

漆酶处理对木材性能的影响

王 鹏¹, 顾正彪^{*1,2}, 程 力¹, 洪 雁¹

(1. 江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214122; 2. 食品科学与技术国家重点实验室, 江南大学, 江苏 无锡 214122)

摘要: 采用环境扫描电镜、差示扫描量热仪、光学接触角测量仪等手段研究了漆酶处理对木材表面结构、热力学性质、表面浸润性以及持水力性能的影响。结果表明:漆酶处理后木材出现表面壳状木质素覆盖层被部分移去并出现孔洞、木材玻璃化转变温度下降、表面浸润性提高、持水能力增强等有利于人造板生产的性能变化。验证实验表明,漆酶处理后木材的加工性能得到了提高。

关键词: 漆酶; 木质素; 木材; 性能

中图分类号: TS 611; Q 814.9 文献标志码: A 文章编号: 1673—1689(2012)09—0991—05

Effect of Modification by Laccase on Property of Wood Material

WANG Peng¹, GU Zheng-biao^{*1,2}, CHENG Li¹, HONG Yan¹

(1.School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China, 2.State Key Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: In this paper the effect of laccase treatment on wood was studied by SEM, DSC, Contact angle measuring instrument. It was found that with the treatment by laccase, the encrusting substances of lignin on the wood surface were removed partly and some pores appeared. As compared with the control wood, Tg of the laccase-treated wood was decreased, the surface of the wood was easier to infiltrate and the water-holding capability was increased. It was thought that these influences were good for the production of wood-based panels. Validation experiments showed that the performance of timber processing was improved.

Keywords: laccase, lignin, wood, property

近年来,由于木材资源日益紧张^[1],我国林业工业的发展受到严重制约。发展木材高效综合利用,充分利用采伐剩余物、加工剩余物和低劣木材发展人造板,是解决木材供需矛盾的有效措施^[2]。木材主要由纤维素、半纤维素、木质素三种物质组成,三者约占木材总重的 97%~99%,其中木质素约占木材

总重的 15%~35%^[3]。木质素是仅次于纤维素的储量最丰富的天然可再生资源^[4],也是自然界惟一能提供可再生芳香基化合物的非石油资源。漆酶是一种含 4 个铜离子的多酚氧化酶 (polyphenoloxidase, EC1.10.3.2),广泛存在于担子菌、半知菌和子囊菌中^[5]。研究发现:在氧气存在的条件下,漆酶能够催

收稿日期: 2011-12-16

基金项目:江苏省科技支撑(工业)计划项目(BE2011015);2011 年度高校科研成果产业化推进项目(JHB2011-28)。

* 通信作者:顾正彪(1965—),男,江苏阜宁人,工学博士,教授,博士研究生导师,主要从事淀粉化学方面的研究。E-mail:foodstarch@yahoo.cn

化酚羟基进行单电子氧化还原反应,产生酚氧自由基和水^[6],酚氧自由基进一步发生聚合反应从而使木材纤维间产生胶合作用。随着漆酶的日益商品化,漆酶的应用取得了突破性进展。但目前关于漆酶处理对木材性能影响的研究还很少。作者研究了漆酶处理对木材表面结构、热力学、表面能及持水力性能的影响,为日后漆酶在木材工业中的应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验原料

实验所用杨木刨花、杨木单板(厚度为1.5 mm);均购于无锡东风桥木材市场;漆酶:由Novozymes公司提供,商品名NS 51003,酶活800 U/mL;失活漆酶液为漆酶液经沸水浴保温20 min

制得。

1.2 主要仪器与设备

Quanta-200型扫描电镜:荷兰FEI公司产品;Pyris 1型差示扫描热量仪:美国PerkinElmer公司产品;OCA40光学接触角测量仪:德国dataphysics公司产品;RJ-LD-IIB离心机:无锡瑞江有限公司产品;WL分样筛:新乡市未来机械设备有限公司产品;DHG-9055A型电热鼓风干燥箱:上海一恒科技有限公司产品;DKB-501A型超级恒温水浴:上海森信实验仪器有限公司产品。

1.3 实验方法

1.3.1 待测样品的制备 将所购杨木刨花粉碎后采用60目筛网进行筛分,取60目筛上木屑。将所得木屑及所购杨木单板分别采用水、漆酶、失活漆酶进行处理,处理条件见表1。

表1 不同方法处理木材的工艺条件

Tab.1 Process conditions for wood-modification by different methods

组别	处理方式	温度/℃	pH值	时间/h	料液比/(g/mL)	漆酶用量/(U/g)
A	未经任何处理	—	—	—	—	—
B	水	50	4	2	1:20	—
C	漆酶液	50	4	2	1:20	20
D	失活漆酶液	50	4	2	1:20	—

将处理后的木屑沥干并于60℃烘箱中鼓风干燥48 h,观察表面结构。将上述木屑粉碎后采用100目筛网进行筛分,取晒下木粉测热力学性质和持水力。将处理后的单板于60℃烘箱中干燥3 h(不鼓风)测表面浸润性能。

1.3.2 漆酶处理对木材表面结构的影响 将1.3.1中处理后的木屑喷金后采用Quanta-200型环境扫描电镜在15~20 kV电压下观察表面结构并拍照。

1.3.3 漆酶处理对木材热力学性质的影响 将1.3.1中木粉采用Pyris 1型差示扫描热量仪在130~210℃范围内以10℃/min的升温速度进行温度扫描,分析所得样品热力学曲线,得到玻璃化转变温度。

1.3.4 漆酶处理对木材浸润性能的影响 将1.3.1中处理后的单板置于OCA40光学接触角测量仪平台上,在液滴落于单板表面后立即拍照并记下液滴在单板上的静态表面接触角,浸润功(润湿能)按照下式进行计算:

$$W_i = \gamma_{s-g} - \gamma_{s-l} = \gamma_{l-g} \cos \theta$$

其中 W_i 为浸润功,单位J/m²; γ_{s-g} 、 γ_{s-l} 、 γ_{l-g} 分别为木材-空气、木材-水、水-空气界面张力;常温下 γ_{l-g} 值为7.3×10⁻³ N/m。

1.3.5 漆酶处理对木材持水能力的影响 准确称取1.3.1中木粉1.00 g于离心管中,加入100 mL水静置24 h,在离心机中以4 000 r/min转速离心20 min,去除上清液后称沉淀质量 G_1 。持水力采用如下公式进行计算:

$$\text{持水力}/(\text{g/g}) = \frac{(G_1 - m)}{m}$$

其中 m 为所称取的样品的质量,g; G_1 为离心后沉淀的质量,g。

1.3.6 刨花板压制 分别称取一定量未经漆酶处理和经过漆酶处理的木屑,按照施胶量(淀粉胶质量占木屑质量的比重)13%添加自制淀粉胶。搓揉均匀后倒入自制模具中,均匀地压实制成板胚后放到事先升温到170℃的热压机中。调节热压机压力8

MPa 维持 3 min 后,调节热压机压力 12 MPa 再维持 3 min,冷却后取出所制刨花板,在室温下陈化 1 d。

1.3.7 刨花板内结合强度的测定 参照 GB/T17657-1999 中刨花板的内结合强度测试方法测试。

2 结果与讨论

2.1 漆酶处理对木材表面结构的影响

采用 Quanta-200 型环境扫描电镜对经过漆酶处理、失活漆酶液处理以及水处理、未经任何处理的木材表面进行了观察和研究,结果见图 1。由图 1 可知,A 组木材表面有较厚的壳状覆盖层,C 组木材表面壳状覆盖层松散并出现孔洞结构,而 D 组木材表面与 B 组木材表面形态相近,木材表面的壳状覆盖层有所减少,说明失活漆酶液处理与水处理效果等同,对木材表面壳状覆盖层减少起作用的是漆酶。姜笑梅等认为,木材表面的壳状覆盖层是木质素,经过漆酶处理可以使这些壳状的木质素松散并除去^[7]。A.Hütermann 等研究认为木材表面的木质素确实能够与漆酶进行反应且反应后的木材中纤维更为暴露有利于纤维板生产^[8]。可以预测,漆酶处理后木材表面壳状物质变得松散并出现孔洞有利于人造板生产中胶液的渗透,提高胶液渗透粘结,从而提高人造板的胶合强度。

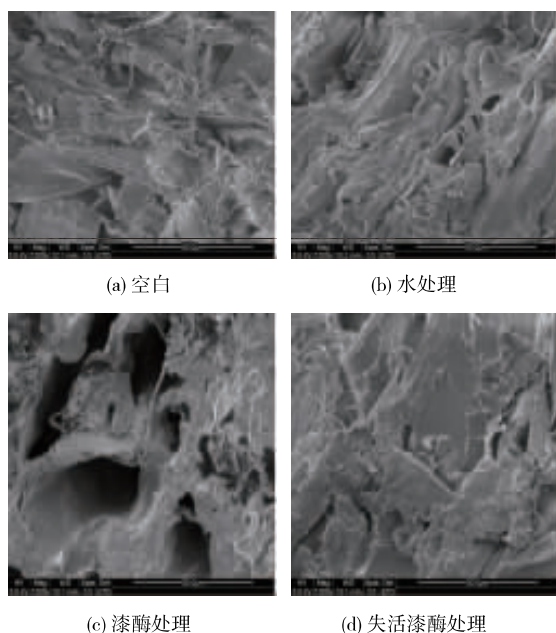


图 1 不同方法处理后木材表面电镜扫描图

Fig.1 SEM micrographs of wood surface treated by different methods

2.2 漆酶处理对木材热力学性能的影响

采用 Pyris 1 型差示扫描热量仪对所制样品玻璃化转变温度进行研究,结果见表 2。由表 2 可知,A 组木材玻璃化转变温度为 176.54 °C,与文献书籍报道相近。C 组木材的玻璃化转变温度由 176.54 °C 降低到 158.70 °C,发生了明显的下降;D 组与 B 组处理效果相近,木材的玻璃化转变温度稍有下降;E 组木材玻璃化转变温度下降最为明显,下降幅度达到 30.75 °C。

表 2 不同处理方式对木材玻璃化转变温度的影响

Tab.2 Effects of different treatment methods on the Tg of wood material

组别	处理方式	玻璃化转变温度/°C
A	空白	176.54
B	水处理	172.22
C	漆酶处理	158.70
D	失活漆酶处理	170.13
E	85 °C 浸泡 1 h	145.79

木材主要由纤维素、半纤维素、木质素组成,在绝干状态下木材的玻璃化转变温度高达 150~220 °C。已有研究表明,水是木材有效的增塑剂,人造板生产中常需要对木材进行高温水煮以降低木质素玻璃化转变温度而使木材软化。本实验表明,漆酶液在较低温度下保温 2 h,可有效降解木质素从而降低木材的玻璃化转变温度,可代替传统人造板加工中的高温水煮等高耗能方法,从而降低木材加工中的能耗水耗。此外,作为热塑性高分子的木质素是天然的木材胶粘剂,在温度高于其玻璃化转变温度的条件下,木质素高分子开始布朗运动而软化并产生粘着力。当温度低于其玻璃化转变温度时,木质素高分子的运动又被冻结成玻璃状固态形成表面包裹层,使得木材内部纤维素半纤维素被紧紧包裹固定,从而木材强度得到提高^[9]。笔者认为,漆酶处理后木材玻璃化温度的降低,有利于木材在人造板制造过程中热压阶段这种“固态-软化-固化”过程的发生,从而充分利用木质素这一天然的木材胶粘剂增强木制品的结合强度。

2.3 漆酶处理对木材表面浸润性能的影响

固-气界面变为固-液界面时,每单位面积上获得的能量称为浸润功。接触角和浸润功的大小可以表征材料的浸润性。接触角 θ 越小,则 $\cos\theta$ 越大,相

应的浸润功 W , 越大, 即浸润性越好^[10]。采用 OCA40 光学接触角测量仪对所制样品进行表面接触角的测定, 结果见图 2 和表 3。结果显示, A 组木材相比, 水在 C 组木材表面的表面接触角有明显的降低, 浸润功明显增大; 而 D 组与 B 组处理效果相近, 水在木材表面接触角略有降低, 浸润功略有增大。由此说明, 经漆酶处理后的木材表面浸润性更好, 这与 2.1 中结论相吻合。根据上述结果可以预测, 在木材加工业中胶液在漆酶处理后的木材表面更易铺展形成更强的凝聚粘结力, 从而提高粘结效果。

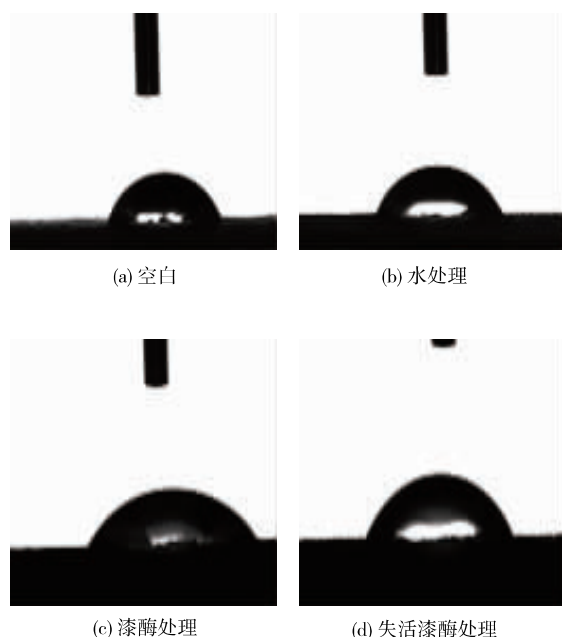


图 2 水在不同方法处理后的木材表面的铺展情况

Fig.2 Water-infiltration conditions on the surface of wood treated by different methods

表 3 水在不同方法处理后的木材表面的浸润角及浸润功

Tab.3 Infiltration angle and infiltration energy of wood treated by different methods

组别	处理方式	接触角/ $^{\circ}$	浸润功/ $(\times 10^{-3} \text{ J/m}^2)$
A	空白	69.0	2.62
B	水处理	63.5	3.26
C	漆酶处理	50.3	4.66
D	失活漆酶处理	64.0	3.20

2.4 漆酶处理对木材持水力的影响

通过对所制 4 组样品进行持水力测定, 结果见表 4。由表 4 可以看出, B、D 两组木材持水力比 A 组木材持水力稍有增加, 而 C 组木材的持水能力与

A 组相比增加了 25.8%。木材主要由纤维素、半纤维素、木质素组成, 其中纤维素和半纤维素构成木材的骨架, 而木质素包裹在纤维素和半纤维素外部对纤维素、半纤维素形成有力支撑。漆酶处理后木材表面的壳状木质素松散且部分被除去, 使得内部纤维素和半纤维素部分暴露。由于纤维素和半纤维素持水能力很强, 从而使得漆酶处理后的木材持水能力有明显增加。根据上述持水性能变化可以预测: 在人造板加工中, 漆酶处理后的木材表面木质素被部分除去, 内部纤维部分暴露从而更容易相互接触形成整体, 同时内部纤维也更易与胶液结合从而使所制人造板有更强的结合强度。

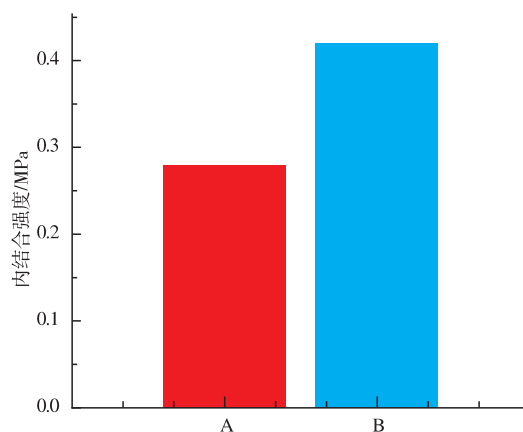
表 4 不同处理方法对木材持水力的影响

Tab.4 Effects of different treatment methods on water-holding capacity of wood

组别	处理方式	持水力/(g/g)
A	空白	8.06
B	水处理	8.97
C	漆酶处理	10.14
D	失活漆酶处理	9.02

2.5 漆酶处理对所制刨花板内结合强度的影响

由图 3 可以看出, 漆酶处理后的木屑压制的刨花板内结合强度达到 0.42 MPa, 明显高于未经漆酶处理的木屑所压制的刨花板的内结合强度 0.28 MPa。结果表明, 漆酶处理木质原料有利于提高木材的加工性能, 提高木制品的产品性能。



A 为未经漆酶处理的木屑压制的刨花板

B 为经漆酶处理后的木屑压制的刨花板

图 3 漆酶处理对所制刨花板内结合强度的影响

Fig.3 IB of particleboards produced by different methods

3 结 语

通过对漆酶处理前后及失活漆酶和水处理的木材样品的理化性能进行分析,结果表明:漆酶处理后木材表面壳状覆盖层明显松散且部分被除去,形成孔洞结构,且表面润湿性和持水能力显著提高。木材的这些性能变化在人造板制造及木材加工中将降低木材加工中软化阶段的水耗及能耗,同时提高胶液在木材表面的铺展和渗透增强胶液的凝聚粘结和渗透粘结,从而提高胶液粘结效果。此外,漆酶处理还能得木质素这一天然木材胶粘剂,在热压过程中经历玻璃化转变形成粘结力,从而得到有

效利用,使木制品的强度得到提升。应用实验结果表明,经过漆酶处理的木屑压制的刨花板内结合强度明显高于未经漆酶处理的木屑压制的刨花板,进一步说明漆酶处理能够提高木材的加工性能,提高木制品的产品质量。

随着林业资源的日益匮乏和人们生活水平不断提升对木材加工业的需求日益旺盛,发展木材高效综合利用是解决上述矛盾的有效措施。深化木材基本性能研究,通过漆酶及其他手段对木材进行处理以优化木材的加工性能是高效利用木材、提高木制品性能的重要途径。

参考文献:

- [1] 顾杰,顾忠盈.我国进口木材需求及数量变化分析[J]. 广州农业科学,2009(10):199-202.
GU Jie, GU Zhong-ying. Mutation analysis of Chinese import timber in requirement and quantity[J]. *Guangzhou Agriculture Science*, 2009(10):199-202. (in Chinese)
- [2] 李康球.木材胶粘剂五十年的发展及今后预测[J]. 中国胶粘剂,2003,9(2):38-40.
LI Kang-qiu. Development of wood adhesive in the past 50 years and its prospect in the future[J]. *China Adhesives*, 2003, 9(2):38-40. (in Chinese)
- [3] 徐有明.木材学[M].北京:中国林业出版社,2006:96-97.
- [4] Gosselink R J A, Snijder M H B, Kranenbarg A, et al. Characterisation and application of Nova Fiber lignin[J]. *Industrial Crops and Products*, 2004, 20:191-203.
- [5] Petri Widsten, Andreas Kandelbauer. Laccase applications in forest products industry: A review[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2008, 42:293-307.
- [6] Yaropolov A I, Skorobogatko O V, Vartanov S S, et al. Laccase: properties, catalytic mechanism, and applicability [J]. *Appl Biochem Biotechnol*, 1994, 49(3):257-280.
- [7] 姜笑梅, 刘晓丽, 朱家琪, 等. 漆酶处理对木质纤维和纤维板微细结构的影响[J]. 电子显微镜学报, 2005, 5(24):484-488.
JIANG Xiao-mei, LIU Xiao-li, ZHU Jia-qi, et al. Influence of laccase treatment on microstructure of wood fiber and fiberboard[J]. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*, 2005, 5(24):484-488. (in Chinese)
- [8] A Hütermann, C Mai, A Kharazipour. Modification of lignin for the production of new compounded materials[J]. *Appl Biochem Biotechnol*, 2001, 55:387-394.
- [9] 蒋挺大.木质素(第二版)[M]. 北京:化学工业出版社,2009:49-50.
- [10] 特伦斯·科斯格雷夫.胶体科学-原理、方法与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2009:150-154.