

酶处理对杨木表面性能和胞壁弹性模量的影响

朱捷, 张洋, 周兆兵

(南京林业大学木材工业学院, 江苏南京 210037)

摘要: 探究杨木经木聚糖酶处理前后,其表面接触角、自由能和细胞壁弹性模量的变化规律。研究表明,酶处理杨木的表面润湿性能、自由能和细胞壁弹性模量均显著提高,但是随着处理时间的持续增加及酶用量的增多,改善效果趋于平缓。综合考虑,以处理时间6 h,酶用量1 mL/g为宜。

关键词: 木聚糖酶; 生物酶处理; 杨木; 表面润湿性能; 细胞壁; 弹性模量

中图分类号: Q55; S792.11

文献标识码: A

文章编号: 1001-8654(2011)06-0013-04

Influence of Enzyme Treatment on Wettability and Modulus of Elasticity of Poplar

ZHU Jie, ZHANG Yang, ZHOU Zhao-bing

(College of Wood Science and Technology, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China)

Abstract: A study of xylanase enzyme treatment on poplar specimens was conducted to improve specimens' surface wettability and modulus of elasticity. The results showed that enzyme concentration and treatment duration had noticeable effect on the surface energy of poplar samples. Generally, high enzyme concentration and long treatment increased the surface contact angle and free energy, but modulus of elasticity increased at the initial stage, and then decreased. It was found, in this study, that the optimized treatment time was 6 hours with an enzyme concentration of 1 mL/g.

Key words: xylanase; enzyme treatment; poplar; wettability; cell wall; modulus of elasticity

杨木已成为木材工业的重要资源,但由于其生长速度快,导致其具有材质软、力学强度低、尺寸不稳定等特点,在加工应用中易产生翘曲、开裂、皱缩等缺陷,严重影响了其应用范围和经济价值。为改善杨木木材的材质,已开发出多种改性技术。采用物理改性方法,在实际生产中容易因操作不当损坏原材料,化学改性方法则存在二次污染的问题,因而生物改性技术近年来被开发和应用。

酶是一类特殊的蛋白质,具有很强的催化作用。近几年来,酶处理技术逐渐被应用于木材行业,并且取得了一定的成果^[1]。有研究表明,用漆酶处理纤维制板,可使板材的内结合强度、拉伸强度和尺寸稳定

性明显改善^[2-3];采用木聚糖酶处理麦秸发现,其表面性能、胶合强度亦显著提高;采用酶处理杨木后,可使杨木的表面润湿性能显著提高^[4-5]。

木聚糖是木纤维的主要组成成分,使用木聚糖酶,可以分解和清除部分木聚糖,有效改善其表面性能;漆酶是一类含铜的多酚氧化酶,在酸性条件下其活性较强^[6]。成本上,木聚糖酶的售价约1万多元/t,而漆酶5万多元/t。

考虑到杨木单板自身的弱碱性及酶的原料价格等因素,笔者选用木聚糖酶处理杨木单板,旨在提高杨木板材的表面润湿性,改善产品的强度和性能,提升产品价值。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 杨木(*Populus euramevicana*)单板,采自江

收稿日期: 2011-06-15; 修改日期: 2011-10-17

基金项目: 国家自然科学基金(31070492)。

作者简介: 朱捷(1981—),男,南京林业大学木材工业学院讲师。

通讯作者: 张洋,男,南京林业大学教授,博士。

苏省宿迁市,含水率 12%~14%。试件规格 30 mm × 20 mm × 1.5 mm (纵向 × 弦向 × 径向)。

2) 木聚糖酶,深褐色粘稠液体,和氏璧生物技术有限公司生产,酶活性 450 IU/mL,分类号 EC3.2.1.8。

3) 缓冲溶液,采用磷酸氢二钠溶液,结晶或白色粉末,溶于水,pH 值 4.8。

4) 甘油(丙三醇),熔点 18.17 °C,沸点 290 °C,相对密度 1.261 g/cm³,外购;去离子水,自制。选用 2 种测试液体的目的,是根据二者分别与杨木的接触角值,从而计算出杨木表面的自由能。

1.2 试验仪器

恒温水槽、恒温恒湿箱、表面张力测定仪、傅立叶红外光谱仪、纳米压痕仪等。

1.3 试验方法

1) 将杨木试件置于三角烧瓶中,添加规定量的处理液后,将三角烧瓶放入振荡水槽中,振荡处理一定时间。

2) 水浴振荡处理时间设置为 2、4、6、8、10、12 h;酶用量分别为 0.5、1、1.5、2 mL/g (每单位质量杨木所需的酶添加量)。因为酶处理温度过高,酶活迅速减小;温度低,酶的水解催化速度降低。因此,水浴温度保持 50 °C。

3) 为验证木聚糖酶的改性效果,设置对比试验:① 酶添加量 2 mL/g,加缓冲液至液体能够完全浸渍杨木试件;② 仅添加缓冲液处理杨木试件。处理温度均为 50 °C、时间 10 h。

4) 处理后,将试件置于温度 45 °C、湿度 50% 恒温恒湿箱内 48 h,使酶处理材的含水率保持一致。

1.4 性能检测

1) 测定水、甘油与杨木试件的接触角,每种试验条件下 5 个试件,并计算其自由能。

2) 测定处理前后试件的微观力学性能,即试样细胞壁的弹性模量(Eu)。目的是利用纳米压痕仪的连续性测量技术,检测酶处理杨木细胞壁性能的变化,测试值愈高,改性处理材的力学性能愈好。设定压痕深度为 220 nm,加压时间 60 s。

2 结果与分析

2.1 木聚糖酶处理对杨木润湿性的影响

杨木试件处理前后,水和甘油在杨木表面的接触角和自由能的变化,分别如图 1 a、b 所示。

从图 1 可看出,水与 2 种工艺处理材的接触角均

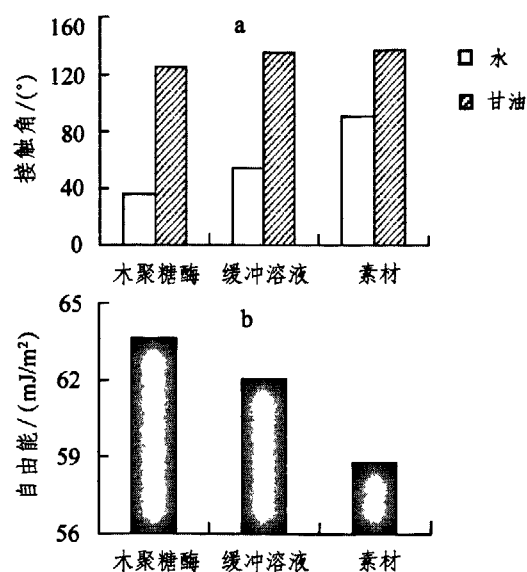


图 1 杨木试材处理前后接触角和自由能变化

Fig. 1 Surface contact angle and free energy of poplar before and after enzyme treatments

出现了明显下降。与未处理材相比,用木聚糖酶处理和用缓冲液处理,分别使水与杨木的接触角,降低 60% 和 39%;甘油与杨木试材的接触角,分别降低了 10% 和 2%。

木聚糖酶处理试材的自由能提高 8%,缓冲溶液处理材仅增加了 6%。因此可以看出,木聚糖酶的改善作用更为显著。

2.2 处理时间和酶用量对杨木接触角的影响

当酶添加量为 2 mL/g 时,不同处理时间对杨木接触角的影响见图 2a;处理时间为 6 h 时,不同酶添加量下,杨木接触角的变化趋势,见图 2b。

从图 2 可以看出,随着处理时间的延长,水、甘油分别与处理材的接触角呈逐渐减小趋势,但处理时间超过 6 h 后,降幅不再明显。随着酶用量的增加,杨木的接触角也有所下降,但酶用量超过 1 mL/g 后,降幅趋缓。

2.3 处理时间和酶用量对杨木自由能的影响

不同处理时间和木聚糖酶用量时,对杨木表面自由能影响的检测结果,如图 3 所示。

图 3 显示出,随着处理时间的延长和酶使用量的增加,杨木表面的自由能明显改善,但处理时间超过 6 h 及酶添加量大于 1 mL/g 后,自由能不再增加,与接触角的变化趋势基本一致。

2.4 处理时间和酶用量对细胞壁弹性模量的影响

不同处理时间和酶添加量,对杨木细胞壁弹性模

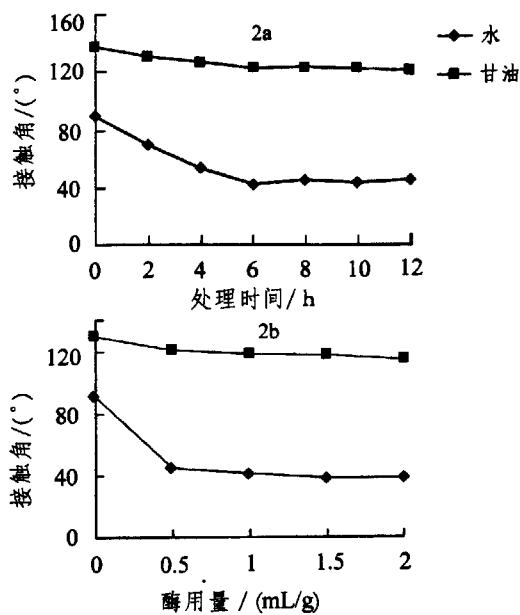


图 2 处理时间和酶用量对接触角影响
Fig. 2 Effect of treatment time and enzyme concentration on surface contact angle of poplar samples

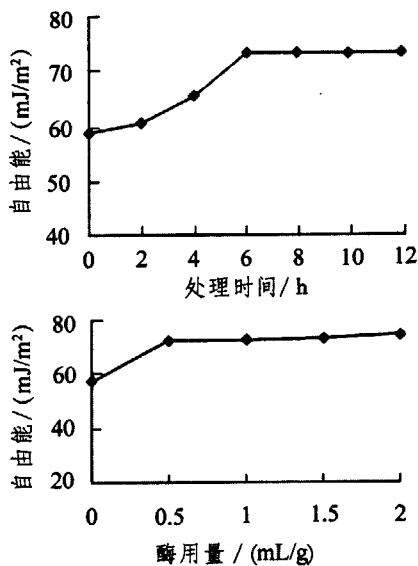


图 3 处理时间和酶用量对自由能的影响
Fig. 3 Effect of treatment time and enzyme concentration on surface free energy of samples

量的影响,见图 4。随着水溶处理时间的延长, Eu 呈现出先增加后降低的趋势,处理时间 6 h 左右是分界点。

随着酶处理时间的增加,试样的力学性能及表面润湿性能均会增加,但是纤维素中糖苷键的断裂,可能引起力学性能及表面润湿性能的下降,因此,酶处理时间不宜过长。

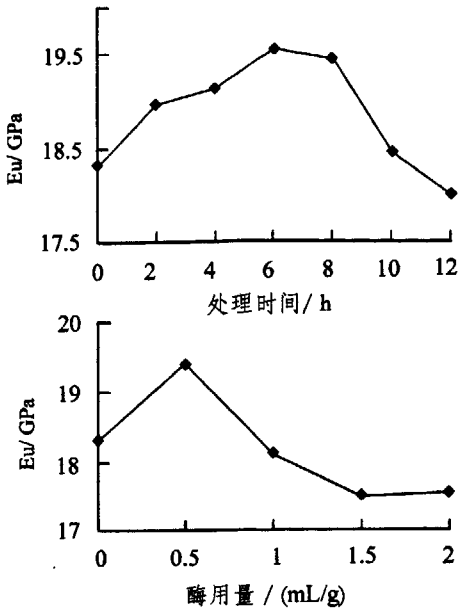


图 4 处理时间和酶用量对细胞壁弹性模量的影响
Fig. 4 Effect of treatment time and enzyme concentration on modulus of elasticity

在一定范围内,酶用量的增加,利于杨木表面性能的提高,但超过一定范围后,改性效果不再显著,且有可能引起力学性能下降。考虑到成本等因素,结合本试验结果,笔者认为,处理时间 6 h、酶的添加量 1 mL/g 左右较适宜。

2.5 机理分析

采用 FT-IR 傅立叶红外光谱法,探究经木聚糖酶处理杨木的改性机理(图 5)。图 5 证明,波数在 3 410~3 450 cm⁻¹ 的羟基(—OH)伸缩振动吸收峰,在处理后有增强,说明杨木表面的 —OH 增加,导致杨木表面润湿性增强,从而提高了杨木表面自由能。波数在 1 730cm⁻¹ 附近的羰基(C=O)伸缩振动吸收

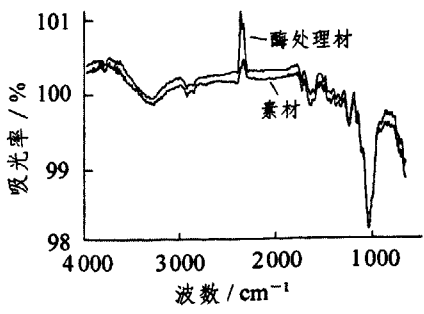


图 5 酶处理前后杨木的红外光谱
Fig. 5 FT-IR spectrum of poplar before and after enzyme treatments

峰的变化较明显,该吸收带是半纤维素的特征吸收峰,半纤维素的化学反应,导致了试件细胞壁弹性模量的增强。

3 结论

1) 木聚糖酶对杨木润湿性的改善作用较缓冲液显著。

2) 延长处理时间和增加酶的用量,杨木的接触角均有减小,且自由能增加,但是处理时间超过 6 h,酶用量超过 1 mL/g 后,改善效果不再显著。

3) 随着酶处理时间的延长,杨木的 Eu 先增大,超过 6 h 后呈减小态势。

4) 在本试验范围内,水浴温度 50 ℃,水浴时间 6 h,酶用量 1 mL/g 左右,是较适宜的处理工艺。

参考文献:

- [1] 朱家琪. 酶在木材胶合中的作用[J]. 木材工业, 2003, 17(5): 1-3.
- [2] Paras N Prasad, James E Mark, Sherif H Kandil, et al. Science and Technology of Polymers and Advanced Materials [M]. German: Springer-Verlag, 1998.
- [3] Claus felby, Jens Hassingboe, Martin Lund. Pilot-scale production of fiberboards made by laccase oxidized wood fibers [J]. Enzyme and Microbial Technology, 2002, 31(6): 1-6.
- [4] 张洋, 江华, 周兆兵, 等. 酶处理对麦秸表面胶合性能的影响[J]. 木材工业, 2008, 22(1): 15-18.
- [5] 张洋, 江华, 袁少飞, 等. 纤维素/半纤维素酶处理对杨木表面胶合性能的影响研究[J]. 林产工业, 2008, 35 (1): 24.
- [6] 杜东霞. 漆酶的特性及其在工业中的应用[J]. 安徽农业科技, 2011, 39(4): 1904-1907.

(责任编辑 张一萍、姜 征)

(上接第 12 页)

3 结论

1) 通过色差仪对 18 种地板和家具装饰常用材的耐光色牢度进行评级。其中, 4 种木材耐光色牢度为 1 级, 5 种为 2 级, 8 种试材达到 3 级, 仅有柚木达到 4 级。

2) 在借鉴纺织品色牢度评价方法的基础上, 本研究提出的评级方法, 木材耐光色牢度的检测结果准确度提高, 更适用于木制品的生产。

3) 在今后的研究中, 建议采用更精确的方法, 控制试件的暴晒周期。

参考文献:

- [1] AATCC GLOSSARY-2001, A Glossary of AATCC Standard Terminology[S].
- [2] GB/T 8427-2008, 纺织品 色牢度试验 耐人造光色牢度: 氙弧[S].

- [3] GB/T 15596-2009 / ISO 4582-2009, 塑料在玻璃下日光、自然气候或实验室光源暴露后颜色和性能变化的测定[S].
- [4] ISO 7724-1984, 色漆和清漆比色法第 3 部分: 色差计算[S].
- [5] GB/T 730-2008, 纺织品 色牢度试验 蓝色羊毛标样(1~7)级的品质控制[S].
- [6] GB/T 250-2008/ISO 105-A02:1993, 纺织品 色牢度试验 评定变色用灰色样卡[S].
- [7] GB/T 8424-2001, 纺织品 色牢度试验 色差计算[S].
- [8] 何瑾馨. 染料化学[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2009: 145-146.
- [9] Krishna K Pandey. Study of the effect of photo-irradiation on the surface chemistry of wood [J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 90(1): 9-20.
- [10] László Tolvaj, Katsuya Mitsui. Light source dependence of the photodegradation of wood[J]. Wood Sci, 2005, 51(5): 468-473.
- [11] Laura Oltean, Alfred Teischinger, Christian Hansmann. Wood surface discolouration due to simulated indoor sunlight exposure [J]. Holz Roh Werkst, 2008, 66(1): 51-56.

(责任编辑 张一萍、姜 征)

市场动态

日本木材进口额连续 2 年低于 1 万亿日元

据日本林野厅发布消息, 日本木材进口额 2010 年为 9 160 亿日元, 比 2009 年增加 13%, 但比 2008 年减少 21%, 已连续 2 年低于 1 万亿日元。

在日本木材进口总量中, 我国占有份额最大, 为 14%。从我国进口的主要产品是胶合板和集成材, 以

及一次性筷子等。

在占日本木材进口额前 10 位的国家中, 仅菲律宾占有的份额连续 3 年增加, 从菲律宾进口的产品主要是建材产品, 约占进口总额 8%。

本刊摘编