

制浆造纸生物新技术

陈嘉川 杨桂花 庞志强 著



科学出版社

制浆造纸生物新技术

陈嘉川 杨桂花 庞志强 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

以生物催化为主要内容的工业生物技术被视为生物技术的第三次飞跃。该技术将现代生物技术与传统造纸工业相结合,推动了造纸工业的技术进步,提高了生产效率,实现了清洁生产。近 10 年来,已有多项制浆造纸生物技术得到应用,这些技术包括生物漂白、酶法脱墨、树脂障碍的酶法控制和淀粉胶的酶法制备等。本书围绕生物技术在造纸工业的应用研究开发了一些新技术,包括酶促磨浆、酶促消潜、生物帚化和湿部生物调控等,并详细介绍了与上述技术相关的工艺参数、影响因素、纤维质量、纸浆性能及涉及的一些机制问题。

本书可供制浆造纸、林产化工和植物资源工程等相关行业、学科领域的研究人员、工程技术人员、教师和学生等参考。

图书在版编目(CIP)数据

制浆造纸生物新技术/陈嘉川,杨桂花,庞志强著. —北京:科学出版社, 2019. 3

ISBN 978-7-03-042961-2

I. ①制… II. ①陈…②杨…③庞… III. ①制浆造纸工业-生物工程
IV. ①TS7

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 309722 号

责任编辑:周 炜 / 责任校对:郭瑞芝

责任印制:吴兆东 / 封面设计:王 浩

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京中石油彩色印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2019 年 3 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2019 年 3 月第一次印刷 印张:11 1/4

字数:227 000

定价:88.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

生物技术的发展日新月异,其在造纸工业中的应用也越来越广泛。已有的生物技术还在推广中,新兴的生物技术又在不断涌现。基因工程、生物工程和酶工程等广泛渗透到制浆造纸的各个方面。利用生物技术,可以通过生物遗传基因的重组,开发新的优良品种和新的物种;可以通过新陈代谢作用,生产新的有机物质或对某些特定成分进行调控;可以通过酶促反应,改善现有生产工艺或提高效率。

造纸工业的基本原料是植物纤维,化学制浆方法基本是对生物体的化学反应过程,而环境污染物主要是生物体降解的有机物,这是造纸工业可以充分运用生物技术的基础和前提。目前,以改良原料、减轻污染、节能降耗和改善纸浆性能为目的的生物技术,在制浆造纸工业中得到了广泛应用。

本书着重介绍几种用于制浆造纸的新的生物技术,包括酶促磨浆、酶促消潜、生物帚化和湿部生物调控。酶促磨浆技术是利用生物酶对纤维的有限降解和软化作用,实现纤维细胞壁的潜态层离,使纤维在磨浆时易于分离,从而降低磨浆能耗,避免纤维的过度损伤。酶促消潜技术是在纸浆消潜过程中用酶制剂对纸浆进行软化修饰,强化纤维潜态消除,使卷曲纤维伸展,从而解决高得率制浆过程中纤维潜态难消除的问题,改善纤维品质。生物帚化技术是通过生物手段实现或促进纤维的帚化。试验表明,生物酶处理可以起到机械帚化的作用,实现生物帚化,使纤维变得柔软、松弛,增加纤维的比表面积,有利于纤维的交织结合。湿部生物调控是通过添加生物酶改善湿部化学环境,提高纸浆的滤水性能和抄造性能。

本书作者在齐鲁工业大学长期从事制浆造纸生物技术的研究工作,相关研究得到了国家 973 计划前期研究专项(2011CB211705)、国家自然科学基金项目(30671648、30972326、31370580)和山东省自然科学基金重点项目(Z2006B08)等的资助,在此表示衷心的感谢。研究生隋晓飞、董毅、穆永生、曲琳、王伟等参与了部分研究工作,在此一并表示感谢。

限于作者水平,书中难免存在疏漏和不妥之处,敬请读者批评指正。

目 录

前言

第1章 绪论	1
1.1 基因重组技术改良纤维原料	1
1.2 生物制浆	1
1.3 生物漂白	2
1.3.1 半纤维素酶助漂	3
1.3.2 微生物漂白	4
1.3.3 木素酶漂白	4
1.4 酶法脱墨	5
1.5 酶促打浆	7
1.6 废水处理	7
1.7 纸浆改性	8
1.8 树脂障碍控制	9
参考文献	10
第2章 酶促磨浆	11
2.1 纤维素酶的酶促磨浆	11
2.1.1 纤维素酶处理对纸浆磨浆性能的影响	12
2.1.2 纤维素酶处理对纸浆光学性能的影响	13
2.1.3 纤维素酶处理对纸浆强度性能的影响	14
2.1.4 纤维素酶处理对漂白浆光学性能的影响	15
2.1.5 纤维素酶处理对漂白浆强度性能的影响	16
2.1.6 小结	17
2.2 木聚糖酶的酶促磨浆	17
2.2.1 木聚糖酶处理对纸浆磨浆性能的影响	19
2.2.2 木聚糖酶处理对纸浆光学性能的影响	20
2.2.3 木聚糖酶处理对纸浆强度性能的影响	21
2.2.4 木聚糖酶处理对漂白浆光学性能的影响	21
2.2.5 木聚糖酶处理对漂白浆强度性能的影响	22
2.2.6 小结	23
2.3 纤维素酶和木聚糖酶协同酶促磨浆	23

2.3.1	混合酶处理对纸浆磨浆性能的影响	24
2.3.2	混合酶处理对纸浆光学性能的影响	25
2.3.3	混合酶处理对纸浆强度性能的影响	26
2.3.4	混合酶处理对漂白浆光学性能的影响	27
2.3.5	混合酶处理对漂白浆强度性能的影响	28
2.3.6	小结	29
2.4	酶促磨浆应用实例	30
2.4.1	工艺流程	30
2.4.2	酶促磨浆杨木 BCTMP 生产工艺	31
2.5	酶促磨浆作用机制初步探讨	32
2.5.1	酶处理对纸浆纤维形态的影响	34
2.5.2	酶处理对纤维质量的影响	36
2.5.3	原子力显微镜分析	37
2.5.4	X 射线衍射分析	42
2.5.5	红外光谱分析	44
2.5.6	小结	49
	参考文献	50
第 3 章	酶促消潜	52
3.1	酶促消潜的影响因素	52
3.1.1	酶活测定	54
3.1.2	几种酶对杨木 APMP 潜态的影响	55
3.1.3	杨木 APMP 纤维素酶的酶促消潜	55
3.1.4	杨木 APMP 碱性木聚糖酶的酶促消潜	59
3.1.5	小结	62
3.2	纤维素酶酶促消潜对纸浆性能的影响	63
3.2.1	酶用量的影响	63
3.2.2	温度的影响	64
3.2.3	纸浆浓度的影响	64
3.2.4	时间的影响	65
3.2.5	pH 的影响	66
3.2.6	小结	66
3.3	碱性木聚糖酶酶促消潜对纸浆性能的影响	66
3.3.1	常规消潜对 APMP 物理性能的影响	67
3.3.2	碱性木聚糖酶消潜对 APMP 物理性能的影响	67
3.3.3	小结	72

3.4 酶促消潜机制的初步探讨	73
3.4.1 纤维素酶的酶促消潜对纸浆保水值的影响	74
3.4.2 木聚糖酶的酶促消潜对纸浆保水值的影响	75
3.4.3 扫描电镜分析	77
3.4.4 X射线衍射分析	80
3.4.5 小结	82
参考文献	82
第4章 生物帚化	83
4.1 APMP 的生物帚化	83
4.1.1 酶处理时间对纸浆成纸强度性能的影响	87
4.1.2 酶处理 pH 对纸浆成纸强度性能的影响	87
4.1.3 酶处理温度对纸浆成纸强度性能的影响	88
4.1.4 酶处理对纸浆成纸强度性能的影响	89
4.1.5 酶处理对纸浆成纸光学性能的影响	90
4.1.6 纤维特性分析	90
4.1.7 扫描电镜分析	91
4.1.8 小结	92
4.2 P-RC APMP 的生物帚化	92
4.2.1 不同打浆能耗下的生物帚化效果	93
4.2.2 相同打浆能耗下的生物帚化效果	94
4.2.3 光学性能的影响	95
4.2.4 纤维特性分析	97
4.2.5 扫描电镜分析	97
4.2.6 小结	98
4.3 BCTMP 的生物帚化	99
4.3.1 酶处理时间的影响	99
4.3.2 酶处理 pH 的影响	99
4.3.3 酶处理温度的影响	100
4.3.4 酶用量与打浆能耗的关系	101
4.3.5 相同打浆能耗下酶处理对纸浆成纸强度的影响	105
4.3.6 酶处理对纸浆成纸光学性能的影响	105
4.3.7 纤维特性分析	106
4.3.8 扫描电镜分析	107
4.3.9 小结	108
4.4 生物帚化生产试验	108
4.4.1 面巾纸和餐巾纸生物帚化的生产试验	108

4.4.2 小结	116
参考文献	116
第5章 湿部生物调控	117
5.1 纤维素酶湿部调控	117
5.1.1 纤维素酶的助滤作用	120
5.1.2 纤维素酶的助留作用	126
5.1.3 纤维素酶的增强作用	129
5.1.4 纤维素酶处理对纤维特性的影响	130
5.1.5 X射线衍射分析	133
5.1.6 环境扫描电镜分析	133
5.1.7 小结	134
5.2 木聚糖酶湿部调控	135
5.2.1 木聚糖酶的助滤作用	135
5.2.2 木聚糖酶的助留作用	141
5.2.3 木聚糖酶的增强作用	143
5.2.4 木聚糖酶处理对纤维特性的影响	144
5.2.5 X射线衍射分析	146
5.2.6 环境扫描电镜分析	146
5.2.7 小结	146
5.3 果胶酶湿部调控	148
5.3.1 果胶酶的助滤作用	148
5.3.2 果胶酶的助留作用	153
5.3.3 果胶酶的增强作用	155
5.3.4 果胶酶处理对纤维特性的影响	156
5.3.5 X射线衍射分析	157
5.3.6 环境扫描电镜分析	158
5.3.7 小结	159
5.4 复合纤维素酶湿部调控	159
5.4.1 复合纤维素酶的助滤作用	160
5.4.2 复合纤维素酶的助留作用	164
5.4.3 复合纤维素酶的增强作用	167
5.4.4 复合纤维素酶处理对纤维特性的影响	167
5.4.5 X射线衍射分析	169
5.4.6 环境扫描电镜分析	169
5.4.7 小结	169
参考文献	171

第 1 章 绪 论

生物技术在制浆造纸工业中的应用涉及原料、制浆、漂白、废纸脱墨及废水处理等方面。本章对生物技术在制浆造纸工业中各方面的应用进行简要阐述。

早在古代,生物技术就已经被运用到造纸技术中。古代纸张是将树皮、渔网和秸秆等进行自然发酵后经机械处理和抄造而成的。自然发酵就是利用生物技术来处理纸浆,通过微生物的作用除去植物纤维原料中纤维之间存在的黏结物,而使纤维在保持完整的状态下更容易分散(谢来苏,2003)。

随着生物技术的不断发展,制浆造纸技术和生物技术相结合运用到造纸工业中越来越受到行业的重视,在造纸中的应用也越来越广泛(李志健等,2001)。造纸行业存在着原料短缺、能源紧张、污染严重等诸多现实问题,造纸技术与生物技术的进一步结合可以在一定程度上缓解制约造纸行业发展的一些问题。生物技术显然已经成为推动造纸工业实现可持续发展的动力之一(伍安国等,2005)。经过深入研究,目前生物技术已经可以广泛应用于原料生产、制浆造纸过程和废水处理等生产的各个阶段,酶法制浆、酶促漂白、酶法脱墨、酶法改性等技术也都有了不同程度的发展。

1.1 基因重组技术改良纤维原料

基因重组技术也称为脱氧核糖核酸(DNA)重组技术,是指将基因重新组合,然后将组合基因转化或转移到细胞中进行复制和表达,是改良生物性状的有力手段。针对造纸工业对用材特性的需求,可通过基因改良降低造纸原料中木素的含量,增加纤维素的含量,从而提高造纸原料的利用率,缩短树木成材的年限。美国密歇根工业大学使用反义(antisense)技术控制木素合成的基因 Pt4CL1,令其处于抑制状态,取得的转基因杨树的木素含量降低了 45%、纤维素含量增加了 15%,且具有生长速率快的优势,比对照树种高 30%。另外,英国 Zeneca 公司、比利时 Elserive 科学公司以及法国生物细胞研究中心都成功利用转基因工程研制出了更加适合制浆造纸工业的纤维原料。

1.2 生物制浆

生物制浆是利用微生物或其酶制剂,对植物纤维原料进行预处理,以生物途

径代替化学途径或部分化学途径,然后进行机械、化学机械或化学法处理,使植物纤维原料分离成纸浆(黄峰等,1997)。以生物途径代替或部分代替化学途径制浆造纸自 20 世纪 70 年代初就受到广泛关注,尤其是生物机械制浆的研究(毛丹漪等,2002)。瑞典造纸研究所率先开展这方面的工作,利用能降解木素的白腐菌对木片进行预处理,木片的磨浆能耗显著降低。为降低对纤维的损伤,选育出没有纤维素酶活性的变异菌株。美国林产品实验室联合威斯康星大学等研究机构筛选了大量白腐菌,选育出具有强降解木素能力、对纤维损害小且生长迅速的 *Ceriporiopsis subvermispora* 菌株,把它接种到经蒸气简单灭菌的木片上,培养 2 周后进行热磨机械法(thermomechanical pulping, TMP)制浆。结果显示,生物制浆可节省能耗 38%,提高设备生产能力,减少树脂障碍问题,改善成纸的强度性能。

一些学者从经济、工程和环境的角度对生物机械制浆进行了分析论证,为其进入工业化实施阶段提供了保障(檀俊利等,2000)。Swaney 等从降低能耗和对环境友好的角度论述了生物制浆商业化的可行性,从 50t 的半商业性生产规模的试验结果来看,机械浆的生产成本显著降低,纸浆的质量也可以得到提高。生物预处理多为真菌处理,磨浆能耗的降低程度与真菌的种类、培养条件和纤维原料种类等因素有关,因而强降解木素能力、对纤维损害小和生长迅速菌株的培养受到关注(涂启梁等,2006)。Setliff 利用 *Ceriporiopsis subvermispora* 和 *Plchrysosporium* 对杨木和挪威云杉进行预处理,杨木可以降低 20% 的能耗、挪威云杉降低 13% 的能耗。采用真菌 *C. subvermispora* 处理,火炬松木片生物机械浆的撕裂指数增加 47%~60%、耐破指数增加 33%~46%;采用 *Dikchomitus squalens* 和 *P. chrysosporium* 处理杨木木片,可使成浆的抗张指数增加 40%~72%、撕裂指数和耐破指数增加 1~2 倍。Terhi 分离的真菌 *Physisporinus rivulosus* T241i 应用于挪威云杉生物机械制浆表明,较宽的适宜温度和良好的脱木素选择性使其优于广泛研究的 *Ceriporiopsis subvermispora*。

生物化学制浆期望原料经过微生物处理后能直接成浆,但处理周期过长,不能满足连续生产的要求。相应可行的思路是生物预处理的化学制浆,利用生物预处理的手段,达到相同纸浆硬度时减少化学药品和能源的消耗,或在化学药品不减少的情况下降低纸浆的硬度,以适应无氯漂白的需要(陈嘉川等,2017)。

1.3 生物漂白

生物漂白最早利用降解木素的微生物分解纸浆中的残余木素,使之降解溶出,达到提高纸浆白度的目的。但白腐菌直接处理未漂纸浆的脱木素速率太慢,而且对纤维素也有降解作用。随着研究的深入,以酶制剂为基础的生物漂白逐渐

得到认可,且木聚糖酶预漂白技术在生产中得到了广泛应用(王萍等,2000)。生物漂白的主要作用是提高纸浆的可漂性,降低漂白过程的化学药剂用量,减轻漂白过程的污染程度(杨桂花,2009)。

1.3.1 半纤维素酶助漂

在制浆过程中漂白往往是昂贵的操作之一,而且分子氯法漂白会产生少量极毒的二噁英等致癌物,对人类健康造成巨大威胁。木聚糖酶用于漂白既可使化学漂白成本减少20%,又可明显减少对环境的污染,因而得到了较广泛的应用。

在硫酸盐浆漂白中,第一家采用酶处理方法工艺化应用的造纸厂于1989年在芬兰投入运行。硫酸盐浆漂白是一种间接促进漂白作用的酶处理方法,其作用机制是利用木聚糖酶(一种能降解木聚糖的半纤维素酶)从纸浆中除去半纤维素,特别是木聚糖组分。在未漂硫酸盐浆中,部分木聚糖与部分木素存在着化学键的连接,即存在着木素-木聚糖复合体(LCC),以这种形式存在的木素难以漂白,而木聚糖酶使这些复合体中的木聚糖部分降解,使木聚糖与木素的连接断裂,从而有利于后续阶段漂白药剂对木素进行漂白作用。在硫酸盐浆漂白中,经过木聚糖酶处理后,可降低15%~25%氯的消耗量,因此这种促进漂白作用的明显效果是减少了有机氯化物的排放量。另外,对于无元素氯(ECF)和全无氯(TCF)漂白,采用酶处理也具有很好的促进漂白作用。这种方法能降低可吸附的有机卤化合物(AOX)含量约20%,木聚糖酶处理技术适用于各种漂白工艺以及不同木素含量的针叶木或阔叶木硫酸盐纸浆。该方法的投资费用非常低,因为酶处理可以在生产过程中的储存浆池或中间浆池内进行,使用木聚糖酶的费用可从节约漂白化学品用量中获得平衡。另外,由于减少了AOX形成量和降低了环境污染负荷的排放,更具工业化应用的现实意义。工业化的促进漂白作用的酶应用于实际生产的成本为2~5美元/t纸浆。

木聚糖酶具有促进漂白的作用,可应用于木材纤维原料以外的原料。对麦草碱法浆漂白的研究发现,由于草浆原料比木材原料含有更多的LCC,并且碱法草浆中戊聚糖的含量高达22%,所以木聚糖酶应用于碱法草浆的漂白潜力很大。在可比的白度和漂白得率的情况下,经过木聚糖酶处理后再对纸浆进行氯化-碱处理-次氯酸盐漂白(CEH)三段漂白,可降低氯耗40%。酶的改良也得到了广泛认识,以提高酶处理的温度和pH,适应造纸工业生产工艺条件。加拿大国家科学院生命科学研究所以 Iogen 公司合作,利用蛋白质工程技术,用赭色高温单胞菌(*Thermozonozospora fucsa*)木聚糖酶N端的一段氨基酸置换瑞氏木霉(*Trichoderma reesei*)木聚糖酶的相应片段,使重组酶的较适宜温度和pH分别提高了13℃和0.9。使用CBHI的启动子使重组酶在瑞氏木霉中得到高效表达。

1.3.2 微生物漂白

微生物(如白腐菌)具有降解或选择性降解木素的能力,因此最初人们希望通过微生物的处理,除去纸浆中的残余木素,达到漂白效果,或减少化学药剂的用量,减轻有毒有机物对环境造成的污染。试验表明,当菌处理与 CED 化学漂白程序相结合时,可以取得与传统的 CEDED 五段漂白同样的效果,显著减少了有效氯的用量和减轻了漂白废水有机氯的污染。

降解木质纤维素材料的微生物主要是真菌及某些细菌,真菌通过孢子或菌丝感染木材,菌丝分泌特异酶进攻木材纤维细胞壁,造成木材腐朽。基于木材腐朽类型把木素降解真菌分为白腐菌、褐腐菌和软腐菌。白腐菌和褐腐菌属于担子菌纲(Basidiomycetes),软腐菌属于子囊菌纲(Ascomycetes)或半知菌纲(Fungi imperfecti)。

具有木素降解能力的微生物主要是放线菌。放线菌以分支菌丝生长,与丝状真菌相似,可以穿透不溶底物,如木质纤维素。Antai 等用两株链霉菌处理硬木、软木和草类原料。链霉菌在降解木素的同时也大量降解碳水化合物,为其生长提供碳源。与真菌不同,链霉菌是在初级代谢阶段,通过脱甲基、芳环断裂和侧链氧化降解木素。其他细菌,如假单胞杆菌属(*Pseudomonas* sp.)、不动杆菌属(*Acinetobacter* sp.)、芽孢杆菌属(*Bacillus* sp.)和梭菌属(*Clostridium* sp.)等也能降解木素。诺卡氏菌属(*Nocardia* sp.)和黄单胞菌属(*Xanthomonas* sp.)等可以降解木素相关物。细菌以溶解木素作用为主,但使木素降解为 CO_2 的能力远低于白腐菌。

1.3.3 木素酶漂白

目前用于纸浆漂白研究的木素酶主要是木素过氧化物酶、锰过氧化物酶和漆酶。

(1) 木素过氧化物酶。Tien、Kirk、Glenn 在 1983 年分别独立报道,在白腐菌的培养液中发现有可以降解木素的酶,即木素过氧化物酶。1987 年,Farrell 发表专利报道,从白腐菌诱变株培养得到的木素过氧化物酶可以选择性降解木素,可以将纸浆漂白到较浅的颜色。

(2) 锰过氧化物酶。1993 年,Paice 等首次利用含依赖锰过氧化物酶的培养液和纯化的依赖过氧化物酶漂白阔叶木硫酸盐纸浆,发现该酶具有脱除甲基和降解木素的效果。1994 年,Kondo 等用依赖锰过氧化物酶处理阔叶木硫酸盐纸浆,取得很好的脱木素效果;1995 年又利用部分提纯的依赖锰过氧化物酶进行漂白处理,可提高未漂硫酸盐浆白度约 15%ISO。

(3) 漆酶。1883 年,Yoshida 研究东方家具时发现一种可以催化漆的固化过

程的蛋白质,这种蛋白质于1894年由Bertrand命名为漆酶。1987~1992年,Call等发表了多篇关于利用漆酶进行纸浆漂白的专利报道。1992年,Bourbonnais和Paice报道了用漆酶漂白硫酸盐纸浆,发现在介体ABTS的存在下纸浆有明显的脱甲氧基和脱木素效果。1994年,Call和Mucke报道了一个漆酶-介体系统,该系统能成功地处理各种不同的浆种,包括阔叶木、针叶木或一年生植物的硫酸盐浆、亚硫酸盐浆和溶剂浆,使纸浆的白度大大提高。1996年,Bourbonnais和Paice用漆酶-ABTS系统在10%浆浓度下处理硫酸盐浆和亚硫酸盐浆,处理后再经碱抽提,浆的卡伯值分别下降了25%~40%和50%,也证明了漆酶-介体技术是很有发展潜力的生物漂白工艺。

1.4 酶法脱墨

传统的脱墨工艺是在碱性条件下添加脱墨剂等多种化学品,采用浮选法或洗涤法将油墨粒子除去。化学法脱墨废水中溶解性有机物污染物含量高,后续废水处理的负荷高。国内外大量的研究表明,与化学法脱墨相比,生物法脱墨工艺在降低能耗、生产成本和水污染负荷方面具有明显的优势。生物法脱墨浆在获得理想脱墨效果的同时,比化学法脱墨浆具有更好的物理性能、良好的可漂性和滤水性。

目前用于废纸脱墨的酶制剂主要有纤维素酶、半纤维素酶、脂肪酶、酯酶、果胶酶、淀粉酶和木素降解酶,其中大多数使用纤维素酶和半纤维素酶。酶法脱墨是采用酶进攻油墨或纤维表面,其中脂肪酶和酯酶能够降解植物油基油墨,果胶酶、淀粉酶、半纤维素酶、纤维素酶和木素降解酶能够改变纤维表面或油墨离子附近的连接键,从而使油墨分离,经洗涤或浮选法脱除。

纤维素酶及纤维素酶与半纤维素酶混合物的脱墨机制尚不完全清楚。目前尚不能说明纤维素酶和半纤维素酶是如何作用于纸浆纤维的,以及它们是怎样通过作用于纤维网络位点促进了脱墨的进行。一些学者根据自己的试验结果分别提出了一些推测性的假说,但也有一些试验对这些假说提出了相反的证据,因此这些假说还有待于进一步证实。综上所述,纤维素酶的酶法脱墨理论主要包括如下6个方面。

(1) 水解说。纤维素酶的主要作用是水解纤维素链中的糖苷键,从本质上来说,纤维素酶的酶法脱墨作用可能与纤维素酶对纸浆纤维中纤维素的部分水解有关。Franks等提出,废纸碎解后产生的油墨-纤维和纤维-油墨与单独的油墨粒子相比,具有较差的可浮选性。而纤维素酶对油墨-纤维和纤维-油墨中纤维素纤维的水解作用(尤其是前者)可能会大大促进脱墨效率。Kim提出,酶只是部分水解和解聚纤维表面的微纤维,但这一部分水解作用削弱了表面微纤维相互之间的结

合,增加了这些微纤维的自由度,因此墨粉很容易在这些纤维发生分离时被脱除掉。然而,由于纤维素酶的反应性能比较低,在一个很低的酶使用量和一个很短的反应时间内,通过纤维素酶的水解作用完全移去整个纤维的表面层是不可能的。

(2) 机械摩擦说。Zeyer 根据试验结果提出,机械作用对酶发挥作用是一个前提条件。他们用印有墨迹的棉织物和人造纤维的试验数据表明,两者的脱墨效率均随着摩擦作用的增强而增加。机械作用可引起纤维表面纤维素链的破坏,使纤维与油墨的结合部位突起,提高了纤维素酶对纤维素的可及度,增加了酶对纤维的攻击性,然后通过纤维素酶的水解作用使油墨从纤维上脱落下来。这一机械摩擦说也可以解释中纸浆浓度比低纸浆浓度时的酶法脱墨效果要好的现象。然而,Putz 和 Kaya 等却对这种机械作用的重要性表示怀疑,因为在较高的纸浆浓度时,增加剪切力或延长机械剪切时间并不能增加脱墨效果,反而较高的剪切力易于使酶失活。

(3) 纤维剥离说。纤维素酶剥离纤维表面层的现象早在 19 世纪 80 年代初就被发现。Eom 提出,纤维素酶剥离了纤维表面的纤维层,从而使油墨粒子被脱除。这一假说的证据就是在纤维素酶作用之后纸浆的自由度增加了。但正如前面所指出的一样,脱墨中使用的酶剂量太低和反应时间太短不足以引起纤维的大量解聚而移去整个纤维的表面层。

(4) 间接作用说。Jeffries 认为,酶的作用实际上可能只是一种间接作用,也就是说酶脱除了纤维表面的某些微纤维和细小纤维,因此改善了纸浆的自由度,促进了后续的漂洗作用,使墨粉在漂洗过程中被脱除。非撞击印刷纸在经酶处理后,结合有墨粉的微纤维被酶除掉,增加了墨粒的疏水性,因此促进了后续的分选漂洗。但 Putz 的试验表明,在酶洗脱墨中,细小纤维成分并不总是减少。这一假说还需要通过对不同酶、不同纸基和不同油墨进行组合试验来验证。

(5) 酶无效说。Woodward 等提出,纤维素酶的催化水解作用在脱墨中并不是必需的。因为纤维素酶可以在非最适条件下发挥脱墨作用,并且在制浆过程中只有当表层纤维素酶的结合而从纤维表面脱落达到一定的程度,才能够引起墨粉的释放。Jeffries 曾提出脱墨并不是由于酶的作用,而是由于一些为了增强酶的稳定性而添加的稳定剂所起的作用,因为在用经过热失活处理的酶制剂时,纸浆中残存的油墨面积并不比用活性酶试验观察到的残存油墨的面积大。另外,Zeyer 的试验还发现,脱墨作用会随着酶的失活而意外地发生倒转。

(6) 半纤维素酶的脱墨作用。半纤维素酶主要是通过破坏木素-碳水化合物键合,从纤维素表面释放木素。因此,油墨随着木素的脱除而分散。Heitmann 和 Prasad 在试验中也证实,半纤维素酶在促进新闻纸的脱墨时伴随着木素的释放。

综上所述,纤维素酶的酶法脱墨作用是机械作用与酶学作用综合作用的结

果。纤维素酶的脱墨机制实质上就是纤维素酶的作用机制。脱墨用酶是粗酶液,其中含有多种酶组分,不同的酶组分在脱墨中可能起着不同的作用。在纸浆的酶处理过程中,会发生纤维素结晶区的无定形化、脱链、解聚、水化膨胀和断裂等一系列物理、化学变化,因此对油墨的去除和纸浆的物理性能会产生一系列影响。

1.5 酶促打浆

能源消耗大是制浆造纸工业面临的三大问题之一,在一定程度上制约着造纸工业的发展。降低打浆能耗是造纸工作者亟须解决的一个问题。早在1986年就报道了木聚糖酶对漂白化学浆的酶促打浆作用,在粗酶液中加入 HgCl_2 ,以抑制纤维素内切酶的作用,使木聚糖可以选择性地水解。酶处理后的纤维表现出外部细纤维化和良好的可打浆性,因而可降低能量消耗。

对针叶木化学浆打浆,利用来自 *Aspergillus* L22 的纤维素酶进行处理,适宜酶用量为 $0.05 \sim 0.2 \text{ IU/g}$ 浆时,打浆能耗可降低 15% 以上。另外,对木聚糖酶降低打浆能耗也有报道,可降低能耗 10% 以上。对于阔叶木浆,经过纤维素酶处理的打浆度比未经过酶处理的高,但裂断长、伸长率、撕裂指数、耐破指数都有所降低,而白度和松厚度有所增加。

1.6 废水处理

造纸废水的生物处理技术就是利用微生物的新陈代谢功能,使废水中呈溶解和胶体状态的有机污染物被降解并转化为无害稳定的物质,从而使废水得以净化。通过人为地创造适合于微生物生存和繁殖的环境,使之大量繁殖,以提高其氧化分解有机物的效率。根据使用的微生物种类,废水处理方法可分为好氧法、厌氧法、生物酶法和光合细菌法等。

好氧法是利用好氧微生物在有氧条件下降解代谢来处理废水的方法,常用的好氧法有活性污泥法、生物膜法、生物接触氧化法、生物流化床法等。厌氧法是在无氧的条件下通过厌氧微生物降解代谢来处理废水的方法。厌氧法的操作条件要比好氧法苛刻,但具有更好的经济效益,因此也具有重要地位。目前开发出的有厌氧塘法、厌氧滤床法、厌氧流动床法、厌氧膨胀床法、厌氧旋转圆盘法、厌氧池法、升流式厌氧污泥床法等。生物酶法处理有机物的机制是先通过酶反应形成游离基,然后游离基发生化学聚合反应生成高分子化合物沉淀;与其他微生物处理相比,酶处理法具有催化效能高,反应条件温和,对废水质量及设备情况要求较低,反应速率快,对温度、浓度和有毒物质适应范围广,可以重复使用等优点。光合细菌法处理造纸废水,具有有机污染物去除率高、设备简单、基建投资少、占地

面积小、管理容易、运行费用低等优点,而且菌体污泥是对人畜无毒性、富含维生素的蛋白质饲料。

生物酶处理有机物是先通过酶反应形成游离基,然后游离基发生化学聚合反应生成高分子化合物沉淀。固定化微生物处理造纸漂白废水的研究表明,固定化细胞的酶活性及可吸附 AOX 去除率均高于自由菌液,对温度和 pH 的适应范围较宽;对造纸漂白废水为期 1 个月的连续处理试验表明,在停留时间为 2.4h 时,其去除率可稳定为 65%~81%。选育优势菌处理含氯漂白废水的研究表明,优势菌在漂白中段水相对浓度为 50%、pH 为 7.0、菌液量为 2mL 时,对废水中有机氯化物和化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)的综合处理效果较好。

应用生物技术处理制浆工业废水,可以使废水脱色、脱臭、解毒以及除去废水中的有机物生化需氧量(biochemical oxygen demand, BOD),效果明显。生物处理制浆工业废水有好氧处理(如曝气法、活性污泥法、生物转盘法等)和厌氧处理。厌氧处理制浆废水可产生甲烷,回收能量。针对制浆造纸废水特性,研究用酶破坏氯漂白废水中的氯化有机物,尽可能降低有机氯化物的含量,同时有更高的色度去除率。Messner 等将白腐菌 *P. chrysosporium* BKM/F-1767 固定在滴滤器的多孔泡沫载体上(MYCOPOR 工艺),停留时间为 6~12h,其 AOX 去除率、COD 去除率及脱色率分别达到 80%、40%和 87%。瑞典某硫酸盐制浆工厂结合超滤采用厌氧-好氧生物方法处理纸浆漂白废水,BOD 可降低 95%、AOX 可降低 80%,并且脱色率达到 50%。另外,美国、加拿大和日本采用白腐菌对硫酸盐纸浆漂白废水进行脱色,也取得了很明显的效果。

造纸废水具有浓度高、色度深、水量大、含纤维悬浮物多、BOD 和 COD 含量高等特点,其综合治理一直是国内外造纸和环境保护界的研究热点。生物法处理造纸废水具有效率高、成本低、不产生二次污染等优点,随着造纸工业和生物技术的迅猛发展以及对环境质量要求的提高,生物法是解决我国造纸工业水污染的最终出路,生物处理技术必将在制浆造纸工业废水处理中得到更广泛的应用。

1.7 纸浆改性

近年来,广大研究者致力于利用酶改善纤维性能、提高纸浆的滤水性能和纸浆强度的研究。传统方法是利用纤维素酶和半纤维素酶对纤维进行改性。但是,经过改性后的纸浆的滤水性能有所下降。最近,利用木素降解酶中的漆酶对纤维进行改性,以提高纸浆强度已得到广泛关注。据国外报道,用漆酶介体体系来改善未漂硫酸盐浆的性能,纸浆的湿强度有显著地提高。用漆酶处理磨石磨木浆能改善纸张强度及增干强度。漆酶与纤维表面的酸基进行接枝作用可以改善纸浆强度和润胀性能。

1.8 树脂障碍控制

以木材为原料的制浆造纸厂的树脂障碍问题由来已久。在制浆造纸过程中,纸浆中的树脂会以多种方式沉积在设备表面产生树脂问题,直接或间接导致产品品质和产量的下降。由于纸厂用水封闭循环的日趋完善、二次纤维用量的增加、纸机车速的提高、造纸用材种类的扩展、碱性抄纸技术的应用等因素的影响,树脂问题将成为造纸工业中日益突出的问题之一。人们已经做出了很多努力来消除或控制生产过程中的树脂问题,如化学控制、机械控制、工艺控制,生物控制也受到重视。

利用生物技术解决纸厂中的树脂问题是近年来热门的课题。该方法主要有两种方案:一是利用脂肪酶处理纸浆,通过水解甘油三酸酯而达到控制树脂沉积的目的,因为许多研究表明树脂中甘油三酸酯是产生树脂障碍的有害组分之一。二是利用真菌处理木片,通过降低木片中树脂含量抑制树脂障碍的产生;或利用真菌处理白水,降低白水系统中树脂成分的浓度,以减少树脂沉积物的产生。

大部分脂肪酶具有三维立体结构,可对甘油三酸酯中的 Sn-1、Sn-3 酯键进行选择专一性水解,而对 Sn-2 酯键无作用。也有某些脂肪酶,如由 *Candida lipolytica* 制得的脂肪酶对甘油三酸酯的水解没有专一性,它们可以从甘油的几个位置上释出脂肪酸,最终得到甘油和游离脂肪酸。

一般认为,酯解反应只能发生在异相系统,即在酯-水界面上作用,而对均匀分散的或水溶性底物无作用。这种现象可用界面激活理论来解释:脂肪酶分子的三维结构中有一个活性面,它被称为“盖子”的环状物遮盖着。当酶分子接近两相界面时,这个“盖子”打开,酶分子由封闭形式变为开放形式,使活性面接触到外界溶剂,此时一个大的疏水性表面暴露出来,使酶分子很容易吸附在两相界面上进行催化反应。但某些脂肪酶不仅不产生界面激活现象,并且还存在着一个两性分子的“盖子”遮盖着它们的“活性面”。单纯认为“盖子”和界面激活是脂肪酶特有的概念并以此来定义一种脂肪酶是不全面的,因此现在对脂肪酶的定义十分简单:它是一种可以催化水解长链甘油三酸酯的羧酸酯酶。

脂肪酶和其他酶一样具有高效性特点,即使用少量酶就会产生很明显的催化效果。在用脂肪酶处理纸浆时,大部分脂肪酶分子吸附在纤维上,而并未分散游离在浆水系统中。对于不含树脂的浆,在混合 5min 内,超过 90% 酶分子吸附在纤维上;对于含有树脂的浆,混合 1min 内,近 100% 的酶分子吸附在纤维和树脂粒子上。

利用生物酶只作用于甘油三酸酯键的专一性来水解纸浆中造成树脂障碍的甘油三酸酯,从而达到控制树脂沉积的目的。但是,目前酶法尚存在作用效率低的问题。表面活性剂具有对油相和水相亲和的性质,可以吸附系统中憎水的胶状