

讨论与建议

生物质材料生物技术研究进展及展望

李家宁^{1,2}, 段新芳², 周冠武², 曹远林³, 郭康权¹

(1. 西北农林科技大学机电学院, 陕西杨陵 712100; 2. 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; 3. 中国科学院生物物理研究所, 北京 100101)

摘要: 介绍国内外采用酶活化木材纤维生产无甲醛释放人造板的技术及生物技术在生物质材料生物防治、生物制浆和防腐废弃木材的净化等方面的研究进展, 并阐述了我国今后的研发方向。

关键词: 生物质材料; 生物技术; 酶工程; 生物防治

中图分类号: TQ351 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2007)03-0030-03

Status and Future of Biotechnology for Biomass Materials

LI Jia-ning^{1,2}, DUAN Xin-fang², ZHOU Guan-wu², CAO Yuan-lin³, GUO Kang-quan¹

(1. College of Mechanical and Electronic Engineering, Northwest Agricultural and Forestry University, Yangling 712100, shaanxi, China;

2. Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry; Key Lab of Wood Science and Technology of

State Forestry Administration, Beijing 100091, China; 3. Institute of Biophysics, Chinese Academ of Sciences, Beijing 100101, China)

Abstract: This paper reviews the research on, and the application of, biotechnology for biomass materials. It covers the technique of manufacturing wood-based materials without formaldehyde emission by using isolated fungal enzymes, biological approaches applied in biological prevention, preservation, pulping and disposal of preservative-treated wood. Future developing trends in this subject are also discussed.

Key words: biomass material; biotechnology; enzyme; biological prevention and preservation

采用酶工程和发酵工程等生物技术, 对生物质材料进行生物防治与保护、生物漂白和生物染色、生物质材料废弃物资源转化利用, 以及采用酶活化制造环保型生物质复合材料是一个新的研究方向。

自 1992 年始, 世界各国开展对生物质材料生物技术研究。先后举办了 12 届国际木材生物技术大会(International wood biotechnology symposium), 大力推动了木材生物质材料生物技术的发展。Alan Bruce^[1]系统地总结了生物技术在林产品工业中的应用, 旨在应用生物技术研发替代目前存在环境污染的新型林产品。Mai 等^[2]首次报道了生物技术在木材工业中的应用现状与研究进展。在国内, 对生物技术

应用于生物质材料的研究也引起广泛关注, 并在漆酶活化木纤维制造环保型纤维板、制浆造纸等应用技术的研究中取得进展^[3]。

1 研究进展

1.1 酶工程技术制造环保型生物质复合材料

漆酶(EC 1. 10. 3. 2)是一种氧化还原酶, 广泛存在于真菌和植物代谢产物中。在氧存在条件下, 漆酶能催化酚羟基进行单电子氧化反应, 产物为酚氧自由基和水, 能用作漆酶底物的有机物有: 邻二元酚、对二元酚及木素等多酚化合物。

在研究木素的生物合成和降解过程发现, 漆酶和过氧化物酶能通过自由基反应, 使木素前体化合物脱氢聚合, 形成木素, 并使细胞壁木质化^[4]。Glasser^[5]认为这一原理可以应用于木质纤维素材料的胶合。1997 年德国和丹麦同时开展了酶活化木材生产人造板的研究。前者采用漆酶处理木纤维制成纤维板, 纤

收稿日期: 2006-10-11; 修改稿: 2007-04-16

基金项目: 国家自然科学基金(30471352); 国家林业局木材科学与技术重点试验室开放基金资助项目(200501)。

作者简介: 李家宁(1978—), 男, 西北农林科技大学机电学院助教, 中国林科院木材工业研究所博士研究生。

通讯作者: 段新芳, 男, 中国林科院木材工业研究所研究员。

维在 25℃漆酶水溶液中处理 2~7 天,沥干至含水率 50%左右,热压成板,其板材强度与对照试板相比略有提高;后者用漆酶处理山毛榉木纤维 1 h,在 200℃热压成 3 mm 的纤维板,得到静曲强度及尺寸稳定性优良的板材^[6]。目前这两项研究均进行了中试,板材性能满足欧洲标准。朱家琪^[7]在常温下采用漆酶处理思茅松木纤维 2 h,在 140℃压制密度为 1.16 g/cm³的纤维板,板材的内结合强度可达 1.536 MPa。

用酶活化方法制备生物胶黏剂也取得一定进展,用漆酶、过氧化物酶和过氧化氢处理褐腐木素作为胶黏剂,制备木材层积材的研究,结果显示酶处理有助于板材干剪切强度的提高^[8]。

目前认为,酶处理木材纤维压制纤维板的机理,主要与酶活化木材表面的木素而产生的自由基有关。应用电子自旋共振技术(Electron spin resonance, ESR),对漆酶处理木纤维产生自由基的机理及影响条件进行研究,发现酶处理后木纤维中的酚氧自由基浓度增大。在相同温度下,漆酶处理阔叶树材木纤维产生的酚氧自由基浓度较针叶树材大^[9]。另外,工业木素磺酸钠经漆酶活化处理后,也能检测到典型的酚氧自由基信号的增强,这说明,理论上可采用酶直接活化工业木素制备木材胶黏剂。段新芳等^[10]采用自由基捕集技术检测到漆酶活化木纤维产生的活性氧自由基,发现在一定范围内,其总量随漆酶处理时间的延长而增加,且因木材树种不同而有差异。

1.2 生物降解改善生物质材料的渗透性能

采用物理或化学方法,改善木材性能(木材干燥、木材防腐及阻燃、木材改性等),与木材的渗透性密切相关。纹孔是影响木材渗透性能的重要解剖构造,主要由果胶、半纤维素及纤维素组成,木材中的抽提物常会堵塞木材纹孔,阻碍液体在木材内的流动。研究发现生物处理能提高木材的渗透性。北美黄杉边材经酶溶液预处理后,可提高杂酚油的保持量。用不同种类的酶处理 3 种木材的边材和心材,结果显示果胶酶处理效果优于果胶酶和半纤维素酶混合处理,处理后试材的力学强度未受影响,不同木材纹孔中的果胶种类和分布,可能影响酶对木材渗透性的提高。

从采集的木材中分离出的 2 种蓝变菌及其他不同细菌处理木材,发现辐射松边材经其处理后,渗透性增加了 323%;花楸按边材渗透性增加了 306%,而心材经酶处理后渗透性没有提高,原因可能是心材中的抽提物阻碍了酶与纹孔的接触。扫描电镜图像亦显示,木材渗透性的改善是因为经过酶处理后,木材

内的纹孔塞部分或全部分解。

1.3 生物质材料的生物防治

真菌和昆虫会侵害木材,产生变色和腐朽。化学方法处理虽能有效保护木材,但会带来生态环境问题,而采用生物技术防治,也会危害环境。

木材生物防治是利用拮抗性生物(antagonistic organisms)对木材进行保护,使之免遭蓝变菌或腐朽菌侵害。拮抗性生物也称为生物控制剂(Biological Control Agents, BCAs)。拮抗生物通过减少有害生物在木材上接种的机会,抑制有害微生物的生长,降低有害微生物对木材的损害^[11]。采用木霉菌(*Trichoderma* spp.)作为生物控制剂,对电杆材木块进行前处理,经土壤木块试验发现,接种木霉菌的木块能够抵制干腐菌鳞帽菌(*Lentinus lepideus*)的腐朽。从线嘴壳(*Ophiostoma piceae*)等 2 种菌中,分离并筛选出能抑制山杨变色的无色菌作为生物控制剂,野外试验表明:接种无色菌后山杨木试块变色减少了 75%,原木变色降低了 37%~58%。研究发现,利用酵母菌和细菌能防治欧洲赤松边材的霉变及蓝变^[12]。

生物控制剂对微生物的防治原理,在于其能释放出对微生物有抑制作用的有机挥发物。如木霉菌能释放乙醛、庚醛、丙酮、辛烷等,当有机物浓度在 25 μg/mL 时,能抑制 80%的木材腐朽。通过扫描电镜发现,*Phlebiopsis gigantea* 菌的菌丝可寄生在蓝变菌上,且菌丝会渗透并生长,使蓝变菌脱色或凋亡^[13]。

美国每年由于白蚁危害木材,造成的经济损失达 2 亿美元。真菌杀虫剂丝孢纲的白僵菌(*Beauveria bassiana*)和绿僵菌(*Metarhizium anisopliae*)是最有希望的生物防白蚁剂。培养皿试验表明,感染白僵菌的工蚁在几天到一周的时间内,有 50%~100%的健康白蚁死亡^[14]。

1.4 生物制浆和生物漂白

生物学技术在生物质材料中的应用,最早出现于造纸过程中的制浆和漂白。白腐菌能降解木材中的木素,通过白腐菌的处理,可以减少制浆过程中的能源消耗、改善纸浆的物理性能。采用白腐菌黄孢原平革菌(*Phanerochaete chrysosporium*)对热机械浆的粗液进行处理,可降低所需能量的 25%~30%,并能提高纸的强度。美国林产品研究所用白腐菌处理 50 t 的云杉木片生产轻质铜版纸,其产量可达 2 t/h,结果表明:整机预处理可节约 33%的电能,纸的力学强度得到显著改善。同时,从野生木材腐朽菌中筛选能用于工业生产的高效菌株的研究仍在进行^[15]。

真菌对纸浆的生物漂白,是通过所含酶氧化除去纸浆中残留的木素来实现的^[16]。*Coriolus versicolor*可以显著降低纸浆中木素的含量,并使纸浆光亮。真菌 *P. sordida* 可以有效减少漂白过程中所需的漂白剂的用量。另外从 *T. versicolor* 真菌的培养液中提取的酶对木浆进行处理,可加快纸浆漂白的速度。

1.5 生物净化防腐废弃物

近年来,人们在应用木材防腐剂的同时,发现生物能降解木材防腐剂。当时的研究目的是寻找微生物对防腐剂的脱毒机理,改善防腐剂配方。但随着环境问题的突出,欧美各国均开展了评价化学防腐剂对环境的危害,及利用微生物降解防腐剂净化废弃防腐材的研究。通过研究 3 种木材腐朽菌(*Tyromyces palustris*、*Serpula lacrymans*、*Coriolus versicolor*)对 4 种有机碘杀菌剂的分解,发现腐朽菌细胞代谢产物能分解 4 种有机碘,木材腐朽菌对有机碘化合物 IF-1000 等的分解率超过 80%,白腐菌的降解能力高于 2 种褐腐菌^[17]。一些微生物能够分解木材防腐剂,如从杂酚油处理的锯材中分离的 *Hormodendrum resinae*,可以利用杂酚油作为碳源和氮源,并能降解酚类;还有研究发现,真菌降解五氯苯酚(PCP)的机理主要是由于所含漆酶、酪氨酸酶及过氧化物酶,对酚类物质有催化氧化作用。同时菌丝能过滤防腐剂中的锌盐、铜盐、铬盐、砷盐,并破坏其在木材中的固着性,使其易于从木材中流失^[18]。

2 研究展望

微生物能产生具有催化、氧化、水解等不同性能的酶,这些具有特殊功能的酶是生物技术在生物质材料中研究和应用的关键。因而,对酶结构与与生物质材料反应机理的进一步研究及对这些酶的微生物的筛选、培养、酶的制备是未来研究的重要方向。

1) 随着生物技术酶工程的发展,继续探索工业酶的品种和降低酶成本,采用物理或化学方法应用到材性改性的研究;

2) 开展酶工程技术制造环保型生物质复合材料。当前的生物技术在生物质材料加工利用中,尚不能工业化生产,生物质材料生物技术加工与保护的应用亦刚刚起步。应用酶工程等生物技术开发环保型绿色生物质材料,将使生物材料的绿色加工利用成为可能。我国已加强对木材和木制品的防腐、防护工作,要研究出价格低廉,使用方便的生物净化防腐废弃物的酶制品;

3) 随着能源危机及石油产品价格的不断上涨,各国纷纷制定的相关法规,限制化学有毒物质的使用,也将促使人们加快对生物质材料生物技术的研究,生产无甲醛释放的人造板。

参考文献:

- [1] Bruce A. Forest Products Biotechnology[M]. London: Taylor & Francis, 1998.
- [2] Mai c, Kues U, Militz H. Biotechnology in the wood industry[J]. Appl Microbiol Biotechnol, 2004, 63(5): 477-494.
- [3] 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.
- [4] Freudenberg K. Biosynthesis and constitution of lignin[J]. Nature, 1959(183): 1152-1155.
- [5] Glasser W G, Sandermann. The catalytic effect of lignin radicals in chemical reactions[J]. Holzforschung, 1970, 24(1): 73-76.
- [6] Felby C, Hassingboe J, Lund M. 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, 31(6): 736-741.
- [7] 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, 40(4): 153-156.
- [8] Jin L, Nicholas D D, Schultz T P. Wood laminates glued by enzymatic oxidation of brown-rotted lignin[J]. Holzforschung, 1991, 45(6): 467-468.
- [9] Widsten P. Oxidative activation of wood fibers for the manufacture of MDF[D]. Finland: Helsinki University of Technology, 2002.
- [10] 段新芳,曹远林,曹永建,等. 漆酶处理木材自由基变化的 ESR 研究[C]. 哈尔滨: 中国林学会木材科学分会第十次学术讨论会论文集, 2005: 403-406.
- [11] 邢嘉琪. 木材生物防腐研究的现状与展望[J]. 世界林业研究, 2004, 17(3): 33-35.
- [12] White-mcdougall W J, Blanchette R A, Farrell R L. Biological control of blue stain fungi on Populus tremuloides using selected Ophiostoma isolates[J]. Holzforschung, 1998, 52(3): 234-240.
- [13] Behrendt C J, Blanchette R A. Biological control of blue stain in pulpwood: mechanisms of control used by Phlebiopsis gigantea[J]. Holzforschung, 2001, 55(3): 238-245.
- [14] Wright M S, Osbrink W L A, Lax A R. Transfer of entomopathogenic fungi among Formosan subterranean termites and subsequent mortality[J]. J Appl Entomol, 2002, 126(1): 20-23.
- [15] Akhtar, Gary M, Scott R, et al. Biomechanical pulping: A mill-scale evaluation[J]. Resources, Conservation, and Recycling, 2000(28): 241-252.
- [16] Reid I D, Paice M G. Effect of Residual Lignin Type and Amount on Bleaching of Kraft Pulp by Trametes versicolor[J]. Appl Environ Microbiol, 1994, 60(5): 1395-1400.
- [17] Lee D H, Takahashi M, Tsunoda K. Fungal detoxification of organiodine wood preservatives. Part I [J]. Holzforschung, 1992, 46(1): 81-86.
- [18] Majcherczyk A, Hüttermann A. In: BRUCE A, Forest Products Biotechnology[M]. London: Taylor & Francis, 1998.

(责任编辑 鲍加芬)