

木聚糖酶协同漆酶/紫脲酸介体体系预处理对针叶木硫酸盐化学浆及其纤维性能的影响

牛喆宇, 宋飞飞, 郭雯雯, 曲 钰, 丁大永, 惠岚峰

(天津市制浆造纸重点实验室, 天津科技大学轻工科学与工程学院, 天津 300457)

摘要:采用木聚糖酶与漆酶/紫脲酸介体体系,对氧脱木素针叶木硫酸盐浆进行协同预处理,研究了预处理后纸浆的物理性能和纤维特性。结果表明:经该协同体系预处理后,手抄片白度(56.5%)、抗张指数(11.3 N·m/g)、撕裂指数(10.67 mN·m²/g)和耐破指数(0.63 kPa·m²/g)均优于单独使用木聚糖酶或漆酶/紫脲酸介体体系预处理;同时,纸浆纤维表面产生了更多孔隙,细小纤维含量增多,纤维间扭结减少,纤维平均长度略微下降,且比表面积与平均孔径增大,亲水性增强,结晶度提升,表面木素含量降低,协同预处理显著改善了纤维特性。

关键词:木聚糖酶;漆酶/紫脲酸;针叶木硫酸盐化学浆;物理性能;纤维特性

在现代工业体系中,造纸工业作为基础性产业,对全球经济和社会发展意义非凡。纸张在包装防护、生活卫生等领域有广泛应用,其品质决定了相关产品性能与价值^[1]。针叶木浆因其纤维长、强度高、韧性好,成为高品质纸张生产的关键原料,在造纸原料中地位显著。随着环保理念深入和纸张性能要求提升,传统漂白工艺面临一定的挑战,生物技术应用成为热点,酶处理技术因其特异性、高效性和环保性成为革新关键^[2]。其中,木聚糖酶和漆酶因其在改善纸浆可漂性和纤维性能方面有独特作用而备受关注。

木聚糖酶作为水解酶,可特异性作用于木聚糖,改变针叶木浆纤维细胞壁聚糖结构,重塑纤维,影响其柔韧性、可及性和结合力等特性。徐柏森等^[3]发现,利用产自荧光假单胞菌的木聚糖酶预处理纸浆纤维,可使纤维表面和横断面上产生均匀的孔洞和裂隙,既能增加后续漂白剂的渗透性,又不影响纤维的强度,是较为理想的纸浆生物预处理酶制剂。漆酶在紫脲酸介体协同下,能对木素进行

氧化改性。木素在针叶木浆纤维中占比大,其结构和分布影响纤维分离、纸张强度等。李凤^[4]的研究表明,在获得较高白度和较低卡伯值的同时,用漆酶/H₂O₂体系处理纸浆可以保持较好的物理强度性质,并且不易返黄。喻力等^[5]用漆酶/N-乙酰基苯胺介体体系处理蔗渣硫酸盐浆,在一定程度上提高了纸浆的漂白度和强度,说明酶处理可以改善漂白的选择性。

多酶协同作用在生物化学领域是一个重要研究方向,不同酶之间相互配合,可产生单一酶无法实现的效果。在制浆造纸中,多酶协同作用的研究也逐渐兴起。当前,关于采用木聚糖酶和漆酶/紫脲酸介体体系协同预处理对针叶木浆纤维特性影响的研究尚少。两者协同可能涉及纤维细胞壁各组分相互作用等复杂情况,会对纤维特性产生一定的影响。因此,本文将探究木聚糖酶协同漆酶/紫脲酸介体体系处理对针叶木浆物理性能及纤维特性的影响,通过实验和分析,揭示多酶协同作用机制和效果,为制浆造纸工艺优化提供一定的理论依据。

基金项目:国家重点研发计划项目(2022YFC2105503);国家自然科学基金项目(32301528)。

作者简介:牛喆宇(2000—),硕士研究生;通信作者:丁大永,副教授,ddyong2019@tust.edu.cn。

1 实验

1.1 原料与试剂

未漂针叶木硫酸盐化学浆,由山东华泰纸业股份有限公司提供。

耐酸性木聚糖酶(XYS型,酶活10 000 U/g,最适pH5.5,最适温度65℃),由沧州夏盛酶生物技术有限公司提供;漆酶(酶活5000 U/g,最适pH5.5,最适温度65℃),由诺维信酶制剂公司提供;NaOH、MgSO₄·紫脲酸,分析纯,购自上海麦克林生化科技股份有限公司;乙酸-乙酸钠缓冲液、去离子水,实验室自制。

1.2 仪器与设备

73-18型标准疏解机、KPK型高温蒸煮锅、SE-002型耐破度测试仪、SE-009型撕裂度测试仪、SE-062型抗张强度测试仪、070E-983542型白度测试仪、Fiber Tester 912型纤维分析仪,瑞典L&W公司;JSM-IT300 LV型扫描电子显微镜,日本电子株式会社;KRUSS-DSA30型接触角测量仪,德国克吕士公司;Autosorb-iQ型比表面积与孔径分析仪,美国康塔仪器公司;XRD-6100型X射线衍射仪,日本理学株式会社;250Xi型X射线光电子能谱仪,美国赛默飞世尔科技公司;RK3A型纸页成型机,奥地利PTI公司。

1.3 实验方法

1.3.1 氧脱木素

氧脱木素过程(O)在高温蒸煮锅中进行。将未漂的针叶木硫酸盐化学浆用疏解机疏解(10 000 r),于室温下平衡水分24 h后,测定其水分含量,备用。称取相当于50 g绝干浆的浆料,置于高温蒸煮锅内,按绝干浆质量计加入3%NaOH、0.8%MgSO₄,搅拌均匀,调节pH至11。通入氧气至蒸煮锅内,使蒸煮锅内的压力为0.4 MPa,于100℃下反应1 h。氧脱木素完成后,用去离子水洗涤浆料至中性,备用。

1.3.2 酶预处理

酶预处理过程在密封袋里进行。首先,依次进行3种酶溶液的添加准备工作:分别将9 U/g的木聚糖酶(X)、10 U/g的漆酶/紫脲酸介体(L)、9 U/g的木聚糖酶和10 U/g的漆酶/紫脲酸介体(XL)加入配制好的乙酸-乙酸钠缓冲液中,搅拌均匀。然后,将3种酶溶液分别转移至装有10 g氧脱木素后针叶木硫酸盐化学浆(按绝干浆质量计)的密封袋内,加入

去离子水调节浆浓至10%,并将体系pH调至5.5。手工揉搓5 min后,放入65℃的恒温水浴锅中反应90 min,反应期间每隔15 min取出揉搓一次。

酶预处理完成后,将浆料用沸水浴处理10 min,使酶失活,然后用去离子水洗涤至中性。具体反应条件见表1。OX、OL、OXL漂段的得率分别为97.4%、97.6%、97.1%。

表1 酶预处理工艺条件及纸浆得率

漂段	酶、化学品及用量	pH	温度/ ℃	时间/ min	得率/ %
O	NaOH, 3%; MgSO ₄ , 0.8% (氧压, 0.4MPa)	11	100	60	100
OX	木聚糖酶, 9 U/g	5.5	65	90	97.4
OL	漆酶, 10 U/g; 紫脲酸, 1%	5.5	65	90	97.6
OXL	木聚糖酶, 9 U/g; 漆酶, 10 U/g; 紫脲酸, 1%	5.5	65	90	97.1

注:O、OX、OL、OXL分别代表氧脱木素、氧脱木素后木聚糖酶预处理、氧脱木素后漆酶/紫脲酸介体体系预处理、氧脱木素后木聚糖酶协同漆酶/紫脲酸介体体系预处理阶段;OX、OL、OXL漂段的得率均基于氧脱木素处理阶段;紫脲酸用量为相对于绝干纸浆的质量比。

1.3.3 手抄片光学和物理性能检测

利用纸页成型机将以上预处理的纸浆(未经打浆)抄成定量为60 g/m²的手抄片。白度、抗张指数、耐破指数和撕裂指数分别按照GB/T 7974—2013《纸浆、纸和纸板 蓝光漫反射因数D65亮度的测定(漫射/垂直法,室外日光条件)》、GB/T 12914—2018《纸和纸板 抗张强度的测定 恒速拉伸法(20 mm/min)》、GB/T 454—2020《纸 耐破度的测定》和GB/T 455—2002《纸和纸板撕裂度的测定》进行检测。

1.3.4 纸浆纤维性能分析(FQA)

称取0.1 g绝干浆,置于250 mL烧杯中,加入约200 mL蒸馏水,搅拌至充分分散。将浆液转移至1000 mL容量瓶中,用蒸馏水洗涤烧杯及玻璃棒3~4次,洗涤液并入容量瓶,加水定容至刻度线,摇匀使其分散成单根纤维,然后用纤维分析仪进行测定。

1.3.5 水接触角测定

将定量为60 g/m²的手抄片裁剪成1 cm×1 cm的纸页,浸润液为去离子水,用接触角测量仪检测其水接触角。

1.3.6 纸浆纤维比表面积与孔结构测定(BET)

为了避免纸浆纤维的孔结构因干燥而收缩,同

时彻底去除孔隙内水分和表面吸附空气,确保检测结果的准确性,在检测前对浆样进行冷冻干燥处理,冻干后的样品需在100℃下真空脱气4h。随后,以99.999%高纯N₂作为吸附质,采用静态容量法测定其比表面积和孔隙结构:将脱气后的样品装入样品管,浸入液氮浴(77 K)中,在相对压力 P_i/P_0 为0.01~0.99范围内,通过压力传感器测量不同压力点的N₂吸附量与解吸量(每个压力点保持平衡至压力波动<0.1%)。比表面积通过BET方程计算,孔隙结构采用BJH模型分析。

1.3.7 纤维素结晶度检测(XRD)

用X射线衍射仪对纸浆纤维进行检测。测试条件:铜靶、K α 射线,管内电压为40 kV,电流为100 mA,扫描范围为5°~50°,扫描速度为5°/min。纤维素结晶度通过式(1)^[6]进行计算。

$$X_c = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \quad (1)$$

式中: I_{002} 是 $2\theta=22.8^\circ$ 时002平面衍射的最大散射强度; I_{am} 是 $2\theta=16.5^\circ$ 时非晶衍射的散射强度。

1.3.8 X射线光电子能谱检测(XPS)

用X射线光电子能谱仪对纸浆纤维进行检测。测试条件:镁靶,工作电压为12.5 kV,电流20 mA,通过曲线拟合得到其C谱和精细谱。纤维表面的木素含量采用(2)计算^[7]。

$$S_{lig} = \frac{O/C_{sam} - O/C_{cel}}{O/C_{lig} - O/C_{cel}} \quad (2)$$

式中: O/C_{sam} 为纸浆样品的O/C比; $O/C_{cel}=0.83$,为纤维素的O/C比; $O/C_{lig}=0.33$,为木素的O/C比。

2 结果与讨论

2.1 手抄片性能分析

表2显示了不同酶预处理前后手抄片的白度和物理性能。由表2可以看出:经木聚糖酶协同漆酶/紫脲酸介体体系协同预处理后的纸浆,白度和物理性能是最好的。其手抄片白度为56.5%,抗张指数、耐破指数和撕裂指数分别为11.30 N·m/g、0.63 kPa·m²/g和10.67 mN·m²/g。与未经酶预处理的纸浆相比,该协同预处理纸浆的手抄片白度提高了9.07%,抗张指数、耐破指数和撕裂指数分别提高了26.26%、34.04%和38.03%;且该协同体系的预处理效果优于单一酶预处理。

表2 酶预处理对手抄片性能的影响

浆样	白度/ %	抗张指数/ (N·m·g ⁻¹)	耐破指数/ (kPa·m ² ·g ⁻¹)	撕裂指数/ (mN·m ² ·g ⁻¹)
O	51.8	8.95	0.47	7.73
OX	53.6	9.80	0.51	7.98
OL	55.3	10.70	0.55	9.39
OXL	56.5	11.30	0.63	10.67

木聚糖酶预处理后手抄片白度提高的原因是,木聚糖酶降解纸浆中木聚糖的同时,还能去除纸浆中的木素-碳水化合物复合体(LCC),这间接地去除了部分木素^[8]。而漆酶/紫脲酸介体体系则能直接去除纸浆中的木素,进而提高手抄片的白度。木聚糖酶与漆酶/紫脲酸介体体系协同预处理时,木聚糖酶去除了纸浆中的木聚糖,与木聚糖相连的木素分离,使得纸浆纤维表面更加疏松,比表面积增大,更多的木素暴露出来^[9]。这有利于大分子的木素通过纤维细胞壁扩散,木素与漆酶/紫脲酸介体体系的接触位点增多,使得其对木素的去除率增大。

木聚糖酶与漆酶/紫脲酸介体体系协同预处理纸浆后,手抄片物理性能得以增强,其原因可能在于木聚糖酶可降解沉积在纤维表面的木聚糖,进而改善纤维表面的亲水特性。此外,木聚糖酶破坏了LCC结构,可使更多木素暴露,进而促进漆酶/紫脲酸介体体系对木素的去除;同时,还能显著提升该体系对纤维的润胀能力,增强纤维之间的结合力。上述结果说明木聚糖酶与漆酶/紫脲酸介体体系协同预处理对手抄片物理性能和光学性能有积极的影响。

2.2 纸浆纤维形态学分析

表3显示了经酶预处理后纸浆纤维的形态特性。由表3可以看出:与没有经过酶预处理的纸浆相比,经木聚糖酶和漆酶/紫脲酸介体体系协同预处理后,纸浆纤维的平均长度略有下降,细小纤维含量增加。这可以归因于木聚糖酶的加入使纤维结构变得疏松,纤维更容易碎片化^[10]。木聚糖酶预处理后,纸浆纤维的平均长度下降,细小纤维含量增加,可归因于木聚糖酶对纤维细胞壁中木聚糖的特异性降解。木聚糖作为细胞壁中连接纤维素微纤维和木素的关键组分,其被部分移除后,导致纤维在后续处理中更容易发生断裂和细纤维化,从而表现为平均长度略有下降和细小纤维增多。更重要的是,木聚糖的降解破坏了原本稳定的LCC网络结构。这种结构上的“解封”效应具有双重意义:其一,它直接使一部分通过化学键与木聚糖相连的木

素片段得以游离出来;其二,它在纤维细胞壁内部创造了更多孔隙和通道。这些新形成的孔道极大地减少了漆酶/紫脲酸介体体系扩散至木素反应位点的物理阻碍,使得原本被包裹在细胞壁深处的木素大分子暴露出来。因此,木聚糖酶的预处理显著提高了漆酶/紫脲酸介体体系对木素底物的可及性,从而提高了整体的脱木素效率。

表3 不同纸浆样品的纤维形态参数

浆样	长度/ mm	宽度/ μm	卷曲 指数	扭结指数/ mm^{-1}	细小纤维 含量/%
O	1.94	29.9	0.140	1.556	3.0
OX	1.82	29.1	0.127	1.480	3.4
OL	1.77	28.6	0.107	1.175	4.0
OXL	1.70	28.7	0.105	1.037	4.6

纤维的扭结是指纤维因细胞壁在制浆过程中受损而产生的突然、生硬的转折;而卷曲则通常指纤维自然形成的、相对柔和的弯曲波形。本研究结果显示,经木聚糖酶协同漆酶/紫脲酸介体体系预处理后,纸浆纤维的扭结指数与卷曲指数均显著低于未经酶预处理及单一酶预处理的浆样。这一现象可归因于协同处理带来的双重效应:一方面,木聚糖酶与漆酶的协同作用能更有效地降解纤维细胞壁中的木聚糖和木素,这些刚性组分的去除松弛了纤维的微观结构,部分修复了纤维在制浆过程中因剧烈处理而产生的刚性扭结,从而直接降低了扭结指数。另一方面,协同处理后产生了更多细小纤维,这些细小纤维填充在长纤维之间,起到了类似“润滑剂”和“支撑点”的作用,减少了长纤维在悬浮液中相互缠绕、碰撞并形成新的扭结与剧烈卷曲的趋势。最终,纤维整体形态的不规则性降低^[11],排列更为有序。

以上结果表明,木聚糖与漆酶/紫脲酸介体体系协同,不仅能够增强漆酶去除木素的能力,还能减少纤维细胞壁的受损,有利于提高纸浆成纸后物理性能的提升。

2.3 纸浆纤维亲水性分析

图1显示了酶预处理对手抄片水接触角的影响。经木聚糖酶协同漆酶/紫脲酸介体体系预处理纸浆后,所制备手抄片的水接触角最低,为 23.5° 。单独使用木聚糖酶或漆酶/紫脲酸介体体系预处理纸浆,对应的手抄片水接触角,均低于无酶预处理纸浆制备的手抄片。

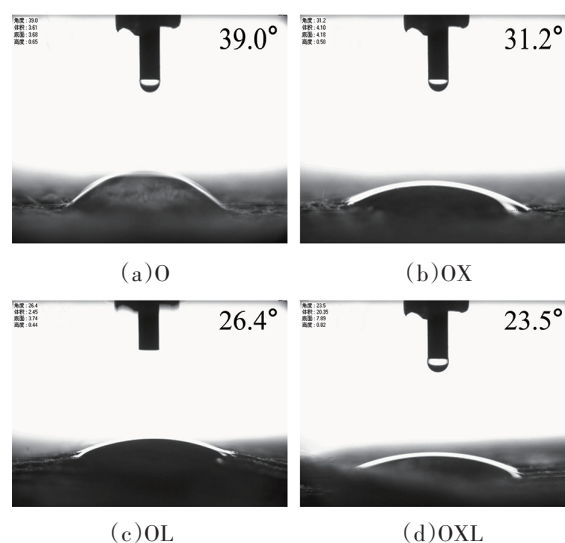


图1 酶预处理对手抄片水接触角的影响

经木聚糖酶预处理后,手抄片水接触角变小的原因在于木聚糖酶作用于纸浆中的木聚糖,随着木聚糖的降解,纤维细胞壁的结构变得更为疏松,原本被木聚糖包裹或覆盖的纤维素微纤丝得以暴露。而纤维素微纤丝表面存在大量羟基,这些羟基能够与水分子形成氢键,从而增强了纸浆纤维与水的相互作用^[12]。此外,木聚糖酶促使纤维发生细纤维化,不仅增加了纤维的比表面积,还使纤维表面的粗糙度增加。根据 Wenzel 模型^[13],水分子更容易在粗糙纤维表面铺展和渗透,进而导致水接触角降低。

此外,木聚糖酶预处理纸浆后,纸浆中的LCC被破坏,使一部分木素被迫脱离,木素具有疏水性,木素含量降低,纤维的疏水性降低。漆酶/紫脲酸介体体系在降解木素的同时能够催化木素中的酚羟基发生氧化反应,将木素大分子降解为酚类物质和醌类物质等小分子物质。这些降解产物相较于原始的木素具有更好的水溶性和更低的疏水性,从而减少了纸浆中疏水性成分的含量,也使纸浆整体的亲水性得到提高,水接触角相应减小。漆酶对木素的改性作用会改变纤维表面的化学组成和能量状态。经过漆酶处理后,纤维表面的自由能增加,根据 Young 方程^[14],表面自由能的增加会导致接触角减小,因为表面自由能的提高使得纤维表面更倾向于与水分子相互作用,以降低表面能,从而达到更稳定的状态。而且,紫脲酸介体的加入也引起纤维的羧基含量增加,改善了纸浆纤维的亲水性。

木聚糖酶协同漆酶/紫脲酸介体体系预处理纸浆,分别从不同角度对纸浆纤维进行处理,两者的作用相互补充和促进。木聚糖酶打破细胞壁结构,为漆酶提供了更多与木素接触的机会,使得漆酶能够更充分地发挥其对木素的降解作用^[15]。同时,漆酶对木素的降解又进一步促进了木聚糖酶对木聚糖的去除,因为木素的降解可能会改变木聚糖与纤维素之间的连接方式,使木聚糖更容易被木聚糖酶水解。此外,木聚糖酶和漆酶的共同作用使纤维表面的亲水性基团数量增加,使得水分子在纤维表面的吸附和铺展更加容易。这种协同作用能够更彻底地去除纸浆中的杂质和非纤维素成分,极大地改善了纤维表面的亲水性,其效果优于两者单独作用。

2.4 纸浆纤维比表面积与孔结构分析

表4显示了经酶预处理后纸浆纤维的比表面积、平均孔径和总孔体积。由表4可以看出,经木聚糖酶协同漆酶/紫脲酸介体体系预处理后,纸浆纤维的比表面积(15.06 m²/g)、平均孔径(4.87 mm)均高于未预处理和两种酶体系单独预处理的纸浆纤维。

表4 酶预处理对纸浆纤维比表面和孔隙结构的影响

浆样	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	平均孔径/ mm	总孔体积/ (mm ³ ·g ⁻¹)
O	10.39	4.10	1.064
OX	11.45	4.61	1.204
OL	12.67	4.24	1.343
OXL	15.06	4.87	1.957

经木聚糖酶预处理后,纸浆纤维比表面积增加,其原因在于对木聚糖的降解,而木聚糖是细胞壁的构成成分之一,木聚糖的降解会使细胞壁变得疏松,原本被木聚糖包裹或限制的纤维素微纤维和小分子木素暴露出来,直接导致纤维整体比表面积增加^[16]。同时,随着木聚糖的去除,纤维内部原本被堵塞的微小孔隙得以打通,这些孔隙相互连通,使总孔体积增大,孔径分布也发生变化,平均孔径也呈现了增大的趋势。

漆酶在紫脲酸介体存在的情况下,对木素具有较强的氧化降解能力^[17]。其能够将木素大分子降解为酚类、醌类等小分子。木素在纤维表面和细胞壁中占有一定的体积,其降解使得纤维表面原本被覆盖的纤维素部分暴露出来,从而增加了纤维的可及表面积。由于木素的减少,纤维间的空间得以扩大,孔隙数量增多且孔径变大^[18-19]。

木聚糖酶和漆酶/紫脲酸介体协同作用时,木聚

糖酶打开了细胞壁的结构,为漆酶对木素的降解创造了更有利的条件。一方面,细胞壁结构的疏松能使漆酶更容易接近木素,提高了漆酶对木素的降解效率;另一方面,木素的降解又进一步促进了木聚糖酶对木聚糖的降解,因为木素的部分降解可能改变了木聚糖与纤维素之间的相互作用,使木聚糖更易被木聚糖酶作用。可见,二者协同作用在增加比表面积和平均孔径方面具有显著优势。

2.5 纸浆纤维的纤维素结晶结构分析

图2为酶预处理后纸浆纤维的X射线衍射谱图。其中,在16.5°和22.8°处有明显的特征衍射峰,在16.5°处为纤维素无定形区的特征峰,在22.8°处为纤维素结晶区的特征峰,可以看出:酶预处理后这两个特征峰的位置基本没发生变化,但是其衍射强度发生变化。计算得到的纤维素结晶度见表5。

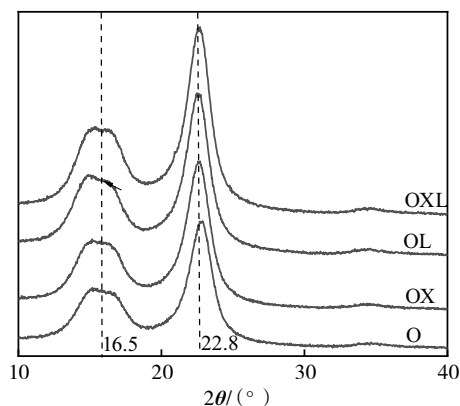


图2 不同样品的XRD谱图

表5 酶预处理对纤维素结晶度的影响

浆样	结晶度/%
O	78.09
OX	79.20
OL	80.60
OXL	82.10

由表5可知:相比于未经酶预处理的纸浆纤维,经木聚糖酶或漆酶/紫脲酸介体体系单独预处理和二者协同预处理,纸浆纤维的纤维素结晶度都有所提高,其中协同预处理后的结晶度是最高的,为82.1%,相比于没有经酶处理的纸浆纤维,结晶度提高了4.01%。其原因在于,纸浆中木聚糖的降解打破了木聚糖与纤维素之间的氢键连接,这种连接会限制纤维素分子链的活动^[20]。并且,木聚糖位于植物纤维细胞壁的S₂层,处于纤维的无定形区,随着木聚糖的降解,纤维素无定形区由原来的无序状态

趋于有序,与木聚糖酶相连的一些处于无定形区的小分子木素也被降解,结晶区与无定形区的相对比例增大,导致纤维素结晶度增加。此外,随着木聚糖的降解,原本被束缚的纤维素分子链有了更多的自由度,在纸浆体系中可以更规整地排列;在适宜的条件下,这一变化能促使结晶区域更趋有序。有研究^[21]指出,木聚糖酶处理某些硬木纸浆时,可提高纤维素 I_{β} 晶型的相对含量。其原因在于,木聚糖的去除使得原本被木聚糖包裹、阻碍的纤维素微纤丝得以暴露,纤维素分子间的相互作用随之改变,进而促进纤维素 I_{β} 晶型的形成,最终使其相对含量增加。这种变化为后续处理工序奠定了更有利的纤维结构基础。

漆酶在紫脲酸介体协助下对木素的氧化降解是导致纤维素结晶度增加的主要原因之一。在纸浆纤维中,木素的降解使包裹在其周围的纤维素得以释放。从结晶度变化来看,这减少了无定形区的干扰因素,有助于纤维素结晶区的生长和完善^[22]。在晶体结构方面,木素的去除改变了纤维素所处的化学环境,使得纤维素分子间的相互作用增强。

木聚糖酶和漆酶/紫脲酸介体体系分别从不同角度改善纤维结构,二者协同作用时,结晶度的提升不是两者单独作用效果的简单相加。一方面,木聚糖酶通过降解木聚糖打开了纤维结构,促进了漆酶/紫脲酸介体体系对木素的去除,使得更多原本被木素覆盖或与木聚糖相互作用的纤维素暴露出来,从而参与结晶过程。另一方面,漆酶/紫脲酸介体体系去除木素后形成的空间有利于木聚糖酶更深入地作用于无定形的木聚糖,进一步优化纤维素结晶条件。两者协同作用对纤维素结晶度的提升效果,显著优于单独使用木聚糖酶或漆酶/紫脲酸介体体系的处理效果。

2.6 纸浆纤维的X射线电子能谱分析

图3为经酶预处理后纸浆纤维的XPS谱图。由图3可以看出,纸浆中只有氧、碳元素出现了明显的特征峰,其他元素的峰基本没有出现。对上述谱图进行分析,计算得到氧、碳原子个数的比例,进一步计算出纸浆纤维表面的木素含量^[23],结果见表6。

由表6可知:与未经酶预处理或单一酶预处理的纸浆相比,经木聚糖酶与漆酶/紫脲酸介体体系协同预处理后的纸浆纤维表面O/C值(0.522)更高;同时,纤维表面的木素含量(55.6%)最低。较高的O/C

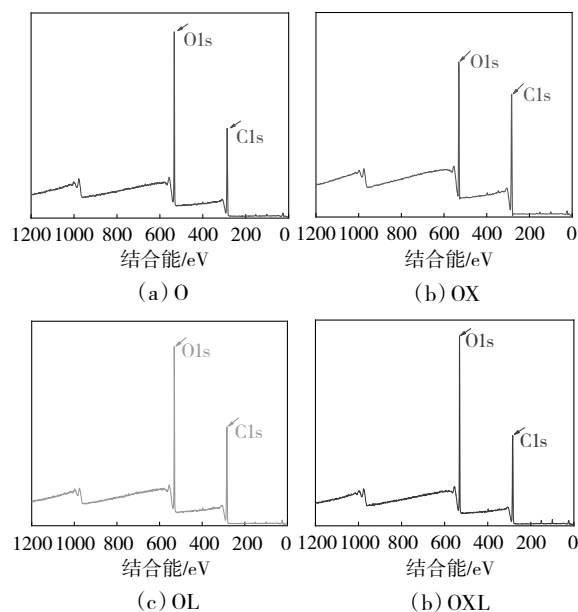


图3 不同样品的XPS谱图

表6 酶预处理对纸浆纤维表面O/C和木素含量的影响

浆样	O/C	$S_{1s}/\%$
O	0.391	87.8
OX	0.467	72.6
OL	0.511	63.8
OXL	0.552	55.6

值通常表示纸浆纤维表面有更多的含氧官能团,比如羟基和羧基。这表明经过两种酶协同预处理后,纸浆纤维表面的木素被更好地脱除,纤维表面暴露出更多的碳水化合物。

图4为经酶预处理后纸浆的C1s分峰谱图。C1s的价态大致可以分为3种,即C1、C2和C3。根据C1s的XPS精细谱图,其中C1代表直接与氢原子或碳原子链接(C—H或者C—C),纸浆中木素和抽出物等有此价态,纸浆经过氧脱木素后,其抽出物已经被大量溶出,所以C1峰的面积占比对应于纸浆纤维表面木素的含量;C2代表仅与1个非羰基氧原子连接的碳原子(C—O),纸浆中的纤维素等有此价态,对应于碳水化合物的含量;C3代表连有2个非羰基氧原子或1个羰基氧原子的碳原子(O—C—O或C=O),纸浆被氧化所生成的产物有此特征^[24]。对C1s谱图进行分峰处理得到C1、C2和C3的峰面积,见表7。

由表7可知:未经过酶预处理时,纸浆纤维表面的C1、C2和C3峰面积占比分别为43.77%、36.78%和19.45%,这说明纸浆表面的木素含量比较高。经

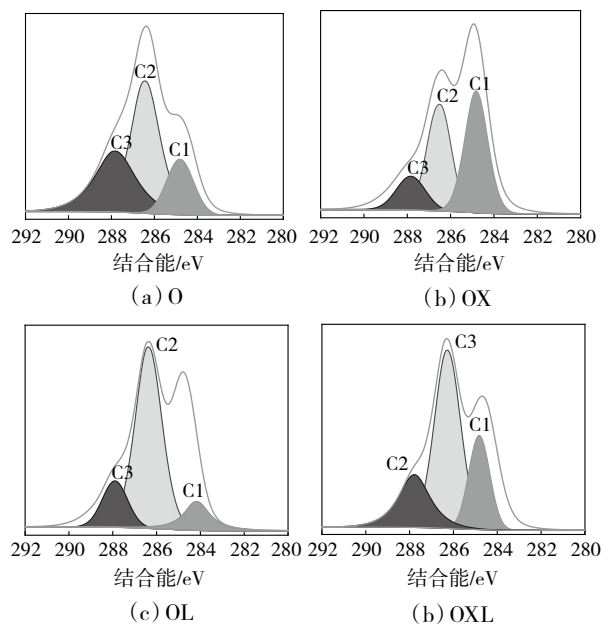


图4 不同样品的C1s分峰谱图

表7 酶预处理对纸浆C1s分峰后各峰面积的影响

浆样	峰面积占比/%		
	C1	C2	C3
O	43.77	36.78	19.45
OX	35.16	44.07	20.77
OL	25.69	40.78	33.53
OXL	20.54	50.10	29.36

木聚糖酶预处理后,纸浆纤维表面的C1峰面积占比相比于未经过酶预处理有所降低,而C2的峰面积占比有所增高,这表明纸浆纤维表面的木素含量减少,暴露出了更多的含氧官能团。而经漆酶/紫脲酸介体体系预处理后,纸浆纤维表面的C1峰面积占比更小,为25.69%,这是由于脱除了纸浆中的部分木素所致;同时,C2和C3的峰面积占比也有所增加,这表明纸浆纤维发生一定程度氧化,其表面的碳水化合物相对含量增加。经木聚糖酶协同漆酶/紫脲酸介体体系预处理后,纸浆纤维表面的C1峰面积占比最小,为20.54%;C2峰面积占比最高,为50.10%。这表明该协同体系预处理后,纸浆纤维表面的木素含量低于木聚糖酶单独预处理、漆酶/紫脲酸介体体系单独预处理,该结果与表6数据一致。

3 结论

本文探究了木聚糖酶与漆酶/紫脲酸介体体系对氧脱木素针叶木硫酸盐化学浆的协同预处理效果,并与单一酶预处理组进行对比。在纤维特性方

面,经该协同体系预处理后,纸浆纤维平均长度略有降低,细小纤维增多,纤维间扭结减少,促使纤维间排列更趋有序,成纸性能得以优化。协同预处理后,纸浆纤维结构更蓬松,孔隙显著增多,其比表面积达 $15.06 \text{ m}^2/\text{g}$,平均孔径为 4.87 nm ,总孔体积为 $1.957 \text{ mm}^3/\text{g}$,均显著高于单一酶预处理组;同时,纸浆纤维亲水性明显增强,手抄片的水接触角降至 23.5° ;纤维素结晶度提升至 82.1% ,纤维表面木素含量降至 55.6% 。

经木聚糖酶与漆酶/紫脲酸介体体系协同预处理的氧脱木素针叶木硫酸盐化学浆,其手抄片白度提升至 56.5% ;相较于未预处理纸浆,其手抄片白度提高了 9.07% ,抗张指数、撕裂指数和耐破指数分别提高了 26.26% 、 34.04% 和 38.03% ,并且各指标均优于单一酶预处理样品,表明协同作用对纸浆光学与物理性能的改善效果显著。

参考文献:

- [1] 中国造纸协会. 中国造纸工业2021年度报告[J]. 中华纸业, 2022, 43(9): 8-18.
- [2] 屈佳, 王璐, 赵文华. 我国造纸行业绿色经济高质量发展的推动[J]. 造纸科学与技术, 2024, 43(4): 113-116.
- [3] 徐柏森, 尤纪雪, 吴淑芳. 木聚糖酶漂白机理的形态研究[J]. 南京林业大学学报, 1999, 23(4): 60-63.
- [4] 李凤. 漆酶用于纸浆脱木素及其漂白的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- [5] 喻力, 詹怀宇, 付时雨, 等. 蔗渣硫酸盐浆漆酶/介体生物漂白流程与工艺的研究[J]. 纤维素科学与技术, 2001, 9(2): 17-23.
- [6] SEGAL L, CREELY J J, MARTIN A E, et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the x-ray diffractometer[J]. Textile research journal, 1959, 29(10): 786-794.
- [7] DUCHESNE I, DANIEL G, VAN LEERDAM G C, et al. Surface chemical composition and morphology of ITC kraft fibres as determined by XPS and FE-SEM[J]. Journal of pulp paper science, 2003, 29(3): 71-76.
- [8] MATOS J M S, EVTUGUIN D V, SOUSA A P M, et al. Effect of xylanase-assisted treatment of oxygen-delignified eucalypt kraft pulp on ECF bleaching[J]. Forests, 2023, 14(2): 396.
- [9] 彭涛, 林鹿, 毕延莉, 等. 漆酶改性马尾松化学机械浆纤维表面性能分析[J]. 纸和造纸, 2008, 27(6): 73-77.

- [10] 李文强, 李兵云, 雷以超, 等. 蒸煮及打浆过程中剑麻浆聚合度和纤维长度的变化规律[J]. 中国造纸, 2022, 41(3): 20-26.
- [11] 马龙虎, 史贺, 杨扬, 等. 纤维素酶预处理对针叶木纤维形态的影响[J]. 黑龙江造纸, 2022, 50(2): 1-5.
- [12] XU Q H, WANG Y P, QIN M H, et al. Fiber surface characterization of old newsprint pulp deinked by combining hemicellulase with laccase - mediator system[J]. Biore-source technology, 2011, 102(11): 6536-6540.
- [13] YUAN Y, LEE T R. Contact angles and wetting properties [M]. Berlin, Heidelberg: Springer, 2013.
- [14] ZHANG H M, WU Y C WANG F, et al. Effect of wall free energy formulation on the wetting phenomenon: conservative Allen - Cahn model[J]. Journal of chemical physics, 2023, 159(16): 164701.
- [15] 刘艳萍, 张洋, 江华, 等. 木聚糖酶处理对麦秸表面性能的影响[J]. 福建农林大学学报(自然科学版), 2009, 38(5): 548-551.
- [16] 贾倩倩, 陈嘉川, 张凯, 等. 生物酶预处理改善麦草氧碱制浆性能的研究[J]. 中国造纸学报, 2022, 37(4): 61-68.
- [17] BOURBONNAIS R, PAICE M G. Oxidation of non-phenolic substrates: an expanded role for laccase in lignin bio-degradation[J]. FEBS letters, 1990, 267(1): 99-102.
- [18] 陈家杰, 李新平, 陈帅, 等. 酶预处理对漂白麦草纤维孔隙结构的影响[J]. 生物质化学工程, 2017, 51(1): 27-32.
- [19] WANG J R, WAN J Q, MA Y W, et al. Macroscopic and microscopic properties of fibers after enzymatic deinking of mixed office waste paper[J]. Cellulose, 2019, 26(18): 9863-9875.
- [20] LI L, XIANG Z Y. Crystallization properties of acetylated β -(1-4)-d-xylan[J]. Cellulose, 2021, 29(1): 107-115.
- [21] RAHIKAINEN J, MATTILA O, MALONEY T, et al. High consistency mechano-enzymatic pretreatment for kraft fibres: effect of treatment consistency on fiber properties[J]. Cellulose, 2020, 27(9): 5311-5322.
- [22] JOHNSON A M, MOTTIAR Y, OGAWA Y, et al. The formation of xylan hydrate crystals is affected by sidechain uronic acids but not by lignin[J]. Cellulose, 2023, 30(13): 8475-8494.
- [23] 徐清华, 秦梦华, 石淑兰, 等. 旧报纸漆酶/介体脱墨浆表面性能分析[J]. 中国造纸学报, 2005, 20(1): 78-82.
- [24] 李海龙, 陈嘉川, 詹怀宇, 等. 木聚糖酶处理后麦草浆的表面形态及化学组成[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2008, 36(3): 55-59.

Effect of Pretreatment with Xylanase Combined with Laccase/Violuric Acid Mediator System on the Properties of Softwood Kraft Pulp and Its Fibers

NIU Zheyu, SONG Feifei, GUO Wenwen, QU Yu, DING Dayong, HUI Lanfeng

(Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, College of Light Industry Science and Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Xylanase combined with laccase/violuric acid mediator system was used to pretreat softwood kraft pulp after oxygen delignification, and the physical properties and fiber properties of pulp pretreated by xylanase combined with laccase/violuric acid mediator system were studied. The results showed that after pretreatment with this synergistic system, the brightness (56.5%), tensile index (11.3 N·m/g), tear index (10.67 mN·m²/g) and burst index (0.63 kPa·m²/g) of the handsheets were all superior to those pretreated with xylanase alone or laccase/violuric acid mediator system alone. Meanwhile, more pores were formed on the surface of pulp fibers, the content of fine fibers increased, the entanglement between fibers decreased, and the average fiber length decreased slightly. In addition, the specific surface area and average pore size increased, the hydrophilicity was enhanced, the crystallinity was improved, and the surface lignin content was reduced. Collectively, the synergistic pretreatment significantly improved the fiber properties.

Key words: xylanase; laccase/violuric acid; softwood kraft pulp; physical property; fiber properties