

综 述

# 酶在木材胶合中的应用

朱家琪,史广兴

(中国林科院木材工业研究所,北京 100091)

**摘要:** 介绍了酶用于木材胶合的研究及进展。利用酶可直接活化木纤维或木刨花中的木素使其自身胶合,也可使酶与制浆过程中分离出来的木素反应,得到与酚类化合物类似的胶粘剂,用以胶合木纤维或木刨花。利用酶催化氧化木素的途径生产人造板,无污染且安全可靠。

**关键词:** 酶; 催化; 木纤维; 木材胶合

**中图分类号:** TQ426, TQ433 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-8654(2003)05-0001-03

## Enzyme-bonding System for Wood-based Composites

ZHU Jia-qi, SHI Guang-xing

(Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China)

**Abstract:** This paper reviewed and summarized research developments in enzyme-bonding systems for wood-based composites in recent years. The results indicated that enzymes can be applied directly to wood fiber or flakes to form bonds by the action of enzyme activation and catalyzation. Another approach showed the mixture of the enzyme and technical lignin could be used as an adhesive to bond wood flakes or fibers. Finally, it was emphasized that using enzyme-catalyzed oxidation of lignin is a secure and environmental-friendly way for bonding wood-based composites.

**Key words:** Enzyme; Catalysis; Wood fiber; Wood bonding

木材胶合中最常用的胶粘剂是甲醛系树脂胶粘剂,例如脲醛树脂、酚醛树脂、三聚氰胺树脂及其一系列的改性树脂,因其具有强度高、使用方便、价格低廉等优点,成为木材工业的主要胶种。但此类胶粘剂,特别是脲醛树脂,其胶合制品在使用中会释放出甲醛,污染环境和危害人体健康。近年来,由于人们对环境问题日益关注,国内外对人造板甲醛释放量的限制越来越严格。各国科学家和工业界人士致力于解决人造板板材的甲醛释放问题,其主要途径有:

① 降低甲醛系胶粘剂的游离甲醛含量,开发低甲醛释放量的人造板产品,但不能彻底消除甲醛释放;

② 采用非甲醛系胶粘剂,如异氰酸酯,虽然解决了板材的甲醛释放问题,但是异氰酸酯在未固化前的毒性和刺激性危害操作者的健康。此外,该类胶价格高、活性期短、易粘模板等,使用受到很大限制;

③ 开发非传统胶合技术。主要有三个途径<sup>[1]</sup>:

a. 使木材表面直接生成共价键,例如用过氧化氢、乙酸钠和少量无机酸催化剂,也有用过氧化氢/硫酸亚铁、硝酸和三氯化铁-乙醇溶液处理木材刨花和纤维;b. 利用乙二胺、1,6-己二胺等双官能团胺、双官能团酸、双官能团异氰酸酯等多官能团单体使木材胶合;c. 利用聚合物链形成共价键桥将木材表面连接起来,即先在木材表面施氧化剂,再用含有糠醇、木素磺酸盐和马来酸酐的混合物处理后热压胶合。以上这些方法虽然解决了甲醛释放问题,但使用的各种各样的化学品对处理设备有腐蚀性,且质量亦难控制。

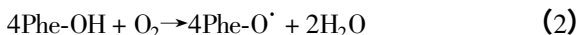
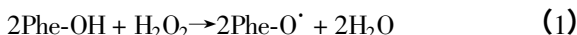
根据近期国内外的研究开发进展,本文介绍一种新的木材胶合体系。该体系利用白腐菌的代谢产物——漆酶使木材自身组分活化,产生胶合作用;也可用漆酶与工业木素反应,得到与酚类化合物类似的胶粘剂,用来粘结木纤维或木刨花制造人造板。这种方法无环境污染,能耗低,是制造真正绿色木制品值得探索的途径,也是有效利用造纸废液的途径,将有可

能改变传统的木材加工方式。

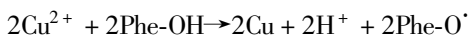
## 1 酶直接用于木材胶合的研究进展

酶是一类特殊的蛋白质,具有很强的催化作用,使其它物质发生特异的活化。与催化木素降解有关的酶主要产生于白腐菌,可能改变木素结构和增强活性的酶有:木素过氧化酶(EC 1.11.1.7)和漆酶(EC 1.10.3.2)。在这些酶被发现后的十几年内,对木素降解酶的研究主要集中于木素过氧化酶,近年来研究重点转向漆酶,原因是目前已能得到商品漆酶。漆酶是1883年从日本漆树的渗出液中发现的一种含铜的多酚氧化酶。后来发现一些真菌和植物也产生漆酶,细菌很少能产生漆酶<sup>[2]</sup>。

漆酶能催化酚羟基的单电子氧化反应,同时将 $O_2$ 或 $H_2O_2$ 还原,形成酚氧游离基和水。其反应如下<sup>[3,4]</sup>:



在上述反应中,漆酶起传递电子作用。它的中心铜离子 $\text{Cu}^{2+}$ 是电子接受体, $\text{Cu}^{2+}$ 得到电子后,再将电子传递给氧而恢复原来的状态:



所生成的中间体游离基发生耦合,迅速产生高分子量、无定形的脱氢聚合物。木材中的木素是含有酚羟基的复杂化合物,将这一原理用于木素的活化并产生胶合作用,已在实验室取得了初步的结果<sup>[4~6]</sup>。

Kharazipour 等人1993年的专利报导了用漆酶处理木纤维2~7 d,不加任何胶粘剂,然后按湿法或干法工艺制造纤维板。结果发现,由酶处理纤维制成的纤维板的胶接强度均比对照板明显提高<sup>[7]</sup>。Felby 等人<sup>[3]</sup>进一步研究了用漆酶氧化水青冈木纤维,处理时间仅1 h,制成的干法和湿法纤维板与对照板相比,酶处理纤维制成的板材具有较好的 MOR/MOE 性能。同时电子自旋共振谱(ESR)的研究也说明,漆酶能使木素生成较稳定的游离基,而胶合作用与木素形成的游离基的交联反应有关。

## 2 酶催化氧化工业木素在木材胶合中的应用

木素是地球上数量仅次于纤维素的资源,全世界仅亚硫酸盐法纸浆生产废液就约9 000万 t/a,其中木素磺酸盐的利用率只有8%~20%<sup>[6,8,9]</sup>,其余随废液排入河道或其它水域,造成严重的环境污染。废液燃烧处理技术能使污染程度降低到可以允许的水平,但

是必须先将废液浓缩,除去废液中所含88%的水分,能量消耗很大。况且蒸发的水分中还含有挥发成分,也还会造成环境污染。另一方面,在制浆过程中,木材的损失率约50%之多,这意味着大部分木材资源被浪费。因此长期以来,人们一直在寻求合理利用木素的有效途径,但是至今还没有很好地利用<sup>[4,5,10]</sup>。

由于木素结构中存在酚羟基、醛基、羧基等,能与其它化合物或合成树脂反应制备胶粘剂,故早在20世纪初人类就开始利用木素制备胶粘剂,但是直到1973年发生世界性石油危机后,木素的利用研究才重新引起重视。

木素是高度枝化的、非均质的三维芳香族聚合物,其基本结构单元是苯丙烷。木素有三种类型主体结构:愈创木基结构、紫丁香基结构和对羟苯基结构。木素本身不溶于水也不吸湿,但是在亚硫酸盐制浆过程中,由于引入磺酸基而溶于水。因此用工业木素做胶粘剂时,必须采用各种方法使木素交联,在木素分子内或不同分子间生成新的碳—碳键和醚键。木素的交联主要通过缩聚交联反应或自由基耦合反应实现。

1) 缩聚交联反应 有大量文献报导,用木素磺酸盐、改性木素、造纸黑液等与酚、尿素、三聚氰胺及其它如间苯二酚、环氧化合物等反应,或者将木素与酚醛树脂混合均可制成胶粘剂<sup>[9]</sup>。但是,木素磺酸盐参与胶合的活性很低,不能象酚醛树脂那样有效地交联,必须在较高热压温度,较长热压时间及较低的 pH 值下才能实现交联。也有关于利用木素磺酸盐作为胶合的有效组分,在强酸条件下长时间加热或短时间高温下缩合反应,使木材胶合制造刨花板的报道,但实际应用中工艺复杂,能耗大,设备腐蚀严重,很难实现工业化生产。

2) 自由基耦合反应 以往的文献报导主要是采用化学催化氧化的方法使木素产生自由基<sup>[10]</sup>。例如在催化剂作用下,通过过氧化氢使木素磺酸盐的酚羟基氧化成自由基并发生耦合反应,使木材胶合制造刨花板。这种方法能耗低、无甲醛污染,有进一步研究价值<sup>[5]</sup>。

70年代末,有人试用辣根过氧化酶处理木素磺酸盐制备胶粘剂,并对胶粘剂的性能作了深入研究,没有观察到酶对胶合起作用。Haars 等人<sup>[4,11]</sup>1984年申请专利,采用漆酶(EC 1.10.3.2)处理木素磺酸盐,作为胶粘剂粘接实木木块,并于1989年开发出用于刨花板和木材层压板的胶粘剂体系,具有较好的内结合强度。Jin L.等<sup>[8]</sup>用褐腐木素与漆酶、过氧化物酶

和过氧化氢一起制备褐腐木素的胶粘剂,考察不同树种、不同酶及褐腐木素的配比对胶接效果的影响。结果显示,酶处理有助于干剪强度的提高。Yama-guchi 等<sup>[12~14]</sup>介绍,用过氧化物酶和漆酶可以改善纸板的层间胶合强度,认为在经处理的纸板中,酶产生解聚或者使木素立体结构松散,木素与纤维各组分更容易接触,从而改善木素的活性。Pederson 等<sup>[15]</sup>的专利中用阿魏酸化阿拉伯糖基木聚糖(Ferulated arabinoxylan)与漆酶混合用作纤维板、实木块、纸张胶粘剂。

### 3 酶胶合技术的应用前景

酶胶合技术的显著优点是制造木质人造板时不必加入人工合成的胶粘剂,因此,不存在甲醛或其它有害物质释放问题。木素是木材细胞的天然胶粘剂,在造纸过程中大量木素成为无用的副产物被废弃,不仅浪费宝贵的木材资源,而且造成极严重的环境污染。酶胶合技术不仅可以实现造纸废液的有效利用,而且胶合的板材制品废弃后可作燃料或回收回用,或其它处理而不会造成环境污染,产品易于为市场接受。据报道,目前丹麦的 Novo Nodisk 公司已在进行中试规模试验<sup>[16]</sup>,在德国,哥廷根森林植物研究所正在建立中试车间<sup>[17]</sup>。随着近年来各国对漆酶的研究的深入及漆酶工业化生产进程的加快,酶活化木材制造木质人造板的工业化生产将有希望实现。

### 参考文献:

- [1] Roger Rowell. 实木化学[M]. 刘正添,等译. 北京:中国林业出版社,232-247.
- [2] Christopher F. Thurston. The Structure and Function of Fungal Laccase [J]. Microbiology, 1994(140):19-26.
- [3] Claus Felby, et al. Enhanced Auto Adhesion of Wood Fibers Using Phenol Oxidases[J]. Holzforschung, 1997,51(3):281-286.
- [4] Haars A, et al. US 4432921[P]. 1984.
- [5] Claus Felby, et al. Enzymatic Bonding Systems. In: Science and Technology of Polymers and Advanced Materials[M]. Plenum Press, New York, 1998.
- [6] Viikari Liisa, et al. WO98/31763. Lignin-based Adhesives and a Process for the Preparation Thereof[P]. 1998.
- [7] EP 0,565,109 A1[P].
- [8] Jin L, et al. Wood Laminates Glued by Enzymatic Oxidation of Brown-rotted Lignin[J]. Holzforschung, 1991,45(6):467-468.
- [9] Pizzi A, Marcel Dekker. Wood Adhesive, Chemistry and Technology[M]. New York, 1983,252, 262-270.
- [10] 蒋挺大. 木质素[M]. 北京:化学工业出版社,2001.
- [11] Haars A, et al. Room Temperature Curing Adhesives Based on Lignin and Phenoloxidases[R]. ACS Symposium Series, No. 385, 126-134.
- [12] Yamaguchi H, et al. Application of Phenol Dehydrogenative Polymeriza-

tion by Laccase to Binding among Woody Fibers[J]. Moguzai Gakkaishi, 1992,38(10):931-937.

- [13] Yamaguchi H, et al. Application of the Dehydrogenative Polymerization of Valinic Acid to Bonding of Woody Fibers[J]. Moguzai Gakkaishi, 1993(37):220.
- [14] Yamaguchi H, et al. Bonding among Woody Fibers by Use of Enzymatic Phenol Dehydrogenative Polymerization[J]. Moguzai Gakkaishi, 1994, 40(2):185-190.
- [15] Pederson L S. Process for Preparing a Lignocellulose-based Product and Product Obtainable by the Process[R]. International Patent Application, PCT/DK 95/00318.
- [16] Claus Felby, et al. Pilot-scale Production of Fiberboards Made by Laccase Oxidized Wood Fibers: Board Properties and Evidence for Cross-linking of Lignin [J]. Enzyme and Microbial Technology, 2002,1-6.
- [17] Huttermann A, et al. Modification of Lignin for the Production of New Compounded Materials[J]. Appl. Microbial Biotechnology, 2001(55):387-394.

## 2004 年《林产化工通讯》征订启事

CN32-1328/S, ISSN 1005-3433

本刊系国内外公开发行的林产化工行业技术类刊物,《中国学术期刊(光盘版)》、《中国期刊网》、“中文科技期刊数据库”全文收录期刊、“中国学术期刊综合评价数据库”来源期刊,《CAJ-CD 规范》执行优秀期刊,2002 年“第四届江苏省质量评估分级”一级期刊。

以刊登新技术、新工艺、新设计、新设备、新材料为主要内容,主要栏目有:研究报道、企业纵横、科技园地、开发探索、技术讲座、国外信息和国内简讯、专利快递、市场行情、开发指南等栏目,适于松香、松节油、胶粘剂、制浆造纸、木材热解、活性炭、木材水解、栲胶、紫胶、森林资源、香精香料、日用化工、环保、医药、土产、商业、外贸、商检等领域从事科研、生产、教学和管理等人士阅读。

邮发代号 28-205,单月 25 日出版。每期 4.50 元,全年 27 元,也可直接向本刊编辑部订阅。

地址 210042,南京市锁金五村 16 号,

林产化工研究所内

电话 025-5482492 传真 025-5413445

http://lchg.chinajournal.net.cn

Email lchg@chinajournal.net.cn

户名 中国林业科学研究院林产化学工业研究所

开户行 工商银行南京板仓分理处

账号 4301012509001028549