

研究与开发

漆酶处理条件对枫香湿法纤维板强度的影响

曹永建¹, 段新芳¹, 曹远林², 吕建雄¹

(1. 中国林科院木材工业研究所; 国家林业局木材科学与技术重点实验室, 北京 100091;

2. 中国科学院生物物理研究所, 北京 100101)

摘要: 为消除人造板的游离甲醛污染, 开发一种无胶人造板生产工艺, 以漆酶和枫香纤维为原料, 进行纤维板的工艺研究。以湿法生产纤维板, 并检测板材的内结合强度(IB), 结果表明: 漆酶处理纤维板的 IB 值高于对照板; 处理温度、时间和酶用量对纤维板的 IB 均有显著影响; 最佳处理条件为 pH 3.0, 50 °C, 2 h, 20 U/g 纤维。

关键词: 漆酶; 枫香; 纤维板; 处理条件; 内结合强度

中图分类号: TS653.6; Q936 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2007)04-0015-03

Effect of Laccase Treating Conditions on Internal Bond Strength of *Liquidambar formosana* Fiberboard

CAO Yong-jian¹, DUAN Xin-fang¹, CAO Yuan-lin², LU Jian-xiong¹

(1. Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry;

Key Lab of Wood Science and Technology of State Forestry Administration, Beijing 100091, China;

2. Institute of Biophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China)

Abstract: In order to develop a new way of producing wood-based panels without free formaldehyde emission, the authors studied the technology of using laccase to activate wood fibers. Fibers of *liquidambar formosana* and laccase were selected, and fiberboard was manufactured under the following conditions: pH 3.0, temperature 30~70 °C, treatment time for 1, 2 and 3 hours, laccase dosage at three levels of 10, 20 and 30 U/g fiber. The results showed that the internal bond strength (IB) of fiberboard panels treated with laccase was higher than that of control panels. Laccase treating temperature, time and dosage all had significant influences on IB of the fiberboard. The optimum reactive parameters were pH 3.0, 50 °C, 2 h and 20 U/g fibers.

Key words: laccase; *liquidambar formosana*; fiberboard; treatment conditions; internal bond strength

漆酶是一种含铜的多酚氧化酶(p-diphenol oxidase, EC 1.10.3.2), 可催化氧化多酚、多氨基苯等化合物; 亦可使木材自身组分活化, 产生胶合作用, 从而进行纤维板或刨花板的生产。由于该技术无需

使用甲醛等化学药剂, 可从根本上解决人造板因使用醛类胶黏剂所产生的游离甲醛污染问题, 因而成为近年来国内外研究的热点。

由于漆酶的活性范围为 pH 3~7^[1], 且在处理不同底物时的催化氧化能力不尽相同。结合本课题前期对漆酶活化处理纤维产生自由基的电子自旋共振波谱(ESR)的研究结果^[2], 本试验选取 pH 3.0 作为漆酶处理纤维的条件。本文通过分析漆酶处理条件对枫香纤维板 IB 的影响, 确定漆酶处理枫香纤维的

收稿日期: 2006-09-19; 修改稿: 2007-06-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(30471352)。

作者简介: 曹永建(1976—), 男, 中国林科院木材工业研究所博士研究生。

通讯作者: 段新芳(1965—), 男, 中国林科院木材工业研究所研究员。

最优工艺参数,为促进漆酶法制造人造板技术的工业化进程提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料

枫香 (*Liquidambar formasana*) 木纤维,由

云南景谷林业股份有限公司提供,含水率为 9%;漆酶,由丹麦诺维信公司提供,酶活性 700 U/mL;乙酸,市场购买。

1.2 方法

1) 酶活测定 1 酶活单位(U)指在一定条件下,反应体系中 1 min 催化氧化 1 μ mol 的 ABTS(2,2'-连氨基-双-(3-乙基苯并二氢噻唑啉-6-磺酸)二铵盐)所需要的酶量。所用仪器为 Shinadsu UV-2501 紫外可见分光光度计,测定波长 420 nm。漆酶活性用 U/mL 表示。

2) 对照试样处理 底物质量分数为 5%。称取木纤维 380 g,置于烧杯中,加入水,调整 pH 值为 3.0;然后将烧杯置于水浴锅中,处理温度 50 $^{\circ}$ C,处理时间 2 h。

3) 漆酶处理纤维 底物质量分数为 5%。分别称取木纤维 380 g,置于不同烧杯中,加入水,调整 pH 值为 3.0,酶用量 20 U/g 纤维,将烧杯置于水浴锅中。水浴温度分别为 30、40、50、60、70 $^{\circ}$ C,处理时间均为 2 h。在 50 $^{\circ}$ C 水浴处理时,增加处理试样数,处理条件分别为酶用量 10、30 U/g,处理时间 2 h;以及酶用量 20 U/g,处理时间 1 和 2 h。

4) 热压制板 将处理后的木纤维以湿法工艺制成纤维板。板坯设计密度为 1.0 g/cm³,幅面为 25 cm $\times$ 25 cm。热压工艺参数为:时间 15 min,温度 200 $^{\circ}$ C,压力 5~7 MPa;三段式降压法,8 mm 厚度规控制厚度。

5) 纤维板 IB 检测 由于本试验为前期探索性研究,IB 是纤维板的重要力学指标,故只对其进行分析。按照 GB/T 17657-1999《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》进行取样检测,结果取 6 个试件的平均值。

2 结果与分析

不同漆酶处理条件压制的纤维板的 IB 检测结果见表 1。

表 1 漆酶处理条件对纤维板 IB 值的影响

Tab. 1 Effects of laccase treating conditions on internal bond strength of fiberboards

IB 统计结果	漆酶处理条件										
	30 ℃		40 ℃	50 ℃						60 ℃	70 ℃
	2 h,20 U/g		对照	1 h,20 U/g	2 h,20 U/g	3 h,20 U/g	2 h,10 U/g	2 h,30 U/g	2 h,20 U/g		
均值 /MPa	0.78	0.89	0.69	1.03	1.26	0.81	0.92	0.57	0.74	0.69	
标准偏差 /MPa	0.214	0.033	0.177	0.194	0.308	0.216	0.260	0.089	0.184	0.136	
变异系数 /%	27.844	3.397	23.429	17.199	22.337	24.391	25.804	14.208	22.689	17.974	

注:对照板的处理时间为 2 h。

2.1 处理温度对纤维板 IB 的影响

从表 1 和图 1 可以看出,在不同温度处理条件下,纤维板的 IB 值有所不同。随着温度的逐步升高,纤维板的 IB 值呈现为先升后降的趋势,并在 50 $^{\circ}$ C 时达到最大值。方差分析结果表明,在 $\alpha=0.05$ 和 0.01 水平上,温度对漆酶处理纤维板的 IB 值均有显著的影响。本试验条件下,漆酶处理木材纤维的最适合温度为 50 $^{\circ}$ C。

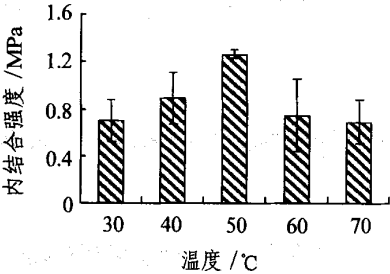


图 1 不同处理温度下纤维板的 IB

Fig. 1 IB of fiberboard at different temperatures

2.2 处理时间对纤维板 IB 的影响

由表 1 可以看出,在相同的 pH 值、处理温度和酶用量条件下,漆酶处理 2 h 的纤维板的 IB 值最大,处理 3 h 的纤维板的 IB 值最小。说明过长的处理时间反而会降低漆酶活化木纤维的效果,最终导致纤维板 IB 的下降。方差分析结果表明,在 $\alpha=0.05$ 水平,处理时间对纤维板的 IB 值有显著影响,而在 $\alpha=0.01$ 水平,处理时间对纤维板的 IB 值没有显著影响。故确定本试验条件下,漆酶处理木材纤维的最适合时间为 2 h。

2.3 酶用量对纤维板 IB 的影响

从表 1 可以看出,在相同的 pH 值、处理温度和处理时间条件下,酶用量为 20 U/g 的纤维板的 IB 值最大,而酶用量为 30 U/g 的纤维板的 IB 值最小。方差分析结果表明,在 $\alpha=0.05$ 和 0.01 水平,酶用量均对纤维板的 IB 值有显著影响。本试验条件下,酶的最适宜用量为 20 U/g 纤维。

3 讨论

1) 漆酶处理可提高纤维板的 IB。

Claus 等^[3-6]认为,漆酶使木材自身胶合的原理在于,漆酶催化木材中木素酚羟基的单电子氧化反应,形成酚氧游离基,同时将 O_2 还原成水,反应过程中所生成的中间体游离基发生耦合,迅速产生高分子量、无定型的脱氢聚合物。笔者认为,漆酶处理纤维板的 IB 值大小与自由基浓度值之间存在着正相关关系^[2],即自由基浓度越大,纤维板的 IB 值越高,与 Widsten^[7]的观点相一致。

2) 酶促反应温度和热压温度也会导致纤维板 IB 值不同。

从表 1 可见,在酶促反应温度 50℃、热压温度 200℃条件下,8 mm 厚枫香纤维板(0.88 g/cm³)的 IB 为 1.26 MPa。其他学者的试验结果是:朱家琪等^[8]在酶促反应温度(26±4)℃、热压温度>140℃时,制得 8 mm 厚的思茅松纤维板(1.1575 g/cm³)的 IB 为 1.536 MPa;史广兴等^[9]采用双层板坯成型及热压法,在 140℃时得到的枫香纤维板(1.1314 g/cm³)、杉木纤维板(1.18 g/cm³)的 IB 分别为 1.195 和 1.097 MPa;Widsten^[7]在热压温度 180℃条件下,制得云杉中密度纤维板的 IB 为 0.52 MPa。

比较可见,不同工艺条件下制得漆酶活化纤维板的 IB 值存在差异,这一结果表明,除纤维板密度和原料对纤维板 IB 值有一定的影响外,酶促反应温度和热压温度均是影响漆酶处理木材纤维制板的重要工艺因子。

3) 处理时间和酶用量对漆酶处理纤维板的 IB 有显著影响。

从表 1 可以看出,随着漆酶处理木材纤维时间的延长,纤维板 IB 值呈现出先升高后降低的趋势,这是由于自由基的寿命很短,延长的处理时间反会导致部分自由基衰竭,进而影响纤维板的 IB。Young^[10]等的研究表明,板材的胶合强度与纤维表面活性氧自由基的数目有关。

此外,单位漆酶催化氧化木素的量有一定限度。漆酶用量不足,则不足以产生最大量的自由基;但漆酶用量过度,虽能产生最大量的自由基,但造成原料的浪费。本试验中酶用量为 20 U/g 时纤维板的 IB,

显著高于 30 U/g 时的 IB 值,与以往的研究结果相同,导致这一结果的原因,可能是纤维中木素的含量,或酶可作用的木素量有限。

4 结论

1) 漆酶处理法生产纤维板的工艺可行。漆酶处理木材纤维的温度、处理时间和酶用量,对纤维板的 IB 均有影响。

2) 本试验条件下,漆酶处理枫香纤维的最适宜工艺条件为:pH 3.0、温度 50℃、酶促反应时间 2 h、酶用量 20 U/g 纤维,制得密度 0.88 g/cm³、厚度 8 mm 的枫香纤维板的 IB 值最大为 1.26 MPa。

参考文献:

- [1] Widsten P. Oxidative activation of wood fibers for the manufacture of medium-density fiberboard (MDF) [D]. Finland, Espoo: Helsinki University of Technology, 2002.
- [2] 曹永建. 漆酶活化木材生产人造板及其胶合机理研究[D]. 北京:北京林业大学, 2005:50-52.
- [3] Claus F, Lars S P, Nielsen B R. Enhanced auto adhesion of wood fibers using phenol oxidases[J]. *Holzforschung*, 1997, 51(3): 281-286.
- [4] Claus F, Nielsen B R, Olesen P O, et al. Identification and quantification of radical reaction intermediates by electron spin resonance spectrometry of laccase-catalyzed oxidation of wood fibers from beech[J]. *Application Microbiol Biotechnol*, 1997, 48(4):459-464.
- [5] Claus F, Olesen P O. Enzymatic bonding systems[M]// Prasad P N. Science and technology of polymers and advanced materials. New York: Plenum Press, 1998:709-715.
- [6] Claus F, Jens H, Martin L. 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(6099):1-6.
- [7] Widsten P, Laine J E, Tuominen S. Radical formation on laccase treatment of wood defibrated at high temperatures. Part 1: Studies with hardwood fibers [J]. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 2002, 17(2):139-146.
- [8] 朱家琪, 史广兴. 酶活化处理条件及其对松木纤维胶合性能的影响初探[J]. *林业科学*, 2004(7):153-156.
- [9] 史广兴, 魏华丽. 三种树种木纤维的漆酶活化胶合[J]. *木材工业*, 2005, 19(1):25-26.
- [10] Young R A, Rammon R M, Kelley S S, et al. Bonding formation by wood surface reactions. Part I: Surface analysis by ESCA[J]. *Wood Sci*, 1982, 14(3):110-119.

(责任编辑 向琴)

本刊征稿简章, 请查阅: www.cwijournal.com