

酵素處理在溶解級紙漿製備上的應用

蘇裕昌*、黃庭楨**

Enzymatic Treatment for Application of Dissolving Pulp Process

Yu-Chang Su *、Ting-Chen Huang **

Summary

This paper reviewed the treatment of dissolving pulp with totally chlorine-free biobleaching process (TCF) in combination with enzymatic treatment. Firstly, Unbleached sulphite pulp was treated with *Trametes villosa* laccase in combination with violuric acid (The preliminary showed the bleaching efficiency of violuric acid is best). The outstanding results obtained with laccase-violuric acid system fulfil most of the characteristics of commercial dissolving pulp, totally acceptable for viscose manufacturing or CMC derivatives (Saved 2 h of reaction time and about 70% of hydrogen peroxide consumption, relative to a conventional sequence). In second study, a sequence of treatments consisting of an initial xylanase treatment followed by cold alkaline extraction and a final endoglucanase treatment was investigated as a process for upgrading non-wood paper-grade pulps to dissolving pulps for viscose production. Five commercial dried bleached non-wood soda/AQ paper pulps were studied for this purpose. Sisal pulp showed the highest improvement in Fock's reactivity and a low hemicellulose content (3–4%) when was subjected to this sequence of treatments. A uniform and narrow molecular weight distribution was observed by size exclusion chromatography.

Key words: Biobleaching Dissolving pulp Laccase Viscose

一、緒言

2012年聯合國糧農組織的資料顯示目前全世界溶解級紙漿的產量為 4.22×10^6 ton，然而，近年來特殊纖維素的市場需求提高，且此需求將延續至隨後幾十年，此情勢的逆轉被歸因於亞洲國家對紡織材料的需求、棉花種植在環境及農業上的限制、且原料來自天然生質材料的溶解級紙漿對環境較合成纖維友善等原因。大部分的木漿用於一般紙張用途如書寫、印刷、包裝等等，但有一部份則做為以纖維素為基質的產品，可作為製藥、紡織、食物、印刷等等工業重要的原料。纖維素產品是由收率較低之化學漂白紙漿（溶解級紙漿）所製，可分為纖維素衍生物及再生纖維素。溶解級紙漿的定義為高纖維素含量（90-99%）、少量半纖維素（2-4%）及微量的殘餘木質素、抽出物及灰分含量（Quintana et al., 2013）。去除半纖維素的目的是方便纖維素製成黏膠（Viscose）的過程，半纖維素會影響製造黏膠時纖維素磺原酸反應的反應

性、黏膠的過濾性、最終產品的強度等。此外，高白度、低聚合度及均勻的分子量分布皆為所期望的品質，纖維強度則為次要的品質。

傳統上溶解級紙漿是由鹼性預水解硫酸鹽法、或酸性亞硫酸鹽法製成，然而，這些製程有影響終端產品性質及產生汙染等缺點，鑒於這些缺點，新工業技術如以有機溶劑製漿、或以鹼等藥劑萃取去除半纖維素等開始被發展及研究（Quintana et al., 2013），其中單獨使用酵素並結合鹼性萃取也被發展以取代化學製程（Ibarra et al., 2010），而化學藥劑用量、生產速率、庫存及儲存空間等條件使溶解級紙漿較紙張等級紙漿昂貴，因此將紙張等級紙漿升級成溶解級紙漿的研究及發展是可行的。此外，亞硫酸鹽紙廠生物精煉的潛力是被期望的，可將不同性質的木質纖維素材料（LCM；Lignocellulosic materials）中的纖維素分離出以獲得高價值的生質材料產品。

就漂白處理而言，使用含氯藥劑是為了木質素的溶出、

及控制纖維素的降解以達到所需的紙漿黏度及白度，但因環境問題而限制這些技術的應用。新的漂白流程如無元素氯（ECF）及全無氯（TCF）採用的藥劑主要皆為氧衍生化合物，典型ECF流程包含多段流程如氧去木質素（O）、二氧化氯（D）、鹼性萃取（E）及過氧化氫（P）的漂白流程組合。而TCF流程包含氧去木質素（O）、酸處理（A）、臭氧處理（Z）及過氧化氫（P）等處理段。而生物技術可在紙張等級紙漿的去木質素、或漂白上提供良好的結果，特別是漆酶為已知酚類基質氧化的催化劑，然而漆酶應用之可行性是藉由氧化還原中間介質的添加而提升（即漆酶-中間介質系統；Laccase-mediator system；LMS）（Andreu and Vidal., 2011）。中間介質使酵素能夠間接氧化大分子甚至非酚性基質，被漆酶氧化的中間介質氧化物具高氧化還原電位可顯著擴大漆酶可氧化之化合物的範圍，因此漆酶-中間介質系統已被廣泛應用在鹼性紙漿上。亞硫酸鹽製漿製程結合漆酶-中間介質（天然介質或合成介質）系統的結果目前尚未被發表過。此外，由於溶解級紙漿需求在未來幾十年預估增加，且漆酶-中間介質系統具取代部分傳統漂白流程的潛力，為了達此目的，結合漆酶-中間介質系統與化學漂白段處理針葉樹亞硫酸鹽纖維素。在初步試驗中，以兩種合成化合物（紫尿酸及HBT）及兩種天然化合物（對-香豆酸及丁香醛）做為中間介質，並以紙漿及廢水的性質評估其漂白性質，具最高漂白潛力之中間介質被選擇應用於後續的TCF生物漂白流程中（Quintana et al., 2013）。

而反應性（Reactivity）是溶解級紙漿品質最重要的參數，高纖維素反應性提升了纖維素終端產品的均質性、及品質、並降低反應物需求量（如黏膠製程所使用的二硫化碳），可降低生產成本、並降低對環境的影響。然而，增加與纖維素的反應可及性（Accessibility）及反應性並不容易，纖維素是具有分子內、分子外氫鍵、及親水區及疏水區交互作用的緊密纖維狀結構（Fengel and Wegener, 1984），許多方法可提高纖維素的反應性如酵素法等。

以木醣酶結合鹼性萃取、及內切葡聚醣酶將桉樹及樺樹硫酸鹽紙漿升級為溶解級紙漿的可行性（Köpcke et al., 2008），因此本試驗評估以相同的方法處理亞麻、大麻、劍麻、馬尼拉麻及黃麻的蘇打/葱醌書寫用紙等級紙漿並探討其可行性，並根據材料之CS₂反應性、黏度、及半纖維素含量等進行評估處理效果。

二、試驗材料與方法

（一）、以酵素配合TCF漂白製備溶解級硫酸鹽木漿

1. 紙漿試樣的性質

紙漿為Domsjö工廠（瑞典）提供60%雲杉與40%松木混合的未漂亞硫酸鹽紙漿，纖維樣品在漂白處理前先以硫酸調整pH 4、2%紙漿濃度條件下攪拌30 min並以去離子水在玻璃過濾器上清洗，此步驟是為了去除汙染物及金屬並將紙漿調至酵素處理所需之pH值。紙漿的初始卡巴值為4.2±0.2、白度為61.25±0.6 ISO而黏度為511±11 mL/g。碳水化合物含量由高效液相色譜儀（HPLC）進行測定，葡萄糖、甘露糖、木糖、葡萄糖醛酸、阿拉伯糖及乙醯基含量分別為90.2±0.38%、4.3±0.1%、2.1±0.0%、0.8±0.0%、0.2±0.0%及0.04±0.01%。

2. 酵素及中間介質

本試驗之酵素-中間介質系統組合使用市售絨毛栓菌的漆酶與天然中間介質丁香醛（Syringaldehyde；SA）及對香豆酸（p-coumaric acid；pCA）、及合成中間介質1-羥基苯並三唑（1-hydroxybenzotriazole；HBT）及紫尿酸（Violuric acid；VA），酵素及中間介質分別由Novozymes公司（丹麥）及Sigma-Aldrich公司提供。在0.1 M醋酸鈉緩衝溶液、pH 5、溫度25°C條件下，一個漆酶活性單位定義為每分鐘將1 μmol ABTS轉換為陽離子自由基（ $\epsilon_{436} = 29,300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ）的酵素。

3. 初步漂白試驗:中間介質的選擇

採用包含酵素及任一中間介質（HBT、VA、SA或pCA）的漆酶-中間介質系統（Laccase-mediator system；LMS）處理未漂白亞硫酸鹽紙漿，各組別皆在紙漿濃度5%、漆酶劑量為20 U/g、中間介質劑量為1.5%、少量的界面活性劑Tween 20（0.05% w/v）、加壓氧氣（0.6 MPa）、轉速30 rpm、50°C等條件下處理4 h，溶解級紙漿的酵素處理條件與桉樹之酵素處理條件相似（Valls et al., 2012）。酵素處理後以鹼性過氧化氫化學漂白段處理，此處理段中濃度5%的纖維樣本在Datacolor Easydye AHIBA振盪反應器中以2% H₂O₂、1.5% NaOH、1% DTPA（Diethylenetriaminepentaacetic acid）及0.2% MgSO₄等藥劑在90°C下處理2 h。在各段處理後，收集廢液進行後續分析，紙漿樣本經過濾及充分清洗後進行下一漂白段處理。控制組（KLP）是在相同條件下處理但未添加中間介質，另外，亦比較直接使用過氧化氫漂白段（P段）、與漆酶-中間介質系統處理後使用過氧化氫漂白段兩者的漂白效果（L-P）。

預備試驗中以木醣酶段（Xylanase stage；X）評估酵素

對亞硫酸鹽紙漿漂白的效果，其中木醣酶是由Novozymes公司提供的商業木醣酶 (Pulpzyme HC)，X段處理在濃度10%、pH 7 (以Tris-HCl緩衝溶液調整)、50°C條件下添加3 U/g木醣酶處理2 h，處理後將液體回收並將紙漿充分清洗。

4. 生物漂白流程的擴展:過氧化氫劑量與反應時間縮短的影響

試驗採用之TCF生物漂白流程包含L-Q-P₀/P等漂白段，其中L段代表酵素處理、Q段為螯合段而P₀/P段為6 h的過氧化氫漂白段；前4 h在加壓氧氣條件下進行，後2 h則降低壓力並移除氧氣。

(1). 酵素處理段 (L):使用漆酶-紫尿酸系統 (Lac-VA) 且處理條件與初步試驗相同，酵素處理後進行Q段處理，其中螯合劑可減少隨後過氧化氫漂白段中可能降解漂白劑或纖維素之金屬離子 (Fe²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺) 的含量。

(2). 螯合段(Q段):以1 % DTPA、5%濃度、pH 5-6 (以1 N 硫酸調整)、85°C等條件下在聚乙烯袋中處理1 h。

(3). 鹼性過氧化氫漂白段 (P₀/P):是生物漂白流程之最後一段，P₀段以濃度5%、加壓氧氣 (0.6 MPa)、攪拌速率30 rpm、1.5% NaOH、0.3 % DTPA、0.2% MgSO₄、90°C條件下在反應槽中處理4 h，此段分為三個連續步驟 (P₀₁ = 1 h反應、P₀₂ = 1 h 反應、P₀₄ = 2 h反應)。三個步驟個別添加10%的H₂O₂且各步驟間無進行紙漿的清洗，在最後的P₀₄段將壓力釋放並在未添加H₂O₂條件下持溫2 h，此2 h是為了評估殘餘的H₂O₂對纖維漂白程度的影響，各P₀段後皆取少量紙漿進行過濾以收集殘餘液體，並將紙漿在過濾杯中以去離子水進行清洗，隨後將紙漿及殘餘液體進行分析，另外進行未添加漆酶與中間介質之控制組 (K-Q-P₀/P) 的比較分析，而本研究亦進行常規過氧化氫漂白段 (P₀/P) 以評估在工業應用上漂白流程中酵素處理段的效果。

5. 紙漿性質的評估

初始紙漿經木醣酶處理 (X) 後依據TAPPI 249 cm-09測試方法以高效能液相色譜儀 (HPLC) 進行醣類組成分析 (進行重複試驗)。水解分為兩個步驟: (a) 強水解處理步驟使用濃硫酸。在30°C下以72% H₂SO₄溫攪拌處理約50 mg的試樣1 h (b) 溫和酸處理步驟在高溫下進行。將前述混和物加入250 mL燒瓶中並稀釋至4 % H₂SO₄，後將燒瓶放入高壓釜中在103 kPa下1 h，將溶液冷卻後以玻璃過濾器將酸不溶木質素去除，HPLC分析之前先以0.45 μm孔徑的Whatman濾膜過濾試樣，以配有BIO RAD Aminex HPX-87H離子交換管住的

1100 Agilent HPLC分析儀進行色譜分析，由折射率檢測器 (RID; refractive index detector) 進行數據的收集，其操作條件如下:0.6 mL/min、流動相H₂SO₄ 6 mM、溫度為60°C，以葡萄糖、木醣、鼠李醣及阿拉伯醣的校正曲線內插計算醣類濃度，其中管柱無法區別解析木醣、甘露醣及半乳糖，因此將三者結合為木醣。

分別依據ISO 302:2004、ISO 2470:2009、ISO 5351:2004標準方法測定初始紙漿及處理後紙漿的(a)卡巴值、(b)白度及(c)黏度。(d)試樣的顏色是由CIE L*a*b*顏色座標表示，L*為亮度軸、a*為紅-綠軸而b*為黃-藍軸。色度 (C*) 為一個點到亮度軸的垂直距離[C* = (a*² + b*²)^{1/2}]並代表試樣顏色的量，亦被應用於漂白程度的評估。

6. 廢水性質的評估

木醣酶處理的廢水收集後利用薄層層析法 (TLC; Thin-layer chromatography) 進行分析 (Valls et al., 2010)。

各組添加不同中間介質的L段廢水收集後分析其化學需氧量 (chemical oxygen demand; COD)、殘餘漆酶活性、顏色值及毒性，COD及顏色值分別依據ASTM D1252-00及ASTM D1029-00標準方法計算，廢水毒性是以Microtox方法測定，此法是評估費氏弧菌因接觸毒物所造成螢光減少的程度 (Valls et al., 2012)。

(二)、以酵素方法將書寫用紙等級非木紙漿提升為溶解級紙漿之應用

1. 紙漿試樣的性質及前處理

市售亞麻 (Linum usitatissimum)、大麻 (Cannabis sativa)、劍麻 (Agave sisalana)、馬尼拉麻 (Musa textilis)、黃麻 (Corchorus capsularis) 的乾燥ECF-漂白蘇打/蔥醌書寫用紙等級紙漿由Celesa公司提供 (Spain)，而市售桉樹 (Eucalyptus globulus) 的乾燥TCF-漂白硫酸鹽紙漿由Sniace公司 (Spain) 提供，一般而言，此紙漿的卡巴值極低 (0.6-1)、白度高 (接近90%) 且α-纖維素含量約88-91%。各種紙漿的黏度值則因紙漿種類而異 (桉樹硫酸鹽紙漿為530 mL/g，亞麻、大麻、劍麻、馬尼拉麻及黃麻蘇打/蔥醌漿分別為802、683、654、1195及692 mL/g)，在後續處理之前，依據ISO標準方法5263-1:2004將乾燥的漿板浸泡於去離子水中24 h後以Lorentzen & Wettre散漿機在1.5%濃度下散漿30000轉，最後將紙漿過濾。

2. 酵素

單組分內切葡聚糖酶藥劑 (Monocomponent endoglucanase preparation) (Novozyme 476) (Novozymes Denmark公司提供)是由基因改良的曲黴屬真菌(*Aspergillus*) 生產，纖維素分解活性以每單位重量之內切纖維素單位 (Endo Cellulase Units ; ECU) 定義，而Novozyme 476的活性為5000 ECU/g，木醣酶藥劑 (Xylanase preparation) (Pulpzyme HC) (Novozymes Denmark公司提供)是由基因改良的芽孢桿菌(*Bacillus*) 生產，木醣酶活性由每單位之內切木醣單位 (Endo Xylanase Units ; EXU) 定義，而Pulpzyme HC的活性為1000 EXU/g。

3. 酵素與化學藥劑處理

依據Köpcke等人的方法進行酵素處理 (Köpcke et al.,2008)，處理條件為紙漿絕乾重10 g、濃度3%、磷酸鹽緩衝溶液 (11 mM NaH₂PO₄及9 mM Na₂HPO₄)、pH 7 (酵素最適pH)，為了使酵素均勻分布，先將其加入緩衝溶液後再加入紙漿，酵素處理在塑膠袋中進行並以水浴維持溫度。Novozyme 476及Pulpzyme HC分別維持在50、60°C (酵素的最適溫度)，並每30分鐘搓揉一次，處理後的紙漿以布氏漏斗 (Büchner funnel) 過濾酵素並以90°C去離子水混合使酵素失活，將紙漿置於90°C水浴30 min隨後以1000 mL去離子水過濾並清洗，紙漿亦在不合酵素下進行對照處理。

在處理時間固定為1 h下以不同酵素劑量 (0、50及250 ECU/g) 進行試驗，或酵素劑量固定為250 ECU/g下以不同處理時間 (0、15、30、45、60及120 min) 進行試驗。

同樣地，為了找出酵素處理去除木醣的最適條件，在處理時間固定為2 h下以不同酵素劑量 (0、10、80、500及1000 EXU/g) 進行試驗。

化學藥劑處理方法為鹼性萃取，在9% NaOH溶液、4%紙漿濃度及室溫條件下處理1 h，萃取後紙漿以去離子水進行過濾並清洗至濾液pH值呈中性。

4. 紙漿磺原酸反應性的測定

本試驗的反應性測定依據Fock's測定方法並稍作修改 (Fock, 1959 ; enriksson et al., 2005)，本方法為類似黏膠製程的微量製程分為兩個步驟，在Fock's分析前先將紙漿在50°C下乾燥。

(1)、以CS₂處理後紙漿製備黏膠並收集再生纖維素

將0.5 g紙漿置於100 mL的加蓋三角燒瓶中秤重，加入9% NaOH 50 mL及CS₂ 1.3 mL，並以磁石攪拌器 (300 rpm)

在常溫下攪拌4 h，後以去離子水將溶液稀釋至100 g並小心搖晃，後將溶液靜置2 h使未溶解纖維素完全沉澱，取上層澄清液10 mL至另一三角燒瓶並以29% H₂SO₄中和，此時黃色的溶液會轉換為透明，將溶液在抽氣櫃中放置一個晚上。

(2)、再生纖維素的氧化與滴定

將再生纖維素試樣混和60% H₂SO₄ 20 mL並以磁石攪拌器攪拌1 h，將乳白色溶液以去離子水稀釋至50 mL，加入1N K₂Cr₂O₇ 10 mL並讓溶液回流1 h以充分氧化再生纖維素，將溶液轉移至100 mL的定量瓶中以去離子水稀釋，後取40 mL溶液轉移至250 mL燒杯中並加入KI 0.5 g，在磁石攪拌器攪拌的條件下以0.1N Na₂S₂O₃進行滴定，當褐色溶液開始變色時加入澱粉1.5 g使溶液轉變為藍紫色，滴定在I₂耗盡、溶液呈淡藍色時結束，並記錄Na₂S₂O₃的用量。

反應性測量進行三重複並依此數據計算再生纖維素之收率 (公式1)。

$$X = (100)9.62^a \frac{M(V_1C_1 - (V_2C_2 100/40^b)/6)}{4Y}$$

X為反應纖維素 (%)、Y為試樣重量 (g)、M為殘餘吡喃葡萄糖的分子量 (C₆H₁₀O₅ ; 162 g/mol)、V₁為K₂Cr₂O₇的體積 (L)、V₂為滴定液Na₂S₂O₃的體積 (L)、C₁為K₂Cr₂O₇的濃度 (mol/L)、C₂為滴定液Na₂S₂O₃的濃度 (mol/L)、a為第一次稀釋倍率；由100 g取10 mL (10.4 g) = 100/10.4 = 9.62、b為第二次稀釋倍率；由100 mL取40 mL = 100/40。

5. 紙漿黏度的測定

依據SCAN-CM 15:99測定纖維素試樣溶解於銅-乙二胺中的方法進行重複二次的黏度測定。

6. 碳水化合物的分析

依據Theander and Westerlund的文獻，測定酵素處理後紙漿之碳水化合物組成前，須先將試樣經酸水解後再以硼氫化鈉還原 (Theander and Westerlund.,1986)，還原後將相應的糖醇乙醯化後再以氣相層析儀 (Gas chromatography ; GC) 進行分析 (採用 Hewlett-Packard 公司的 HP-6890 chromatograph)，以環己六醇做為內標，以BP X70毛細管柱在210°C、He做為載體下進行分離，注射口及檢測口溫度分別為230°C及250°C。

7. 分子篩析光譜法 (SEC ; GPC ; 膠體滲透層析儀)

SEC系統分析前，將紙漿溶解並進行衍生(Berthold et al., 2004)，15 mg試樣在15 mL、4°C的去離子水中活化1 h，後去除多餘的水，利用甲醇及DMAc (N,N-二甲基乙醯胺；N,N-dimethylacetamide) 進行紙漿的溶劑-交換(甲醇一次；DMAc三次；一次30 min)。之後添加8% LiCl/DMAc 1.9 mL及異氰酸乙酯(衍生化藥劑) 3 mmol，並在4°C下以磁石攪拌器持續攪拌5天。最後以DMAc 27.4 mL將試樣的LiCl濃度稀釋至0.5%，在光譜分析前須先以0.45 μm PTFE (Poly (tetrafluoroethylene)；聚四氟乙烯) 過濾器過濾溶解的紙漿試樣。

將試樣以SEC系統進行分析，SEC系統包含DGU- 20A3脫氣裝置 (Shimadzu)、LC-20AD液相光譜儀 (Shimadzu)、CT-20A管柱烘箱 (Shimadzu)、Rheodyne 7725i固定環 (100 μL) 及RID-10A折射率檢測器 (Shimadzu)。注射體積為100 μL ，而在80°C下以串連的四個Mixed-A 20 μm 管柱 (7.5 \times 300 mm；Polymer Laboratories) 並在前面接上Mixed-A 20 μm 保護管柱 (7.5 \times 50 mm；Polymer Laboratories) 分離0.5% LiCl/DMAc (流速為0.5 mL/min)，以Pullulan標準物800 K、400 K、200 K、110 K、50 K、22 K、12 K、6 K、1.3 K及320 Da (Fluka) 校正管柱，標準物分子量與流出時間之間的線性係數 (r^2) 為0.996，數據的收集及由LC Solution software

(Shimadzu) 計算分子量的分布。

三、結果與討論

(一)、以酵素TCF漂白製造溶解級硫酸鹽木漿

1. 初步漂白試驗:中間介質對紙漿漂白效率及廢水性質的影響

為了評估紙漿的漂白效率及廢水性質，將四種不同的中間介質與商業用漆酶組合應用於紙漿漂白，並與控制組及常規的過氧化氫漂白段比較漂白效率。然而，為了評估對亞硫酸鹽紙漿的漂白效果，將木醣酶漂白段 (X) 加入測試試驗，儘管木醣酶有能力去除木醣，但TLC分析顯示木醣酶處理後紙漿中的醣類並未被釋放，而HPLC分析結果中木醣含量亦無減少，可能是因為紙漿初始木醣含量就較低 (2%) 或木醣與木質素間形成木醣酶難以攻擊的木質素-碳水化合物錯化物 (Lignin-carbohydrates complexes) (Gübitz et al., 1997)，木醣酶處理後去木質素的去除及白度確實亦無明顯變化，因此生物漂白流程未使用木醣酶處理段。

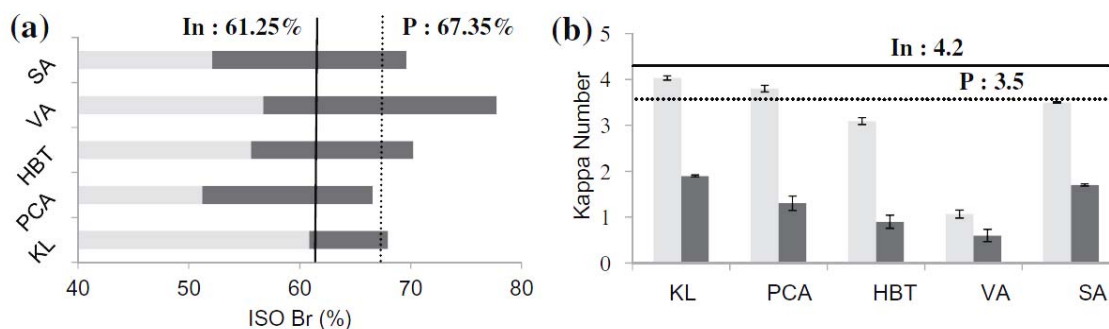


圖1.漆酶酵素及過氧化氫段處理後紙漿的ISO白度及卡巴值的變化(Quintana et al.,2013)

(a) 為白度，(b) 為卡巴值，灰色長條圖為酵素處理段，黑色長條圖為過氧化氫處理段。SA為丁香醛；VA為紫尿酸；PCA為對香豆酸；KL為控制組

圖1顯示漆酶中間介質處理 (L段) 降低試樣的ISO白度及卡巴值，間接說明了酵素處理可以去除木質素，但同時亦會發生氧化反應而產生發色團而使紙漿著色，其中各處理組去木質素能力由高到低依序為VA、HBT、pCA、SA，然而前人文獻發現在LMS處理段加入pCA、SA、AV或V等天然化合物時，推論因這些化合物會與劍麻及洋麻的纖維反應而附

著，而可能導致其卡巴質提高 (Aracri et al.,2010)。Cadena等人亦發現己烯糖醛酸 (Hexenuronic acids；HexA) 可做為連接中間介質的接點，初始未漂白硫酸鹽纖維的木醣含量已經很低且不含己烯糖醛酸，使纖維與中間介質鍵結的可能性降低，因而降低自由基耦合的機率 (Cadena et al., 2010)。試驗結果顯示漆酶控制組 (KL) 無法降低卡巴值且其ISO白度並無改變，此結果顯示單獨使用漆酶無法改變紙漿的性質。

圖1證實了在L段時添加中間介質可提升去木質素反應及提升漂白的效果，P段後各添加中間介質處理組之卡巴質皆降低，SA、pCA、HBT及VA卡巴值分別降低2.5、2.9、3.2及3.6。相反地，常規處理組在P段後卡巴質僅降低0.79儘管其白度增加至67% ISO，LVA-P的效果是所有處理組中最好的，與初始紙漿比較，其提升了28% ISO白度，並降低87%的卡巴值，而控制組（KLP）只提升12% ISO白度及降低54%的卡巴值。

前人文獻推測酵素處理後白度的降低（圖1a的灰色長條圖）是由中間介質氧化木質素而導致發色團產生或增加之故（Moldes et al., 2008）。當酚類化合物（如SA及pCA）做為紙

漿漂白的中間介質時，酵素會氧化中間介質而形成苯氧自由基阻礙了脫木質素反應。推論是由L段廢水顏色分析及酵素處理對紙漿光學性質不利影響所得出。如圖2所示，所有添加中間介質組別廢水之顏色值皆較漆酶控制組（KL）高，然而，VA有最低的顏色值及最高的紙漿白度，此外，就光學性質方面而言（圖2b），天然介質組別（pCA及SA組別）的手抄紙在酵素處理段（L段）後有顯著顏色的增強，另一方面，合成介質組別VA及HBT的顏色值與控制組（KL）相近（除了b*值稍高外）。

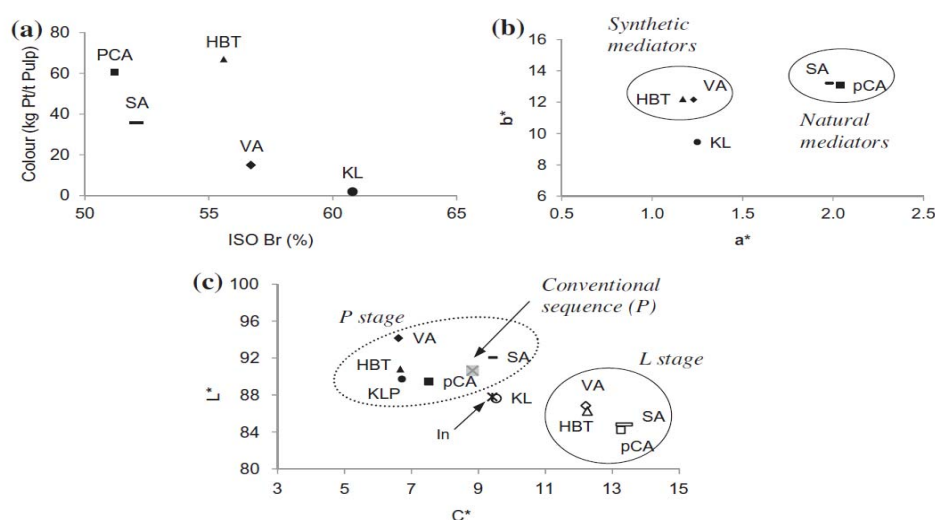


圖2. 酵素處理廢水及處理後紙漿之性質(Quintana et al., 2013)

(a) 為酵素處理後廢水顏色值與處理後紙漿ISO白度關係圖，(b) 為酵素處理後紙漿的光學性質，(c) 為酵素處理（白色符號）後及過氧化氫處理（黑色符號）後紙漿的光學性質。

如圖2c所示，本研究亦進行處理後紙漿色度（Chroma；C*）及亮度（Lightness；L*）等光學性質的分析，L段處理後所有處理組之C*值皆增加，而L*值皆下降，相較之下控制組的C*值及L*值與初始紙漿（In）較相近，C*值的增加表示

紙漿的著色，與前述有色物質醌化合物的形成有關，然而P段後其C*值較L段及初始紙漿低且L*值較高，綜合以上所述，LMS處理可提升白度（Brightness）及亮度（Lightness；L*）與去除顏色來提升紙漿的光學性質。

表1. 不同中間介質處理組酵素處理段後（L）及過氧化氫處理段（L-P）後對紙漿黏度的影響(Quintana et al., 2013)

	Viscosity (mL/g)	
Initial	511 ± 26	
Conventional sequence (P)	468 ± 10	
	L	LP
KL (Laccase control)	492 ± 8	464 ± 15
PCA	494 ± 25	502 ± 19
HBT	480 ± 3	430 ± 13
VA	509 ± 10	493 ± 0
SA	490 ± 27	472 ± 52

各酵素處理組對紙漿黏度影響皆不顯著，僅較控制組低2.5% (如表1)，此結果顯示LMS處理可以在不嚴重降解碳水化合物鏈的條件下降低紙漿的卡巴值。此外，除了pCA處理組外各組纖維素損失在P段後較明顯。黏度是黏膠 (Viscose) 製程中的重要參數，而為了獲得高品質黏膠須控制最終黏度在200-300 mL/g，過低的黏度會導致黏膠生產時纖維強度的下降。

表2顯示L段後各處理組之廢水的毒性、化學需氧量 (Chemical oxygen demand; COD) 及漆酶抑制量 (Laccase inhibition)。使用天然介質處理組SA及pCA之廢水毒性較合

成介質處理組HBT及VA高，其中VA之毒性最低。未添加中間介質之控制組的廢水幾乎無毒性，且中間介質溶液原本亦無毒性，此結果可說明廢水毒性是由中間介質的降解物及氧化反應產物所致。因木質素及碳水化合物溶解、或中間介質的氧化反應，使各酵素處理組的COD值皆較控制組高許多，由上述結果可說明此處理段必須調整中間介質劑量進行最適化，而L段廢水之漆酶殘餘活性測量結果顯示，漆酶抑制量較高代表其處理效率較高 (即卡巴值的下降及白度的提升)，因此可得知VA是處理效率最高的中間介質。

表2. 不同中間介質處理組漆酶處理段 (L) 後廢水的毒性、化學需氧量及漆酶抑制量(Quintana et al.,2013)

	Toxicity (equitox/ m ³)	Chemical Oxygen Demand (kg O ₂ /t _{pulp})	Laccase Inhibition (%)
KL (Laccase control)	4 ± 2	5 ± 0	94.7 ± 0.3
PCA	215 ± 25	105 ± 0	97.5 ± 0.3
HBT	12 ± 1	90 ± 4	98.8 ± 0.0
VA	3 ± 0.5	101 ± 1	99.6 ± 0
SA	170 ± 0	141 ± 5	91.0 ± 0.18

由上述結果得知漆酶-紫尿酸系統處理可獲得最佳紙漿及廢水性質。漆酶-紫尿酸系統可在不影響纖維素完整性的條件下達到最低的卡巴值及最高的白度，且其處理廢水之毒性及顏色值最低。此外，此系統亦能提供較傳統鹼性過氧化氫處理更好的結果，也證明了LMS對針葉樹亞硫酸鹽紙漿的去木質素有良好的效果。另外，本研究結果與前人之循環伏安圖研究 (Aracri et al., 2013) 之結果一致，發現紫尿酸是氧化木質素最有效率的選擇，造成此結果最有可能是因其自由基有較佳的反應性與穩定性的平衡。

2. 延伸生物漂白流程:H₂O₂劑量及縮減反應時間之影響

由添加紫尿酸中間介質處理所得之結果、及為了更準確評估漆酶-紫尿酸系統及過氧化氫段之效果，本研究探討生物漂白流程 (Bleaching sequence) 之延伸，因此進行一特定生物漂白流程L-Q-P₀/P，其中L為酵素處理段、Q為螯合段而P₀/P為過氧化氫的加壓氧氣及常壓下之處理段 (步驟之間無進行洗漿)，而本研究亦進行無添加漆酶及中間介質的控制流程 (K-Q-P₀/P) 及傳統流程 (P₀/P) 的漂白比較。

首先，因P₅及P₆段 (過氧化氫的常壓下處理段) 的結果

與先前的PO₄段並無差異，因此將其排除討論，各生物漂白流程也修正為L-Q-P₀、K-Q-P₀及P₀。

以漂白漿的卡巴值來評估漂白流程中紙漿的殘餘木質素，如圖3a所示，漆酶中間介質系統對紙漿卡巴值的降低有良好效果 (酵素處理後由5.3降至2.3)。卡巴值的降低可直接歸因於殘餘木質素的去除，但因紙漿中無己烯糖醛酸存在而無法提供此效果，酵素處理流程 (L-Q-P₀) 在L段處理後去除了56%之木質素，然而控制組 (K-Q-P₀) 只去除13%，也就是說漆酶-中間介質系統實際增加43%木質素去除率。

L-Q-P₀漂白流程中P₀₁段的木質素去除率相對於Q段為79%，而控制組 (K-Q-P₀) 只有56%，此顯著去木質素反應的效果可直接歸因於漆酶紫尿酸系統，過氧化氫是已知有效漂白藥劑，能夠氧化紙漿中的殘餘木質素，傳統過氧化氫漂白流程 (P₀) 中在P₀₁段可去除61%之木質素 (相較於初始紙漿)，但未能達到L-Q-P₀流程的水準，可由此結果進一步證實L段的效果、及後續P₀段之鹼性pH促進木質素降解。整體而言，P₀₁段的木質素量去除是最大的，但後續多個步驟亦對紙漿最終結果有貢獻 (程度較低)，經過L-Q-P₀、K-Q-P₀及P₀流程後紙漿的卡巴值分別為<0.5、1及1.5。

圖3b顯示酵素處理流程 (L-Q-P₀)、控制流程 (K-Q-P₀) 及傳統流程 (P₀) 處理後紙漿的白度增加，儘管在酵素處理段 (L) 後白度降低，在整個流程處理後漆酶-紫尿酸系統的效果較控制組 (K-Q-P₀) 及傳統化學漂白組 (P₀) 均佳，且與卡巴值的降低一致 (圖3a)。所有處理組別的白度在P₀段

後皆顯著提升 (圖3b)，如前所述，最後兩小時的處理 (P₅ 及P₆) 並不會增加白度，實際上將過氧化氫流程限制在4 h已可幫助酵素-中間介質系統處理之紙漿白度已達89% ISO，已經非常接近市售溶解級紙漿的要求品質。

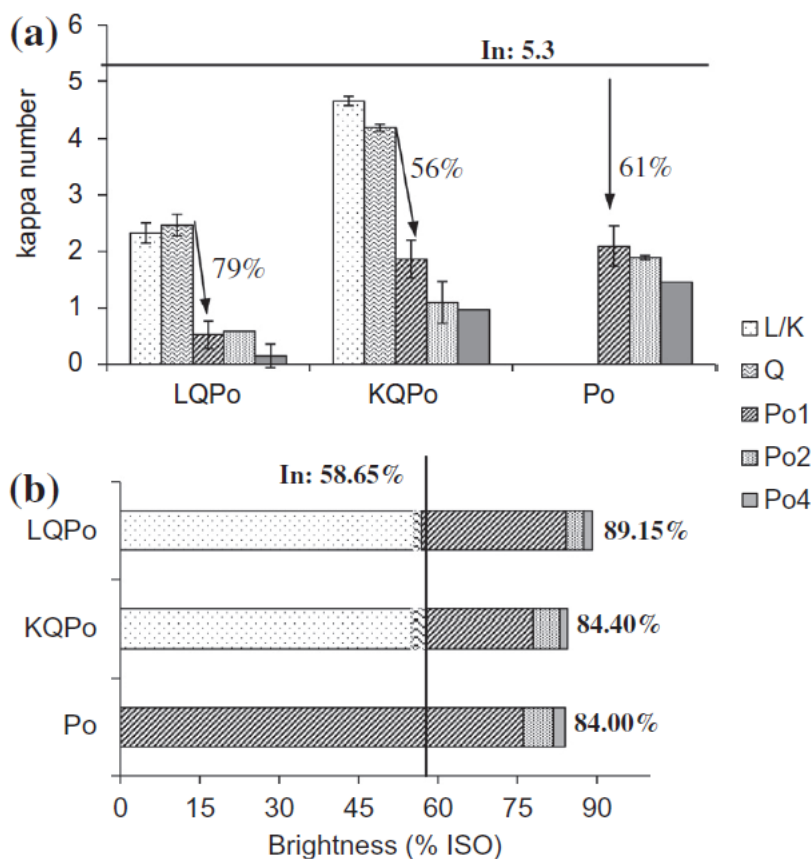


圖3. 紙漿漂白段流程處理後其卡巴值及ISO白度 (Quintana et al.,2013)

(a) 為各段之卡巴值，(b) 為各段之ISO白度，黑線為初始紙漿的卡巴值及白度。

各過氧化氫段的白度及過氧化氫消耗量分別顯示於圖4a及圖4b，過氧化氫段P₀₁、P₀₂及P₀₄為P₀漂白處理中H₂O₂的添加點。圖4a顯示L-Q-P₀₁處理只添加1次H₂O₂及處理1 h便可將紙漿白度提升至84% ISO，而K-Q-P₀則須添加3次H₂O₂且處理4 h才能達到同等級之白度，而傳統流程 (P₀) 亦須在最嚴格的條件 (即添加3次H₂O₂並處理4 h) 才能達到84% ISO。換言之，若要達到ISO白度84%，將酵素處理段引入漂白流程可減少2 h處理時間並節約70%左右的H₂O₂ (與傳統漂白流程比較)。此外，在效率方面 (即過氧化氫消耗量與紙漿白度等及之間的關係)，酵素漂白流程 (L-Q-P₀) 及傳統漂白流程 (P₀) 分別為32%及26%，此結果進一步證實漆酶-紫尿酸系統可提升過氧化氫對亞硫酸鹽紙漿的漂白

效果。若以傳統漂白流程 (P₀) 要達到相同的漂白效果 (紙漿白度約90% ISO) 則需要使用更大量的過氧化氫、更多段的化學處理段或更多的藥品添加量。

在第一次添加H₂O₂處理第一小時後，傳統漂白流程 (P₀) 的H₂O₂消耗量分別較L-Q-P₀及K-Q-P₀流程少19%及24%。推論是由於漆酶-紫尿酸系統在L段後剩餘較少的木質素量，而造成H₂O₂消耗量差異之可能是由於試樣的性質或結構的不同所致。前人報告指出漆酶與HBT或VA組合處理紙漿在P段時，過氧化氫主要消耗於氧化發色團 (Chromophoric groups) 而提高了紙漿的白度 (Moldes et al.,2008)。而傳統流程 (P₀) 無使用酵素處理，因而沒有漆酶處理時產生之發色團故其P₀₁段時H₂O₂消耗量較低，酵素漂白流程 (L-Q-P₀) 及傳統漂白

流程 (P₀) 在P₀₁、P₀₂、P₀₄段分別消耗86%、76%、86%及67%、80%、88%之H₂O₂，而評估漂白廢水中殘餘H₂O₂量，

證實是H₂O₂的過量添加，因此在工業應用上此階段還須進行最佳化。

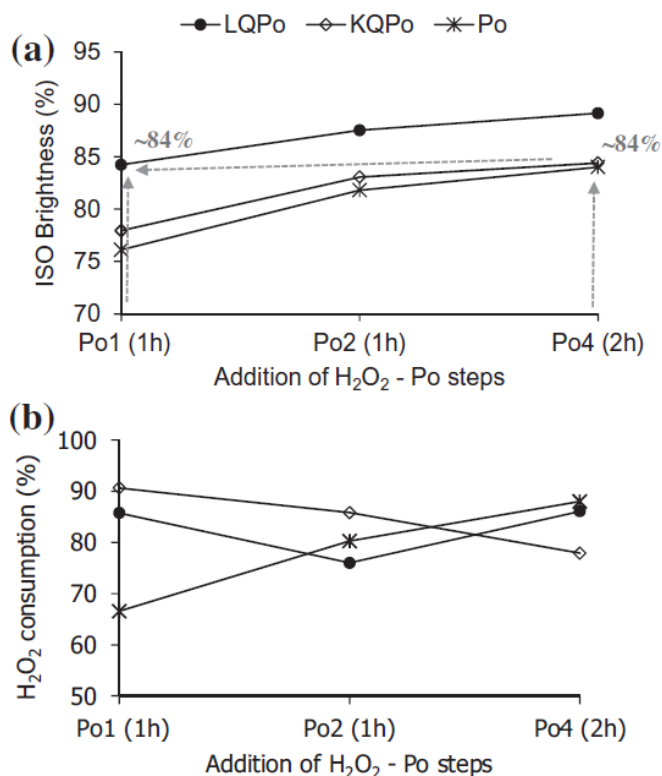


圖4.各過氧化氫漂白段處理後紙漿之ISO白度及過氧化氫消耗量(Quintana et al.,2013)

(a) 為各段之ISO白度，(b) 為各段之過氧化氫消耗量，P₀₁、P₀₂及P₀₄的處理時間分別為1 h、1 h及2 h。

最後，進行三漂白流程之紙漿試樣的黏度測量以評估各段處理對纖維素完整性的影響，黏度的損失可代表漂白流程的進展，降解隨漂白流程進行而增加且在漂白流程終端時紙漿試樣的纖維素鏈長度降低。L段對纖維素有兩種作用，分別為直接降解纖維素、及改變其官能基，使其在隨後鹼性處理 (P₀) 時容易被氧化。因黏度測量是在鹼性介質中進行，因此測量L段後的紙漿實際上包含上述兩種降解效果，相對於初始紙漿黏度值 (552 ± 8 mL/g)，在酵素漂白流程 (L-Q-P₀) 損失13%，但在控制漂白流程 (K-Q-P₀) 只損失5% (分別在L段或K段後)，然而P₀₁段 (單次添加H₂O₂處理1h) 後酵素流程與控制流程之紙漿有相若的黏度值 (L-Q-P₀₁ 及K-Q-P₀₁ 分別為413 ± 1 及415 ± 1 mL/g) (約損失25%)，但兩者在最終卡巴值及ISO白度值有所差異。此外，在漂白流程終端時，傳統漂白流程的黏度值 (P₀₄為455 ± 15 mL/g) 較

酵素漂白流程 (L-Q-P₀₄為343 ± 13 mL/g) 高，然而酵素漂白流程可獲得較高的白度 (約90% ISO)，因此，如圖5所示，即使在不同條件下處理紙漿，相若的黏度值可獲得相若的目標白度，此結果說明收率損失與白度的關係，必須在兩者間取捨。

在黏膠製程前須進行老化預處理段 (Pre-aging)，降解纖維黏度至200–300 mL/g，因黏度過高會影響其製程，酵素漂白流程無法提供優異的黏度 (343 ± 13 mL/g) 而限制其於某些溶解級紙漿的應用，雖然無法應用於纖維素衍生物如醋酸纖維素及硝化纖維素上，但漆酶-中間介質系統處理之纖維可應用於黏膠及CMC衍生物的製造。

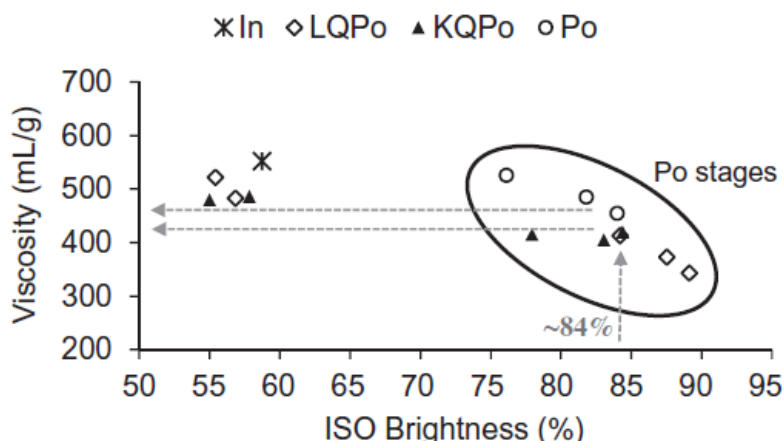


圖5.各漂白流程處理後紙漿之黏度與ISO白度間的相關(Quintana et al.,2013)

L-Q-P₀:酵素處理，K-Q-P₀:控制組，P₀:傳統處理

(二)、以酵素方法將書寫用紙等級非木紙漿升級為溶解級紙漿

將桉樹及樺樹硫酸鹽書寫用紙等級紙漿轉換為溶解級紙漿（提供黏膠製程使用）的處理流程發展後（Köpcke et al., 2008），本研究結合木醣酶處理、鹼性萃取及內切葡聚糖酶處理的流程，以此流程將不同非木蘇打/萘醌書寫用紙等級紙漿轉換為溶解級紙漿並評估本法的可行性。

1. 內切葡聚糖酶處理的效果:反應性及黏度

溶解級紙漿纖維的CS₂反應性較書寫級紙漿高，如圖6a顯示非木蘇打/萘醌紙漿的Fock's反應性較桉樹溶解級紙漿（65%）低，其中劍麻紙漿有最高的CS₂反應性、而大麻紙漿的CS₂反應性最低（20%），亞麻、馬尼拉麻及黃麻的反應性約在24-26%，造成非木紙漿CS₂反應性較低的原因可能為其纖維素含量較低（25-30%）之故。化學藥劑只對位於纖維集合體（Fibril aggregates）之間、或表面的纖維素有可及性，且乾燥紙張中部分纖維由於角質化之故會變成不可及性，且非木紙漿的半纖維素含量（超過10%）較桉樹溶解級紙漿（2-4%）高許多，而強烈影響其反應性，這些殘餘半纖維素沉積在纖維素纖維集合體表面，降低其表面積，而減低纖維素對化學藥劑的可及性，其他可及性及反應性的變因為纖維素結構、纖維形態及紙漿的種類等等。

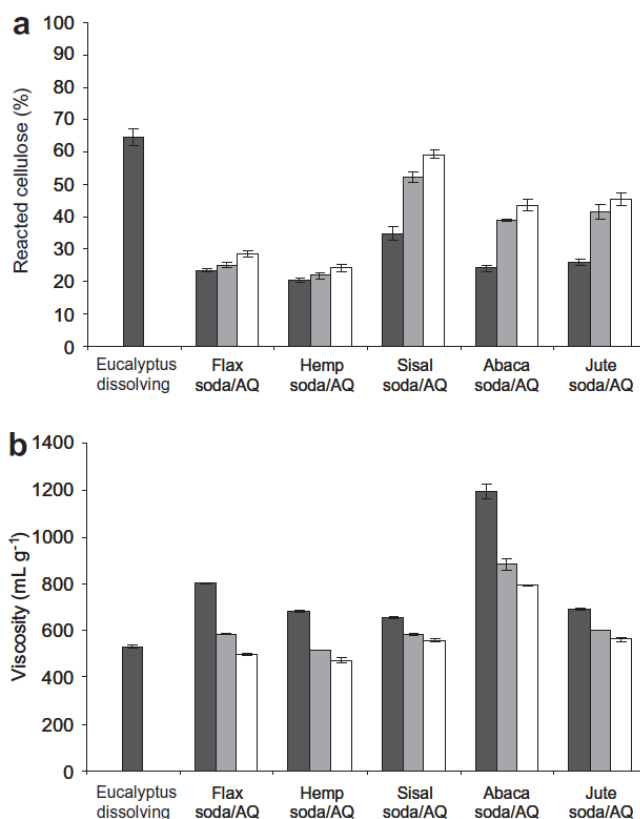


圖6.不同非木紙漿經內切葡聚糖酶處理後之纖維CS₂反應性及黏度（與桉樹溶解級紙漿比較）(Ibarra et al.,2010)

(a) 為反應性，(b) 為黏度，黑色長條圖: Novozym 476劑量為0 ECU/g，灰色長條圖: Novozym 476劑量為50 ECU/g，白色長條圖: Novozym 476劑量為250 ECU/g。

為了達到桉樹溶解級紙漿的反應性等級 (65%)，須進行非木紙漿的活化，許多物理及化學處理方法已被採用，其中內切葡聚醣酶處理亦成功運用在木材溶解級及書寫用紙級的紙漿。本研究中，非木紙漿經Novozyme 476內切葡聚醣酶處理 (圖6a)，當應用50 ECU/g 的Novozym 476時，劍麻紙漿CS₂反應性增加最高 (17單位；達到50%)。馬尼拉麻及黃麻紙漿亦有相若的增加 (15單位)。但無法超過40%，而亞麻

及大麻紙漿則未顯示出任何顯著的改善。內切葡聚醣酶藉由攻擊纖維素區域使纖維膨潤而增加了纖維對溶劑的可及性。然而，有些參數會限制內切葡聚醣酶對非木紙漿的作用，如高半纖維素含量及纖維的角質化現象皆會阻礙內切葡聚醣酶滲入纖維而限制其提升纖維的反應性，此外，纖維的種類亦為影響內切葡聚醣酶反應的因子。

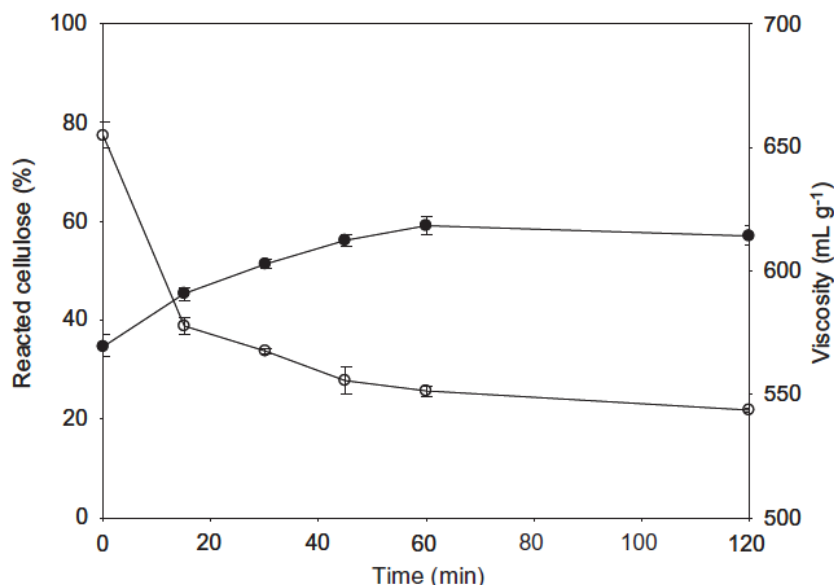


圖7. 劍麻蘇打/蒽醌紙漿經內切葡聚醣酶不同時間處理對CS₂反應性及黏度的影響(Ibarra et al.,2010)

(●):反應性,(○):黏度,Novozym 476劑量為250 ECU/g。

圖6a顯示Novozyme 476劑量提升至250 ECU/g處理1 h時 (圖7)，劍麻紙漿可獲得最高的CS₂反應性 (60%)，而馬尼拉麻及黃麻紙漿提升20單位但未超過45%，相反的，增加酵素劑量對亞麻及大麻紙漿的反應性無顯著提升，劑量提升至250 ECU/g以上時，所有組別的反應性皆沒有隨添加量提升。

低聚合度是做為生產黏膠原料之溶解級紙漿另一個重要性質，一般來說，非木紙漿的黏度較桉樹溶解級紙漿 (530 mL/g)高 (圖6b)，馬尼拉麻紙漿有最高的黏度 (1200 mL/g)，而劍麻、大麻及黃麻紙漿具有較低的黏度 (650-690 mL/g)，亞麻則介於中間 (800 mL/g)。

過高的黏度會影響黏膠製程時纖維的加工性，因此在升級成溶解級紙漿前須先降低非木紙漿的黏度，除了增加纖維素反應性外，物理及化學處理亦可降低紙漿的黏度，而內切葡聚醣酶處理也能提供此效果，圖6b顯示使用劑量50 ECU/g的Novozyme 476處理時，各非木紙漿黏度皆有所降低，其中

馬尼拉麻紙漿下降幅度最大 (310單位)，而亞麻及大麻紙漿下降值分別為220及170單位，而黃麻及劍麻下降幅度最低 (70-90單位)。而當提高內切葡聚醣酶劑量時 (250 ECU/g)，所得之黏度值會隨之降低，如圖7所示，雖然黏度在酵素處理2 h後有最低值，但前15 min時下降幅度最大。

2. 劍麻蘇打/蒽醌紙漿

(1). 木醣酶處理的影響因子:碳水化合物組成

在黏膠製程中，半纖維素被認為是多量的雜質，與桉樹溶解級紙漿比較，劍麻蘇打/蒽醌紙漿的木醣含量顯著較高 (表3)。因此，在製造溶解級紙漿前須先以木醣酶 (Pulpzyme HC) 處理選擇性降低半纖維素含量。

以500 EXU/g的Pulpzyme HC處理後約只去除劍麻紙漿中22%的初始木聚醣 (表3)，較樺樹及桉樹硫酸鹽紙漿低 (47%及37%；數據未顯示)。阻礙半纖維素與酵素作用原因為部分殘餘半纖維素的不可及性 (Inaccessibility)，可能是由

於許多因素如木醱酶的粒徑、纖維的孔隙率、接觸表面面積等。此外，大部分高可及性之半纖維素在漂白段時已經溶

解，剩餘部分半纖維素的醱素可及性較低，因此增加醱素劑量並不明顯提升半纖維素的水解效果（表3）。

表3. 劍麻蘇打/蒽醌紙漿經不同劑量木醱酶處理後碳水化合物組成(Ibarra et al.,2010) Pulpzyme HC劑量單位為EXU/g

	Pulpzyme HC	Glu (%)	Man (%)	Xyl (%)	Ara (%)	Gal (%)
Eucalyptus dissolving pulp		97.6	0.0	2.4	0.0	0.0
Sisal soda/AQ pulp		81.0	<0.5	18.1	<1	0.0
	10	82.7	<0.5	16.5	<1	0.0
	80	84.6	<0.5	14.6	<1	0.0
	500	85.6	<0.5	14.0	<1	0.0
	1000	85.5	<0.5	13.9	<1	0.0

表4. 將劍麻蘇打/蒽醌紙漿以不同劑量內切葡聚醱酶、木醱酶隨後內切葡聚醱酶、木醱酶隨後鹼性萃取、木醱酶隨後鹼性萃取及內切葡聚醱酶處理，處理後紙漿的反應性及黏度(Ibarra et al.,2010)

	Reacted cellulose (%)	Viscosity (mL g ⁻¹)
Eucalyptus dissolving pulp	64.8	530
Sisal soda/AQ pulp	34.8	655
Endo ^a	51.4	585
Endo ^b	59.4	555
Xyl ^c + Endo ^a	59.4	495
Xyl + Endo ^b	65.4	440
Xyl + Alk ^d	31.1	725
Xyl + Alk + Endo ^a	57.5	375
Xyl + Alk + Endo ^b	66.2	290
Eucalyptus kraft pulp ^e	70.3	220
Birch kraft pulp ^e	66.0	190

(2). 內切葡聚醱酶處理前木醱酶的影響:碳水化合物組成、反應性、黏度

在內切葡聚醱酶處理前以木醱酶（500 EXU/g）處理可提升劍麻蘇打/蒽醌紙漿6-8單位的反應性（表4）。反應性的提升可歸因於紙漿纖維及其表面的改變，在內切葡聚醱酶處理前醱素去除木醱以增加表面面積及紙漿的孔隙率，使內切葡聚醱酶更容易滲入纖維素中。增加孔隙率可以提升醱素對木質纖維素的分解，此效果可由表4黏度結果說明，在內切葡聚醱酶處理前以木醱酶處理可降低90-115單位的紙漿黏度，但半纖維素含量則變異不大（表5）。

3. 木醱酶及內切葡聚醱酶處理間的鹼性萃取:碳水化合物組成、反應性及黏度

儘管木醱酶及內切葡聚醱酶處理劍麻蘇打/蒽醌紙漿後提升其反應性，並可降低其半纖維素含量。但做為高品質黏膠而言，其木醱含量（14%）仍過高，鹼性萃取處理可使木醱含量降至更低值，使用9% NaOH處理劍麻紙漿後，紙漿中70%的初始木醱被溶出（表5），當鹼性萃取在木醱酶處理（500 EXU/g）後進行，因兩者的協同作用（Synergistic effect），此溶解效果提升至80%（表5）且半纖維素含量降至3-4%（達到黏膠製程的期望值），但鹼性萃取後對纖維素的反應性會造成負面影響（降低）且黏度值略高（表4）。

將鹼性萃取段引入木醱酶及內切葡聚醱酶處理之間對纖維素CS2反應性無顯著影響（表4），相反地，其黏度明顯降低（內切葡聚醱酶劑量提升至250 ECU/g時尤其明顯），此效果說明了木醱含量減少可增加內切葡聚醱酶對纖維素的可及性。

酵素處理在溶解級紙漿製備上的應用

此活化現象似乎不僅與黏度降低相關，當鹼性萃取導入木醣酶與葡聚醣酶處理之間時，即纖維素的DP較低（較低的黏度），會使藥劑可及性提高因而提高反應性。然而在內切

葡聚醣酶處理後劍麻紙漿的反應性並無明顯提升（表4）。

表5.將劍麻蘇打/蔥醌紙漿以不同劑量木醣酶、鹼性萃取、木醣酶隨後鹼性萃取、木醣酶隨後鹼性萃取及內切葡聚醣酶處理，處理後紙漿的碳水化合物組成(Ibarra et al.,2010)

	Glu (%)	Man (%)	Xyl (%)	Ara (%)	Gal (%)
Eucalyptus dissolving pulp	97.6	0.0	2.4	0.0	0.0
Sisal soda/AQ pulp	81.0	<0.5	18.1	<1	0.0
Xyl ^a	85.3	<0.5	14.0	<1	0.0
Xyl + Endo ^c	84.7	<0.5	14.6	<1	0.0
Xyl + Endo ^d	85.0	<0.5	14.2	<1	0.0
Alk ^b	94.1	<0.5	5.1	<1	0.0
Xyl + Alk	95.6	<0.5	3.6	<1	0.0
Xyl + Alk + Endo ^c	95.2	<0.5	4.2	<1	0.0
Xyl + Alk + Endo ^d	95.5	<0.5	3.9	<1	0.0
Eucalyptus kraft pulp ^e	97.6	0.0	2.4	0.0	0.0
Birch kraft pulp ^e	95.2	<1	3.8	0.0	0.0

4. 分子量分布

對黏膠的生產而言，有均勻分子量分布的來源紙漿非常重要。與桉樹溶解級紙漿相較，劍麻蘇打/蔥醌紙漿分子量分布較廣且有因兩個極大值而形成雙峰，其中較低分子量為半纖維素及木質素的峰，而較高分子量為纖維素的峰。另一方面，桉樹溶解級紙漿有單一纖維素峰、分子量低且半纖維素的部分不存在，這也是其他溶解級紙漿須達到的目標。

表6為各處理條件紙漿之分子量分布的數據，平均分子

量分布 (MW) 及聚合度 (DPW) 為總分布 (而非單指纖維素部分)，MWD的寬度由高分子分散係數 (PDI; Polydispersity index) 表示，驗證劍麻紙漿 (9.6) 分布較桉樹溶解級紙漿 (7.4) 寬廣 (主要因劍麻含有大量的木醣)。然而，與其他闊葉樹硫酸鹽溶解級紙漿比較，桉樹溶解級紙漿有較高的纖維素分布 (較高的PDI) (表6)，因其有較高短鏈分子 (Short-chain molecules; DP<50) 含量。

表6.將劍麻蘇打/蔥醌紙漿以不同劑量內切葡聚醣酶、木醣酶隨後內切葡聚醣酶、木醣酶隨後鹼性萃取、木醣酶隨後鹼性萃取及內切葡聚醣酶處理，處理後紙漿的分子量分布數據(Ibarra et al.,2010)

	DP _w	DP _n	PDI	DP < 50 (%)	DP < 200 (%)	DP > 2000 (%)
Eucalyptus dissolving pulp	2390	320	7.4	7.9	15.9	26.8
Sisal soda/AQ pulp	3575	370	9.6	na	na	na
Endo ^a	3320	365	9.1	na	na	na
Endo ^b	3150	370	8.6	na	na	na
Xyl ^c + Endo ^a	2540	300	8.5	na	na	na
Xyl + Endo ^b	2260	280	8.1	na	na	na
Xyl + Alk ^d	4115	615	6.7	na	na	na
Xyl + Alk + Endo ^a	2070	300	6.9	2.9	14.3	28.1
Xyl + Alk + Endo ^b	1200	225	5.3	3.9	17.9	14.5
Eucalyptus kraft pulp ^e	1095	230	4.8	5	19	12.5
Birch kraft pulp ^e	615	135	4.5	7.4	27.3	5.5

內切葡聚醣酶處理後可觀察到劍麻紙漿MDW的變化，纖維素峰轉移至低分子量區域（圖8b）且MW及PDI值皆下

降，以內切葡聚醣酶劑量在250 ECU/g處理效果最佳（表6）。

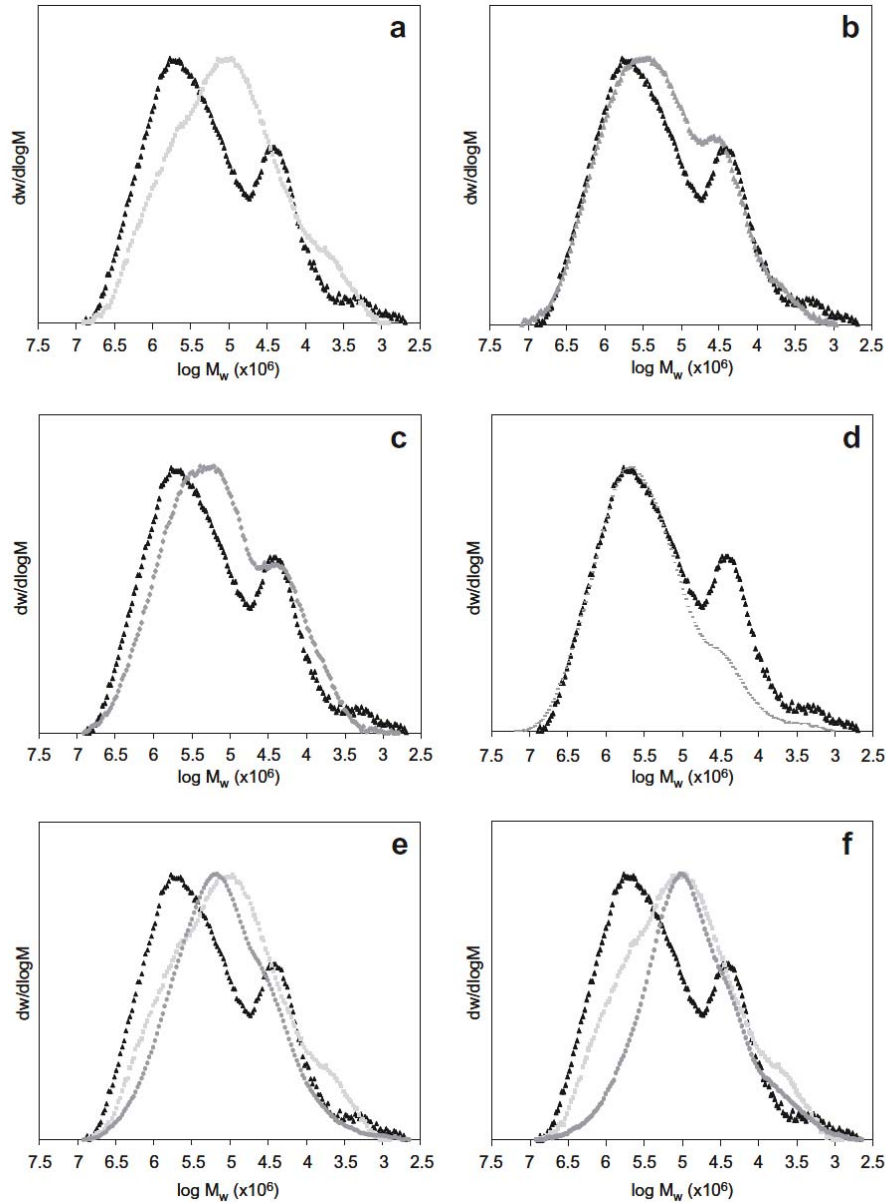


圖8.劍麻蘇打/蒽醌紙漿經不同酵素及化學處理後之分子量分布(Ibarra et al.,2010)

(▲):未處理紙漿,(■):桉樹溶解級紙漿,(▲):內切葡聚醣酶處理紙漿,(◆):木醣酶隨後內切葡聚醣酶處理紙漿,(—):木醣酶隨後鹼性萃取紙漿,(●):木醣酶、鹼性萃取隨後內切葡聚醣酶處理紙漿。

表6顯示在內切葡聚醣酶處理前以木醣酶處理可使劍麻紙漿的MW及PDI值降至更低（證明了木醣酶處理後劍麻纖維可及性提高）。由圖8c可觀察到纖維素峰向低分子量區有更大的轉移（較單獨使用內切葡聚醣酶處理明顯），亦觀察到木醣峰稍微向低分子量區域移動。

經木醣酶及隨後鹼性萃取處理後使劍麻紙漿的MWD非常均質（圖8d），低分子量的半纖維素峰明顯降低（與上述大量木醣抽出結果一致），且其PDI也明顯下降（30%）。此外，並沒有觀察到纖維素的降解，甚至觀察到其MW值（表6）及黏度（表4）提升。

最後，將內切葡聚醣酶處理應用於木醣酶處理及鹼性萃取後，劍麻紙漿的MWD顯著的改變（圖8e及f），低分子量纖維素峰幾乎消失，纖維素峰明顯轉移至低分子量區域如表6中MW值的下降（內切葡聚醣酶劑量為250 ECU/g時有較低值），PDI降低（表6）顯示其有較窄的MWD，與桉樹溶解級紙漿相若，且短鏈分子數量明顯較低，其性質與硫酸鹽溶解級紙漿間的差異不大，溶解級紙漿的鏈長分布是黏膠關鍵的物理機械性質，短鏈分子的減少可增加其最大強度及機械性質，另一方面，樺樹及桉樹硫酸鹽紙漿則會損失較多長鏈分子（尤其是樺樹紙漿）（表6）。

四、結論

使用全無氯TCF漂白流程漂白纖維素可獲得良好的終端性質如90% ISO白度與62%的纖維素收率。以長絨毛栓菌漆酶結合紫尿酸處理未漂白的亞硫酸鹽纖維素，在此酵素處理段（L）處理後進行整合處理段（Q）與加壓氧氣條件的過氧化氫處理段（P₀）而得L-Q-P₀流程。初步研究評估各種天然介質（丁香醛及對香豆酸）及合成介質（紫尿酸及HBT）的漂白效率，與先前的流程（P₀）比較，漆酶-紫尿酸系統能滿足大部分商業溶解級紙漿的特性（黏膠製造與CMC衍生物皆可完全接受），且酵素處理可減少2 h反應時間並降低70%的過氧化氫使用量。

將包含最初木醣酶處理、隨後進行冷鹼、及最終內切葡聚醣酶處理之處理流程應用於非木書寫用紙級紙漿上（Non-wood paper-grade pulps），探討此法將書寫用紙等及非木紙漿升級為溶解級紙漿（Dissolving-grade pulps）的可行性，以製造黏膠，本試驗使用五種市售乾燥漂白非木蘇打醯醯書寫用紙級紙漿（亞麻、大麻、劍麻、馬尼拉麻及黃麻）進行研究，並以市售乾燥漂白桉樹溶解級紙漿進行比較，其中劍麻漿對CS₂反應性改善最多，達到與桉樹溶解級紙漿的CS₂反應性的CS₂反應性（65%）一樣的水準甚至更高，且其半纖維素含量低約為3-4%。

五、參考文獻

1. Quintana, E., C. Valls, T. Vidal and M. B. Roncero (2013) An enzyme-catalysed bleaching treatment to meet dissolving pulp characteristics for cellulose derivatives applications. *Bioresource Technology* 148: 1-8.
2. Ibarra, D., V. Köpcke, P. T. Larsson, A. Jääskeläinen and M. Ek (2010) Combination of alkaline and enzymatic treatments as a process for upgrading sisal paper-grade pulp to dissolving-grade pulp. *Bioresource Technology* 101(19):7416-7423.
3. Valls, C., E. Quintana and M. B. Roncero (2012) Assessing the environmental impact of biobleaching: effects of the operational conditions. *Bioresource Technology* 104: 557-564.
4. Andreu, G. and T. Vidal (2011) Effects of laccase-natural mediator systems on kenaf pulp. *Bioresource Technology* 102: 5932-5937.
5. Valls, C., O. Gallardo, T. Vidal, F. I. J. Pastor, P. Díaz and M. B. Roncero (2010) Performance of new and commercial xylanases for ECF and TCF bleaching of eucalyptus kraft pulp. *Wood Science and Technology* 45: 433-448.
6. Köpcke, V., D. Ibarra and M. Ek (2008) Increasing accessibility and reactivity of papergrade pulp by enzymatic treatment for use as dissolving pulp. *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 4:363-368.
7. Fock, W. (1959) A modified method for determining the reactivity of viscose-gradedissolving pulp. *Papier* 13:92-95.
8. Fengel, D. and G. Wegener (1984) *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. De Gruyter, Berlin.
9. Cadena, E.M., T. Vidal and A.L. Torres (2010) Influence of the hexenuronic acid content on refining and ageing in eucalyptus TCF pulp. *Bioresource Technology* 101:3554-3560.
10. Henriksson, G., M. Christiernin and R. Agnemo (2005) Monocomponent endoglucanase treatment increases the reactivity of softwood sulphite dissolving pulp. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology* 32: 211-214.
11. Berthold, F., K. Gustafsson, R. Berggren, E. Sjöholm and M. Lindström (2004) Dissolution of softwood kraft pulps by direct derivatization in lithium chloride/N,N-dimethylacetamide. *Journal of Applied Polymer Science* 94: 424-431.
12. Gübitz, G.M., T. Lischnig, D. Stebbing and J. N. Saddler

- (1997) Enzymatic removal of hemicellulose from dissolving pulps. *Biotechnology Letters* 19:491-495.
13. Aracri, E., A. Fillat, J. F. Colom, A. Gutiérrez, J.C. del Río, T. T. Martínez and T. Vidal (2010) Enzymatic grafting of simple phenols on flax and sisal pulp fibres using laccases. *Bioresource Technology* 101:8211-8216.
14. Moldes, D., M. Díaz, T. Tzanov and T. Vidal (2008) Comparative study of the efficiency of synthetic and natural mediators in laccase-assisted bleaching of eucalyptus kraft pulp. *Bioresource Technology* 99:7959-7965.
15. Aracri, E., T. Tzanov and T. Vidal (2013) Use of cyclic voltammetry as an effective tool for selecting efficient enhancers for oxidative bioprocesses: importance of pH. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52:1455-1463.
-
- * 蘇裕昌, 國立中興大學森林學系教授
* Dr. Yu-Chang Su, Professor, Dept. of Forestry,
National Chung-Hsing University
** 黃庭楨, 中興大學森林系碩士班研究生
** Ting-Chen Huang, Master student, Dept. of Forestry,
National Chung-Hsing University.