

# 新型 AU 系列木聚糖酶预处理对杨木硫酸盐浆 漂白性能的影响



YANG Gui-hua

杨桂花<sup>1,2</sup>, 王治艳<sup>1</sup>, 陈嘉川<sup>1</sup>, 陈克复<sup>2</sup>

(1. 山东轻工业学院 制浆造纸省级重点学科, 山东 济南 250353;

2. 华南理工大学 制浆造纸国家重点实验室, 广东 广州 510640)

**摘 要:** 采用 AU 系列不同型号木聚糖酶对杨木硫酸盐浆进行了漂白预处理。实验结果显示, AU 系列木聚糖酶比较适于杨木硫酸盐浆漂白预处理。AU-1 木聚糖酶在温度 75 °C, 酶用量 10 IU/g (以绝干浆计, 下同), pH 值为 7 的预处理条件下, 漂白纸浆白度 (ISO, 下同) 为 78.1 %, 与未经过酶预处理的漂白纸浆相比, 纸浆白度提高 1.8 个百分点; AU-2 木聚糖酶最佳预处理条件为温度 90 °C、酶用量 10 IU/g、pH 值 8, 此条件下漂白纸浆白度为 77.6 %, 白度提高 1.1 个百分点; AU-3 木聚糖酶最佳预处理温度为 70 °C, 酶用量为 10 IU/g 和 pH 值为 8 时, 漂白纸浆白度高达 78.9 %, 白度提高 2.7 个百分点。AU 系列木聚糖酶预处理可改善杨木硫酸盐浆的漂白性能, 降低漂白化学药剂用量。AU-3 木聚糖酶助漂效果好于 AU-1 和 AU-2 木聚糖酶。

**关键词:** 杨木硫酸盐浆; 木聚糖酶; 预处理; 漂白

中图分类号: TQ351.0; TS712

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2009)S0-0133-05

## Effects of Pretreatment by New AU-Xylanase on Bleachability of Poplar Kraft Pulp

YANG Gui-hua<sup>1,2</sup>, WANG Zhi-yan<sup>1</sup>, CHEN Jia-chuan<sup>1</sup>, CHEN Ke-fu<sup>2</sup>

(1. Shandong Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, Shandong Institute of Light Industry, Jinan 250353, China;

2. State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** The effects of AU xylanases pretreatment on bleachability of poplar kraft pulp were studied. The results showed that AU xylanases were suitable for the bleaching pretreatment of poplar kraft pulp. The resulting brightness of AU-1 xylanase-treated pulp was 78.1 % (ISO, same as in following) under the optimum pretreatment conditions of temperature 75 °C, 10 IU/g (as oven dry pulp), and pH value 7.0, 1.8 percentage point higher than that of the non-pretreated pulp. For AU-2 xylanase pretreatment, the optimal conditions were 90 °C, 10 IU/g and pH value 8.0, on which the resulting brightness of the treated pulp reached 77.6 %, an increase of 1.1 percentage point, compared with that of non-pretreated pulp. The resulting brightness of AU-3 xylanase-pretreated pulp was 78.9 using pretreatment temperature 70 °C, dosage of AU-3 xylanase 10 IU/g and pH value 8.0, respectively, and an increase of 2.7 percentage point. Bleachability of poplar kraft pulp can be improved by AU xylanases pretreatment, and the cost of bleaching chemicals can be reduced as well. The pretreatment effectiveness of AU-3 xylanases is superior to those of AU-1 and AU-2 xylanases.

**Key words:** poplar kraft pulp; xylanases; pretreatment; bleaching

木聚糖酶是降解半纤维素木聚糖的一组酶的总称, 酶系的组成比较复杂。木聚糖酶在制浆造纸工业中有着广泛的应用前景, 它可以应用于生物制浆、纸浆漂白、废纸二次纤维回收及纸张表面处理等, 特别是其在纸浆生物漂白中的巨大应用潜力早已引起国内外同行的高度关注<sup>[1-6]</sup>。研究发现<sup>[7-9]</sup>, 无论是阔叶材还是针叶材硫酸盐浆及其他非木材化学浆, 无论是与传统的氯漂序配合还是与先进的无氯漂序

收稿日期: 2009-06-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30671648); 山东自然科学基金资助项目(Y2007D41); 山东大学微生物技术国家重点实验室基金(MK01); 山东省教育厅国际合作项目(无编号)

作者简介: 杨桂花(1966-), 女, 山东潍坊人, 教授, 博士, 研究方向为速生林高得率制浆技术和制浆造纸绿色化学技术。

相配合,采用木聚糖酶处理均可以促使纸浆中残余木质素的降解和溶解性木质素的抽除,不但可以提高纸浆的白度和白度稳定性,改善纤维的滤水性和抄造性能,而且可以减少后续漂白化学试剂的用量,从而降低纸浆漂白对环境产生的污染。本研究以硫酸盐杨木浆为主要原料,用 AU 系列木聚糖酶进行预处理后再用氯化-碱抽提-次氯酸盐处理(CEH)漂白。对几种新型 AU 系列木聚糖酶的预处理条件进行了优化。

## 1 实验

### 1.1 原料

纸浆为硫酸盐法杨木浆。制浆条件为用碱量 17% (以氧化钠计),硫化度 20%,蒸煮最高温度 165℃,液比 1:4,升温时间 90 min,保温时间 120 min。纸浆卡伯值为 19.25。

木聚糖酶 AU-1、AU-2 和 AU-3 取自中国农业大学,为液体状酶。木聚糖酶 AU-1 酶活 635.25 IU/mL,木聚糖酶 AU-2 酶活 75.61 IU/mL,木聚糖酶 AU-3 酶活 269.13 IU/mL(木聚糖酶 AU-PE89 酶活为 29 571.78 IU/g)。

### 1.2 实验方法

**1.2.1 木聚糖酶预处理** 实验在聚乙烯塑料袋内进行。称取 15 g 绝干浆并调好浆浓,按照拟定的各种酶预处理工艺条件和实验步骤,调节酶反应 pH 值,将酶液加入袋中,与浆混合均匀后,放入恒温水浴锅内进行恒温处理。在恒温处理过程中每间隔 15 min 取出均匀混合一次,以保证酶液与纸浆混合均匀。

**1.2.2 CEH 三段漂白** 实验在聚乙烯塑料袋内进行。称取 15 g 绝干浆,按照拟定的实验步骤,先用盐酸或氢氧化钠调节 pH 值,均匀混合所需药液后倒入袋中,将药液与浆混合均匀,然后放入恒温水浴锅内进行恒温漂白。在漂白过程中每间隔 15 min 取出揉搓以使药液与纸浆混合均匀。经过和未经过酶预处理的纸浆漂白同时进行。

### 1.3 分析与检测<sup>[10]</sup>

**1.3.1 pH 值的测定** 漂白过程中 pH 值用 PHS-3C 型精密 pH 计测定。

**1.3.2 黏度的测定** 按 GB 1548-1989 铜乙二胺法测定。

**1.3.3 纸浆白度测定** 纸浆白度用 YQ-Z-48B 白度测定仪测定。

## 2 结果与讨论

在 CEH 三段漂白之前,加入 AU 系列木聚糖酶进行预处理。CEH 三段漂白工艺条件为 C 段用氯量为 5%,浆浓 3%,时间 30 min,室温,初始 pH 值小于 2;E 段用碱量 2%,浆浓 5%,时间 60 min,温度 60℃;H 段用氯量为 2.5%,浆浓 5%,时间 90 min,温度 38~40℃,初始 pH 值 > 11。经过和未经过木聚糖酶预处理的纸浆同时进行 CEH 漂白,以提高漂白结果的可比性。前期试验结果显示 AU 系列木聚糖酶预处理 pH 值对纸浆漂白结果的影响较温度和时间显著,因此,重点探讨 AU-1、AU-2 和 AU-3 木聚糖酶预处理 pH 值对杨木硫酸盐浆 CEH 漂白结果的影响。

### 2.1 AU-1 木聚糖酶预处理对漂白结果的影响

在前期实验基础上制定了杨木浆 AU-1 木聚糖酶预处理工艺条件,固定预处理温度 75℃,酶用量 10 IU/g(以绝干浆计,下同),时间 60 min,浆浓为 8%,主要探讨酶预处理 pH 值对漂白结果的影响,实验结果见图 1。未经过木聚糖酶预处理漂白纸浆白度(ISO,下同)为 76.3%,黏度为 605 mL/g,纸浆得率为 96.2%。

图 1(a~c)表明,与未经过酶预处理漂白纸浆相比,经过 AU-1 木聚糖酶预处理,杨木硫酸盐 CEH 漂白浆的白度均有较大幅度提高。纸浆白度随 pH 值的增加呈现先上升后下降的趋势,而纸浆黏度随纸浆白度的升高而降低。预处理 pH 值对漂白纸浆得率的影响不明显。当预处理 pH 值为 6 和 7 时,AU-1 木聚糖酶助漂效果较好,纸浆白度超过 78%。当 pH 值高于 7 纸浆白度开始降低,这说明,酶预

处理效果随 pH 值的不同而变化。当酶预处理 pH 值为 5 时,纸浆黏度最高,白度提高 1.3 个百分点。当酶预处理 pH 值为 6 时,虽然纸浆白度最高,但纸浆黏度最低,这说明部分木质素-碳水化合物复合体(LCC)的降解使小分子组分增加。纸浆黏度主要用以测定纤维素分子链的平均长度,可表示漂白过程中纤维素被降解破坏的程度,当纤维素被降解时,分子链断裂,纤维素平均长度降低,纸浆黏度下降。因此,在漂白过程中应尽量避免纤维素和半纤维素的降解,纸浆黏度对纸浆和纤维的物理性质和机械性质有明显影响。综合考虑纸浆白度和黏度,AU-1 木聚糖酶最佳预处理 pH 值为 7,此条件下漂白纸浆白度和黏度较理想,纸浆白度为 78.1%,白度提高 1.8 个百分点,纸浆黏度为 569 mL/g。

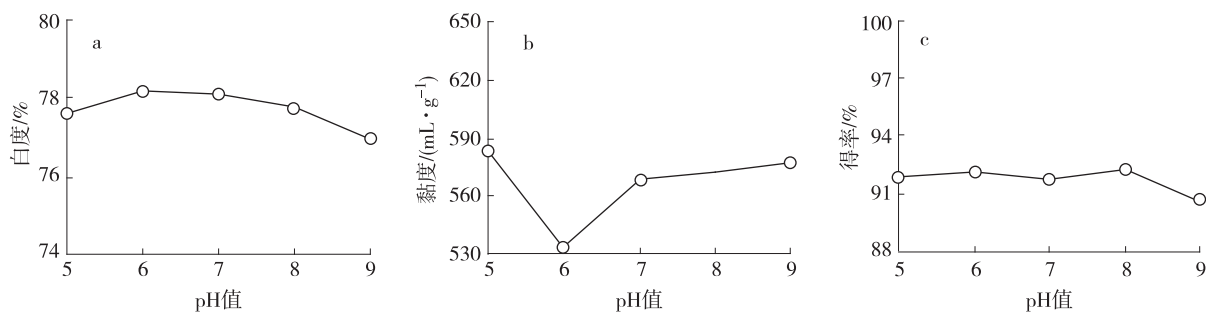


图 1 AU-1 木聚糖酶预处理 pH 值对漂白纸浆白度 (a)、黏度 (b) 和得率 (c) 的影响

Fig. 1 Effects of AU-1 xylanase pretreatment pH value on brightness (a), viscosity (b) and yield (c) of the bleached pulp

## 2.2 AU-2 木聚糖酶预处理对漂白结果的影响

根据 AU-2 木聚糖酶的特性,制定 AU-2 木聚糖酶预处理条件为温度 90 °C,酶用量 10 IU/g,时间 60 min,浆浓 8%,主要探讨木聚糖酶预处理 pH 值对漂白结果的影响,结果见图 2。未经过木聚糖酶预处理漂白纸浆白度为 76.5%,黏度为 599 mL/g,纸浆得率为 93.5%。

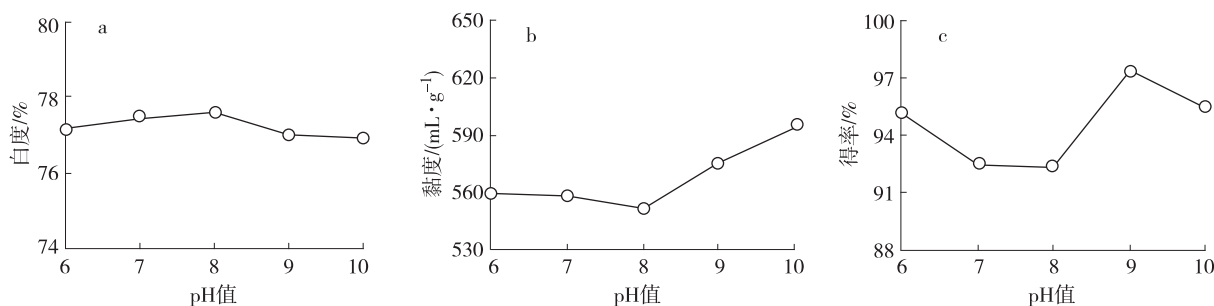


图 2 AU-2 木聚糖酶预处理 pH 值对漂白纸浆白度 (a)、黏度 (b) 和得率 (c) 的影响

Fig. 2 Effects of AU-2 xylanase pretreatment pH value on brightness (a), viscosity (b) and yield (c) of the bleached pulp

从图 2(a~c)可以看出,与未经过酶预处理漂白纸浆相比,经过 AU-2 木聚糖酶预处理,杨木硫酸盐 CEH 漂白浆白度均有提高,但白度提高幅度较小。AU-2 木聚糖酶助漂效果不及 AU-1 木聚糖酶。预处理 pH 值为 6~8 时,AU-2 木聚糖酶助漂效果较好,漂白浆白度达最高值 77.6%。当 pH 值高于 8 时,漂白浆白度开始下降。漂白浆黏度随预处理 pH 值的上升呈现先下降后上升的趋势,当 pH 值为 10 时,漂白浆黏度值最高,但此时纸浆白度仅为 76.9%,酶助漂效果最差。漂白纸浆得率随预处理 pH 值的升高呈现较差的规律性。因此,AU-2 木聚糖酶最佳预处理 pH 值选择为 8,此条件下漂白纸浆白度达最大值 77.6%,白度提高 1.1 个百分点,纸浆黏度为 551 mL/g。

## 2.3 AU-3 木聚糖酶预处理对漂白结果的影响

探讨了 AU-3 木聚糖酶预处理 pH 值和酶用量对杨木硫酸盐漂白浆白度、黏度和得率的影响。

### 2.3.1 pH 值对漂白结果的影响

固定酶预处理温度 70 °C,酶用量 10 IU/g,时间 60 min,浆浓 8%。

探讨 pH 值对杨木硫酸盐浆漂白结果的影响,结果见图 3。未经过木聚糖酶预处理漂白纸浆白度为 76.5%,黏度为 592 mL/g,纸浆得率 95.2%。

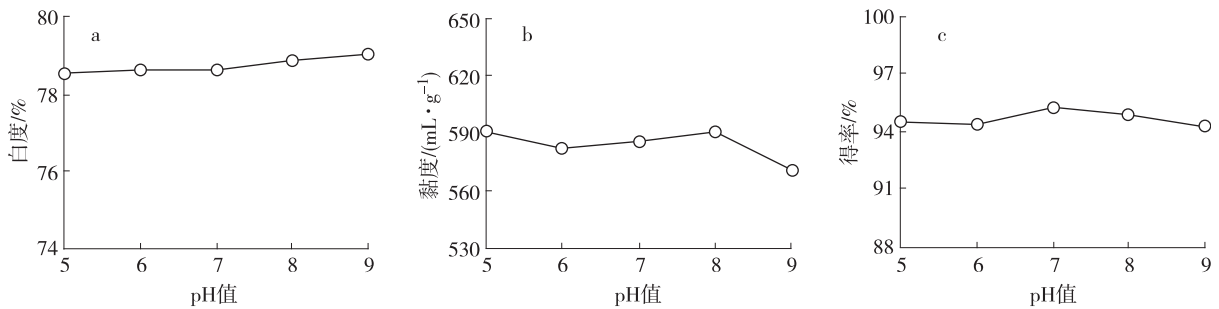


图 3 AU-3 木聚糖酶预处理 pH 值对漂白纸浆白度(a)、黏度(b)和得率(c)的影响

Fig. 3 Effects of AU-3 xylanase pretreatment pH value on brightness(a), viscosity (b) and yield (c) of the bleached pulp

图 3(a~c)显示,与未经过酶预处理漂白纸浆相比,经过酶预处理的杨木硫酸盐漂白浆白度均有大幅度提高,最大可提高 2.5 个百分点。漂白纸浆白度随 pH 值的增大呈上升趋势,漂白浆黏度下降不明显,纸浆得率略有下降。这说明 AU-3 木聚糖酶助漂效果好于 AU-1 和 AU-2 木聚糖酶,而且耐碱性较好。当 pH 值为 8 和 9 时,漂白浆白度均较高,但 pH 值为 9 时漂白纸浆黏度较低,说明纤维降解程度较其它 pH 值严重。因此,选择 AU-3 木聚糖酶最佳预处理 pH 值为 8,此条件下漂白浆白度和黏度较理想,漂白浆白度为 78.9%,白度提高 2.4 个百分点,纸浆黏度为 590 mL/g。

**2.3.2 酶用量对漂白结果的影响** 根据前两组实验数据,选择 AU-3 木聚糖酶预处理条件为温度 70 °C, pH 值 8, 时间 60 min, 浆浓 8%。探讨酶用量对杨木硫酸盐浆 CEH 漂白结果的影响,结果如图 4 所示。未经过木聚糖酶预处理漂白纸浆白度为 76.2%,黏度为 633 mL/g,纸浆得率为 92.6%。

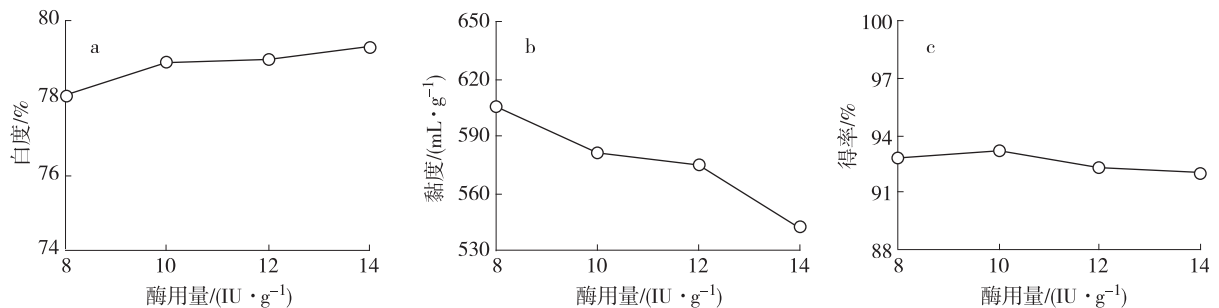


图 4 AU-3 木聚糖酶用量对漂白纸浆白度(a)、黏度(b)和得率(c)的影响

Fig. 4 Effects of AU-3 xylanase dosage on brightness(a), viscosity (b) and yield (c) of the bleached pulp

从图 4(a~c)可以看出,随着 AU-3 木聚糖酶用量的增加,杨木硫酸盐漂白浆的白度呈现上升趋势,但上升幅度不大。而漂白浆黏度变化趋势与白度相反,呈现下降趋势,且下降幅度较大。当 AU-3 木聚糖酶用量逐渐增加时,纸浆得率也呈先上升后下降的趋势。可见,酶用量并不是越多越好,增加酶用量会增加纸浆生产成本。因此,选择酶用量为 10~12 IU/g 时较适宜。综合考虑,选择最佳酶用量为 10 IU/g,此用量下杨木硫酸盐漂白浆白度和黏度较理想,漂白浆白度为 78.9%,白度提高 2.7 个百分点,纸浆黏度为 581 mL/g。

#### 2.4 AU-3 木聚糖酶预处理后 H 段用氯量对漂白结果的影响

根据前面实验数据,选择 AU-3 木聚糖酶预处理条件为温度 70 °C, 酶用量 10 IU/g, pH 值 8, 时间 60 min, 浆浓 8%。探讨了酶预处理后 H 段用氯量对杨木硫酸盐浆漂白结果的影响,结果见表 1。

表 1 中数据显示,当杨木硫酸盐浆漂白至相近白度时,经过 AU-3 木聚糖酶预处理的纸浆 H 段用氯量降低 1%,可节省漂白化学药剂 14%。与相近白度未经过木聚糖酶预处理的漂白纸浆相比,经过酶

预处理的漂白浆黏度和纸浆得率有所提高,这说明木聚糖酶对半纤维素的降解程度低于 C 段和 H 段漂白药剂对纤维素和半纤维素的降解。可见,AU-3 木聚糖酶预处理可明显改善杨木硫酸盐浆的漂白性能,降低漂白化学药剂用量。

表 1 AU-3 木聚糖酶预处理后 H 段用氯量对漂白结果的影响

Table 1 Effect of chlorine dosage in H stage after AU-3 xylanase pretreatment on bleaching results

浆样 samples	H 段用氯量/ dosage of chlorine in H stage	白度/% (ISO) brightness	黏度/(mL·g <sup>-1</sup> ) viscosity	得率/% yield
酶预处理纸浆 pretreated pulp by AU-3 xylanase	1.5	75.3	652	96.2
	2.0	77.1	637	95.7
	2.5	79.0	597	95.1
	3.0	80.1	583	94.3
酶未处理纸浆 non-pretreated pulp by AU-3 xylanase	2.5	76.1	659	95.5
	3.0	77.3	621	94.9
	3.5	78.9	589	93.8

### 3 结论

**3.1** AU-1 木聚糖酶助漂效果较好,杨木硫酸盐浆的漂白性能可得到明显改善。AU-1 木聚糖酶最佳预处理 pH 值为 7,此条件下漂白纸浆白度达最高值 78.1 % (ISO),纸浆白度提高 1.8 个百分点,纸浆黏度为 569 mL/g。

**3.2** AU-2 木聚糖酶助漂效果不明显,酶预处理后杨木硫酸盐浆白度提高幅度较小。AU-2 木聚糖酶的最佳预处理 pH 值为 8,此 pH 值下漂白浆白度为 77.6 %,白度提高 1.1 个百分点,纸浆黏度为 551 mL/g。

**3.3** AU-3 木聚糖酶助漂效果明显,酶预处理后杨木硫酸盐 CEH 漂白浆白度提高幅度较大。AU-3 木聚糖酶最佳预处理 pH 值为 8,酶用量 10 IU/g,此条件下杨木硫酸盐漂白浆白度高达 78.9 %,白度提高 2.7 个百分点,纸浆黏度为 581 mL/g。

**3.4** AU 系列木聚糖酶预处理可改善杨木硫酸盐浆的漂白性能,降低漂白化学药剂用量。其中 AU-3 木聚糖酶助漂效果好于 AU-2 和 AU-1 木聚糖酶。

#### 参考文献:

- [1] 林鹿. 制浆漂白生物技术[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2002:215-219.
- [2] 刘超纲,勇强,余世袁. 低(无)纤维素酶活的木聚糖酶制各途径与潜在应用[J]. 纤维素科学与技术,2001,9(2):56-57.
- [3] 陈嘉川,杨桂花,刘玉. 速生杨制浆造纸技术与原理[M]. 北京:科学出版社,2006.
- [4] GARG A P,ROBERTS J C,MCCARTHY A J. Bleach boosting effect of cellulase-free xylanase of *Streptomyces thermoviolaceus* and its comparison with two commercial enzyme preparations on birchwood kraft pulp[J]. Enzyme and Microbial Technology,1998,22:594-598.
- [5] BISSOON S,CHRISTOY L,SINGH S. Bleach boosting effects of purified xylanase from *Thermomyces lanuginosus* SSBP on bagasse pulp[J]. Process Biochemistry,2002,37:567-572.
- [6] LI X T,JIANG Z Q,LI L T, et al. Characterization of a cellulase-free, neutral xylanase from *Thermomyces lanuginosus* CBS 288. 54 and its biobleaching effect on wheat straw pulp[J]. Bioresource Technology,2005,96:1370-1379.
- [7] SHATALOY A A,PEREIRA H. Effect of xylanases on peroxide bleachability of eucalypt (*E. globulus*) kraft pulp[J]. Biochemical Engineering Journal,2008,40:19-26.
- [8] 刘超纲. 里氏木霉木聚糖酶的选择性合成及其应用基础的研究[D]. 南京:南京林业大学博士学位论文,1999:7.
- [9] 李海龙,陈嘉川,杨桂花. 麦草浆木聚糖酶预处理 HD 漂白研究[J]. 中华纸业,2006,28(1):31-32.
- [10] 全国造纸标准化中心. 造纸工业测试方法标准手册[G]. 2003.