

研究论文

废新闻纸纤维素酶、半纤维素酶与 漆酶/介体协同脱墨作用

徐清华, 秦梦华, 傅英娟

(山东轻工业学院制浆造纸工程重点实验室, 山东 济南 250100)

摘要: 利用纤维素酶、半纤维素酶与漆酶/介体协同对废新闻纸脱墨, 对脱墨浆性能的检测结果表明, 与单独使用纤维素酶、半纤维素酶和漆酶的脱墨浆相比, 协同脱墨浆的残余油墨浓度降低, 强度性能提高, 经 H_2O_2 漂白后的白度提高, 说明纤维素酶、半纤维素酶与漆酶具有协同脱墨作用, 脱墨后纸浆纤维性能有所改善。测定纤维平均长度、粗度、比容和比表面积, 并利用环境扫描电镜 (ESEM) 对脱墨过程中脱墨浆纤维的表面性能变化进行了分析, 发现与对照浆相比, 协同脱墨浆纤维的平均长度和粗度有所降低, 而比容和比表面积均提高; 纤维素酶、半纤维素酶与漆酶/介体处理后, 纤维表面出现细小纤维。

关键词: 废新闻纸; 纤维素酶; 半纤维素酶; 漆酶/介体; 脱墨

中图分类号: TS 727

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2007) 12-3152-06

Deinking of old newsprint by cellulase or hemicellulase combined with laccase/mediator system

XU Qinghua, QIN Menghua, FU Yingjuan

(Shandong Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, Shandong Institute of Light Industry, Jinan 250100, Shandong, China)

Abstract: Deinking technology of old newsprint (ONP) by cellulase or hemicellulase combined with laccase/mediator system (LMS) was investigated. The effective residual ink concentration (ERIC) of the deinked pulp was lower than that of the pulp deinked with each individual enzyme, which suggested that ONP could be deinked by these enzymes synergistically. Brightness after H_2O_2 bleaching and physical properties of the pulps were better than those of the pulp obtained by pulping with each individual enzyme. Fiber morphology changes during the deinking were studied by fiber average length and coarseness, specific surface area, specific volume determination and environmental scanning electronic microscopy (ESEM) observations. Comparing with the control pulp, fiber average length and coarseness of LMS-cellulase and LMS-hemicellulase synergistic deinking pulp decreased. Specific surface area and specific volume of synergistic deinked pulp fibers were higher than those of the control pulp fibers. ESEM images indicated that fibrils were present on the fiber surface after synergistic treatment.

Key words: old newsprint; cellulase; hemicellulase; LMS; deinking

2007-02-09 收到初稿, 2007-04-28 收到修改稿。

联系人及第一作者: 徐清华 (1972-), 女, 博士, 副教授。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20706036); 山东省自然科学基金项目 (Q2006B06)。

Received date: 2007-02-09.

Corresponding author: XU Qinghua. E-mail: xqh@sdlil.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (20706036) and the Natural Science Foundation of Shandong Province (Q2006B06).

引 言

与传统的化学法脱墨相比，酶脱墨具有明显的优势，它能降低能耗，减轻环境污染，脱墨效率亦高于化学法脱墨^[1]。目前用于脱墨研究的酶制剂有脂肪酶、果胶酶、淀粉酶、半纤维素酶、纤维素酶和木素降解酶等^[2]。其中废报纸的纤维素酶和半纤维素酶法脱墨已实现工业化^[3-4]。探索其他可用于废报纸脱墨的酶对于酶法脱墨的发展具有很重要的意义^[5]。木素降解酶可以通过氧化降解纸浆表面的木素达到脱除油墨的目的，这对于主要由机械浆组成的废新闻纸具有很大的吸引力^[2]。漆酶 (EC1.10.3.2) 是木素降解酶的一种，是一种多酚氧化酶^[6]。漆酶在某些具有传递电子能力的介体的存在下，能够使木素发生氧化降解，具有很广阔的应用前景^[7-8]。据国外资料报道^[9]，利用漆酶/介体系统对废新闻纸进行脱墨，漆酶处理后的废新闻纸浆白度及可漂性略有提高。

本课题组利用漆酶/介体系统对废新闻纸进行脱墨^[10]，所得脱墨浆白度与对照浆相比有所降低，但经 H_2O_2 漂白后白度与对照浆相比提高。漆酶/介体脱墨浆漂白后白度达到 52.4% ISO，与对照浆相比提高 4.2% ISO。此时裂断长为 2.16 km，撕裂指数为 $7.01 \text{ mN} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，与对照浆相比分别提高了 20% 和 13%。对脱墨浆纤维表面性能的分析及脱墨过程中木素结构变化的研究表明^[11-12]，与对照浆相比，漆酶/介体脱墨浆纤维表面木素含量降低，同时出现微细纤维，漆酶/介体脱墨浆中木素的数均分子量、重均分子量及多分散性均下降，说明木素受到了一定程度的降解。实验结果表明，漆酶/介体系统可以通过氧化降解废新闻纸中的木素而达到脱墨的目的，脱墨浆纤维性能得到了改善，但脱墨浆经漂白后白度为 52.4% ISO，仍不能达到抄造较高白度纸种的要求。

Kantelinen 等报道^[13]，在针叶木硫酸盐浆的漂白中采用半纤维素酶与漆酶进行预处理，可以降低 Kappa 价。Herpoel 等^[14]报道，用半纤维素酶与漆酶/介体系统对化学麦草浆进行处理，木素含量可以减少约 60%，从而减少后续漂白化学药品的用量，降低漂白废水 COD 的排放量。效果优于单独使用任何一种酶，说明这两种酶之间具有协同脱木素作用。纤维素酶、半纤维素酶是常用的废纸脱墨酶，经其脱墨后脱墨浆的白度提高，但强度性

能有所下降，为了克服单独使用纤维素酶、半纤维素酶、漆酶/介体脱墨的缺点，本实验利用纤维素酶、半纤维素酶与漆酶协同脱墨，对其脱墨效果及脱墨浆纤维的表面性能进行了研究。

1 实验材料与amp;方法

1.1 废新闻纸

取自山东华泰纸业集团的 8# 美国废纸，纸龄 6 个月。

1.2 实验用酶和介体

实验所用纤维素酶为 Novozymes 公司的 Nov 476，是一种单组分内切葡聚糖酶，其活力为 $5000 \text{ ECU} \cdot \text{g}^{-1}$ ，最适条件为 pH 中性，温度 $40 \sim 65^\circ\text{C}$ 。

实验所用半纤维素酶为 Novozymes 公司的 Pulpzyme HC，它具有内切 1,4- β -D 木聚糖酶活性，完全不具有纤维素酶活性。其活力为 $1000 \text{ AXU} \cdot \text{g}^{-1}$ ，最适工作条件为 pH 6.5~9.5，温度 $40 \sim 65^\circ\text{C}$ 。

实验所用漆酶为丹麦 Novozymes 公司的 NS 51003，活力为 $1000 \text{ LAMU} \cdot \text{g}^{-1}$ ，最适 pH 为 4.5~6.5，最适温度 $55 \sim 60^\circ\text{C}$ 。

所用介体为紫脲酸 (VIO)，购自 Fluka 公司。

1.3 实验方法

(1) 碎解与保温 碎浆在 FORMAX 实验室碎浆机 (型号 H-272M) 中进行。先将一部分水倒入碎浆机中，开动机器，倒入事先称好的废纸。加入一定量的脱墨剂、酶、介体等，通氧气。控制碎浆浆浓为 10%，碎浆机转子转动频率 25 Hz，碎解至实验所确定的时间。然后加入所需的酶等继续保温至所需的时间。对照实验与酶脱墨实验相同，只不过脱墨过程中不加入酶。

(2) 浮选 浮选在 FORMAX 浮选槽 (型号 L-100) 中进行。将碎解后的浆加水稀释到浆浓 1%，加 0.5% 的脱墨剂，常温下浮选 15 min。

(3) 洗涤 浮选后的纸浆稀释到浆浓 0.5%，通过 0.18 mm 的铜网洗涤浓缩。

(4) 过氧化氢漂白 脱墨浆经碱处理后进行过氧化氢漂白。工艺条件为：浆浓 10%， Na_2SiO_3 2%， MgSO_4 0.1%，DTPA 0.2%，NaOH 1%， H_2O_2 2%，水温 70°C ，时间 2 h。

(5) 抄片 在 FI101 方型抄片器中进行，浆片用 FI119 型电热烘缸烘干。

1.4 纸浆性能的检测

白度、裂断长、撕裂指数均按国家标准方法测定。残余油墨浓度按文献方法^[15]进行，油墨脱除率计算如下

$$\text{油墨脱除率} =$$

$$\frac{\text{对照浆残余油墨浓度} - \text{酶脱墨浆残余油墨浓度}}{\text{对照浆残余油墨浓度}}$$

1.5 纤维平均长度、粗度的分析

采用 Kajaani FS-200 (Valmet Automation Kajaani Ltd.) 纤维长度分析仪测定纸浆纤维的平均长度和粗度。

1.6 纤维比容和比表面积测定

比容和比表面积的测定在加拿大 Pulmac 仪器有限公司生产的渗透测定仪 (Pulmac Permeability Tester) 上进行。

1.7 ESEM 观察

将纸片喷金后，在 FEI Quanta 200 环境扫描电镜上观察并照相，加速电压为 20.0 kV。

2 实验结果分析与讨论

2.1 纤维素酶与漆酶/介体协同脱墨对废纸脱墨浆质量的影响

利用纤维素酶与漆酶/介体体系协同对废新闻纸进行脱墨，通过实验得出最佳的作用方式为^[10]：先加入纤维素酶 0.2 ECU · g⁻¹ 脱墨 25 min，控制温度 55 ~ 60 °C，pH 6.0 ~ 6.5。然后加入漆酶 3 LAMU · g⁻¹，紫脲酸 0.5%，通氧气，保温 30 min。在此作用方式下脱墨，结果列于表 1。

表 1 纤维素酶与漆酶/介体协同脱墨对脱墨浆性质的影响

Table 1 Effect of cellulase-LMS deinking on deinked pulp properties

Property	Sample			
	control	LMS	C ^①	LMS-C ^②
brightness after deinking /%ISO	44.5	42.1	46.9	44.0
brightness after bleaching /%ISO	48.3	52.1	53.5	55.9
breaking length/km	1.81	2.10	1.64	2.13
tearing index /mN · m ⁻² · g ⁻¹	6.20	6.35	6.01	6.43
ERIC	520 × 10 ⁻⁶	351 × 10 ⁻⁶	304 × 10 ⁻⁶	265 × 10 ⁻⁶

① cellulase-deinked pulp.

② LMS and cellulase synergistic deinked pulp.

由表 1 可以看出，纤维素酶与漆酶/介体体系之间存在协同脱墨作用，其协同脱墨效果优于单独

采用纤维素酶或漆酶/介体时的脱墨效果。协同脱墨浆经漂白后白度达到最高值 (55.9% ISO)。而单独使用纤维素酶脱墨时，漂白浆白度为 53.5% ISO。单独使用漆酶 3 LAMU · g⁻¹ 时，漂白浆白度为 52.1% ISO。协同作用脱墨浆的裂断长与撕裂指数指标高于单独使用纤维素酶，与单独使用漆酶相近。

图 1 为不同脱墨过程的油墨脱除率的比较，可以看出，协同脱墨的效率高于单独使用漆酶/介体与纤维素酶，表明协同脱墨过程中更多的油墨粒子被脱除。

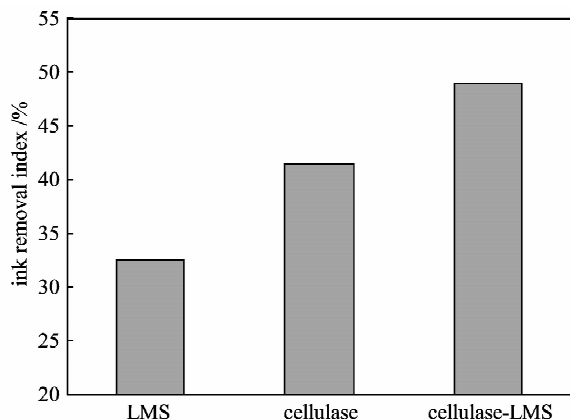


图 1 纤维素酶与漆酶/介体协同脱墨的油墨脱除率

Fig. 1 Removal index of cellulase-LMS synergistic deinking

2.2 半纤维素酶与漆酶/介体协同脱墨对纸浆质量的影响

半纤维素酶与漆酶采用不同的方式对废新闻纸进行脱墨。因为半纤维素酶 Pulpzyme HC 与漆酶 NS 51003 的最适 pH 没有共同的范围，故不能采取同时加入两种酶进行脱墨的方式。通过实验得出最佳的作用方式为^[16]：先加入半纤维素酶 0.5 AXU · g⁻¹，控制温度 55 ~ 60 °C，pH 7.0 左右 (实验所用废新闻纸碎浆后的 pH 恰为此范围，故 pH 无需调节)，脱墨 25 min，然后加入漆酶 3 LAMU · g⁻¹，紫脲酸 0.5%，用 H₂SO₄ 调节 pH 6.0 ~ 6.5，保温 30 min，两段之间不需洗涤。

由表 2 及图 2 可以看出，半纤维素酶与漆酶/介体协同脱墨所得脱墨浆的各项指标均优于单独使用半纤维素酶和单独使用漆酶/介体，说明半纤维素酶与漆酶/介体具有协同脱墨作用。半纤维素酶与漆酶/介体协同脱墨浆经漂白后，白度达到 60.4% ISO，而单独使用半纤维素酶时为 57.7% ISO，单

表 2 半纤维素酶与漆酶/介体协同脱墨对脱墨浆性质的影响

Table 2 Effect of hemicellulase-LMS deinking on deinked pulp properties

Property	Sample			
	control	LMS	H ^①	LMS-H ^②
brightness after deinking /%ISO	44.5	42.1	50.4	47.2
brightness after bleaching /%ISO	48.3	52.1	57.7	60.4
breaking length /km	1.81	2.1	1.61	1.94
tearing index /mN · m ² · g ⁻¹	6.2	6.35	6.12	6.54
ERIC	520 × 10 ⁻⁶	351 × 10 ⁻⁶	291 × 10 ⁻⁶	245 × 10 ⁻⁶

① hemicellulase-deinked pulp.

② LMS and hemicellulase synergistic deinked pulp.

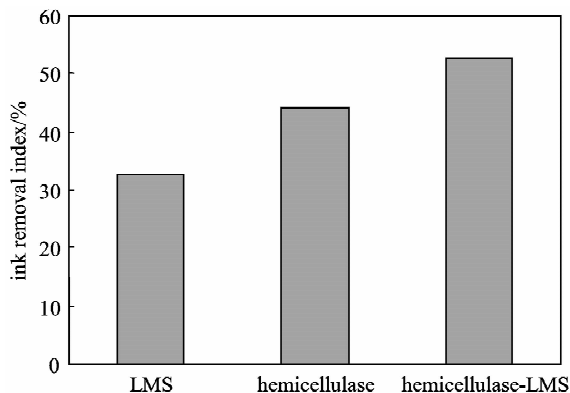


图 2 半纤维素酶与漆酶/介体系统脱墨的油墨脱除率

Fig. 2 Removal index of hemicellulase-LMS synergistic deinking

单独使用漆酶/介体时为 52.1% ISO。裂断长与撕裂指数均高于单独使用半纤维素酶，与单独使用漆酶/介体相近。半纤维素酶与漆酶/介体协同脱墨油墨脱除率高于单独使用半纤维素酶和漆酶/介体，说明脱墨过程中更多的油墨粒子被脱除。

2.3 脱墨浆纤维平均长度、粗度的分析

纤维长度是评价纤维性能的重要指标，是影响纸浆物理性能的重要因素。常用的纤维平均长度的表示方法有纤维算术平均长度 (\bar{L}_n)，纤维重量平均长度 (\bar{L}_w)，纤维二重重量平均长度 (\bar{L}_{ww})^[17]。

由表 3 可以看出，与对照浆相比，漆酶/介体脱墨浆纤维平均长度与粗度变化很小，说明漆酶/介体处理过程中，并未发生纤维的断裂，漆酶主要

作用于纤维的表面，并未触及到纤维的内部。纤维素酶、半纤维素酶脱墨浆纤维平均长度与粗度略有降低，在较低的酶用量下，酶的降解不会造成纤维长度的明显下降。纤维素酶/漆酶协同脱墨浆、半纤维素酶/漆酶协同脱墨浆的纤维平均长度和粗度与单独使用纤维素酶、半纤维素酶相比变化很小。

表 3 纤维素酶、半纤维素酶与漆酶/介体协同脱墨对脱墨浆纤维平均长度及粗度的影响

Table 3 Effect of cellulase or hemicellulase and LMS synergistic deinking on average length and coarseness of fibers

Sample	\bar{L}_n /mm	\bar{L}_w /mm	\bar{L}_{ww} /mm	Coarseness /mg · (100 m) ⁻¹
control	0.76	1.69	2.64	27.9
LMS	0.75	1.66	2.62	27.5
cellulase	0.72	1.62	2.59	27.0
hemicellulase	0.70	1.60	2.56	26.7
cellulase-LMS	0.71	1.60	2.58	26.8
hemicellulase-LMS	0.69	1.57	2.54	26.5

2.4 脱墨浆纤维比表面积及比容分析

表 4 为对照浆、漆酶/介体脱墨浆及协同脱墨浆纤维比容及比表面积。与对照浆相比，漆酶/介体脱墨浆比表面积升高，这是由于漆酶/介体处理可以使纤维表面木素脱除，木素脱除后，由其包裹着的细小纤维就会分散，从而使比表面积增加。纤维素酶、半纤维素酶脱墨浆纤维比表面积与对照浆相比略有降低，这可能是因为酶的降解作用使部分细小组分除去，纤维表面部分纤维素、半纤维素降解溶出，使纤维的水化程度降低，比表面积下降。协同脱墨浆纤维比表面积介于漆酶/介体脱墨浆与纤维素酶、半纤维素酶脱墨浆之间，这是纤维素酶、半纤维素酶分解浆料中的细小组分和漆酶脱木素作用产生细小纤维的综合结果：一方面，纤维素酶、半纤维素酶通过酶解作用去除了一部分纤维表面的细小组分，使纤维的比表面积下降；另一方面，漆酶处理脱除了纤维表面的部分木素，产生了一些细小纤维，使纤维的比表面积提高。综合作用的结果是协同脱墨浆的比表面积与对照浆相比略有提高。

与对照浆相比，漆酶/介体脱墨浆的比容提高。漆酶/介体处理使纤维表面的一部分木素脱除，有利于纤维的润胀。纤维素酶、半纤维素酶处理能促进纤维的润胀，因此纤维素酶、半纤维素酶脱墨浆纤维的比容与对照浆相比也提高了。协同脱墨浆的

表 4 对照及协同脱墨浆的比表面积及比容

Table 4 Specific surface area and specific volume of control and synergistic deinked pulp

Sample	Specific surface area/m ² · g ⁻¹	Specific volume /m ³ · g ⁻¹
control	2.67	5.13
LMS	3.17	6.43
cellulase	2.41	6.00
hemicellulase	2.32	6.53
cellulase-LMS	3.13	6.75
hemicellulase-LMS	3.05	6.83

比容与对照浆相比有了较大的提高。这是两种酶综合作用的结果。

2.5 脱墨浆纤维表面扫描电镜观察

由电镜照片可以发现，对照浆纤维的表面比较紧密，存在着一些细小组分（图 3）。用漆酶/介体进行脱墨，纤维表面变得粗糙，并且出现丝状微细纤维（图 4），可能是因为纤维中木素脱除后，由其包裹着的细小纤维分散造成的，这与前面纤维比表面积的分析结果是一致的。经漆酶、纤维素酶协同脱墨后，纤维表面出现纵向撕裂（图 5），这是纤维素酶作用的结果，与其粗度降低的分析结果是一致的（协同脱墨浆的纤维长度、粗度分析）。同时纤维表面变得粗糙，出现丝状微细纤维（图 5），说明在漆酶作用下，伴有木素的溶出。经漆酶、半纤维素酶协同脱墨后，纤维表面变得更加粗糙（图 6），这可能是由半纤维素酶与漆酶的协同脱木素作用引起的。

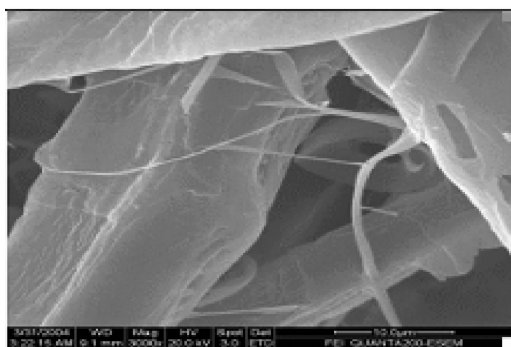


图 4 LMS 脱墨浆 ESEM 照片 (×1600)

Fig. 4 ESEM micrograph for LMS-deinked pulp (10 LAMU · g⁻¹ of laccase) (×1600)

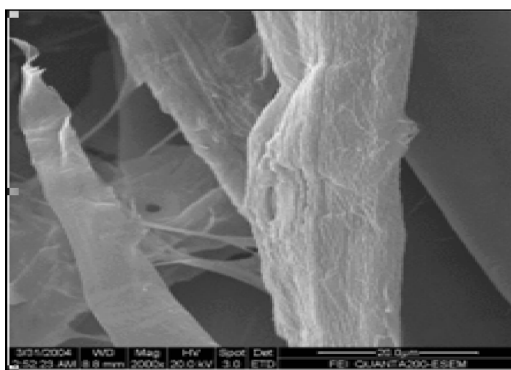


图 5 纤维素酶-LMS 协同脱墨浆 ESEM 照片 (×1600)

Fig. 5 ESEM for cellulase-LMS synergistic deinked pulp (×1600)

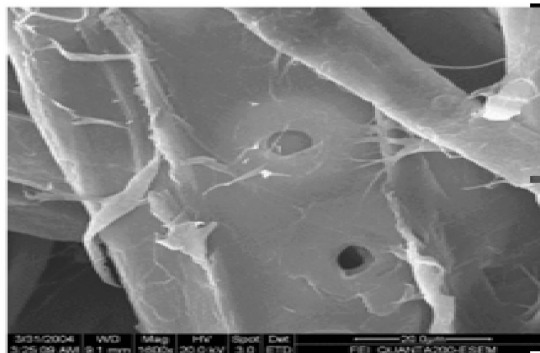


图 6 半纤维素酶-LMS 协同脱墨浆 ESEM 照片 (×1600)

Fig. 6 ESEM for hemicellulase-LMS synergistic deinked pulp (×1600)

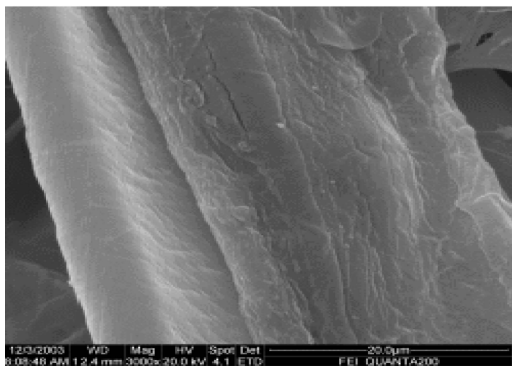


图 3 对照浆的 ESEM 照片 (×1600)

Fig. 3 ESEM for control pulp (×1600)

3 结 论

(1) 纤维素酶、半纤维素酶与漆酶/介体具有协同脱墨作用。与单独使用漆酶/介体、纤维素酶

及半纤维素酶脱墨相比，协同脱墨浆漂白后的白度、物理强度及油墨脱除率均有所提高。

(2) 与单独使用漆酶/介体与纤维素酶、半纤维素酶脱墨相比，协同脱墨浆的纤维平均长度及粗度略有降低，而比容及比表面积升高。

(3) 环境扫描电镜对纤维表面的观察显示, 纤维素酶、半纤维素酶与漆酶/介体的协同作用使纤维表面变得更加粗糙。

References

- [1] Welt T, Dinus R J. Enzymatic deinking: effectiveness and mechanisms. *Wochenblatt Fur Papierfabrikation*, 1998, **126** (9): 397
- [2] Bajpai P, Bajpai P K. Deinking with enzymes: a review. *Tappi J.*, 1998, **81** (12): 111-117
- [3] Borhardt J K, Matalamaki D W, Lott V G, Grimes D B. Pilot plant studies: two methods for deinking sorted office paper. *Tappi J.*, 1997, **87** (10): 269-277
- [4] Heise O U, Unwin J P, Klungness J H, Fineran W G, Sykes M, Abubark S. Industrial scale up of enzyme-enhanced deinking of nonimpact printed toners. *Tappi J.*, 1996, **79** (3): 207-212
- [5] Li Zhijian (李志健), Zhang Zhijie (张志杰), Zhang Sufeng (张素凤). Progress in research and application of biotechnology in pulp and paper industry. *China Pulp and Paper* (中国造纸), 2001, **20** (1): 51-54
- [6] Fu Shiyu (付时雨). Studies on biobleaching of *Eucalyptus urophylla* kraft pulp and mechanism of delignification with laccase/mediator system [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2000
- [7] Sealey J, Ragauskas A J. Residual lignin studies of laccase-delignified kraft pulps. *Enzyme and Microbial Technology*, 1998, **23**: 422-426
- [8] Wong K K Y, Anderson K B, Kibblewhite R P. Effects of the laccase-mediator system on the handsheets properties of two high kappa kraft pulps. *Enzyme and Microbial Technology*, 1999, **25**: 125-131
- [9] Call H P, Strittmatter G. Application of lignolytic enzymes in the paper and pulp industry-recent results. *Papier*, 1992, **46** (10): 32
- [10] Xu Q H, Qin M H, Shi S L, Zhang A P, Xu Q. Deinking of old newsprint with laccase-mediator system. *Transactions of China Pulp and Paper* (中国造纸学报), 2004, **19** (2): 48-51
- [11] Xu Qinghua (徐清华), Qin Menghua (秦梦华), Shi Shulan (石淑兰). Surface chemical composition and fiber morphology of old newsprint laccase/mediator system deinked pulp. *Transactions of China Pulp and Paper* (中国造纸学报), 2005, **20** (1): 78-82
- [12] Xu Qinghua, Qin Menghua, Shi Shulan. Structural changes in lignin during the deinking of old newsprint with laccase-violuric acid system. *Enzyme and Microbial Technology*, 2006, **39** (5): 969-975
- [13] Kantelinen A, Hortling M, Rnuu M. Effects of fungal and enzymatic treatments on the isolated lignins and on pulp bleachability. *Holzforschung*, 1993, **47**: 549-556
- [14] Herpoel I, Jeller H, Fang G. Efficient enzymatic delignification of wheat straw pulp by a sequential xylanase-laccase mediator treatment. *JPPS*, 2002, **28** (3): 67-71
- [15] Bennington C P J, Wang M H. A kinetic model of ink detachment in the repulper. *JPPS*, 2001, **27** (10): 347
- [16] Xu Qinghua (徐清华). Study on laccase/mediator system deinking and its mechanism of old newsprint [D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2004
- [17] Shi Shulan (石淑兰), He Fuwang (何福望). Analysis and Measurement in Pulp and Paper Making (制浆造纸分析与检测). Beijing: China Light Industry Press, 2003: 13-18