

酶处理对麦秸表面胶合性能的影响

张洋, 江华, 周兆兵, 贾翀, 陈曦曦, 高翔

(南京林业大学, 南京 210037)

摘要: 研究麦秸单元经过纤维素酶和半纤维素酶处理后的表面润湿性能、化学基团和胶合强度的变化。结果表明:在试验区内,随着纤维素酶和半纤维素酶用量的增加,麦秸的表面胶合强度逐渐上升,UF树脂对麦秸表面接触角逐渐减小;酶处理时间的延长,有利于麦秸表面胶合强度的提高。

关键词: 酶; 预处理; 麦秸; 表面胶合

中图分类号:TQ432;Q55

文献标识码:A

文章编号:1001-8654(2008)01-0015-04

Influence of Enzyme Pretreatment on Surface Bonding Properties of Wheat Straw

ZHANG Yang, JIANG Hua, ZHOU Zhao-bing, JIA Chong, CHEN Xi-xi, GAO Xiang

(Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstracts: A thin layer of wax and inorganic silica on wheat straw surfaces has been known to be one of the major barriers in utilizing wheat straw for profitable and marketable composites. Enzyme pretreatments with *Trichoderma* sp. and *Aspergillus niger* were used in this study to improve surface wettability and bonding performance. The results showed that enzyme concentration and pretreatment duration had a significant effect on the surface bonding strength of wheat straw. Generally, higher enzyme concentration and longer pretreatment will increase the surface bonding strength.

Key words: enzyme; pretreatment; wheat straw; surface bonding

目前,我国约有占总量一半的秸秆未找到出路,每到收获季节,秸秆的焚烧或推入河塘,均构成了对社会和环境的危害^[1]。用农作物秸秆生产人造板,对保护生态环境和缓解木材供应紧张,都将起到非常积极作用。

麦秸人造板作为一种生态环保材料,将在越来越多的领域代替木质材料使用,显示出巨大经济效益。据初步测算,仅将国内麦秸和稻草产量的5%用于人造板生产,其规模即可达到2 000万 m³,相当于我国2003年刨花板、细木工板和MDF产量的总和^[2]。但麦秸表面蜡状物含量高,不易胶合,目前麦

秸人造板的生产主要采用MDI胶,成本高,发展速度受到限制。

酶是一类特殊的蛋白质,具有很强的催化作用,可使其他物质发生特异的活化^[3]。酶也是一种由生物体合成、又可脱离生物体而存在的球形蛋白质,具有非常复杂的高分子立体结构,因而决定了酶的一些独特性质,如极高的催化效率和催化的高度专一性,以及极易受外界条件,包括高温、高能辐射、强酸和强碱、重金属离子等的影响,使酶的催化能力发生变化或丧失,这也是应用酶处理时,要严格控制处理条件的原因^[4]。

麦秸是多种高聚物的复合体,经纤维素酶和半纤维素酶处理后,麦秸表面的自由基浓度会增加,从而改善胶合性能^[5]。本研究拟采用纤维素酶和半纤维素酶,通过一定的处理条件,使麦秸的表面性质改变,达到减少MDI胶用量或改用常规UF胶胶合的目的。

收稿日期:2007-07-25; 修改日期:2007-12-19

基金项目:国家自然科学基金(30671640);教育部博士点基金(20060298004)。

作者简介:张洋(1956—),男,南京林业大学木材工业学院教授,博士生导师。

1 材料和方法

1.1 材料与主要仪器

1) 材料

① 麦秸,来源于南京郊区,为当年收割;加工成长度约 30 mm,宽度约 5 mm 的片状单元用于试验;

② 半纤维素酶为黄青霉(*Penicillium Chrysogenum*)木聚糖酶,酶活为 475 IU/mL;纤维素酶为黄青霉纤维素酶,酶活 95 IU/mL,2 种酶均来源于宁夏氏璧生物技术有限公司;

③ 柠檬酸、磷酸氢二钠,分析纯,市售。

2) 仪器 BT00-600 M 蠕动泵,河北保定兰格恒流泵有限公司产;恒温水槽 DC-2015;酶反应器(500 mL),自制。试验装置如图 1 所示。

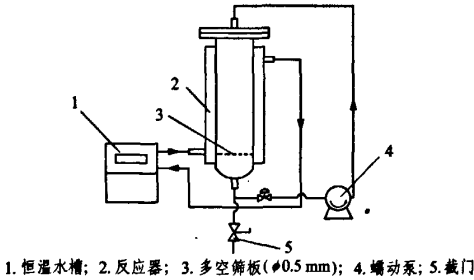


图 1 试验装置示意图

Fig. 1 Schematic set-up of the experiment

1.2 酶处理方法

在反应器 2 中,加入一定质量的片状麦秸和一定体积的柠檬酸-磷酸氢二钠缓冲液($\text{pH}=4.8$),启动蠕动泵 4,将转速调至预设值,循环反应器中的液相。待物料温度达到 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后,添加一定质量的酶液。酶处理一定时间后,打开截门 5,排出反应器中的液体,再用一定体积的去离子水洗涤麦秸;洗净后取出,在 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下烘干,备用。以未添加酶液处理的麦秸作为对比。

1.3 性能测定

1) 表面润湿性能 采用 JC 2000 表面接触角测定仪,检测 UF 树脂对麦秸表面接触角的大小;

2) 表面化学基团 采用 FT-IR 傅立叶红外光谱法检测;

3) 表面胶合强度 先将 2 片麦秸胶合,然后参照胶合板胶合性能的检测方法,测试其湿态胶合强度。

2 结果与分析

试验采用 $L_9(3^4)$ 正交试验表进行,变化因子和

水平见表 1。正交试验结果见表 2。其中,外表面胶合强度是指 2 片麦秸外表面之间的胶合性能;内表面胶合强度是指 2 片麦秸内表面之间的胶合性能。

表 1 变化因子和水平

Tab. 1 Parameters used for experimental design

水平	纤维素酶用量/ (IU · g ⁻¹)	半纤维素酶用量/ (IU · g ⁻¹)	酶处理时间/ h
1	31.7	158.3	1.0
2	95.0	475.0	3.5
3	158.3	791.7	6.0

表 2 正交试验结果

Tab. 2 Effect of enzyme pretreatment on bonding strength

试验 编号	纤维素酶用量/ (IU · g ⁻¹)	半纤维素酶用 量/(IU · g ⁻¹)	酶处理 时间/h	胶合强度/MPa	
				外表面	内表面
1	31.7	158.3	1.0	0.35	0.38
2	31.7	475.0	3.5	0.44	0.35
3	31.7	791.7	6.0	0.62	0.59
4	95.0	158.3	3.5	0.46	0.42
5	95.0	475.0	6.0	0.55	0.52
6	95.0	791.7	1.0	0.57	0.39
7	158.3	158.3	6.0	0.51	0.45
8	158.3	475.0	1.0	0.56	0.40
9	158.3	791.7	3.5	0.60	0.57

2.1 纤维素酶用量

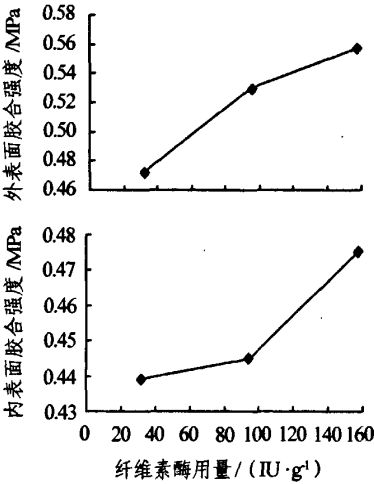
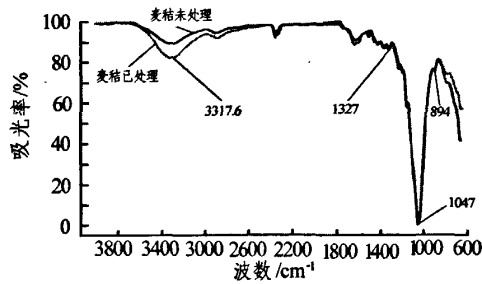


图 2 纤维素酶用量对麦秸表面胶合强度影响

Fig. 2 Effect of enzyme (*Trichoderma* sp.) concentration on bonding strength

从图 2 可见,在本试验区间内,随着纤维素酶用量的增加,麦秸的表面胶合强度逐渐上升。主要原因是纤维素酶可以打开麦秸表面部分纤维素中糖苷键^[6],产生一些游离的羟基(见图 3),使其表面活性



处理条件: pH=4.8, 温度 50 ℃, 纤维素酶量 158.3 IU/g 麦秸, 半纤维素酶量 475.0 IU/g 麦秸, 时间 5 h。

图 3 酶处理前后麦秸的傅立叶红外光谱
Fig. 3 FT-IR spectrum of wheat straw with and without enzyme pretreatments

基团增加,酶处理之后,在波数为 3 317.6 cm⁻¹处,游离羟基峰明显增强,说明麦秸表面的羟基数量明显增加,从而为改善其胶合性能提供了保证。从 UF 树脂对麦秸表面接触角的变化(见图 4),也可以证实:纤维素酶用量的增加,UF 树脂胶对麦秸表面的润湿性能有所提高。

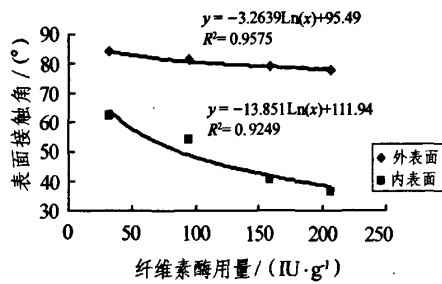


图 4 纤维素酶用量对麦秸表面接触角的影响
Fig. 4 Effect of enzyme (*Trichoderma* sp.) concentration on surface contact angle

2.2 半纤维素酶用量

从图 5 可见,在试验区间内,随着半纤维素酶用量的增加,麦秸的表面胶合强度逐渐上升。其主要原因是,半纤维素酶不仅能打开麦秸表面半纤维中糖苷键,产生游离羟基,而且可使半纤维素酶中的酯酶(如阿魏酸酯酶),在一定程度上消除了木素同聚糖(纤维素或半纤维素)之间的连接,促进纤维素酶对纤维素的作用,有利于游离羟基的产生。从图 3 还可见,在波数为 3 317.6 cm⁻¹处游离羟基峰明显增强,显示了半纤维素酶处理后的效果明显。

此外,从图 6 中 UF 树脂对麦秸表面接触角的变化也可以看出:随着半纤维素酶用量的增加,UF 树脂胶对麦秸表面的润湿性能逐渐提高。

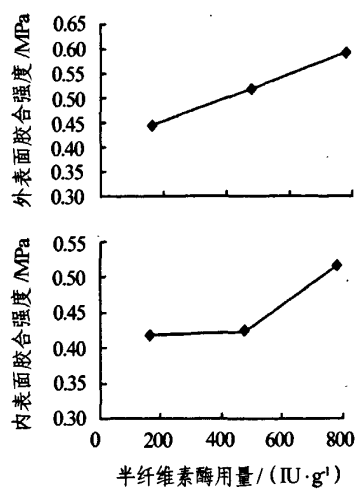


图 5 半纤维素酶用量对麦秸表面胶合强度影响
Fig. 5 Effect of enzyme (*Aspergillus niger*) concentration on bonding strength

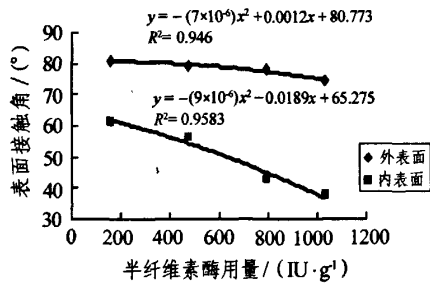


图 6 半纤维素酶用量对麦秸表面接触角的影响
Fig. 6 Effect of enzyme (*Aspergillus niger*) concentration on surface contact angle

2.3 酶处理时间

酶处理时间的选择与处理温度有关,纤维素酶处于最佳温度值时,酶的活力最大。温度过高,酶的活力会迅速降低,直至永久失去活力;反之,虽然酶的水解催化速度降低,但一般不会对酶造成损伤,也不会使其丧失活力。所以,在确定反应条件时,宜采用较低的温度和较长的反应时间,以获得良好的整理效果。酶处理温度通常为 40~50 ℃^[7],本试验选用 50 ℃,效果较好。

从图 7 可见,在试验区间内,随着酶处理时间延长,麦秸的表面胶合强度逐渐上升。这主要是因为纤维素酶能有效打开了纤维素中糖苷键,产生游离的羟基,有利于麦秸胶合性能的改善。酶处理时间越长,胶合性能改善的效果越明显。

但是,纤维素中糖苷键的断裂,可能会降低纤维

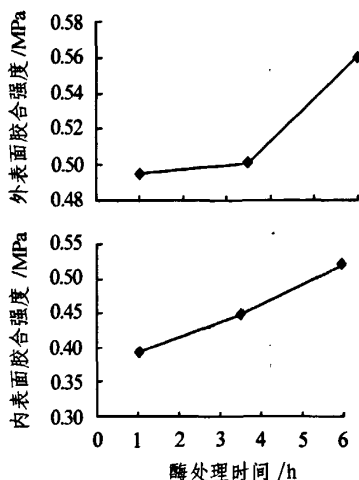


图7 酶处理时间对麦秸表面胶合强度影响

Fig. 7 Effect of enzyme pretreatment time on bonding strength

的强度,所以,酶处理过程中,应控制好处理时间,以免过度水解。

试验中还可发现:酶处理后,麦秸内表面接触角的下降程度比外表面明显,但外表面的胶合强度仍明显升高。对此结果,笔者认为,麦秸表面胶合强度不仅与其表面的润湿性能有关,而且与其表面层的强度有关;由于麦秸内表面的细胞结构没有外表面致密,强度相对较弱,在测量胶合强度时,麦秸内表面层更容易被破坏,使胶合强度变小。

3 结论

1) 在试验区间内,随着纤维素酶和半纤维素酶用量的增加,处理后麦秸的表面胶合强度逐渐增大;

2) 红外分析表明,酶处理后,麦秸表面的羟基数量明显增加,可以改善其胶合性能;

3) 从 UF 树脂对麦秸表面接触角的变化可以证实,纤维素酶和半纤维素酶用量的增加,有利于其胶合强度提高;

4) 在试验区设立的间内,随着酶处理时间延长,麦秸的表面胶合强度逐渐增大。

参考文献:

- [1] 周定国, 张洋. 我国农作物秸秆材料产业的形成与发展[J]. 木材工业, 2007, 21 (1): 5-8.
- [2] 于文吉. 生物质资源农作物秸秆应用于人造板工业的可行性分析[J]. 木材工业, 2006, 20 (2): 41-44.
- [3] 朱家琪, 史广兴. 酶在木材胶合中的应用[J]. 木材工业, 2003, 17 (5): 1-3.
- [4] 蒋少军, 吴红玲. 亚麻纤维的酶处理[J]. 兰州理工大学学报, 2006(2): 78-81.
- [5] 张洋. 酶制剂对麦秸的特性影响[J]. 西北农业学报, 2003(1): 146-149.
- [6] 李辉, 李友明. 纤维素酶在废纸脱墨技术中的应用[J]. 西南造纸, 2003(1): 36-38.
- [7] Zhang Y, Lu X, Pizzi A, et al. Wheat straw particleboard bonding improvements by enzyme pretreatment[J]. Holz als Roh- und Werkstoff, 2003, 61(1): 49-54.

(责任编辑 姜征、赖威)

(上接第 14 页)

- [9] Wollerdorfer M, Bader H. Influence of natural fibers on the mechanical properties of biodegradable polymers [J]. Industrial Crops and Products, 1998(8): 105-112.
- [10] Oksman K, Skrifvars M, Selin J. Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites[J]. Composites Science and Technology, 2003(63): 1317-1324.
- [11] Teramoto N, Urata K, Ozawa K, et al. Biodegradation of aliphatic polyester composite reinforced by abaca fiber[J]. Polymer Degradation and Stability, 2004(86): 401-409.
- [12] Lee S H, Ohkita T, Kitagawa K. Eco-composite from poly(lactic acid) and bamboo fiber [J]. Holzforschung, 2004, 58 (5): 529-536.

- [13] 松井株式会社. 应用新技术开发木粉-可生物分解树脂复合木质型材[R]. 第 19 次木质人造板及木质复合材料研讨会暨木塑复合材料研究会第 4 次公开演讲会, 日本京都大学木质材料研究所, 2003: 11-17.
- [14] Guo W J, Okamoto T, Takatani M, et al. The environmental friendly wood/poly(lactic acid) composites[C]. Nanjing, The 7th Pacific Rim Bio-based Composites Symposium Proceedings II, 2004: 248-257.
- [15] Suddell B C, Evans W J. The increasing use and application of natural fiber composite materials within the automotive industry [C]. Madison, USA, The Seventh International Conference on Woodfiber-Plastic Composites, 2003: 7-14.

(责任编辑 姜征、赖威)