

· 综述 ·

## 生物酶改善溶解浆性能的研究进展

张旭桃<sup>1</sup>, 马乐凡<sup>1</sup>, 周鲲鹏<sup>2</sup>, 李洪兵<sup>3</sup>, 覃发兴<sup>1</sup>, 谢武飞<sup>2</sup>, 徐应盛<sup>2</sup>

1 长沙理工大学 化学与食品工程学院, 湖南 长沙 410114

2 湖南骏泰新材料科技有限责任公司, 湖南 怀化 418000

3 湖南鸿鹰生物科技有限公司, 湖南 常德 415400

张旭桃, 马乐凡, 周鲲鹏, 等. 生物酶改善溶解浆性能的研究进展. 生物工程学报, 2020, 36(11): 2260–2276.

Zhang XT, Ma LF, Zhou KP, et al. Progress in improving the properties of dissolving pulp by enzymes. Chin J Biotech, 2020, 36(11): 2260–2276.

**摘要:** 溶解浆由高纯度纤维素组成, 用于制造再生纤维素纤维、纤维素酯、纤维素醚等材料。溶解浆性能的好坏对后续产品的生产和加工性能有着很大的影响, 其中  $\alpha$ -纤维素含量、半纤维素含量、浆粕粘度、灰分、过渡金属离子含量、纤维的物理形态、纤维素分子量分布以及溶解浆的反应性能是其重要的性能指标。生物酶因其绿色、温和、高效的特点, 在改善溶解浆性能方面有很好的应用前景, 并进行了大量的研究。文中介绍了溶解浆的主要性能指标和改善溶解浆性能的生物酶, 重点介绍了纤维素酶和木聚糖酶在改善溶解浆性能方面的应用和研究进展, 指出了生物酶改善溶解浆性能目前存在的主要问题, 提出了该领域的主要研究方向, 并对生物酶处理改善溶解浆性能的技术进行了展望。

**关键词:** 溶解浆, 性能指标, 纤维素酶, 木聚糖酶

## Progress in improving the properties of dissolving pulp by enzymes

Xutao Zhang<sup>1</sup>, Lefan Ma<sup>1</sup>, Kunpeng Zhou<sup>2</sup>, Hongbing Li<sup>3</sup>, Faxing Qin<sup>1</sup>, Wufei Xie<sup>2</sup>, and Yingsheng Xu<sup>2</sup>

1 School of Chemistry and Food Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, Hunan, China

2 Hunan Juntai New Material Technology Co., LTD, Huaihua 418000, Hunan, China

3 Hunan Hong Ying Biotech Co., LTD, Changde 415400, Hunan, China

**Abstract:** Dissolving pulp consists of high purity cellulose and is widely used to as raw materials for the production of regenerated cellulose fiber, cellulose ester and cellulose ether. The characteristic of dissolving pulp affects greatly the production and processing performance of subsequent products. The  $\alpha$ -cellulose content, hemicellulose content, pulp viscosity,

**Received:** March 22, 2020; **Accepted:** May 26, 2020

**Supported by:** Major Science and Technology Special Project in Hunan Province, China (No. 2013FJ1012).

**Corresponding author:** Lefan Ma. Tel: +86-731-85258733; E-mail: mlf1001@126.com

湖南省科技重大专项 (No. 2013FJ1012) 资助。

网络出版时间: 2020-06-16

网络出版地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1998.Q.20200615.1207.006.html>

ash, transition metal ion content, fiber morphology, molecular weight distribution of cellulose and the reactivity are the important properties. Because of its green, mild and high efficiency, the application of enzymes in improving the properties of dissolving pulp has a promising application prospect and has been researched significantly. In this review, the main properties of dissolving pulp are presented first, followed by a recommendation of the enzymes to improve these properties. The application and current research of cellulase and xylanase in improving the properties of dissolving pulp are emphasized. The main problems and the future research areas in improving the properties of dissolving pulp by enzymes are revealed. Finally, the technology prospects in this field are proposed.

**Keywords:** dissolving pulp, performance index, cellulase, xylanase

溶解浆又称精制浆,生产溶解浆主要以木材、棉短绒和竹子为原料,通过化学方法尽量去除非纤维素成分,得到纤维素含量高、半纤维素及其他成分含量少的浆料。溶解浆主要用于再生纤维素纤维(包括粘胶纤维、铜氨纤维、Lyocell纤维等)、纤维素酯(包括醋酸纤维、硝化纤维等)、纤维素醚(包括羟甲基纤维素醚、羟丙基纤维素醚等)及其他特种材料的生产。粘胶纤维是目前溶解浆使用量最大的产业,2017年全球溶解浆产量约620万t,仅我国粘胶纤维溶解浆消耗量就达394万t,占全球全年溶解浆产量的63.55%<sup>[1]</sup>。粘胶纤维与棉花质地相近,舒适性、透气性、环保等各方面优于合成纤维,但还是给环境保护带来了巨大的压力,绿色高效的溶剂法生产Lyocell纤维的加工技术,实现了再生纤维素纤维的清洁生产和可持续发展<sup>[2]</sup>。Lyocell纤维性能优良、生产过程无毒无污染,是一种面向世界的全新纺织材料。目前Lyocell纤维生产在国外主要被兰精公司所垄断,产量达24.7万t,而国内总产量仅4.6万t<sup>[3]</sup>。近几年来国内Lyocell纤维发展势头迅猛,但产品性能与兰精仍有一定差距,浆粕质量是影响生产工艺稳定及产品质量的重要因素。

由于纺织纤维的使用量持续增加,人类对环境问题的重视以及纤维素基新材料的广泛应用,世界对溶解浆的需求将持续增加。基于人口增长、天然纤维对化石合成纤维的替代以及环境生态影响等因素,陈远航等<sup>[4]</sup>预测2030年溶解浆的消费量为1230万t,在2017年的基础上增加60%,2050年溶解浆的消费量将达1915万t。近年,我国溶解

浆产量持续上升,但大部分溶解浆还是依赖进口,2017年进口溶解浆占全年使用量的59.28%<sup>[1]</sup>。我国溶解浆大量进口的主要原因包括<sup>[1,4]</sup>:生产技术相对落后,产品结构单一,高端溶解浆主要依赖进口;森林资源有限;溶解浆生产大国的长期倾销,削弱了本国溶解浆生产动力;溶解浆产业定价权较弱。因此,研究开发适宜的溶解浆生产工艺,生产高质量溶解浆是当前研究热点,生物酶因其绿色、温和、高效的特点,在生产高质量溶解浆方面具有广阔的应用前景。近年来,利用生物酶改善溶解浆性能受到了国内外研究者的广泛关注,并在Lyocell纤维的生产过程中得到了成功应用<sup>[2,5-6]</sup>。

## 1 溶解浆的主要性能指标

与造纸用浆质量要求不同,溶解浆对浆料强度没有过高要求,但对纤维素的聚合度和化学组成(尤其是 $\alpha$ -纤维素含量)要求较高。一般地,溶解浆的纤维素含量高(90%–98%)、半纤维素含量低(2%–8%),且杂质微量。不同用途的溶解浆有不同的质量要求,各项指标中,又以 $\alpha$ -纤维素含量、半纤维素含量、浆粕粘度、纤维素分子量分布、灰分、过渡金属离子含量、纤维的物理形态及溶解浆的反应性能比较重要。表1列举了不同用途溶解浆的化学组成。

### 1.1 $\alpha$ -纤维素

$\alpha$ -纤维素是溶解浆的主要成分,其含量反映了溶解浆的纯度<sup>[7]</sup>。根据 $\alpha$ -纤维素的含量可将溶解浆划分为低级溶解浆(<90%)、中级溶解浆

表 1 不同用途溶解浆的化学组成<sup>[2,7]</sup>Table 1 Chemical composition of dissolving pulp for different uses<sup>[2,7]</sup>

Chemical composition	Uses								
	Paper pulp	Cellophane	Nitrocellulose	Plastics filler	Viscose	Lyocell	Cord	Cellulose acetate	Cellulose acetate sheet
$\alpha$ -cellulose (%)	<88	90–96	93–97	87.8	90–96	92	96–98	98.3	97.7
R <sub>10</sub> (%)	87.1	89.7	91.8	86.7	95.2	91	98.2	97.7	97.0
R <sub>18</sub> (%)	88.9	95.5	94.2	88.9	97.0	93	98.9	98.9–97.1	98.4
R <sub>18</sub> –R <sub>10</sub> (%)	1.8	5.8	3.6	2.2	1.8	1.0	0.7	1.2–0.6	1.4
Xylan (%)	2.1	1.1	1.5	2.1	2.0	1.7	0.6	0.6	0.8
Mannose (%)	6.7	1.5	2.3	6.7	1.1	2.5	0.7	0.8	1.1
Ether extract (%)	0.10	0.16	0.13	0.11	0.01	0.07	0.01	0.04	0.03
Ash (%)	0.16	0.19	0.15	0.16	0.09	0.1	0.09	0.05–0.09	0.01
SiO <sub>2</sub> (%)	0.003	0.002	0.002	0.002	0.003	0.002	0.003	0.002–0.004	0.002
Fe (mg/kg)	1.6	2.0	4.0	2.0	10.0	5.0	5.0	2.0–4.0	3.0
Cu (mg/kg)	0.1	0.1	0.3	0.1	1.0	1.0	1.0	0.1–1.0	0.5
Mn (mg/kg)	0.05	0.01	0.10	0.10	0.20	0.10	0.30	0.04–0.10	0.08
Viscosity (mL/g)	950	430	750	950	570	280–350	610	700–900	880
Elrepho brightness (%)	95.7	94.4	91.6	95.7	91.9	90	85.9	94.4–95.2	95.1

(90%–95%) 和高级溶解浆(>95%)<sup>[8]</sup>。即溶解浆纯度越高, 质量越好, 但溶解浆纯度的提升会增加原材料的消耗, 提高生产成本。因此, 需要依据终端产品的用途来控制  $\alpha$ -纤维素的含量。如粘胶纤维用溶解浆的  $\alpha$ -纤维素含量一般在 90% 以上即可, 而醋酸纤维用溶解浆的  $\alpha$ -纤维素含量则需要大于 95%<sup>[7-8]</sup>。在传统的溶解浆生产过程中, 可以通过预水解、蒸煮、氧脱木素、漂白等环节来脱除大量的木素、半纤维素及其他杂质, 提高溶解浆的纯度。制备高纯度的溶解浆需要加大化学品使用量, 但反应条件剧烈会使得纤维素损伤严重, 聚合度过度降低。利用生物酶的高效性和专一性, 在溶解浆生产过程中添加半纤维素酶(木聚糖酶、甘露聚糖酶等)和木素酶(木素过氧化物酶、漆酶等)能够有效降解半纤维素和木素, 降低化学品使用量, 减轻溶解浆生产过程对环境的影响<sup>[9-14]</sup>。

## 1.2 半纤维素

半纤维素是溶解浆中短链碱溶性碳水化合物, 它会对纤维素产品的生产加工过程产生一定影响。如在粘胶纤维生产过程中, 半纤维素会影响碱液渗透速度和老化过程, 还会与纤维素争夺

二硫化碳 (CS<sub>2</sub>), 使得黄化不均匀, 降低终端产品质量<sup>[7,15]</sup>; 在醋酸纤维的生产过程中, 少量的半纤维素会影响醋酸纤维的过滤性能<sup>[8]</sup>; Lyocell 纤维的生产对半纤维素残留量的要求相对较低, 一定范围内, 高半纤维素含量的溶解浆更易溶解, 制得的纺丝原液过滤性能和可纺性更佳<sup>[3]</sup>。根据 GB/T 744《纸浆抗碱性的测定》<sup>[16]</sup>, 碱溶物用 S<sub>18</sub> 和 S<sub>10</sub> 表示, S<sub>18</sub> 反映了半纤维素的含量, S<sub>10</sub>–S<sub>18</sub> 则表示低分子量的半纤维素和纤维素含量<sup>[8]</sup>。一般要求生产帘子线用的溶解浆中 S<sub>18</sub> 低于 1.1%, 生产醋酸纤维素用的溶解浆中 S<sub>18</sub> 在 1.1%–2.9% 之间, 其他用途的溶解浆中 S<sub>18</sub> 则可以大于 3.0%<sup>[7]</sup>。生产中在预水解和蒸煮阶段可以脱除大量的半纤维素, 在漂白环节增加碱抽提可以进一步脱除半纤维素, 纯化溶解浆, 但碱液消耗量较大, 还需增设碱液回收系统, 可以添加半纤维素酶来降解溶解浆生产过程中的半纤维素<sup>[9-12]</sup>。

## 1.3 粘度和纤维素分子量分布

溶解浆粘度的测定方法主要有特性粘度和动力粘度两种, 以铜乙二胺溶液为溶剂的毛细管法测定的特性粘度使用较多, 测定特性粘度可以计

算浆粕中纤维素的平均聚合度和分子量。浆粕的聚合度和分子量分布对纤维素产品的生产工艺影响很大：在粘胶纤维的生产过程中，聚合度过高碳水化合物容易形成粘稠的凝胶，导致粘胶原液过滤困难，聚合度太低又会导致粘胶产品机械强度的下降<sup>[7]</sup>；在 Lyocell 纤维的生产过程中，聚合度越大，纤维素分子间作用力越大，溶剂难以渗入纤维内部，导致纤维素的润胀性能差<sup>[17]</sup>。为保证溶解浆均匀的碱化和磺化反应，生产粘胶纤维时聚合度一般控制在 200–1 200 之间，且分子量分布均匀，否则制胶时老成温度难以控制<sup>[18-19]</sup>；聚合度适中且纤维疏松的溶解浆粕则适用于 Lyocell 纤维的生产<sup>[17]</sup>。在传统的溶解浆生产过程中，可以通过预水解、蒸煮、氧脱木素、漂白等环节来控制浆粕粘度，为有效控制浆粕粘度，可以添加纤维素酶降解纤维素长链，调整其分子量分布<sup>[20]</sup>。

#### 1.4 反应性能

溶解浆的反应性能是指再生纤维素纤维或纤维素衍生物的生产过程中纤维素参与化学反应的能力<sup>[7]</sup>。其是反映溶解浆质量的综合性指标，与化学试剂对纤维素的可及度有关。浆粕的化学组分、纤维形态和孔隙结构、纤维素聚合度、纤维素结晶度以及纤维素的结晶结构均会影响化学试剂对纤维素的可及度<sup>[18]</sup>。如前文所述，粘胶纤维是溶解浆使用量最大的产业，因此反应性能通常特指溶解浆对二硫化碳的反应能力，本质上是指纤维素葡萄糖单元上的 3 个羟基与二硫化碳发生黄化反应生成纤维素黄酸酯的能力<sup>[15,18]</sup>。反应性能的高低影响着后续产品的化学品消耗及加工性能，好的反应性能意味着化学品消耗量较低，且浆粕的溶解性能好，制得的原液过滤性能和可纺性均较好；相反，反应性能低的溶解浆在后续溶解浆产品加工过程中容易堵塞纺丝喷嘴的微孔，生产难以进行，最终导致生产成本高、效率低、产品质量差等多方面问题<sup>[7,18]</sup>。

实验室研究常采用 Fock 方法测定溶解浆的反应性能，该方法能够直接、准确地反映溶解浆粕与二硫化碳的反应程度，并且能够预测再生纤维素的得率<sup>[21]</sup>。生产上则主要采用 FZ/T 50010.13-2011 《粘胶纤维用浆粕反应性能的测定》<sup>[22]</sup>方法进行测定，测得的过滤性能可以间接反映浆粕的反应性能。反应性能的提高与浆粕粘度的控制是密切相关的，在传统的溶解浆生产过程中，通常是在预水解、蒸煮、氧脱木素、漂白等环节控制浆粕的反应性能。添加纤维素酶不仅能够有效控制浆粕粘度，还能增加纤维表面孔洞、疏松纤维结构、破坏纤维的初生壁，从而提高化学试剂对纤维的可及度和反应性能<sup>[20,23-25]</sup>。

#### 1.5 白度、灰分及金属离子含量

如表 1 所示，溶解浆产品对白度和白度稳定性要求较高，一般要求溶解浆白度在 90% 以上。浆料中的残余木素是影响纤维素产品白度和返黄性能的重要因素，残余木素不仅会影响产品的光学性能，还会影响溶解浆的加工性能，如残余木素的存在会恶化粘胶纤维生产过程中的滤水性能。利用生物酶辅助造纸浆漂白已经基本实现产业化，可以在溶解浆生产过程中添加木聚糖酶辅助漂白提高溶解浆白度，也有研究者对漆酶降解残余木素提高溶解浆白度进行了研究<sup>[13-14]</sup>。

溶解浆中灰分及过渡金属离子的存在会对纤维素产品的生产加工过程产生不利影响。如粘胶纤维生产过程中灰分的存在（尤其是  $\text{SiO}_2$ ）会影响老化时间和过滤性能，降低纤维素磺酸酯在碱液中的溶解能力<sup>[7]</sup>；Lyocell 纤维生产过程中，过渡金属离子对其生产极其不利，若金属离子进入系统（尤其是  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$ ），其会促进 N-甲基吗啉-N-氧化物溶剂和纤维素的分解，导致纺丝原液粘度下降，可纺性变差，同时，分解产物会进一步促进原液的加速分解<sup>[3]</sup>。备料阶段尽可能减少树皮、清理设备杂质、尽量使用不锈钢材质设备、提高洗涤水质量和合理设计漂白工艺是减少浆粕

中灰分及金属离子含量的有效途径<sup>[26]</sup>。

## 2 改善溶解浆性能的生物酶

生物酶已广泛应用于制浆、漂白、脱墨、树脂控制、打浆、改善纸机滤水性能等制浆造纸生产过程<sup>[27-29]</sup>。近年来,国内外研究者致力于将生物酶应用于改善溶解浆性能方面的研究,使用单一酶种以及他们之间的协同作用在改善溶解浆性能方面的应用已经取得了许多研究成果。纤维素酶在改善溶解浆性能方面主要用于增加其比表面积<sup>[23]</sup>、提高反应性能/可及性<sup>[23-25]</sup>以及控制浆粕粘度<sup>[20]</sup>;木聚糖酶和甘露聚糖酶能够有效降解半纤维素,它们在改善溶解浆性能方面主要用于纯化溶解浆,即增加纤维素含量,降低半纤维素含量<sup>[9-12]</sup>;木聚糖酶、漆酶处理还能提高溶解浆白度<sup>[13-14]</sup>。

### 2.1 纤维素酶

#### 2.1.1 纤维素酶及其与纤维素的反应过程

纤维素酶能够水解纤维素链中的 1,4-β-D-葡

萄糖苷键,根据催化作用模式,可将纤维素酶分为 1,4-β-D-内切葡聚糖酶 (EC 3.2.1.4)、1,4-β-D-外切葡聚糖酶 (EC 3.2.1.91) 和 β-葡萄糖苷酶 (EC 3.2.1.21) 3 种类型<sup>[30]</sup>。这 3 种酶可以单独或联合作用于纤维素链,当它们联合作用时,它们之间的协同作用可以将纤维素链有效降解,降解机制如图 1 所示。

内切葡聚糖酶主要攻击纤维素链上无定形区的 1,4-β-D-葡萄糖苷键,随机切断大分子纤维素链,产生不同长度的低聚糖从而产生新的链端,纤维素的平均聚合度降低;外切葡聚糖酶则攻击纤维素链的还原性/非还原末端,释放出葡萄糖或纤维二糖(主要产物),外切葡聚糖酶还可以作用于微晶纤维素,从微晶结构上剥离纤维素链;β-葡萄糖苷酶则作用于纤维二糖释放出葡萄糖单元<sup>[30-33]</sup>。

#### 2.1.2 纤维素酶的来源、生产技术及应用

纤维素酶主要来源于细菌、真菌和动物,其中丝状真菌的产酶能力最好,分泌的胞外纤维素

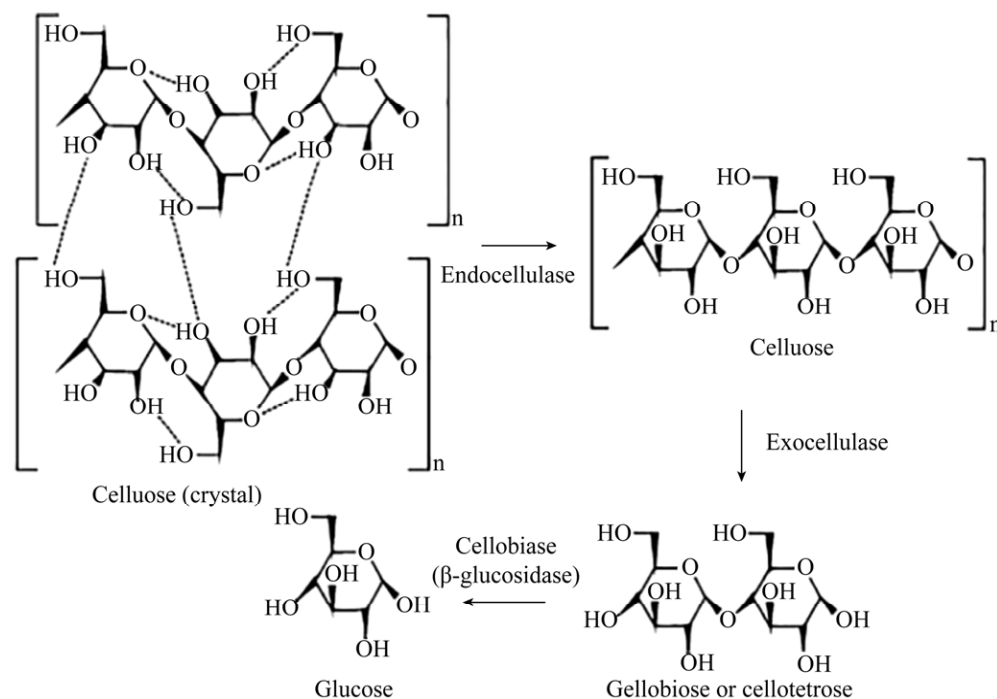


图 1 不同纤维素酶对纤维素的作用方式<sup>[31]</sup>

Fig. 1 Mode of action of different cellulases<sup>[31]</sup>.

酶易于分离纯化,青霉菌属 *Penicillium*、木霉菌属 *Trichoderma* 和曲霉属 *Aspergillus* 是纤维素酶工业化生产的主要成员,代表菌种有康氏木霉 *Trichoderma koningii*、黑曲霉 *Aspergillus niger*、里氏木霉 *Trichoderma reesei* 等<sup>[34]</sup>。里氏木霉 *T. reesei* 因其纤维素酶产量高、稳定性好、适应性强且可以通过理化诱变获取高产菌株等优势得到了国内外研究者的广泛关注<sup>[35]</sup>。

自然界中直接分离得到的产纤维素酶菌通常产酶量少、活性低、产酶条件苛刻,难以大规模生产及应用,需要采用适当的生产技术以获得较高的酶产量。目前纤维素酶的发酵方式主要有液体深层发酵 (Submerged fermentation)、固态发酵 (Solid state fermentation) 等,受生产规模、工艺参数控制等的制约,纤维素酶液体深层发酵是酶大规模生产中最常用的技术<sup>[36]</sup>。此外,实验室通常采用理化诱变、原生质体融合以及构建基因工程菌等方法进行菌株的改良,可显著提高菌株的产酶量及产酶活性<sup>[37]</sup>。

纤维素酶作为降解纤维素的环境友好型生物酶类,广泛应用于各个领域,特别是在纺织、制浆造纸、畜牧、食品、能源等方面具有极大的市场需求量<sup>[38-39]</sup>。诺维信公司作为世界主要的纤维素酶供应商,为世界上第一家商业纤维素乙醇生物精炼厂提供 Cellic®系列酶制剂,该工厂纤维素乙醇年产能达 7 500 万 L,还与 GranBio、Raízen 等公司的纤维素乙醇工厂建立了纤维素酶制剂供应合作关系;杜邦公司开发了基于里氏木霉的第二代纤维素酶产品,且在美国爱荷华州内华达市建设了年产约 1.2 亿 L 乙醇的纤维素乙醇工厂<sup>[36]</sup>。除以诺维信或杜邦公司为纤维素酶供应合作伙伴外,少数工厂还会使用如帝斯曼 (DSM)、Dyadic 和科莱恩 (Clariant) 等公司的纤维素酶。

### 2.1.3 纤维素酶处理改善溶解浆性能

改善溶解浆性能的纤维素酶主要采用内切葡聚糖酶,用于提高溶解浆的反应性能和控制浆粕

粘度。提高溶解浆反应性能的方法有物理法、化学法和生物法,具体包括机械处理、酶处理、碱抽提、酸处理、离子液体萃取、热降解、臭氧处理以及上述方法联合处理的多种方法<sup>[40]</sup>。单独使用机械处理对反应性能提升不大,采用化学法则需要依赖大量化学品,生物酶因其高效性及环保性,被认为是改善溶解浆反应性能的最有效方法,同时浆粕的粘度和分子量分布得到一定改善。

#### (1) 工艺参数优化

影响纤维素酶处理改善溶解浆性能的因素主要有酶源、浆种、酶加入点、酶用量、浆料浓度、pH、温度和时间等因素,纤维素酶处理溶解浆改善其相关性能的工艺条件及处理效果见表 2。

纤维素酶对纤维素有“刻蚀”作用,在纤维上产生较多的孔洞,从而导致纤维总的比表面积增大,浆料比表面积的增加及更加开放的孔隙结构使得纤维上产生更多的反应位点,溶解浆的可及性和反应性能也就相应地得到提高<sup>[20,42,44-45]</sup>。另外,反应性能的提高与粘度的控制密切相关,纤维素酶与纤维素链反应,切断纤维长度,从而降低聚合度,随着聚合度的降低,试剂对纤维素大分子中羟基的可及性增加,溶解浆的反应性能也就随之增加。即纤维素酶处理溶解浆不仅提高了反应性能,还使得浆料的粘度降低,相对分子量分布向相对低分子量区域偏移,达到了调控溶解浆纤维素聚合度的目的。由表 2 可知,不同酶源的纤维素酶、不同浆种的酶处理优化工艺条件不同,改善溶解浆性能的效果也不同;相同酶源的纤维素酶处理相同浆种,工艺条件不同,达到相同的反应性能提升效果和粘度降低效果在酶处理时间上也有很大的差异;Wang 等<sup>[41]</sup>研究还发现高浓浆 (20%) 在低浓浆 (3%) 的基础上反应性能提高了 10.4%,粘度降低了 8.3%,且得率保持在较高水平。由上可知,浆种、酶源及工艺条件是影响酶处理效果的重要因素,合理控制纤维素酶处理的工艺条件,可尽量保持溶解浆得率的有利条件下达到改善溶解浆性能的最佳效果。

表 2 纤维素酶在不同实验条件下的处理效果

Table 2 Treatment efficiency of cellulase under different experimental conditions

Enzyme species or sources	Dissolving pulp species	Conditions	Results	References
<i>Aspergillus niger</i>	Softwood sulphite dissolving pulp	Dosage of cellulase 5 ECU/g oven-dried pulp, at a pulp consistency of 1%, 50 °C, 22.5 h, pH 7.0.	The Fock reactivity increased from 77.5% to 90.4%; The viscosity decreased from 517 mL/g to 489 mL/g.	[24]
<i>Aspergillus niger</i>	Softwood sulphite dissolving pulp	Dosage of cellulase 27 ECU/g oven-dried pulp, at a pulp consistency of 3%, 50 °C, 10 min, pH 7.0.	The Fock reactivity increased from 75% to almost 100%; The viscosity decreased from 550 mL/g to 450 mL/g.	[25]
Novozymes (Fiber Care D)	Hardwood kraft-based dissolving pulp	Dosage of cellulase 1.5 mg/g oven-dried pulp, at a pulp consistency of 20%, 55 °C, 10 min, pH 4.8.	The Fock reactivity increased from 70.3% to 77.6%. The viscosity decreased from 510 mL/g to 471 mL/g.	[41]
Novozymes (Fiber Care U)	Hardwood kraft-based dissolving pulp	Dosage of cellulase 0.5 U/g oven-dried pulp, at a pulp consistency of 4%, 55 °C, 120 min, pH 5.0.	The Fock reactivity increased from 47.67% to 66.02%. The viscosity decreased from 634.8 mL/g to 490.8 mL/g.	[42]
Novozymes	Bamboo kraft-based dissolving pulp	Dosage of cellulase 0.1 U/g oven-dried pulp, at a pulp consistency of 5%, 55 °C, 60 min, pH 4.6.	The Fock reactivity increased from 69.5% to 88.2%. The viscosity decreased from 643 mL/g to 593 mL/g.	[43]

## (2) 改善酶与纤维素的结合

纤维素酶发挥降解作用的前提是必须与纤维素结合，大多数纤维素酶由催化结构域和纤维素结合域 (Cellulose-binding domains, 简称 CBD) 组成，催化结构域在纤维素的活化中起着重要作用，负责纤维素链的水解，而 CBD 的存在大大提高了纤维素酶与细胞的整体结合效率，但对纤维素没有直接活化作用<sup>[11,46]</sup>。Ibarra 等<sup>[23]</sup>研究发现具有 CBD 和逆转水解机制的内切葡聚糖酶对提高溶解浆可及性和反应性能最有效。

然而，纤维素结构致密，酶分子因其尺寸影响很难进入纤维内部，大多数纤维素酶作用于纤维素时只能改变纤维的表面性质，对纤维的体积影响受限甚至是没有影响<sup>[47]</sup>。为提高纤维素酶对纤维素的可及性，提高酶促反应效率，可以用机械处理作为预处理改变纤维素结构，比表面积的增加可以为纤维素酶提供更多的反应位点<sup>[48]</sup>；也可以通过添加阳离子聚丙烯酰胺 (CPAM) 来促进纤维素酶在纤维上的吸附<sup>[49]</sup>；Wang 等<sup>[41]</sup>的研究还发现，与低浓浆 (3%) 相比，高浓浆 (20%)

的纤维素酶吸附比提高了 24%。

## (3) 酶加入位置

近年来，关于纤维素酶处理改善溶解浆性能的研究对象大部分是漂后溶解浆粕，该工艺技术在生产上实现产业化需要添加额外的酶处理装置，增加生产成本。一些研究表明，在溶解浆生产环节添加纤维素酶，不但能够改善溶解浆反应性能，控制其粘度，还能节约设备成本，易与现有生产线契合实现产业化。Duan 等<sup>[20]</sup>采用一种富含内切葡聚糖酶的纤维素酶 (EG) 处理半漂 (DE 漂白: 二氧化氯漂后进行碱抽提) 预水解阔叶木溶解浆，采用 (EG)<sub>p</sub>D (EG: 酶处理; E<sub>p</sub>: 过氧化氢强化碱抽提; D: 二氧化氯漂白) 流程替代后续的 HE<sub>p</sub>D (H: 次氯酸盐漂白) 漂白流程，研究发现，未经次氯酸盐或纤维素酶处理的纸浆粘度为 827 mL/g，在漂白阶段分别加入次氯酸盐和纤维素酶处理后粘度分别降至 560 mL/g 和 557 mL/g，反应性能由 46.7% (HE<sub>p</sub>D 流程漂白) 增加至 72%。该研究表明纤维素酶可以代替次氯酸盐控制浆料粘度，提升反应性能。

漂白化学品的大量使用对环境污染负荷大、废水处理成本高,溶解浆较普通纸浆更易达到相应的白度标准,可以适当减少现有生产线的漂白段,相关设备用作酶处理,使酶处理与漂白段相结合,这样不仅能够在不改变现有生产线的条件下达到相同的溶解浆质量标准,还能减少漂白化学品的使用。此外,还可以根据纤维素酶的优化工艺条件,将其添加至合适的浆料贮存塔内。除了可以在溶解浆生产线添加纤维素酶改善其相关性能外,将其应用于下游纤维素产品生产线已经实现了产业化。保定天鹅新型纤维制造有限公司利用纤维素酶对纤维素进行活化预处理生产 Lyocell 纤维,提高了浆粕对溶剂的可及度进而改善其溶解性能。该公司利用纤维素酶+ $\beta$ -葡聚糖酶+木聚糖酶+甲酸的新型复合酶技术对浆粕进行活化处理,改变了纤维素超分子结构,浆粕粘度分布均一,溶解速度增大,副反应降低,实现了万吨级 Lyocell 纤维连续、稳定的生产<sup>[2]</sup>。

#### (4) 与其他方法协同处理

将其他方法与酶处理联合处理溶解浆,能更有效地提高溶解浆的反应性能,节省用酶量,且能够将相关的负面影响降到最低。Miao 等<sup>[48]</sup>将 PFI 磨处理和纤维素酶处理相结合处理阔叶木硫酸盐溶解浆,与单独使用酶处理相比,经联合处理的溶解浆样品显示出更多的微细纤维和更大的孔隙,平均分子量降低了 7.8%,反应性能则由 76% 提高到了 82%。图 2 中的扫描电镜图像显示了处理前后溶解浆纤维的形态变化。与表面光洁的未处理溶解浆(图 2A)相比,由于酶的“刻蚀”作用,酶处理溶解浆纤维表面粗糙且有孔洞(图 2B);PFI 磨处理使得纤维上产生更多的微细纤维(图 2C);两者联合处理后的纤维具有更多更大的孔洞(图 2D),纤维比表面积的增加为纤维素酶提供了更多的反应位点,提高了酶的反应效率,溶解浆的反应性能并因此得以大大提高。

Wang 等<sup>[49]</sup>采用阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)辅助纤维素酶处理溶解浆,加入 0.25% 的 CPAM,

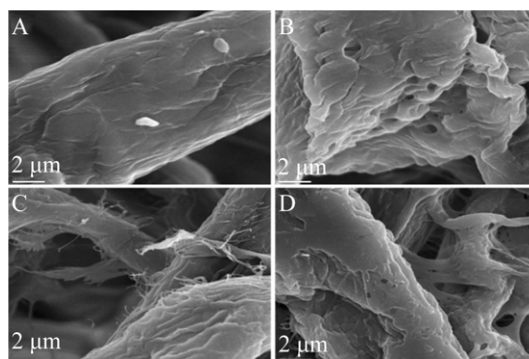


图 2 扫描电镜图 (A: 未处理溶解浆; B: 0.3 U/g 纤维素酶处理溶解浆; C: 5 000 转 PFI 磨精炼处理溶解浆; D: 0.3 U/g 纤维素酶处理与 5 000 转 PFI 磨精炼联合处理溶解浆<sup>[48]</sup>)

Fig. 2 SEM images. (A) Untreated dissolving pulp. (B) 0.3 U/g of cellulase treated dissolving pulp. (C) Refined dissolving pulp for 5 000 revolutions. (D) Combined treated dissolving pulp with 0.3 U/g cellulase and PFI refining for 5 000 revolutions<sup>[48]</sup>.

纤维素酶的吸附量增加了 20% 左右,提高了纤维素酶处理的效率,同时能够显著提高溶解浆的反应性能,降低浆粕粘度。这是因为纤维素纤维和纤维素酶均带负电荷,静电斥力会影响纤维素酶在纤维素上的吸附,阳离子添加剂能够改变纸浆纤维的 zeta 电位,将其由负变化为近中性,有利于纤维素酶在纤维上的吸附<sup>[49-50]</sup>。Yang 等<sup>[51]</sup>采用 PFI 磨处理和 PDADMAC 辅助纤维素酶联合处理发现达到相同的反应性能比单独使用酶处理节省了 80% 的酶用量。

## 2.2 木聚糖酶

### 2.2.1 木聚糖酶及其与木聚糖的反应过程

木聚糖酶能够催化木聚糖中的 1,4- $\beta$ -D-木糖苷键内水解,木聚糖酶包括 1,4- $\beta$ -D-内切木聚糖酶、 $\beta$ -D-木糖苷酶、 $\alpha$ -L-阿拉伯糖苷酶、 $\alpha$ -D-葡萄糖醛酸苷酶、乙酰基木聚糖酶和酚酸酯酶等<sup>[52-53]</sup>。木聚糖是植物半纤维素的主要成分,是一种结构复杂、具有高度分枝的异质多糖,含有多种不同的取代基,因而其降解需要木聚糖酶中各种组分的相互协同作用,作用机理如图 3 所示。



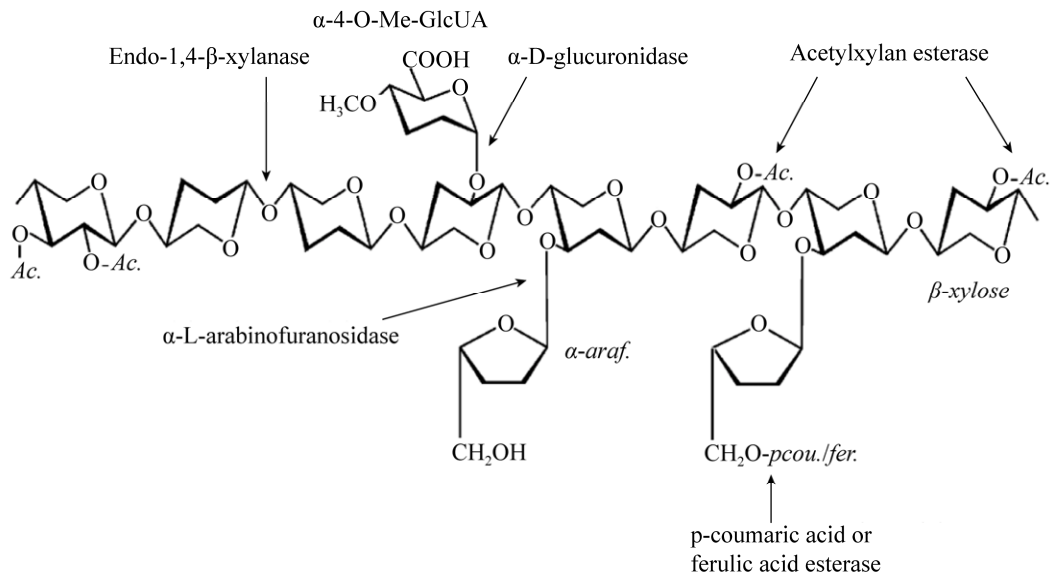


图3 木聚糖结构及其被木聚糖酶攻击的部位<sup>[52]</sup>

Fig. 3 Structure of xylan and the sites of its attack by xylanolytic enzymes<sup>[52]</sup>.

其中 1,4-β-D-内切木聚糖酶是最关键的水解酶，它通过随机切割木聚糖分子链上的 1,4-β-D-糖苷键，将木聚糖水解为小寡糖和木二糖等低聚木糖，以及少量的木糖和阿拉伯糖；β-D-木糖苷酶则通过水解低聚木糖的非还原性末端来催化释放木糖残基；另外，参与彻底降解木聚糖的还有 α-L-阿拉伯糖苷酶、α-D-葡萄糖醛酸苷酶、乙酰基木聚糖酶，以及能降解木聚糖中阿拉伯糖侧链残基与酚酸形成的酯键的酚酸酯酶等侧链水解酶，它们作用于木糖与侧链取代基之间的糖苷键，协同主链水解酶的作用，最终将木聚糖转化为它的组成单糖<sup>[52-54]</sup>。

### 2.2.2 木聚糖酶的来源、生产技术及应用

木聚糖酶来源广泛、种类繁多，主要有细菌和真菌，真菌产木聚糖酶主要有曲霉菌 *Aspergillus*、青霉菌 *Penicillium*、木霉菌 *Trichoderma* 和酵母菌 *Saccharomyces* 等，细菌产木聚糖酶主要包括芽孢杆菌属 *Bacillus*、链霉菌 *Streptomyces* 和大肠杆菌 *Escherichia coli* 等<sup>[55]</sup>。细菌中的芽孢杆菌属 *Bacillus* 所产的木聚糖酶普遍具有含量高、作用效果好和适应 pH 范围广等优点。

当前用于生产的木聚糖酶多来源于菌株发酵，液体深层通气是发酵工业中的主导方式，因其发酵产物单一、稳定、发酵周期短等因素比固体发酵更适用于工业生产<sup>[56]</sup>。此外，采用生物技术，将木聚糖酶基因在真核或原核系统中异源表达，可以解决天然菌株产木聚糖酶的各种不足<sup>[54]</sup>。工程菌的木聚糖酶活性高、耐高温耐酸碱且易于纯化，已经逐渐成为木聚糖酶批量化生产的主要技术手段<sup>[57]</sup>。

木聚糖酶广泛应用于食品、制浆造纸、饲料等多个行业中。木聚糖酶能够将木聚糖分解为可溶性的戊糖，其在面制品、保健食品和酿酒等方面发挥着重要的作用；木聚糖酶在制浆造纸领域应用最为广泛，包括生物制浆、生物助漂、纤维改性、纸浆脱墨等，近年来，国内外研究者致力于将木聚糖酶应用于提高溶解浆纯度方面的研究；在畜禽饲料中添加木聚糖酶可以减少食糜粘度，使消化酶与食物相接触，增加动物养分吸收利用率<sup>[57-59]</sup>。随着科学技术的进步以及对木聚糖酶的深入研究，其会得到更多的推广应用。

### 2.2.3 木聚糖酶处理改善溶解浆纯度

溶解浆的主要成分是纤维素，少量的非纤维素

杂质如半纤维素、灰分、铁离子等会对溶解浆的后续加工过程及产品质量产生不利影响,其中半纤维素是最主要的也是最需要去除的杂质。木聚糖是浆料中半纤维素的主要成分,利用木聚糖酶能够高效降解半纤维素,Christov 等<sup>[60]</sup>采用来自短梗霉 *Aureobasidium pullulans* 的木聚糖酶对未漂亚硫酸盐纸浆进行漂白预处理,去除纸浆中的聚戊糖,研究发现,随着酶用量和时间的增加,纸浆中的还原糖释放量增加,当酶用量为 450 U/g 绝干浆,经酶处理 24 h 后再进行碱抽提,可去除 35% 的聚戊糖。

### (1) 工艺参数优化

影响木聚糖酶处理降解浆料中的半纤维素的因素主要有酶源、浆种、酶加入点、酶用量、浆料浓度、pH、温度和时间等,木聚糖酶处理去除浆料中半纤维素的工艺条件及处理效果见表 3。

还有研究表明,木聚糖酶处理不仅能够降低溶解浆中半纤维素含量,还能提升其反应性能。宋丽彦等<sup>[61]</sup>使用木聚糖酶在优化工艺条件下对阔叶木溶解浆进行酶处理 90 min,经酶处理后的溶解浆不仅  $\alpha$ -纤维素含量增加,聚戊糖含量降低,反应性能也超过了 70%,符合市售溶解浆反应性能的要求。木聚糖酶提高溶解浆反应性能的机理与纤维素酶有所不同,纤维素酶是通过切断分子链降低分子量来提高反应性能;木聚糖酶则是通过降解和除去半纤维素,使纤维变得更加柔软、

疏松,纤维表面孔径和数量增加,这些都有利于增加溶解浆纤维与化学试剂的可及性,从而提高溶解浆的反应性能<sup>[40,61]</sup>。

### (2) 改善酶与木聚糖的结合

直接采用木聚糖酶处理溶解浆,由于纤维素的致密结构,再加上半纤维素在溶解浆中所占比例较低,木聚糖酶对溶解浆中的木聚糖可及性较低,难以与木聚糖发生反应。在溶解浆制备环节添加木聚糖酶,由于纤维素与半纤维素、半纤维素与木素之间的物理、化学连接同样会降低酶的可及性,限制酶水解效率。大量研究表明,延长酶处理时间,增大酶用量,木聚糖降解较彻底,但这会大大降低生产效率,提高生产成本,因此,酶解前的预处理对提高半纤维素的降解率是极其重要的。

为提高木聚糖酶降解半纤维素的效率,通常将其他方法与木聚糖酶处理相结合。顾阳等<sup>[66]</sup>研究发现高温预处理可以有效促进木聚糖酶降解残余木聚糖,这是由于木聚糖大分子在高温条件下会发生自水解,木聚糖分子链发生无规则的开裂反应,降解为聚合度较低的木聚糖分子,木聚糖与木质素的木素碳水化合物复合体 (Lignin-carbohydrate complexes, 简称 LCC) 结构在高温也会产生一定程度的破坏。在溶解浆生产过程中,可以通过调节预水解和蒸煮段的工艺参数,促进

表 3 木聚糖酶在不同实验条件下的处理效果

Table 3 Treatment efficiency of xylanase under different experimental conditions

Enzyme species or sources	Pulp species	Conditions	Results	References
<i>Schizophyllum commune</i>	Thermomechanical pulp (TMP)	Dosage of xylanase 1 600 U/mL pulp, at a pulp consistency of 3%, 30 °C, 1 h, pH 5.0.	The pentosans content decreased from 20.4% to 13.4%.	[62]
<i>Trichoderma harzianum</i>	Unbleached kraft pulps	Dosage of xylanase 500 IU/g oven-dried pulp, at a pulp consistency of 4%, 37 °C, 24 h, pH 4.8.	The xylan content decreased from 17.0% to 15.0%.	[63]
<i>Aureobasidium pullulans</i>	Unbleached hardwood sulphite dissolving pulp	Dosage of xylanase 15 IU/g oven-dried pulp, at a pulp consistency of 9%, 55 °C, 1 h, pH 4.7.	The pentosans content decreased from 3.9% to 3.4%.	[64]
<i>Bacillus licheniformis</i>	Bleached bamboo kraft-based dissolving pulp	Dosage of xylanase 127.2 IU/g oven-dried pulp, at a pulp consistency of 4%, 55 °C, 40 min, pH 9.0.	The $\alpha$ -cellulose content increased from 84.13% to 88.31%.	[65]

大部分半纤维素大分子的断裂和降解,提高后续酶处理对半纤维素的可及性。此外,机械处理能够使纤维初生壁断裂,增加孔隙的暴露及纤维比表面积,利于木聚糖酶分子进入纤维内部与木聚糖反应,从而使木聚糖酶降解木聚糖的效率得以提高。Zhao 等<sup>[11]</sup>将 PFI 磨处理和木聚糖酶处理相结合处理漂白竹溶解浆,结果表明,与单独使用酶处理相比,木聚糖含量由 2.92% 降到了 2.38%。

### (3) 酶加入位置

用木聚糖酶处理漂后溶解浆,可以有效提高溶解浆的纯度及其他相关性能,如前所述,该技术实现产业化需要额外增加设备,在原有生产线的基础上增加成本。将木聚糖酶处理与溶解浆漂白环节相结合,木聚糖酶能够有效降解蒸煮过程中再吸附和沉积在纤维表面的木聚糖,使残余木素暴露出来,漂液可以更好地接近残余木素,同时,木聚糖酶降解木聚糖,破坏了 LCC 的连接,有利于这部分木素的脱除。这样不仅能够进一步脱除半纤维素,还能提高浆粕白度和白度稳定性,降低漂白化学品消耗。

用木聚糖酶进行预处理辅助造纸浆漂白的技术在 20 世纪 80 年代末就已经在北欧和北美的部分浆纸厂实现了产业化<sup>[28]</sup>。马乐凡等<sup>[28]</sup>采用一种耐高温耐碱的碱性木聚糖酶 (HNX) 辅助芦苇硫酸盐浆 CEH (C: 通氯气) 漂白,研究发现,采用 HNX 酶预处理的 XCEH (X: 酶处理) 流程,漂白浆白度可提高 2.7%;用 CEH 漂白流程 80% 的用氯量,可使漂白浆的白度达到 CEH 的白度水平,同时,可降低漂白浆的返黄值,降低漂白废水 COD<sub>Cr</sub> 负荷 19.2%。木聚糖酶处理能够提高浆料白度在关于溶解浆的研究中同样得到了验证,表 4 列举了不同工艺条件下木聚糖酶处理提高溶解浆白度的处理效果。

### (4) 与其他方法协同处理

单独使用木聚糖酶处理去除溶解浆中的半纤

维素效率低,将其他方法与酶处理相结合能有效去除半纤维素。工业生产中常用冷碱抽提 (NaOH 溶液的浓度通常为 10%) 的方法从溶解浆中去除半纤维素,但该方法会使得纤维素 I 型晶胞向纤维素 II 型晶胞转化,纤维素 II 型含量较高时溶解浆的反应性能较低<sup>[21,68-69]</sup>。木聚糖酶处理与冷碱抽提结合可降低用碱浓度,减轻纤维素 I 型晶胞的转化,同时促进碱处理段半纤维素的去除,机械处理与酶处理相结合能增加木聚糖酶对木聚糖的可及性,利用木聚糖酶处理与其他技术相结合去除溶解浆中半纤维素的工艺条件及处理效果见表 5。

## 2.3 酶循环利用

成本效益是生物酶处理改善溶解浆性能走向工业化应用的关键,酶循环利用是降低酶成本的有效途径。生物酶作为催化剂,经过酶处理后仍然留在液相中并保持一定的活性,可以通过回收循环使用滤液,这样不仅能够降低酶处理成本,还能实现废水零排放。1971 年, Mandels 等<sup>[70]</sup>在木质纤维素的生物转化过程中就对纤维素酶的循环使用进行了研究, Lu 等<sup>[71]</sup>研究发现生物预处理针叶材的上清液中可以回收 25%–83% 的纤维素酶蛋白。随后 Wang 等<sup>[72]</sup>研究发现,经纤维素酶处理后,向回收滤液中添加适量新鲜的纤维素酶,与新鲜浆粕充分混合进行酶处理 24 h 后测定回收滤液中纤维素酶活性,以此为一个周期,5 个周期后可使滤液中纤维素酶活性恢复至 48.5%–35.1%,即第一轮回回收滤液中的纤维素酶活性几乎可以恢复一半,此外,回收纤维素酶联合新鲜纤维素酶处理溶解浆的性能改善效果与只用相同酶用量的新鲜纤维素酶处理效果相当。Wang 等<sup>[72]</sup>提出将纤维素酶循环与溶解浆生产工艺相结合,生产示意图如图 4 所示。关键技术包括:压榨回收滤液中的纤维素酶,可以减少 50% 的新鲜纤维素酶使用量;洗涤水的循环使用,可以实现酶处理生产工艺零排放。

表 4 木聚糖酶在不同实验条件下的处理效果

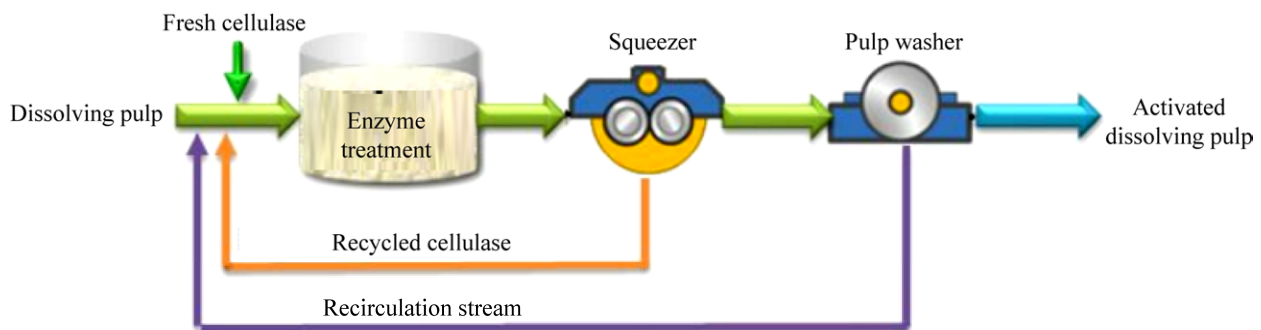
Table 4 Treatment efficiency of xylanase under different experimental conditions

Enzyme species or sources	Dissolving pulp species	Conditions	Results	References
Iogen Bio-products Corporation	Bamboo kraft-based dissolving pulp	Refining (9000 revolutions) and xylanase (70 °C, pH 5.0, 3 h).	The brightness increased from 86.2% to 87.2%.	[11]
<i>Bacillus</i>	Bleached ethanol wheat straw dissolving pulp	Dosage of xylanase 1.0 IU/g oven-dried pulp, at a pulp consistency of 3%, 50 °C, 3 h, pH 7.0.	The brightness increased by 2%.	[13]
<i>Trichoderma aurantiacus</i>	Hardwood sulphite dissolving pulp	Dosage of xylanase 24 U/g oven-dried pulp, at a pulp consistency of 10%, 45 °C, 64 h, pH 6.0.	The brightness increased by 1%.	[67]

表 5 木聚糖酶处理联合其他技术去除溶解浆中的半纤维素

Table 5 Xylanase treatment, in combination with others, to remove hemicellulose from dissolving pulp

Enzyme species or sources	Treatment methods	Results	References
Novozymes	Control	The S <sub>18</sub> content is 6.9%.	[9]
	Xylanase only	The S <sub>18</sub> content is almost unchanged.	
	Xylanase and alkali extraction	The S <sub>18</sub> content is 1.3%.	
Iogen Bio-products Corporation	Control	The xylan content is 3.25%.	[11]
	Xylanase only	The xylan content is 2.92%.	
	Refining and xylanase	The xylan content is 2.38%.	

图 4 纤维素酶循环处理及工艺流程循环示意图<sup>[72]</sup>Fig. 4 Schematic of recycling cellulase treatment and recirculation of process streams<sup>[72]</sup>.

### 3 其他酶及酶的协同作用

酶具有单一性, 选择性强, 将两种或两种以上的酶联合处理溶解浆, 利用它们之间的协同作用可以更加有效地改善溶解浆性能。纤维素酶可以较好地提高溶解浆的反应性能, 控制浆粕粘度, 但很容易造成溶解浆甲纤含量的下降, 田超等<sup>[73]</sup>在使用纤维素酶处理阔叶木溶解浆时, 发现随着酶用量的增加, 反应性能逐渐上升, 但阔叶木溶

解浆甲纤含量也遭受损失; 随后使用木聚糖酶来处理溶解浆, 酶用量从 0 逐渐增加至 200 XU/g 时, 甲纤含量从 93.08% 逐渐上升至 95.14%, 同时由于纤维表面的孔径增加, 反应性能有轻微上升。说明该研究所使用的木聚糖酶对溶解浆的反应性能影响不大, 但能显著提高甲纤含量, 联合纤维素酶处理, 利用它们之间的协同作用, 能够生产出更高质量的溶解浆。

纤维素酶和木聚糖酶在改善溶解浆性能方面已经有了大量的研究成果,还有研究者也研究了其他酶在改善溶解浆性能方面的应用。针叶木浆的半纤维素主要是木聚糖和甘露聚糖,因此 Gübitz 等<sup>[12]</sup>利用甘露聚糖酶与木聚糖酶协同处理去除针叶木亚硫酸盐溶解浆中的半纤维素,研究发现,由于这两种酶的协同作用,比单独的酶处理多去除 50%的甘露聚糖和 11%的木聚糖。还有研究者研究了漆酶在改善溶解浆白度方面的应用,漆酶辅助纸浆漂白有利于脱除纸浆中的木素,在通氧气的条件下,可使酚型木素结构单元氧化成酚自由基,同时氧气被还原成水<sup>[74]</sup>。Quintana 等<sup>[14]</sup>研究漆酶结合化学漂白阶段处理未漂白的亚硫酸盐浆并获得了高白度的溶解浆,与常规工艺相比,该处理缩短了酶处理反应时间 2 h,最重要的是减少了漂白过程中 70%左右的过氧化氢使用量。除此之外,漆酶与其他酶联合辅助纸浆漂白,可有效改善纸张白度和物理性能, Gupta 等<sup>[75]</sup>使用联合酶(来自 *Bacillus* sp.的漆酶和来自 *B. halodurans* 的木聚糖酶)/介体体系处理硫酸盐桉木浆,与空白样相比,经联合酶处理后的纸浆卡伯值降低了 9.5%,之后再过氧化氢强化碱抽提可使已经氧化的木素有效溶解,ISO 白度提高了 13%,最终漂白浆的物理性能大幅度提升。

#### 4 生物酶改善溶解浆性能存在的主要问题

大量研究证明,生物酶处理可以有效改善溶解浆性能。然而,利用生物酶改善溶解浆性能的技术实现大规模产业化还存在很多亟待解决的问题:

1) 生物酶处理工艺和技术不成熟,如生物酶处理对生产设备和环境要求较高,无法与现有生产线契合实现产业化,这些酶在实际工业生产中不能发挥其最佳效果。此外,实际工艺生产中的工艺异常对酶处理效果影响极大,需要研究开发成熟可靠的工艺技术,这是酶处理实现大规模产业化关键因素。2) 用于改善溶解浆性能的生物酶大多属于多组分酶系,如使用纤维素酶处理改善溶解浆性能,

除需要的大量内切酶外,还有外切酶和  $\beta$ -葡萄糖苷酶的酶活,这两种酶的存在会对溶解浆性能产生负面影响(浆粕小分子量增加、得率降低等)。需要利用基因工程技术对纤维素酶的内切酶组分进行克隆与表达,以获取具有特殊活性、产率更大、活性更高的纤维素酶,但目前利用基因工程技术表达出来的酶数量少,活性不定,在工业生产上还要进一步优化菌株培养条件和产酶条件<sup>[39]</sup>。同时,对单酶降解相关底物的动力学研究可以为生物酶处理改善溶解浆性能实现大规模产业化提供理论支持。3) 生物酶对环境温度和 pH 十分敏感,其工作温度及 pH 范围较窄,与目前溶解浆生产线温度和 pH 不太相适应,要满足溶解浆生产的产业化应用需求,需要通过 DNA 重组和合理设计实现生物酶的分子进化拓宽其温度和 pH 的适应范围。4) 生物酶对运输、贮存的条件比较苛刻,应用于实际工业生产的生物酶要求有较高的稳定性,因此需要利用基因工程、酶工程等技术筛选出稳定性好、适应性强的生物酶,应对溶解浆生产过程中的工艺异常而不易失活。5) 与化学药品相比,使用生物酶的成本比较高,需要采用基因工程、酶工程等筛选出产酶量多、稳定性好的菌种,实现生物酶的高产量、高质量,或者通过工艺优化降低酶用量、提高酶处理效率以及酶循环使用技术来降低生产成本。

#### 5 展望

生物酶用于改善溶解浆性能在提升溶解浆质量、减少化学品用量以及减轻对环境的影响等方面呈现出巨大的优势。如纤维素酶可以有效提高溶解浆反应性能、控制其粘度;木聚糖酶、甘露聚糖酶能够有效降解半纤维素,提高溶解浆纯度;木聚糖酶、漆酶还能改善溶解浆白度。然而,酶处理工艺不成熟、酶降解机理复杂、生物酶处理环境苛刻、以及酶处理成本高是生物酶改善溶解浆性能实现大规模产业化需要解决的主要问题。随着这些问题的解决,绿色高效的酶技术将会在改善溶解浆性能的生产实践中发挥更大的作用。

## REFERENCES

- [1] Ji LY, Zhou Z, Wang F. Industrial security and solutions of China dissolving pulp market. *China Pulp Paper Ind*, 2018, 39(5): 59–63 (in Chinese).  
季柳炎, 周州, 王法. 中国溶解浆产业安全现状及应对策略探讨. *中华纸业*, 2018, 39(5): 59–63.
- [2] Gao DC, Lu XY, Wang HP, et al. Development of Lyocell fiber industrialization technology. *Artif Fibre*, 2019, 49(1): 2–6, 16 (in Chinese).  
高殿才, 路喜英, 王华平, 等. Lyocell 纤维产业化技术开发. *人造纤维*, 2019, 49(1): 2–6, 16.
- [3] Wang X, Han RH, Sun HP, et al. Effect of pulp quality on lyocell fiber production and product quality. *Chem Enterpr Manag*, 2019(14): 31–32 (in Chinese).  
王霞, 韩荣桓, 孙华鹏, 等. 浆粕质量对 lyocell 纤维生产及产品质量的影响. *化工管理*, 2019(14): 31–32.
- [4] Chen YH, Shen KZ, Fang GG, et al. Production and consumption of dissolved pulp in the world and its future development trend. *World For Res*, 2019(2): 26–30 (in Chinese).  
陈远航, 沈葵忠, 房桂干, 等. 世界溶解浆生产消费情况及未来发展趋势. *世界林业研究*, 2019(2): 26–30.
- [5] Yang S, Yang B, Duan C, et al. Applications of enzymatic technologies to the production of high-quality dissolving pulp: a review. *Bioresour Technol*, 2019, 281: 440–448.
- [6] Ibarra D, Köpcke V, Larsson PT, et al. Combination of alkaline and enzymatic treatments as a process for upgrading sisal paper-grade pulp to dissolving-grade pulp. *Bioresour Technol*, 2010, 101(19): 7416–7423.
- [7] Liu YS, Chen CX, Li JG, et al. Quality requirements and production technologies of dissolving pulp. *China Pulp Paper*, 2016, 35(2): 56–61 (in Chinese).  
刘一山, 陈春霞, 李建国, 等. 溶解浆的质量要求及其生产技术. *中国造纸*, 2016, 35(2): 56–61.
- [8] Shen KZ, Fang GG, Han SM, et al. Quality specification of dissolving pulp and prospects of production technologies. *J For Eng*, 2018, 3(5): 12–19 (in Chinese).  
沈葵忠, 房桂干, 韩善明, 等. 溶解浆的质量指标及生产技术述评. *林业工程学报*, 2018, 3(5): 12–19.
- [9] Kaur P, Bhardwaj NK, Sharma J. Pretreatment with xylanase and its significance in hemicellulose removal from mixed hardwood kraft pulp as a process step for viscose. *Carbohydr Polym*, 2016, 145: 95–102.
- [10] Walia A, Guleria S, Mehta P, et al. Microbial xylanases and their industrial application in pulp and paper biobleaching: a review. *3 Biotech*, 2017, 7: 11.
- [11] Zhao LF, Yuan ZY, Kapu NS, et al. Increasing efficiency of enzymatic hemicellulose removal from bamboo for production of high-grade dissolving pulp. *Bioresour Technol*, 2017, 223: 40–46.
- [12] Gübitz GM, Lischnig T, Stebbing D, et al. Enzymatic removal of hemicellulose from dissolving pulps. *Biotechnol Lett*, 1997, 19(5): 491–495.
- [13] Zhang Y, Zhang MY, Yang YL, et al. Effect of xylanase treatment on the preparation properties of wheat straw dissolving pulp. *China Pulp Paper Ind*, 2011, 32(2): 53–56 (in Chinese).  
张云, 张美云, 杨亚玲, 等. 木聚糖酶处理对麦草溶解浆制备性能的影响. *中华纸业*, 2011, 32(2): 53–56.
- [14] Quintana E, Valls C, Vidal T, et al. An enzyme-catalysed bleaching treatment to meet dissolving pulp characteristics for cellulose derivatives applications. *Bioresour Technol*, 2013, 148: 1–8.
- [15] Strunk P. Characterization of cellulose pulps and the influence of their properties on the process and production of viscose and cellulose ethers[D]. Umeå Kommun: Umeå University, 2012.
- [16] GB/T 744–2004 Pulps–Determination of alkali resistance[S] (in Chinese).  
GB/T 744–2004 纸浆 抗碱性的测定[S].
- [17] Tang YL, Zhang HH, Yang YJ, et al. Effect of pulp characteristics on swelling property of cellulose in NMMO solution. *China Synth Fiber Ind*, 2018, 41(5): 1–4 (in Chinese).  
汤云潞, 张慧慧, 杨彦菊, 等. 纤维素浆粕性质对其在 NMMO 溶液中的溶胀性能的影响. *合成纤维工业*, 2018, 41(5): 1–4.
- [18] Tian C, Huang Y, Yang XB, et al. The reactivity of dissolving pulp and its research progress: a review.

- China Pulp Paper, 2015, 34(1): 61–66 (in Chinese).  
田超, 黄雁, 杨小博, 等. 溶解浆的反应性能及相关研究进展. 中国造纸, 2015, 34(1): 61–66.
- [19] Chen CX, Li JH, Zhao J. Proposals of quality standard and testing method for dissolving pulp. Paper Sci Technol, 2016, 35(6): 73–77, 86 (in Chinese).  
陈春霞, 李建华, 赵俭. 关于溶解浆质量标准 and 测试方法的建议. 造纸科学与技术, 2016, 35(6): 73–77, 86.
- [20] Duan C, Verma SK, Li JG, et al. Viscosity control and reactivity improvements of cellulose fibers by cellulase treatment. Cellulose, 2016, 23(1): 269–276.
- [21] Tian C, Zheng LQ, Miao QX, et al. Improvement in the fock test for determining the reactivity of dissolving pulp. Tappi J, 2013, 12(11): 21–26.
- [22] FZ/T 50010.13–2011 Pulp board for viscose fiber—Determination for reaction property[S] (in Chinese).  
FZ/T 50010.13–2011 粘胶纤维用浆粕反应性能的测定[S].
- [23] Ibarra D, Köpcke V, Ek M. Behavior of different monocomponent endoglucanases on the accessibility and reactivity of dissolving-grade pulps for viscose process. Enzym Microb Technol, 2010, 47(7): 355–362.
- [24] Henriksson G, Christiernin M, Agnemo R. Monocomponent endoglucanase treatment increases the reactivity of softwood sulphite dissolving pulp. J Ind Microbiol Biotechnol, 2005, 32(5): 211–214.
- [25] Engström AC, Ek M, Henriksson G. Improved accessibility and reactivity of dissolving pulp for the viscose process: pretreatment with monocomponent endoglucanase. Biomacromolecules, 2006, 7(6): 2027–2031.
- [26] Tan LH, Zhou KP, Xu YS, et al. The influencing factors and their controlling measures for reaction ability and ferrous content of dissolving pulp. China Pulp Paper Ind, 2013, 34(6): 75–77 (in Chinese).  
谭丽红, 周鲲鹏, 徐应盛, 等. 溶解浆反应性能及灰铁含量的控制. 中华纸业, 2013, 34(6): 75–77.
- [27] Lei HT. The application of biotechnology in bamboo wood pulping and paper making. China For Prod Ind, 2019, 56(11): 117–119 (in Chinese).  
雷海涛. 生物技术在竹木制浆造纸中的应用. 林产工业, 2019, 56(11): 117–119.
- [28] Ma LF, Li HB, Deng SR, et al. Xylanase enzymes promote reed KP pulp CEH bleaching. Hunan Papermak, 2014, (2): 6–9 (in Chinese).  
马乐凡, 李洪兵, 邓思任, 等. 木聚糖酶辅助芦苇 KP 浆 CEH 漂白. 湖南造纸, 2014, (2): 6–9.
- [29] Meng TT, Ma LF, Li HB. Progress in pitch control in pulp by enzymes. Chin J Biotech, 2019, 35(2): 226–235 (in Chinese).  
孟婷婷, 马乐凡, 李洪兵. 生物酶控制纸浆树脂障碍的研究进展. 生物工程学报, 2019, 35(2): 226–235.
- [30] Lynd LR, Weimer PJ, Van Zyl WH, et al. Microbial cellulose utilization: fundamentals and biotechnology. Microbiol Mol Biol Rev, 2002, 66(3): 506–577.
- [31] Wood TM, McCrae SI. Synergism between enzymes involved in the solubilization of native cellulose. Adv Chem Ser, 1979, 181: 181–209.
- [32] Duan CJ, Feng JX. Mining metagenomes for novel cellulase genes. Biotechnol Lett, 2010, 32(12): 1765–1775.
- [33] Liu J, Li CX, Liu HB. The application of cellulase in papermaking process. China Pulp Paper, 2018, 37(2): 48–53 (in Chinese).  
刘晶, 李晨曦, 刘洪斌. 纤维素酶在造纸过程中的应用. 中国造纸, 2018, 37(2): 48–53.
- [34] Shi LH, Zeng FM, Li M. Advances on the application of cellulase in biomass conversion. Biotechnol Busin, 2019, (3): 69–76 (in Chinese).  
石丽华, 曾方明, 李勉. 纤维素酶在生物质转化中的应用研究进展. 生物产业技术, 2019, (3): 69–76.
- [35] Druzhinina IS, Kubicek CP. Genetic engineering of *Trichoderma reesei* cellulases and their production. Microb Biotechnol, 2017, 10(6): 1485–1499.
- [36] Wang HZ, Wang Y, Fan YL, et al. Cellulase production technology and market analysis. Biotechnol Busin, 2018, (4): 6–11 (in Chinese).  
王恒哲, 王跃, 范月蕾, 等. 纤维素酶生产技术与市场分析. 生物产业技术, 2018, (4): 6–11.
- [37] Fan YX, Shen HY, Liang YL, et al. Progress on cellulase-producing strains and methods to screening and improvement. Sci Technol Inf, 2019, (18): 187–188 (in Chinese).  
范宇欣, 沈红英, 梁雁宁, 等. 产纤维素酶菌及其筛选改良方法研究进展. 科技资讯, 2019, (18):

- 187–188.
- [38] Fu YL, Shi JJ, Han L. Research progress of cellulase in microorganisms. *J Qufu Normal Univ: Nat Sci*, 2019, 45(4): 91–95 (in Chinese).  
傅佑丽, 石家骥, 韩龙. 微生物中纤维素酶的研究进展. *曲阜师范大学学报: 自然科学版*, 2019, 45(4): 91–95.
- [39] Wang XT, Wei PL, Hu B, et al. Research progress on cellulose degrading enzymes. *Grass-Feed Livestock*, 2019, 3(3): 13–18 (in Chinese).  
王晓涛, 魏佩玲, 胡波, 等. 纤维素降解酶研究进展. *草食家畜*, 2019, 3(3): 13–18.
- [40] Li HL, Legere S, He ZB, et al. Methods to increase the reactivity of dissolving pulp in the viscose rayon production process: a review. *Cellulose*, 2018, 25(7): 3733–3753.
- [41] Wang Q, Liu SS, Yang GH, et al. High consistency cellulase treatment of hardwood prehydrolysis kraft based dissolving pulp. *Bioresour Technol*, 2015, 189: 413–416.
- [42] Miao QX, Chen LH, Huang LL, et al. A process for enhancing the accessibility and reactivity of hardwood kraft-based dissolving pulp for viscose rayon production by cellulose treatment. *Bioresour Technol*, 2014, 154: 109–113.
- [43] Chen QY, Miao QX, Ma XJ, et al. Enhancement of bamboo kraft-based dissolving pulp reactivity by cellulase treatment. *J Northwest For Univ*, 2017, 32(5): 208–212, 288 (in Chinese).  
陈秋艳, 苗庆显, 马晓娟, 等. 纤维素酶提高竹溶解浆反应性能的研究. *西北林学院学报*, 2017, 32(5): 208–212, 288.
- [44] Li CH, Ladisch CM, Ladisch MR. Pore characterization of cellulase enzyme treated cotton fabric. *Textile Res J*, 2001, 71(5): 407–414.
- [45] Buschle-Diller D, Fanter C, Loth F. Effect of cellulase on the pore structure of bead cellulose. *Cellulose*, 1995, 2(3): 179–203.
- [46] Linder M, Teeri TT. The roles and function of cellulose-binding domains. *J Biotechnol*, 1997, 57(1/3): 15–28.
- [47] George M, Mussone PG, Bressler DC. Surface and thermal characterization of natural fibres treated with enzymes. *Indust Crops Prod*, 2014, 53: 365–373.
- [48] Miao QX, Tian C, Chen LH, et al. Combined mechanical and enzymatic treatments for improving the Fock reactivity of hardwood kraft-based dissolving pulp. *Cellulose*, 2015, 22(1): 803–809.
- [49] Wang Q, Liu SS, Yang GH, et al. Cationic polyacrylamide enhancing cellulase treatment efficiency of hardwood kraft-based dissolving pulp. *Bioresour Technol*, 2015, 183: 42–46.
- [50] Wang Q, Yuan TZ, Liu SS, et al. Enzymatic activation of dissolving pulp with cationic polyacrylamide to enhance cellulase adsorption. *J Bioresour Bioproduct*, 2017, 2(1): 16–19.
- [51] Yang S, Wen YB, Zhang HJ, et al. Enhancing the Fock reactivity of dissolving pulp by the combined prerefining and poly dimethyl diallyl ammonium chloride-assisted cellulase treatment. *Bioresour Technol*, 2018, 260: 135–140.
- [52] Collins T, Gerday C, Feller G. Xylanases, xylanase families and extremophilic xylanases. *FEMS Microbiol Rev*, 2005, 29(1): 3–23.
- [53] Zhang M. Research progress on application of enzyme preparation in livestock and poultry breeding. *Biobusiness*, 2019, 35(3): 91–98 (in Chinese).  
张民. 酶制剂在畜禽养殖中的应用研究进展. *生物产业技术*, 2019, 35(3): 91–98.
- [54] Beg QK, Kapoor M, Mahajan L, et al. Microbial xylanases and their industrial applications: a review. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2001, 56(3/4): 326–338.
- [55] Chen HY, Cai J, Lin JG, et al. Research progress of xylanase. *China Brew*, 2016, 35(11): 1–6 (in Chinese).  
陈洪洋, 蔡俊, 林建国, 等. 木聚糖酶的研究进展. *中国酿造*, 2016, 35(11): 1–6.
- [56] Jia XY. Xylanase microbial production technology and application. *Qinghai Technol*, 2018, (3): 82–85 (in Chinese).  
贾先岩. 木聚糖酶的微生物生产技术及应用. *青海科技*, 2018, (3): 82–85.
- [57] Teng C, Lu FZ, Fan GS, et al. Advances in xylanase and its application in food industry. *Biobusiness*, 2019, (4): 34–41 (in Chinese).  
滕超, 鹿发展, 范光森, 等. 木聚糖酶的研究进展及其在食品领域的应用. *生物产业技术*, 2019, (4): 34–41.
- [58] Mao LS, Yu SY. An economic analysis of xylanase application in pulp bleaching. *China Pulp Paper Ind*,



- 2006, 27(3): 43–45 (in Chinese).  
毛连山, 余世袁. 木聚糖酶在漂白中应用的经济分析. 中华纸业, 2006, 27(3): 43–45.
- [59] Shang QH, Piao XS, Wang YL. Application effects and mechanisms of xylanase in animal feed. Feed Ind, 2017, 38(2): 17–24 (in Chinese).  
尚庆辉, 朴香淑, 王玉璘. 木聚糖酶在畜禽饲料中应用效果及其机理的研究进展. 饲料工业, 2017, 38(2): 17–24.
- [60] Christov LP, Prior BA. Enzymatic prebleaching of sulphite pulps. Appl Microbiol Biotechnol, 1994, 42(2/3): 492–498.
- [61] Song LY, Yang GH, Liu SS, et al. Improving the dissolving pulp properties of hardwood by xylanase treatment. China Pulp Paper Ind, 2016, 37(10): 24–28 (in Chinese).  
宋丽彦, 杨桂花, 刘姗姗, 等. 木聚糖酶处理改进阔叶木溶解浆性能的研究. 中华纸业, 2016, 37(10): 24–28.
- [62] Paice MG, Jurasek L. Removing hemicellulose from pulps by specific enzymic hydrolysis. J Wood Chem Technol, 1984, 4(2): 187–198.
- [63] Senior DJ, Mayers PR, Miller D, et al. Selective solubilization of xylan in pulp using a purified xylanase from *Trichoderma harzianum*. Biotechnol Lett, 1988, 10(12): 907–912.
- [64] Christov LP. Biobleaching in dissolving pulp production[A]. Srebotnik E. Proceedings of the 6th International Conference on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry: Advances in Applied and Fundamental Research[C]. Facultas-Universitätsverlag Vienna, Austria: 1996, 625–628.
- [65] Chen QY, Zhang LB, Huang LL, et al. Study on biological methods for increasing alpha cellulose content of bamboo pulp. Shanghai Paper Mak, 2012, 43(5): 9–13 (in Chinese).  
陈秋艳, 张丽兵, 黄六莲, 等. 生物法用于提高竹溶解浆甲种纤维素含量的工艺研究. 华东纸业, 2012, 43(5): 9–13.
- [66] Gu Y, Yong Q, Yu SY. Promotional effect of high temperature pretreatment on enzymatic hydrolysis of xylan into xylooligosaccharide. Chem Ind For Prod, 2006, 26(1): 6–10 (in Chinese).  
顾阳, 勇强, 余世袁. 高温预处理对木聚糖酶水解制备低聚木糖的促进作用. 林产化学与工业, 2006, 26(1): 6–10.
- [67] Christov L, Biely P, Kalogeris E, et al. Effects of purified endo-b-1,4-xylanases of family 10 and 11 and acetyl xylan esterases on eucalypt sulfite dissolving pulp. J Biotechnol, 2000, 83: 231–244.
- [68] Gehmayr V, Schild G, Sixta H. A precise study on the feasibility of enzyme treatments of a kraft pulp for viscose application. Cellulose, 2011, 18(2): 479–491.
- [69] Janzon R, Puls J, Bohn A, et al. Upgrading of paper grade pulps to dissolving pulps by nitren extraction: yields, molecular and supramolecular structures of nitren extracted pulps. Cellulose, 2008, 15(5): 739–750.
- [70] Mandels M, Kostick J, Parizek R. The use of adsorbed cellulase in the continuous conversion of cellulose to glucose. J Polym Sci Part C: Polym Symp, 1971, 36(1): 445–459.
- [71] Lu YP, Yang B, Gregg D, et al. Cellulase adsorption and an evaluation of enzyme recycle during hydrolysis of steam-exploded softwood residues. Appl Biochem Biotechnol, 2002, 98–100: 641–654.
- [72] Wang Q, Liu SS, Yang GH, et al. Recycling cellulase towards industrial application of enzyme treatment on hardwood kraft-based dissolving pulp. Bioresour Technol, 2016, 212: 160–163.
- [73] Tian C, Shi Y, Zhai BY, et al. Study on improving the properties of dissolving pulp by cellulase and xylanase treatment. China Pulp Paper, 2018, 37(5): 1–6 (in Chinese).  
田超, 石瑜, 翟丙彦, 等. 纤维素酶和聚木糖酶处理改善溶解浆性能的研究. 中国造纸, 2018, 37(5): 1–6.
- [74] Wu M, Feng QM, Ma HT, et al. Application of laccase in pulp and paper industry. Trans China Pulp Paper, 2019, 34(2): 66–71 (in Chinese).  
吴明, 冯启明, 马海苘, 等. 漆酶在制浆造纸中的应用研究进展. 中国造纸学报, 2019, 34(2): 66–71.
- [75] Gupta V, Garg S, Capalash N, et al. Production of thermo-alkali-stable laccase and xylanase by co-culturing of *Bacillus* sp. and *B. halodurans* for biobleaching of kraft pulp and deinking of waste paper. Bioprocess Biosyst Eng, 2014, 38(5): 947–956.

(本文责编 陈宏宇)