

文章编号 :1009-038X(2003)04-0014-04

纤维素酶对草浆改性的影响

管斌^{1,2}, 孙艳玲¹, 曲音波², 高培基², 詹怀宇³

(1. 青岛海洋大学, 山东 青岛 266003; 2. 山东大学 微生物技术国家重点实验室, 山东 济南 250100; 3. 华南理工大学 制浆造纸工程国家重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要: 在草浆酶改性过程中, 在一定的酶处理条件下, 酶处理强度中的酶用量是影响草浆滤水性能的关键因素. 当草浆酶改性的酶用量是以 CMC 酶活力作为添加基准时, 其纸浆滤水性能的改善与酶用量线性相关程度最高. 纤维素酶酶系使草浆改性的最佳酶处理强度为: 每克纸浆酶用量为 4 U、酶处理时间 0.5 h. 适当的酶处理, 在保持纸浆原强度的情况下, 纸浆的滤水性能得到了明显改善.

关键词: 纤维素酶酶系; 酶处理强度; 草浆; 改性; 滤水性能; 酶用量

中图分类号: Q 814.9

文献标识码: A

Effect of Enzymatic Treatment Intensity on the Modification of Wheat Straw Pulp with Cellulase Systems

GUAN Bin^{1,2}, SUN Yan-ling¹, QU Yin-bo², GAO Pei-ji², ZHAN Huai-yu³

(1. Ocean University of Qingdao, Qingdao 266003, China; 2. State Key Laboratory of Microbial Technology, Shandong University, Jinan 250100, China; 3. State Key Lab. of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Bleached wheat straw pulp was treated with cellulase systems under the optimized conditions. The results showed that the optimum treatment intensity of the pulp with cellulase systems is enzyme dosage 4 U/g and treatment time 0.5 h. The enzyme dosage is the key factor on the improvement of drainage property of the pulp. The improvement of pulp drainability is mainly related to endo-glucanase dosage (CMC 'ase) in the cellulase systems. At the treated intensity of enzymatic modification, the enzyme treatment had no substantial effect on the strength properties of the pulp.

Key words: cellulase systems; enzymatic treatment intensity; wheat straw pulp; modification; drainage; enzyme dosage

目前, 木材纤维资源短缺和造纸工业给生态环境造成严重污染问题是造纸工业发展所面临的最大障碍. 麦草是一种可再生利用的天然纤维资源,

在我国资源丰富、价格低廉, 作为一种农业废物的利用是非常必要的. 由于草浆存在着滤水性能差、强度低等缺陷^[1], 所以有必要探讨一条充分合理利

收稿日期 2002-12-01; 修回日期 2003-05-18.

基金项目 教育部高等学校访问学者基金; 山东大学微生物技术国家重点实验室研究基金; 国家“九五”科技攻关项目(96C03023)资助课题.

作者简介 管斌(1957-), 男, 山东济南人, 教授, 工学博士.

用草浆的途径. 生物技术的发展以及生物技术在造纸工业中的应用, 为解决这一问题提供了一条可行的途径. 用纤维素酶系对草浆进行改性处理, 使草浆精制升级, 使草类纤维资源得到更加充分合理的利用.

作者研究目的是通过不同纤维素酶系对草浆改性的研究, 在一定酶处理条件下, 调节酶处理强度, 改善草浆的抄造性能, 探讨使草浆酶改性更加实用化的途径.

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 酶样制备 L22 酶样是由霉菌 *Aspergillus* L22 菌株发酵后, 经过滤制成的酶液. Novo 酶样是由木霉发酵、浓缩制成, 由 Novo Nordisk 公司生产、提供.

1.1.2 浆样制备

1) 漂白麦草浆: 麦草浆来自山东高唐造纸厂的 NaOH-AQ 法漂白麦草浆. 用筛浆机(筛缝 0.25 mm)筛选, 尼龙绸布袋接浆, 经脱水、撕碎、平衡后测水分, 备用.

2) 打浆: 在 PFI 磨上进行. 每次用 30 g 绝干浆, 纸浆质量浓度 10 g/dL, 打浆转数 3 000 r/min.

3) 抄片: 用 FINNISH L&W FI-101 纸页成形仪上进行抄片.

1.2 实验方法

1.2.1 还原糖测定 把经酶处理的浆样用双层 200 目网进行过滤, 取上清液进行测定. 还原糖测定是按照 Miller^[2]方法, 以葡萄糖为标准.

1.2.2 纤维素酶活力测定方法 滤纸酶活(FPA)和 CMC 酶活参照 Mandel^[3]的测定方法.

1.2.3 聚木糖酶活力的测定 聚木糖酶活力参照 Bailey^[4]的测定方法.

1.2.4 纸浆参数的检测 酶处理后的纸浆立刻用自来水稀释至 0.2 g/dL, 测定其打浆度(°SR). 纸浆强度性能检测项目和方法参照国家标准进行测定^[5].

1.2.5 酶处理过程 调整浆浓和 pH, 并把该浆样移入酶反应器中. 恒温(45 °C)加入定量酶液, 控制反应条件和时间. 其中, 酶添加量为单位绝干浆中添加以 CMC 酶活为基准的单位数(U/g).

2 结果与讨论

2.1 纤维素酶处理强度对草浆滤水性能的影响
酶处理强度主要包括酶用量和酶处理时间. 为

评价酶用量和酶处理时间对草浆滤水性能的影响, 在一定酶处理条件下, 用 L22 酶样来处理草浆, 利用正交试验设计的方法来进行研究. 以酶用量(以 CMC 酶活作为酶用量的添加基准, U/g)和酶处理时间为影响因素, 草浆滤水性能改善(即打浆度差值)作为目标参数. 利用正交试验设计了下面的试验, 其正交试验的因素和水平见表 1.

表 1 正交试验的因素及水平

因素 水平	酶用量/ (U/g)	酶处理时间/ min
1	1	30
2	4	60
3	10	90

注 酶处理条件: 45 °C pH 6.0.

利用 $L_9(3^4)$ 正交表^[6], 以打浆度为目标参数, 用打浆度差值表示纸浆滤水性能的改善程度. 对正交试验结果进行方差分析得到表 2 结果. 表 2 方差分析结果表明, 酶用量(A 因素)对草浆滤水性能的改善具有显著的影响, 而酶处理时间(B 因素)对草浆滤水性能的改善无显著影响. 这表明, 在纤维素酶对草浆滤水性能的改善过程中, 酶用量是构成酶处理强度的关键因素. 对草浆滤水性能改善的影响显著次序为: 酶用量、酶处理时间.

表 2 双因素方差分析表

方差分析	平方和	自由度	平均平方和	F	$\alpha_{0.05}$	显示性
A	8.69	2	4.345	26.28	6.94	※※
B	0.129	2	0.0645	0.39		
误差	0.661	4	0.1653			
总和	9.48	8				

注 $\alpha_{0.01}$ 为 18.0

为进一步研究酶用量对草浆滤水性能的影响, 进行了相关试验, 在酶处理时间为 30 min 时, 测定不同酶用量时的草浆的打浆度值, 其试验结果见图 1.

由图 1 可见, 在试验范围内, 当酶处理时间为 30 min 时, 随着酶用量的增加, 打浆度降低较快, 并在酶用量为 4 U/g 时, 草浆打浆度达到最低值. 其后随着酶用量的增加, 打浆度呈缓慢上升趋势. 所以, 酶用量对草浆滤水性能的改善有一最佳值, 并在酶用量 1~4 U/g 范围内, 酶改性效果较为明显.

在研究酶处理时间对草浆滤水性能的影响过

程中,当酶用量为 1 U/g 时,测定不同酶处理时间草浆的打浆度值,其试验结果见图 2.由图 2 可看出,酶处理时间 30 min 内,浆的打浆度降低较快,其后浆的打浆度降低趋缓.当酶处理 2 h 之后,浆的打浆度逐渐趋于一恒定值.因此,酶处理时间在 30 min 时,草浆滤水性能改善效果明显.

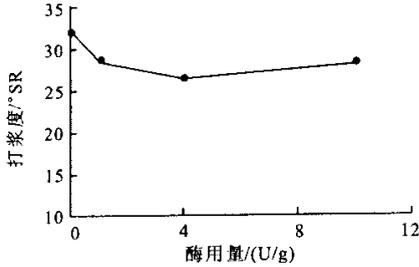


图 1 酶用量对草浆打浆度的影响

Fig.1 Effect of enzyme dosage on the beating degree of bleached wheat straw pulp

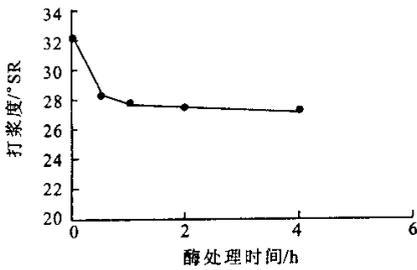


图 2 酶处理时间对草浆打浆度的影响

Fig.2 Effect of enzyme treatment time on the beating degree of bleached wheat straw pulp

如果将酶用量和酶处理时间综合起来考虑,调节酶处理强度,对酶样 L22 来说,草浆滤水性能改善最佳的酶处理强度为:酶用量 4 U/g,酶处理时间 30 min.由此可看出,酶用量较低,酶处理时间较短.这可能是由于草浆经过脱木素处理,木素含量较低,草浆的纤维素结晶度较低,而且草浆纤维结构较松弛,纤维孔隙较大的缘故.

2.2 CMC 酶活力、FPA 酶活力和聚木糖酶活力对草浆打浆度的影响

通过纤维素酶系对草浆滤水性能影响的研究表明,复合酶系中的 CMC 酶、FPA 酶以及聚木糖酶对草浆酶改性效果的贡献大小不同,各种酶组分的协同作用促进了酶改性作用,使纸浆滤水性能得到了较大的改善.在纸浆酶改性过程中,以哪种酶活作为添加基准,一直是该领域学者们非常感兴趣的问题.为此,设计了纤维素酶复合酶系中 CMC 酶活力、FPA 酶活力和聚木糖酶活力与纸浆打浆度变

化的关系试验.把初始打浆度为 32 °SR 的草浆,用 PFI 磨打浆至 47.6 °SR,然后分别用 L22 和 Novo 酶样处理打浆后的草浆,测定经 30 min 酶处理后浆的打浆度,其试验结果见图 3~5.

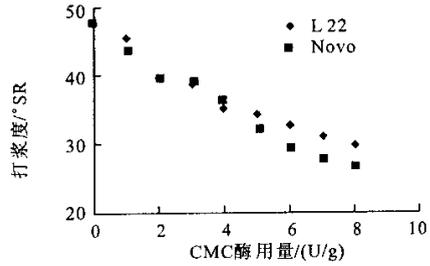


图 3 CMC 酶活力与草浆打浆度的关系

Fig.3 Relation between CMC enzymatic activity and beating degree

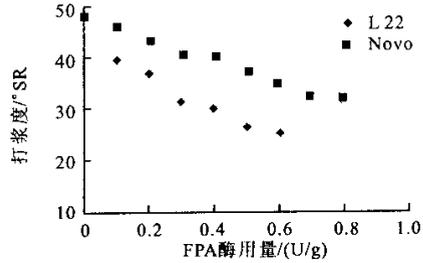


图 4 FPA 酶活力与草浆打浆度的关系

Fig.4 Relation between FPA enzymatic activity and beating degree

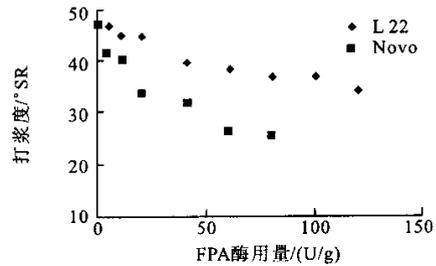


图 5 聚木糖酶活力与草浆打浆度的关系

Fig.5 Relation between xylanase activity and beating degree

由图 3~5 可看出,在一定的酶用量范围内,酶样中某种酶活力与草浆打浆度之间呈现线性关系.如果忽略不同酶系种类的影响,只考虑酶系中某种酶用量,则酶系中 CMC 酶活力、FPA 酶活力和聚木糖酶活力与纸浆打浆度线性相关的显著性差别较大.把 3 种酶活力与纸浆打浆度分布分别进行回归处理,得到 3 条回归直线,并计算出回归方程的相

关系数,其试验结果见表 3.

表 3 复合酶系 CMC 酶、FPA 酶以及聚木糖酶活力与草浆打浆度关系的回归方程和相关系数

Tab.3 Regression equation and correlation coefficient of relation between beating degree and CMC 'ase ,FPA or xylanase activity in the cellulase system

项 目	回 归 曲 线	相 关 系 数
CMC 酶活力~打浆度	$y = -2.425x + 46.19$	-0.9707
FPA 酶活力~打浆度	$y = -21.78x + 44.57$	-0.7656
聚木糖酶活力~打浆度	$y = -0.1184x + 43.50$	-0.6553

由数理统计分析^[5]可知,回归方程的相关系数越大(越接近于 1),表示两者之间的线性相关越显著.由表 3 可知,CMC 酶活力与草浆打浆度回归方程的相关系数为 -0.9707,FPA 酶活力与草浆打浆度回归方程的相关系数为 -0.7656,聚木糖酶活力与草浆打浆度回归方程的相关系数为 -0.6553,这说明复合酶系中的 CMC 酶活力与草浆打浆度之间的线性相关显著.由此可得出这样的结论:在漂白化学浆酶改性过程中,酶用量的添加基准可以用每克绝干化学浆所添加的 CMC 酶活力单位数来表示(CMC 'ase/每克纸浆 U/g).

2.3 酶改性对草浆强度性能的影响

酶处理对草浆滤水性能有较明显的改善,但对浆强度性能的影响也是衡量纸浆酶改性有无实际应用价值需要考虑的一个重要方面.表 4 是 L22 纤维素酶处理强度对草浆强度性能的影响.由表 4 可以看出,酶处理强度为:酶用量 4 U/g,时间 30 min 时,浆的滤水性能浆改善最明显,浆的强度也有所改善.这可能是酶对纤维表面的纤维素无定形区域

和半纤维素存在区域进行有限水解,以及部分细小组分被酶解溶出的缘故.这说明适当的酶处理强度,可使纸浆的滤水性能和强度得到改善,如果酶处理强度过大时,会对纸浆强度性能产生不利的影响.

表 4 酶处理强度对草浆强度的影响(60 g/m²)

Tab.4 Effect of enzymatic treatment intensity on the hand-sheet strength properties of the pulp(60 g/m²)

CMC 酶为基 准的加酶 量/(U/g)	打浆 度/ (°SR)	裂断 长/ km	耐破指数/ (kPa·m ² / g)	撕裂指数/ (mN·m ² / g)	脆裂 度/ %
0	32.0	5.51	3.61	4.20	40.1
0.5	31.1	5.61	3.72	4.47	25.5
1.0	28.5	5.77	3.76	4.78	27.9
2.0	27.4	5.93	3.81	4.68	15.9
4.0	26.4	6.01	3.75	4.88	22.1
6.0	26.8	5.80	3.69	4.66	24.6
10.0	28.2	5.92	3.72	4.52	16.1

注 酶处理时间为 30 min.

3 结 论

通过纤维素酶处理强度对草浆改性的研究可得出以下结论:

- 1) 在草浆酶改性中,酶用量对草浆酶改性效果的影响比酶处理时间的影响更加显著.
- 2) 在草浆酶改性中,酶用量以 CMC 酶活力为添加基准,酶用量与纸浆的打浆度之间的线性相关程度最高.
- 3) 在草浆酶改性中,适当的酶处理,在保持纸浆强度的同时浆的滤水性会得到较明显的改善.

参考文献:

[1] 邝仕均. 麦草浆抄造性能的研究[J]. 中国造纸, 1989, 8(2): 3-12.
 [2] Miller G L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar[J]. Anal Chem, 1959, 31(3): 426-428.
 [3] Mandels M. Measurement of saccharifying cellulase[J]. Biotech Bioeng, 1976, 6: 21-34.
 [4] Bailey M J. Interlaboratory testing of methods for assay of xylanase activity[J]. J Biotech, 1992, 23: 257-270.
 [5] 轻工业标准编辑出版委员会. 造纸工业测试方法标准汇编[M]. 北京: 轻工业出版社, 1990. 247-289.
 [6] 无锡轻工业学院. 概率统计[M]. 北京: 轻工业出版社, 1983.

(责任编辑 杨 萌)