecular weight of lignin; wet-strength

为了满足纸张应用的不同需求, 纸张的强度, 尤其是纸张湿强度的提高倍受人们关注. 传统的方法是在纸张的生产过程中添加化学湿强剂以提高纸张的湿强度. 但随着人们环保意识的提高和二次纤维回用的增加, 采用环保的生物技术提高纸浆的强度已成为造纸工作者研究的热点.

漆酶 (Laccase, EC 1.10.3.2), 是一种多铜氧化酶, 能催化氧化多酚、多氨基苯等底物. 利用漆酶对木素的氧化作用, 漆酶在造纸中的应用主要集中在助

漂、脱墨、废水处理和改善纸浆湿强度等方面. 为了进一步提高漆酶处理效果, 在漆酶处理过程中, 常加入一些小分子介体组成漆酶/介体体系, 以提高漆酶对浆料的作用程度. 常用的介体有 ABTS[2, 2'-联氮-二(3-乙基-苯并噻唑-6-磺酸)]、HBT (1-羟基苯并三唑) 和 VLA (紫尿酸) 等. 70 年代以来, 漆酶和漆酶/介体对纤维的改性成为国内外研究的热点, 并从诸多方面探讨研究漆酶与漆酶/介体体系活化木素改善纤维特性的机理<sup>[1-3]</sup>.

收稿日期: 2007-07-06; 修回日期: 2007-09-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (30471359); 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室基金资助项目 (200618)

作者简介: 石淑兰 (1939—), 女, 河北人, 教授, 博士生导师, shisl@tust.edu.cn.

前期的研究结果<sup>[4-6]</sup>证明,漆酶处理未漂硫酸盐浆(KP)和旧瓦楞纸箱浆(OCC)具有提高纸浆湿抗张强度和湿环压强度的显著效果.为了深入了解漆酶,提高纸浆湿强度的作用机理,本文采用漆酶对未漂硫酸盐浆(KP)进行处理,通过凝胶渗透色谱(GPC)测定浆料中木素分子质量及其分布的变化规律,并分析了漆酶和丁香酸甲酯协同处理提高纸浆湿强度的机理.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

漆酶:由 Novozymes A/S 提供,商品名为 NS51003,酶活 800U/mL.

介体:丁香酸甲酯(Methyl Syringate, MS), Novozymes A/S 提供.

未漂硫酸盐针叶木浆(KP):金星牌商品浆,Kappa 值 37.1.经 PFI 打浆后,控制最终打浆度为 45.0 °SR.

### 1.2 仪器及设备

高浓水力碎浆机, Adirondack Machine Corporation; PFI磨浆机、平板筛浆机、浆料疏解器, L&W公司;标准纸页成型器, Cananda Labtech Instruments Co.;纸张抗张强度测定仪(干强度测定),四川长江制造仪器厂;纸张抗张强度测定仪(湿强度测定),德国莱比锡(Leipzig).

### 1.3 方法

#### 1.3.1 浆料的酶处理

调节浆浓为 2%、浆温为 45 °C后,用稀 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>调节浆料 pH 至 4.5.恒温并通空气 5 min 后,加入漆酶 24 U/g 浆和介体 MS,启动反应,在通空气状态下反应 2 h,同时进行空白样实验.

#### 1.3.2 纸页的抄造及检测

使用标准纸页成型器抄片,手抄片定量为 100 g·m<sup>-2</sup>.手抄片采用两种干燥方式干燥,自然风干和在快速纸页成型器的干燥部干燥.

依据 GB/T453-1989 测定纸页的干抗张指数;依据 GB/T453.1-1989 方法测定纸页的再湿抗张指数,蒸馏水浸泡时间为 1 h<sup>[7]</sup>.

#### 1.3.3 分离木素的制备

漆酶和漆酶/MS 处理纸浆试样用苯醇溶液(V(苯):V(无水乙醇)=2:1)在索氏抽提器中抽提 12 h 后,风干.风干样在酸性二氧六环水溶液(V(二氧六环):V(水)=9:1, 0.1 mol/L HCl)中,在

通氮气和 90 °C 条件下酸解 2 h 后,冷却,然后将液体尽可能多地倾泻出来.剩余的残渣继续用酸性二氧六环水溶液进行抽提,共抽提 3 次.将每次抽提液合并,在 40~50 °C 下用旋转蒸发器浓缩,然后加入 10 倍体积的冷蒸馏水,冷藏过夜,使木素充分析出.分离后的木素依次用乙醚和蒸馏水洗涤至中性,真空干燥,即得粗木素.将粗木素用吡啶、醋酸、水(V(吡啶):V(醋酸):V(水)=9:1:4)混合液溶解,三氯甲烷萃取木素,进行提纯.纯化后木素进行乙酰化处理.

木素乙酰化处理<sup>[8]</sup>:300 mg 木素溶于 15 mL 乙酰化试剂(V(吡啶):V(醋酸酐)=1:2)中,通 N<sub>2</sub> 保护,于暗处反应 72 h,中间不断摇动.反应完毕,混合物倾入乙醚中,沉淀木素.过滤得到乙酰化木素,用乙醚洗涤至无吡啶味;再用蒸馏水洗至中性;之后用 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 真空干燥,供 GPC 分析用.同时,制备原浆样的分离木素作对照样.

#### 1.3.4 木素的凝胶渗透色谱分析

以聚苯乙烯为标样,利用 1100 型凝胶渗透色谱仪,多波长检测器测定木素样品的分子质量及其分布.采用色谱柱为 Styragel 型柱(HR5E 柱和 HR1 柱)串联.流动相为四氢呋喃;流速 1.0 mL/min;柱温 50 °C.聚苯乙烯标准样在 254 nm 处检测,木素在 280 nm 处检测.

## 2 结果与讨论

### 2.1 漆酶和漆酶/MS 处理提高纸浆强度的效果

木素是植物的主要化学组分之一,是由苯基丙烷结构单元通过碳-碳键和醚键联结构成具有三度空间结构的芳香族高分子化合物.漆酶是一种木素氧化酶,利用漆酶对木素的氧化作用,可以改善纸浆的性能.漆酶处理通常是在氧气存在下进行的,而且由于漆酶的氧化还原电势较低(300~800 mV),只能氧化降解酚型木素结构,而对植物中木素结构占主要的非酚型结构却不能氧化降解.因此,在采用漆酶进行纸浆生物漂白的研究发现<sup>[9]</sup>,单独采用漆酶进行生物漂白不能达到预想的效果,必须同时添加适宜种类的介体,组成漆酶/介体体系,借助介体传递电子才能提高木素活化效果,达到脱出木素和提高纸浆白度的目的.

利用漆酶提高纸浆强度性能,特别是纸浆的再湿强度,是漆酶在造纸中应用的又一个重要研究领域.它不是以木素降解和脱出为目的,而是基于漆酶

催化氧化木素产生自由基缩合,提高纤维间的“自黏合性”,而且纸浆中木素含量越高,其效果越显著.因此,漆酶改善纸浆强度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.

以未漂硫酸盐浆(KP)为原料,进行漆酶和漆酶/介体体系改善纸浆性能的系统研究.结果表明,单独漆酶处理,可以显著提高纸浆的湿抗张强度,但对干强度无显著作用.通过对漆酶用量、浆浓、温度、时间、通氧气与通空气等酶处理条件的效果比较,优选了最佳酶处理条件<sup>[4]</sup>.表1为漆酶用量对纸页强度的影响结果,可以确定漆酶的适宜用量为16 U/g绝干浆,可使纸浆的湿抗张指数提高30%左右.

表1 漆酶用量对纸页强度的影响  
Tab.1 Effect of laccase charge on strength properties of handsheet

漆酶用量/U·g <sup>-1</sup>	0	8	16	24	32
定量/g·m <sup>-2</sup>	100.1	99.8	100.0	100.5	100.0
紧度/g·cm <sup>-3</sup>	0.72	0.70	0.70	0.71	0.72
干抗张指数/(N·m)·g <sup>-1</sup>	91.9	93.1	93.3	93.6	93.8
湿抗张指数/(N·m)·g <sup>-1</sup>	3.19	3.61	4.17	4.19	4.16
增加比例/%	-	13.2	30.7	31.3	30.4

注:浆浓2%,室温20℃,pH4.5,通空气反应2h.

为了进一步提高酶处理效果,曾尝试在漆酶处理过程中添加不同种类介体,例如,HBT、PTA(酚噻嗪)、PTC(盐酸异丙噻)、ABTS、PPT(吩噻嗪-10-丙酸)、MS和VLA等,探讨不同种类介体对改善纸张强度性能的贡献.结果表明<sup>[4]</sup>,丁香酸甲酯(MS)是提高纸浆湿强指数的最有效介体.

丁香酸甲酯(3,5-二甲氧基-4-羟基苯甲酸甲酯,C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>)是一种小分子的酚类物质,它的加入可以提高漆酶的稳定性,加剧漆酶对木素的作用;而且MS在酸性条件下可生成丁香酸,丁香酸经漆酶处理后产生酚氧自由基,使其与木素分子间及木素分子之间发生缩合反应;此外,MS的加入,可以克服高分子质量漆酶与纤维中木素大分子间反应的空间位阻问题,增加漆酶对纤维内部木素羟基的可及度,进一步活化纤维壁中的木素,使木素的反应更深入.

介体MS加入量对纸张干湿强度的影响见表2.由此看出,添加适量的MS有助于进一步提高纸页的湿抗张指数,而对纸张的干强度仍无明显影响.当MS加入量小于0.5%时,随MS加入量的增加,湿强指数也随之提高.在MS用量0.5%时,湿抗张指数达到最高值(7.01(N·m)·g<sup>-1</sup>),相对单独使用漆酶处理对照样(4.31(N·m)·g<sup>-1</sup>)提高了近63%;而相对未处理的空白样(3.19(N·m)·g<sup>-1</sup>)提高了一倍之多.但随介体

加入量的进一步增加,对湿强度的提高无有利影响.

表2 MS介体加入量对纸页强度的影响  
Tab.2 Effect of MS charge on strength properties of handsheet

MS加入量/%	0	0.1	0.3	0.5	1.0	2.0
定量/g·m <sup>-2</sup>	100.4	101.9	101.6	98.4	101.0	103.0
紧度/g·cm <sup>-3</sup>	0.72	0.70	0.71	0.69	0.71	0.71
湿抗张指数/(N·m)·g <sup>-1</sup>	4.31	5.24	6.32	7.01	6.71	5.96
干抗张指数/(N·m)·g <sup>-1</sup>	90.9	83.4	87.6	89.4	88.8	89.1

注:漆酶用量24 U/g绝干浆,浆浓2%,室温20℃,pH4.5,通空气反应2h.

综上所述,漆酶处理纸浆可以提高纸浆的湿强度;而添加适宜的介体可以进一步提高纸浆湿强度;丁香酸甲酯是适宜的介体,最佳用量为0.5%(对绝干浆).

## 2.2 干燥方式对纸浆湿强度的影响

在纸张抄造过程中,湿纸页需通过加热干燥后才能完成造纸全过程.因此,在实验中漆酶和漆酶/MS处理后纸浆的手抄片抄造采用不同的干燥方式进行干燥,考察干燥方式对纸浆湿强度的影响.表3为未漂KP浆经漆酶和漆酶/MS处理后,不同干燥方式对纸页湿强度的影响.

表3 干燥方式对处理后纸页湿强度的影响  
Tab.3 Effect of drying method on wet-trength of handsheet

处理方法	湿抗张指数/(N·m)·g <sup>-1</sup>	湿抗张指数提高比例/%
空白样(Con)	2.97	-
漆酶处理风干样(LF)	3.43	15.5
漆酶处理加热干燥样(LT)	4.31	45.1
漆酶/MS处理风干样(LMF)	5.36	80.5
漆酶/MS处理加热干燥样(LMT)	5.96	101

注:浆浓2%,漆酶用量24U/g绝干浆,MS用量2.0%,室温20℃,pH4.5,通空气处理时间2h.空白样纸浆抄片后,风干.

如表3所示,对于单独漆酶处理纸浆来说,当手抄片抄造采用风干干燥方式时,纸浆的湿抗张指数(LF)由空白样(Con)的2.97(N·m)·g<sup>-1</sup>提高至3.43(N·m)·g<sup>-1</sup>,提高了15.5%;而加热干燥样(LT)较空白样提高了45.1%,可见加热干燥过程有利于纸张湿抗张强度的更大提高.对于漆酶/MS处理样而言,与空白样相比较,风干样(LMF)的湿抗张强度提高了80.5%,而加热干燥后纸样(LMT)则较风干样的湿强度进一步提高,提高了101%.

上述结果表明,漆酶或漆酶/MS处理后纸浆,手

抄片的加热干燥过程对其湿抗张强度的提高起着重要的作用. 同时, 也显示出丁香酸甲酯在漆酶处理改善纸浆湿强度性能中的有利作用.

### 2.3 漆酶处理后浆中木素分子质量及其分布的变化

漆酶处理改善纸浆性能的应用性研究已取得了一定进展, 但有关漆酶改善纤维性能的理论解释并不统一. 有研究指出<sup>[10]</sup>, 漆酶处理纸浆过程中, 漆酶作用于木素中的酚羟基或醌型结构产生酚氧自由基, 酚氧自由基的偶合能够使木素分子间发生缩合反应, 缩合的木素在纸页中“包裹”在纤维表面, 阻止纤维润胀, “扮演”了湿强剂的角色. 而漆酶处理过程中, 木素苯丙烷结构单元在  $\alpha$ -C 上也可以产生自由基,  $\alpha$ -C 上自由基, 在  $O_2$  存在的情况下, 形成过氧自由基, 并最终转化为羰基, 可以导致木素侧链的断裂. 也有学者研究表明<sup>[11]</sup>, 漆酶单独处理木素时, 木素大分子发生开环、降解反应. 有的学者则认为<sup>[12]</sup>: 漆酶对木素的催化氧化破解了木素大分子的结构, 增加了纤维之间的交联面积以及反应基团的数量, 因而改善了湿强度.

为了进一步了解漆酶和漆酶/MS 处理提高纸浆湿强度的机理, 采用凝胶渗透色谱 (GPC) 研究了漆酶和漆酶/MS 处理后浆中木素分子质量及其分布的变化, 测定结果见表 4 和图 1、图 2.

表 4 漆酶处理浆中木素相对分子质量的影响

Tab. 4 Effect of laccase treatment on lignin molecular weight of pulp

处理方法	$M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$
空白样木素 (Con)	3 080	7 130	2.31
漆酶处理加热干燥样木素 (LT)	3 040	7 360	2.42
漆酶/MS 处理加热干燥样木素 (LMT)	2 770	10 570	3.82

注: 浆浓 2%, 漆酶用量 24 U/g 绝干浆, MS 用量 0.5%, 45 °C, pH4.5, 通空气, 反应时间 2 h. 空白样纸浆, 风干.

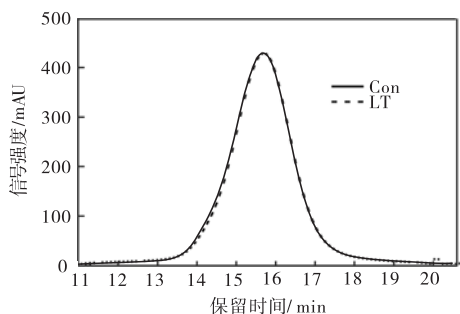


图 1 漆酶处理对浆中木素分子质量分布的影响

Fig. 1 Effect of laccase treatment on lignin molecular weight distribution of pulp

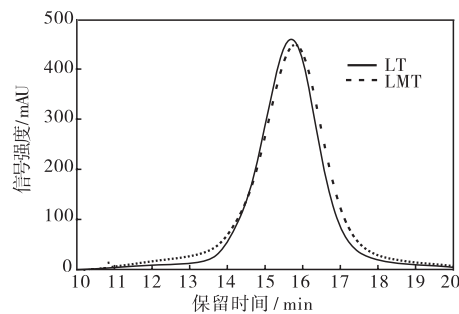


图 2 漆酶/MS 处理对浆中木素分子质量分布的影响

Fig. 2 Effect of laccase/MS treatment on lignin molecular weight distribution of pulp

表 4 的结果表明, 未漂 KP 浆经漆酶处理后, 与空白样相比, 木素的数均相对分子质量 ( $M_n$ ) 变化不大, 重均相对分子重量 ( $M_w$ ) 由 7 130 提高至 7 360, 提高了 3.2%. 图 1 也可以发现, 经漆酶处理后, 未漂 KP 浆漆酶处理样中木素分子质量分布较空白样略向低分子质量方向偏移, 说明木素同时发生缩合和降解反应, 但反应程度都较低.

如图 2 所示, 漆酶/MS 处理样的木素分子质量与单独漆酶处理样相比较, 整体向低分子质量方向偏移, 但高分子质量组分的含量也有所提高, 致使表 4 中漆酶/MS 处理样的  $M_w$  较漆酶处理样提高了 43.6%,  $M_n$  较漆酶处理样下降了 8.9%, 分散性 ( $M_w/M_n$ ) 也有所提高. 分子质量的这种变化说明经过漆酶/MS 处理后, 未漂 KP 浆中木素发生了较漆酶处理样更为深入的缩合和降解反应.

漆酶处理样和漆酶/MS 处理样的比较可以看出, 介体 MS 在漆酶处理纸浆中提高漆酶对木素的作用程度的重要贡献, 这也是漆酶/MS 处理样较漆酶处理样具有更好的湿强度的原因之一.

### 2.4 干燥方式对浆中木素分子质量及其分布的影响

漆酶和漆酶/MS 处理后的未漂 KP 浆, 其手抄片的干燥方式对纸浆湿强度影响的研究结果表明: 漆酶和漆酶/MS 处理后纸浆, 采用不同的干燥方式, 对纸浆湿强度有较大的影响. 本文重点考察了漆酶和漆酶/MS 处理后, 干燥方式对纸浆中木素分子质量及其分布的影响. 研究结果如表 5 和图 3、图 4 所示.

从表 5 和图 3 可以看出, 漆酶处理加热干燥样 (LT) 的木素  $M_w$  较风干样 (LF) 提高了 6.2%, 木素分子质量分布也较风干样向高分子质量方向偏移. 表明通过加热干燥, 有利于漆酶处理后浆料中木素分子的缩合.

对于漆酶/MS 处理样而言, 漆酶/MS 处理后加热干燥样 (LMT) 较风干样 (LMF) 木素的  $M_w$  提高了

29.7%。如图4所示,加热干燥加剧了木素的缩合反应,因而加热干燥样(LMT)的大分子质量木素组分含量有明显增加的趋势。

表5 干燥方式对浆中木素相对分子质量的影响

Tab. 5 Effect of drying method on the lignin molecular weight of pulp

处理方法	干燥方式	$M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$
漆酶处理	风干样(LF)	3 010	6 930	2.30
	加热干燥样(LT)	3 040	7 360	2.42
漆酶/MS处理	风干样(LMF)	2 760	8 150	2.95
	加热干燥样(LMT)	2 770	10 570	3.82

注:浆浓2%,漆酶用量24 U/g绝干浆,MS用量0.5%,45℃,pH4.5,通空气,反应时间2 h。空白样纸浆,风干。

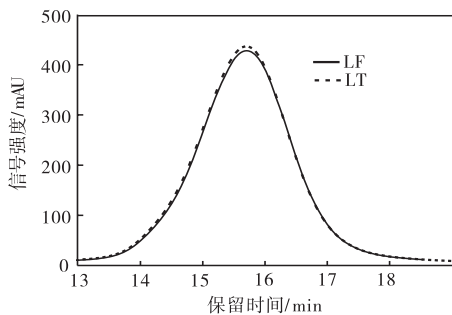


图3 漆酶处理后浆中木素分子质量分布

Fig. 3 Lignin molecular weight of laccase treated pulp

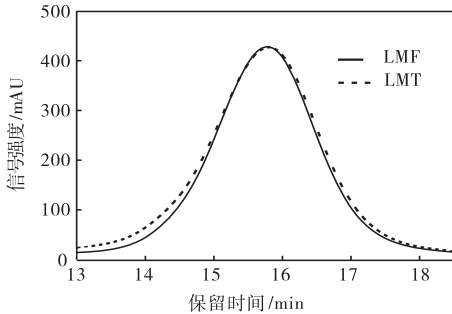


图4 漆酶/MS处理后浆中木素分子质量分布

Fig. 4 Lignin molecular weight of laccase/MS treated pulp

以上研究结果表明,漆酶和漆酶/MS处理后,纸浆经加热干燥有利于浆中木素分子质量的增大,这与加热干燥有利于纸浆湿强度提高是相一致的。同时也证实了加热干燥有利于木素进一步缩合的推断。

### 3 结论

(1) 漆酶处理未漂KP浆,能够有效地提高纸浆的湿抗张强度,对纸浆的干强度影响较小;加入介体丁香酸甲酯(MS)的漆酶处理,纸浆的湿抗张强度

较单独漆酶处理有所提高;加热干燥有利于纸浆湿强度的进一步提高。

(2) 经漆酶和漆酶/MS处理后的未漂KP浆手抄片抄造过程中,不同干燥方式对木素分子质量及其分布的影响不同。与风干干燥样相比较,采用加热干燥方式,有利于木素发生缩合反应,使木素重均分子质量提高。

(3) 漆酶和漆酶/MS处理后,再经过抄纸过程的加热干燥,纸浆中木素平均分子质量提高,这对纸浆湿强度的提高有利。

### 参 考 文 献:

- [1] Martin Lund, Marie Eriksson, Claus Felby. Reactivity of a fungal laccase towards lignin in softwood kraft pulp[J]. *Holzforchung*, 2003, 57: 21—26.
- [2] Claus Felby, Lars Saaby Pedersen, Bo Rud Nielsen. Enhanced auto adhesion of wood fibers using phenol oxidases [J]. *Holzforchung*, 1997, 51 (6): 281—286.
- [3] Martin Lund, Claus Felby. Wet strength improvement of unbleached kraft pulp through laccase catalyzed oxidation [J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2001, 28 (9—10): 760—765.
- [4] 石淑兰,刘娜,裴继诚,等. 漆酶和漆酶/介体处理提高未漂浆湿强度的研究[J]. *中国造纸*, 2006, 25 (2): 8—12.
- [5] 王飞,石淑兰,裴继诚,等. 漆酶不同处理条件对AOCC纸浆强度性能的影响[J]. *中国造纸学报*, 2005, 20 (2): 117—121.
- [6] 王飞,石淑兰,裴继诚,等. 漆酶和漆酶/介体体系对AOCC浆的改性和纤维表面变化[J]. *天津科技大学学报*, 2006, 21 (2): 19—22.
- [7] 石淑兰,何福望. 制浆造纸分析与检测[M]. 北京:轻工业出版社, 2003: 212—213.
- [8] Osina M A, Bogdanovskaya V A, Tarasevich M R. Biomperometric assay of phenol derivatives using a laccase-nafion composite[J]. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2003, 39 (4): 407—412.
- [9] Bourbonnais R, Paice M G. Enzymatic delignification of kraft pulp using laccase and a mediator[J]. *Tappi J*, 1996, 79: 199—202.
- [10] 喻力,詹怀宇,付时雨,等. 漆酶/介体体系漂白纸浆的自由基反应机理[J]. *中国造纸学报*, 2005, 20 (2): 32—36.
- [11] Higuchi T. Lignin biochemistry biosynthesis and biodegradation [J]. *Wood Sci Technol*, 1990, 24: 23—26.
- [12] Yamaguchi H, Maeda Y, Sakata I. Bonding among woody fibers by use of enzymatic phenol dehydrogenative polymerization Mechanism of generation of bonding strength[J]. *Mokuzai Gakkaishi*, 1994, 40 (2): 185—190.