

漆酶與木聚醣酶前處理對紙漿漂白時 脫木質素效果與漂白性的改善

周家寬*、蘇裕昌**

Effects of Delignification and Pulp Bleaching Characteristics of Laccase/xylanase Aided Bio-bleaching

Ku-Kuan Chou *、Yu-Chang Su **

Summary

This paper introduced direct degradation of lignin with laccase/xylanase system (LXS) and laccase/mediator system (LMS) and the optimal treatment conditions of LXS and LMS treatment were established. The Lignin degrading ability and the physical properties of LXS and LMS treated pulps were compared. Furthermore wheat straw were beated with PFI mill to improve LXS treatment prior to bleaching are also investigated. Results indicated that the optimum treatment conditions of pine kraft pulp with LXS were pH 4.2, temperature 45°C, pulp consistency 3%, time 3 h, laccase dosage 10 IU/g. LXS treatments showed higher ability of delignification selectivity compared to LMS. The strength of resulting pulp were enhanced by LMS treatment to the same extent as LMS that LXS can entirely replace LMS for bio-delignification concluded prior bleaching sequence.

The delignification prior to bleaching of enzyme treated pulp could be enhanced with the mechanical processing (refining) and LXS treatment. In the subsequent hypochlorite bleaching process enzyme treatment save 28.6% effective chlorine addition be reduced, compared with traditional bio-bleaching. The crystallinity of cellulose was improved by the co-treatment with mechanical and LXS treatment.

Key words: bio-bleaching、laccase-mediator system、laccase/xylanase system、refining

一、前言

木質素是地表含量第二豐富的自然高分子材料資源，擁有複雜的化學結構抵禦生物的降解，只有少數的微生物能降解木質素，如擔子菌門的真菌，白腐真菌能分泌多種胞外酵素以降解木質素，其中以漆酶對木質素的降解與對造紙工業的貢獻最為重要，而複雜的木質素結構被降解最後轉換成二氧化碳及水。漆酶受到本身的氧化還原電位與體積的限制，無法氧化非酚類的木質素，介質是微小的化合物，能滲透進植物細胞壁的孔洞作為漆酶與受質之間的電子載體，而中間介質普遍含有高於0.9 V以上的氧化還原電位，促使漆酶能氧化非酚類木質素(Christopher et al., 2014)，因此漆酶需要中間介質來提升對木質素的降解效率，而中大的中間介質價昂以致於無法適合工業化生產上的應用。本次研究主題探討由一種白腐真菌生產出的漆酶與木聚醣酶酵素液是否能在未

添加中間介質的情況下擁有良好的脫木質素效果，並與混合不同來源的漆酶與木聚醣酶差異在於後者是否仍需要中間介質的輔助。此外，木聚醣酶通常都是由黴菌生產，而漆酶通常是利用真菌生產，因此同時探討兩種不同來源的酵素所適合的處理條件不一定相同，導致酵素混合液會不會得到良好的成效。研究的另一個主題在探討酵素處理前進行磨漿作業能否可提升脫木質素效率，也就是結合磨漿與酵素處理來改善後續漂白流程對紙漿的漂白能力，希望藉由機械力將纖維帚化，增加比表面積並使木質素外露，提升酵素的反應效率。

二、材料與方法

(一)、紙漿與酵素來源

研究所使用的木漿為乾燥過的未漂白馬尾松硫酸鹽紙

漿，卡巴值與白度分別為30、25.9%。而非木材料選擇氣乾的小麥秸稈，儲存於塑膠袋中保持水分平衡，小麥秸稈在蒸解釜中進行蘇打蔥醌製漿，活性鹼用量為11%(以 Na_2O 表示)、蒸煮時的最高溫度為 160°C 、蔥醌添加量為0.03%、液比為6:1(L/kg)。蒸解初期先浸泡在蒸煮液中30 min，接著在2 h內升溫至最高溫再持溫10 min。蘇打蔥醌小麥秸稈漿的卡巴值為14.5、白度為35.8% ISO、黏度為853.0 mL/g。未漂白馬尾松硫酸鹽紙漿的酵素處理方式包括漆酶處理、漆酶中間介質系統(Laccase mediator system; LMS)、漆酶與木聚醣酶共處理(Laccase/xylanase system; LXS)，漆酶中間介質系統所選用的漆酶是由諾維信公司提供，稀釋後用於實驗的酵素活性為150 IU/mL，中間介質採用紫脲酸(Violuric acid; VA)。漆酶與木聚醣酶共處理是以白腐真菌*Lentinus lepideus*生產的酵素液，培養時的培養基為可溶性澱粉與蛋白胨，最佳的培養溫度與天數為 30°C 、7天，酵素液中的漆酶、木聚醣酶、纖維素酶活性分別為730 IU/mL、4.49 IU/mL與0.231 IU/mL，酵素溶液並未偵測到木質素過氧化酵素與錳過氧化酵素的活性。小麥秸稈酵素處理選用的酵素液也是由白腐真菌*Lentinus lepideus*生產，酵素液本身的漆酶與木聚醣酶(LXS)活性分別為172.8 IU/mL、1.2 IU/mL。

(二)、漆酶與木聚醣酶共處理的實驗步驟

酵素處理是在塑膠袋進行，在不同的pH值(4.0 - 5.2)、溫度($35 - 50^\circ\text{C}$)、紙漿濃度(3 - 10%)、時間(1.5 - 4.0 h)與酵素劑量(5 - 20 IU/g)參數評估最佳的反應條件。酵素處理後將紙漿進行過濾，並分析濾液在280 nm下的吸光值(濾液中的木質素含量)與還原糖釋出量。紙漿再經清洗、擠乾與乾散等步驟後進行卡巴值與紙力分析。對照組紙漿也會進行相同步驟而不添加任何酵素，LXS處理時不會添加中間介質，LMS處理時會添加0.5%的紫脲酸並通入氧氣(0.3 Mpa)。

漆酶的活性測定方法是根據Bourbonnais與Paice的研究論文進行(1988)，反應溶液的總體積為3 mL，包括醋酸鈉緩衝溶液(0.1 mol、pH 4.5)、2,2'-聯氮雙(3-乙基苯並噻唑啉-6-磺酸)二銨鹽(2,2'-azinobis(3-ethylbenzthiazoline-6-sulfonate); ABTS)0.03%(W/V)與0.1 mL的酵素液(經過適當稀釋)，監測在波長415 nm下反應10分鐘的吸光值變化，觀察ABTS被氧化的程度，而一個活性單位定義為一定量的漆酶每分鐘可氧化1 μmole 的ABTS。

濾液中的還原糖定量分析是根據Chen等人(2002)的研究方法測定，利用二硝基水楊酸(3,5-Dinitrosalicylic acid; DNS)法測定，在鹼性條件下與還原糖共熱(100°C)後，二硝基水楊酸(黃色)會還原成紅棕色的3-氨基-5-硝基水楊酸(3-amino-5-nitrosalicylic acid)，並使用分光光度計測定溶液在波長540 nm處的吸光值，在一定範圍內紅棕色的深淺會與還原糖濃度成正比，因此必須製備葡萄糖溶液的檢量線後將還原糖含量定量之。木質素含量分析是將數滴的三氯乙酸滴入濾液中並調整pH至9.0，離心後將上清液稀釋10倍並用UV-751光譜儀測量在280 nm下的吸光值。

紙漿經酵素處理後的全纖維素、卡森氏(Klason)木質素、醇苯萃取物與五碳醣含量分析方法是依照國家林業的標準方法進行，酸可溶木質素是用分光光度計進行測定，脫木質素的攻擊選擇性則是依據酵素處理後紙漿中的全纖維素與Klason木質素含量比例來評估。

紙漿的收率、白度與強度性質會根據國家標準方法測定，紙漿會經過磨漿至叩解度 30°SR (約游離度440 mL)，再抄製成基重 60 g/m^2 的手抄紙。

結晶度的測定是取少量的紙漿製成錠，再以DMAX-3B X射線繞射儀分析，相對結晶度的計算公式為(I002-IAM)/I002，I002與IAM分別為結晶區(002)晶面繞射時的最大強度與非結晶區在繞射角度 $2\theta = 18^\circ$ 的散射強度。而酵素處理與未處理的紙漿均採用SEM-505電子顯微鏡拍攝SEM圖。

(三)、磨漿改善酵素處理的試驗步驟

紙漿的磨漿條件為20 g絕乾重紙漿、濃度10%、刀盤壓力 3.34 N/mm 、刀距為0.2 mm，而叩解度的測定會依據ISO 5267-1:1999標準方法使用蕭波式叩解度儀(Schopper-Riegler tester)測定。

酵素處理同樣取20 g絕乾重紙漿進行，處理的條件為紙漿濃度5%、pH 4.2、溫度 45°C 、反應時間1 h，調整pH值的緩衝溶液為醋酸鈉緩衝溶液(0.1 mole)，酵素處理是在塑膠袋進行，並會放入攪拌器攪拌，漆酶劑量為3、6、9 IU/g(對紙漿絕乾重)，處理完畢後紙漿會用布氏漏斗進行過濾，並用蒸餾水清洗、攪拌後測定紙漿性質，對照組紙漿也以相同條件處理僅未添加酵素，表1顯示個處理條件的方法。

表1. 小麥秸稈紙漿的酵素處理及漂白處理方法 (Lian et al., 2012)

NO	Sample code	Conditions
1	Original	Pulp without mechanical pulping and no treatment
2	Refining	Pulp with prior mechanical pulping and no treatment
3	Control	Pulp with prior mechanical pulping and treatment(no enzymatic)
4	LXS	Pulp without mechanical pulping + enzymatic treatment
5	Refining + LXS	Pulp with prior mechanical pulping + enzymatic treatment
6	H	Pulp with prior mechanical pulping + chemical bleaching
7	LXS+H	Pulp without mechanical pulping + enzymatic + chemical bleaching
8	Refining + LXS+H	Pulp with prior mechanical pulping + enzymatic + chemical bleaching

小麥秸稈漿的漂白流程為單段的次氯酸鹽漂白，紙漿在漂白前會先散漿(10000轉)，用布氏漏斗過濾後放入雙層的塑膠袋中，加入次氯酸鹽後調整紙漿濃度至5%，最後放入38℃的熱水浴中漂白2 h，漂白完畢後紙漿會進行過濾並用蒸餾水清洗。

經酵素處理與未處理的紙漿會進行鹼萃處理，隨後測定紙漿中的卡巴值，因為被漆酶降解的木質素碎片或醜體仍殘留在紙漿中，若未萃出這些木質素碎片則難以判斷酵素處理後的結果。鹼萃段的條件為紙漿濃度10%、氫氧化鈉添加量1%、溫度70℃、處理時間1.5 h，卡巴值會依照T236 cm-85標準方法進行。紙漿的收率、白度與手抄紙的物理性質會根據TAPPI的標準方法測定，紙漿黏度會根據ISO 5351/1標準方法測定。此研究的結晶度測定與SEM圖拍攝方法同上述。

四、結果與討論

(一)、漆酶與木聚醣酶共處理的結果

酵素處理的關鍵在反應條件是否為最佳化，因此在LXS處理後的紙漿會評估其濾液中的可溶性木質素與還原糖含量，結果顯示於圖1至圖4與表2中，用來判定LXS的最佳反應參數。

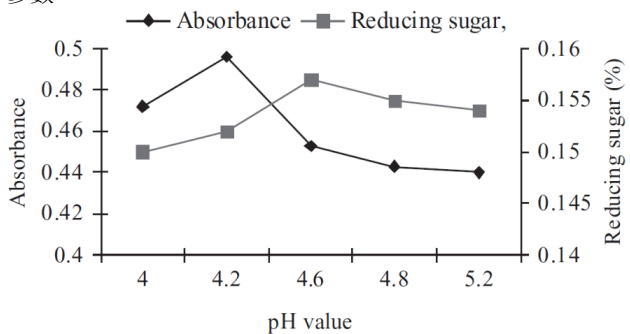


圖1. 處理液pH值對LXS脫木質素的影響(You et al., 2008)

酵素處理條件:溫度45℃、濃度3%、處理時間2 h、LXS 酵素劑量10 IU/g

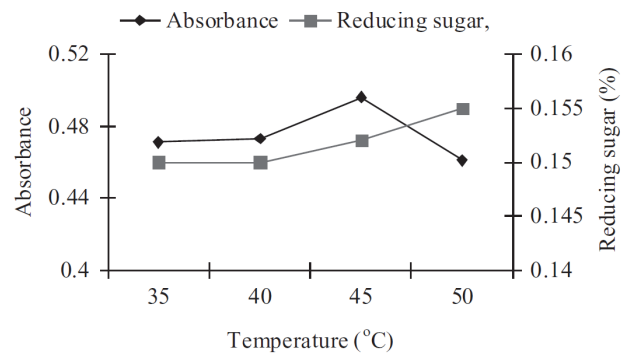


圖2. 處理溫度對LXS脫木質素的影響(You et al., 2008)

酵素處理條件:pH 4.2、濃度3%、處理時間2 h、LXS酵素劑量10 IU/g

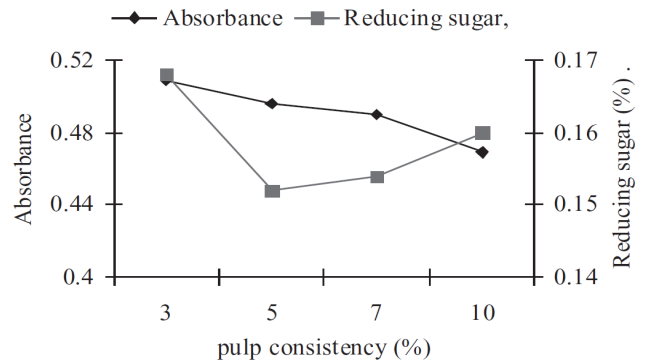


圖3. 紙漿濃度對LXS脫木質素的影響(You et al., 2008)

酵素處理條件: 溫度45℃、pH 4.2、處理時間2 h、LXS 酵素劑量10 IU/g

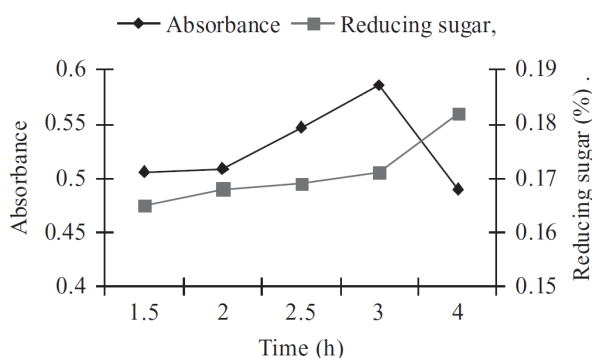


圖4. LXS處理時間對脫木質素的影響(You et al., 2008)

酵素處理條件: 溫度45°C、pH 4.2、濃度3%、LXS酵素劑量10 IU/g

圖1顯示在pH 4.2時，LXS處理後的濾液有最高的木質素含量與較低的還原糖含量，顯示脫木質素能力高且對半纖維素降解的程度較低，對半纖維素的降解主要是要提升漆酶對木質素的可及性，因此只要稍微修飾便可，若降解程度太高反而招助收率損失，而pH 4.2為本次LXS處理的最佳處理pH值。圖2顯示溫度在一定範圍內，木質素與還原糖的釋出量會隨著溫度的提升而增加，但是木質素的含量在45°C時會達到最大值，隨著溫度的上升脫木質素的效果會開始下降，代表漆酶在45°C以上活性會慢慢變差，而木聚醣酶的活性則是

在50°C時達到高峰。紙漿的濃度也會影響到酵素的反應速率，一般來說較高的紙漿濃度與較高的酵素濃度會有利於脫木質素反應，但是高濃度的條件會導致紙漿與酵素混合不均使酵素反應難以均勻。圖3顯示隨者紙漿濃度的提升木質素與還原糖的含量皆有降低的趨勢，而濃度固定在3%時兩者含量會達到最大值，代表LXS處理適合在低濃度條件下進行。反應時間也是重要的參數之一，反應時間太短則無法充分的降解木質素，反應時間太長會增加能源的消耗與減少製程的產量。圖4顯示濾液中木質素含量隨著處理時間增加而上升，在反應第3小時達到最大值，隨後會開始下降，可能是溶解出之木質素又吸附到紙漿上之故。

表2顯示LXS處理時添加的酵素劑量對脫木質素與紙漿性質的影響(以漆酶的劑量為準)，添加的酵素劑量越多則濾液中的木質素與還原糖含量也會越高，收率會隨著酵素劑量提高而下降，紙性因而獲得改善，但劑量在達到10 IU/g時紙性改善的幅度開始降低，伴隨而來的是收率會明顯下降，因此LXS處理的最佳添加劑量為10 IU/g。雖然LXS的酵素液可能也含有纖維素酶，但表2顯示這些微量的纖維素酶並不會對紙力造成不利的影響，反而經LXS處理後的紙力會比未處理的紙漿還好，當酵素劑量為10 IU/g時，紙漿的破裂指數、斷裂長度與撕裂指數分別提升了33.3%、25.0%、21.9%。

表2. 不同酵素劑量對紙漿性質影響(You et al., 2008)

Enzyme dosage /IU·g ⁻¹	0	5	10	15	20
Absorbance value	0.383	0.551	0.586	0.596	0.618
Reducing sugar/%	0.159	0.162	0.171	0.174	0.179
Burst index/kpa·m ² ·g ⁻¹	2.1	2.2	2.8	3.1	3.2
Breaking length/km	3.6	4.4	4.5	4.6	4.7
Tear index /mN·m ² ·g ⁻¹	12.8	14.3	15.6	15.9	16.1
Yield/%	99.4	98.0	97.8	97.0	95.3
Beating degree/ ^o SR	31.0	30.5	31.4	31.2	30.0

漆酶可以氧化酚類化合物，同時將氧氣還原成水分子，但是由於本身的氧化電位較低(300-800 mV)，因此漆酶無法直接降解非酚類的木質素結構(Bajpai, 1999)，這些非酚類的木質素在木材中佔總木質素的90%左右，在未漂白硫酸鹽紙漿的殘餘木質素中佔了50-70%，因此需要低分子量、高氧化

還原電位的化合物作為電子的中間載體來傳遞電子，有了中間介質的存在，漆酶的催化氧化能力因而提升。下述評估漆酶、LMS與LXS處理的脫木質素效率時均採用pH 4.2、溫度45°C、紙漿濃度3%、處理時間3 h為處理條件。

表3為比較不同漆酶處理後的結果，未添加任何酵素的

對照組濾液中仍有一定含量的木質素與還原糖，而漆酶與LMS處理未添加木聚醣酶，所以濾液中還原糖含量並沒有再增加的傾向，而LXS處理時隨著酵素劑量的提升，濾液中的還原糖量也會跟著上升。在漆酶的添加劑量皆為10 IU/g時，LMS與LXS在280 nm下的吸光值增加量為漆酶處理段的6

倍。上述數據顯示漆酶需要氧氣與中間介質的輔助才能有效的降解木質素，但同時擁有木聚醣酶與漆酶的LXS系統中不需要中間介質的輔助也能達到此效果。

表3. 漆酶、LMS、LXS的脫木質素能力比較(You et al., 2008)

Enzyme treated pulp	Enzyme dosage/IU·g ⁻¹	0	5	10	15	20
L	Absorbance value	0.383	0.386	0.413	0.437	0.493
	Reducing sugar/%	0.159	0.160	0.160	0.161	0.162
LMS	Absorbance value	0.383	0.558	0.569	0.590	0.608
	Reducing sugar/%	0.159	0.159	0.160	0.161	0.164
LXS	Absorbance value	0.383	0.551	0.586	0.596	0.618
	Reducing sugar/%	0.159	0.162	0.171	0.174	0.179

酵素處理條件:pH 4.2、溫度45°C、濃度3%、處理時間3 h。

表4為紙漿的化學組成分，包過未處理紙漿與經過不同酵素處理的紙漿結果，兩酵素處理都是在最佳條件進行而酵素的添加劑量為20 IU/g，可以發現經LMS與LXS處理後紙漿的木質素分別為降低了27%與28%，對木質素的攻擊選擇性是依據全纖維素的含量與Klason含量的比例進行評估。由兩者的結果可以觀察到酵素處理後會有較多的木質素被溶解，而碳水化合物佔的比例比較低，而LMS與LXS處理後紙漿有的少量的五碳醣被溶解，其中LXS降解的五碳醣量比較多，在LMS處理時被溶解的五碳醣應該來自於木質素碳水化合物複合物(Lignin-carbohydrate

complex；LCC)的脫木質素反應，當LCC被降解時所釋放出的一些低分子量木聚醣導致濾液中的五碳醣含量增加，在LXS處理中除了上述的LCC被降解之外，還有木聚醣酶自身的作用機制，因此濾液中的五碳醣含量才會比LMS高。經兩種酵素處理後全纖維素的含量沒有明顯變化，代表纖維素並沒有受到酵素降解，所以紙漿受到酵素處理後的紙力與纖維素的結晶度並沒有降低的情況。經過LMS與LXS處理後的醇苯萃取物含量分別降低了50%與25%，此結果有利於後續的漂白作業。

表4. 紙漿經酵素處理後的紙漿化學組成分(You et al., 2008)

Pulp	Original	LMS treatment	LXS treatment
Benzene alcohol extractive%	0.4	0.2	0.3
Klason lignin content/%	5.7	4.3	4.2
Acid soluble lignin content/%	1.0	0.6	0.6
Pentosan content/%	7.2	6.6	6.2
Holocellulose content/%	93.0	92.8	92.9
Delignification rate/%		26.9	28.4
Delignification selectivity		18.9	19.4

結晶度為紙漿纖維結構中結晶化區域所佔的百分率，隨著結晶度的提升，纖維的抗張強度、彈性模數、硬度、密度與尺寸安定性皆會增加。圖5為酵素處理後的纖維結晶度結果，未處理紙漿與經LMS與LXS處理後的紙漿纖維素結晶度分別為67%、68%、68%，顯示經LMS與LXS處理後的纖維

素晶體構造和結晶度並沒有改變，此結果證實雖然LXS系統中有纖維素酶的存在，但是對纖維的影響並不大，紙漿在經過酵素處理後結晶度仍然不變，因此推論為酵素處理後紙力沒有降低的原因。

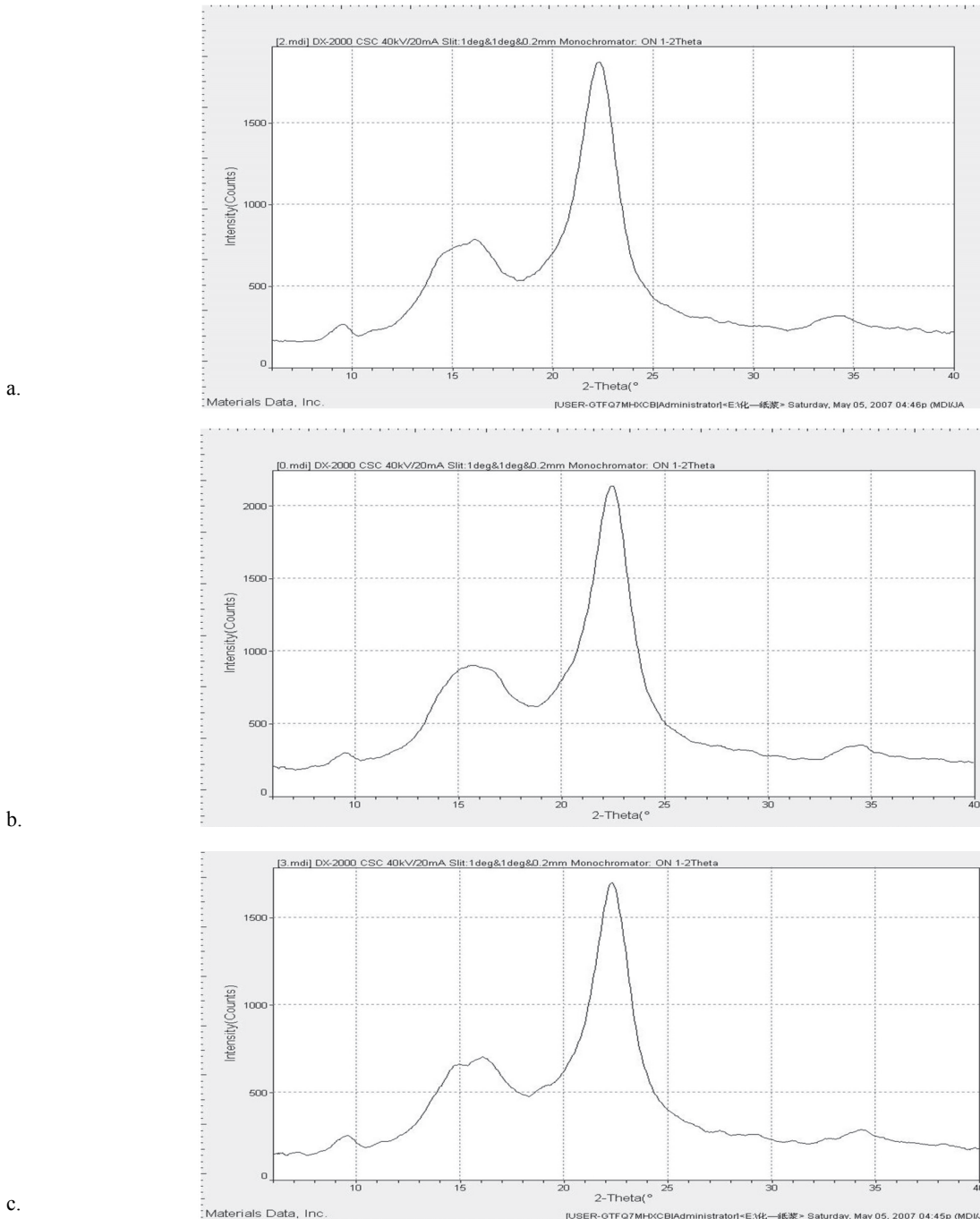


圖5. 酵素處理前後對紙漿纖維結晶度的影響(You et al., 2008)

a. 未處理紙漿 b. LMS處理紙漿 c. LXS處理紙漿

纖維在經過酵素處理後的微觀結構變化可藉由SEM圖觀察。圖6為紙漿的纖維表面與橫切面，包括未處理紙漿與經過LMS與LXS處理的紙漿，可以看到未處理的紙漿纖維較為平滑、未受破壞，而兩種酵素處理後的紙漿纖維表面較粗糙，並且可以看到細胞壁的橫切面上有許多小孔洞與裂縫，這些痕跡產生的原因可能是木質素的溶出。比較兩種酵素處

理的圖片可觀察到LXS處理後的孔洞與裂縫較多，可能是因為木聚醣酶處理導致纖維表面或細胞壁上的木聚醣與LCC結構上的變化(Wang,1993)。纖維結構的變化可做為酵素處理後能提升漂白藥劑的滲透能力，因而改善隨後漂白作業中的脫木質素能力，進而降低漂白藥劑的使用量而降低廢水的汙染負荷量。

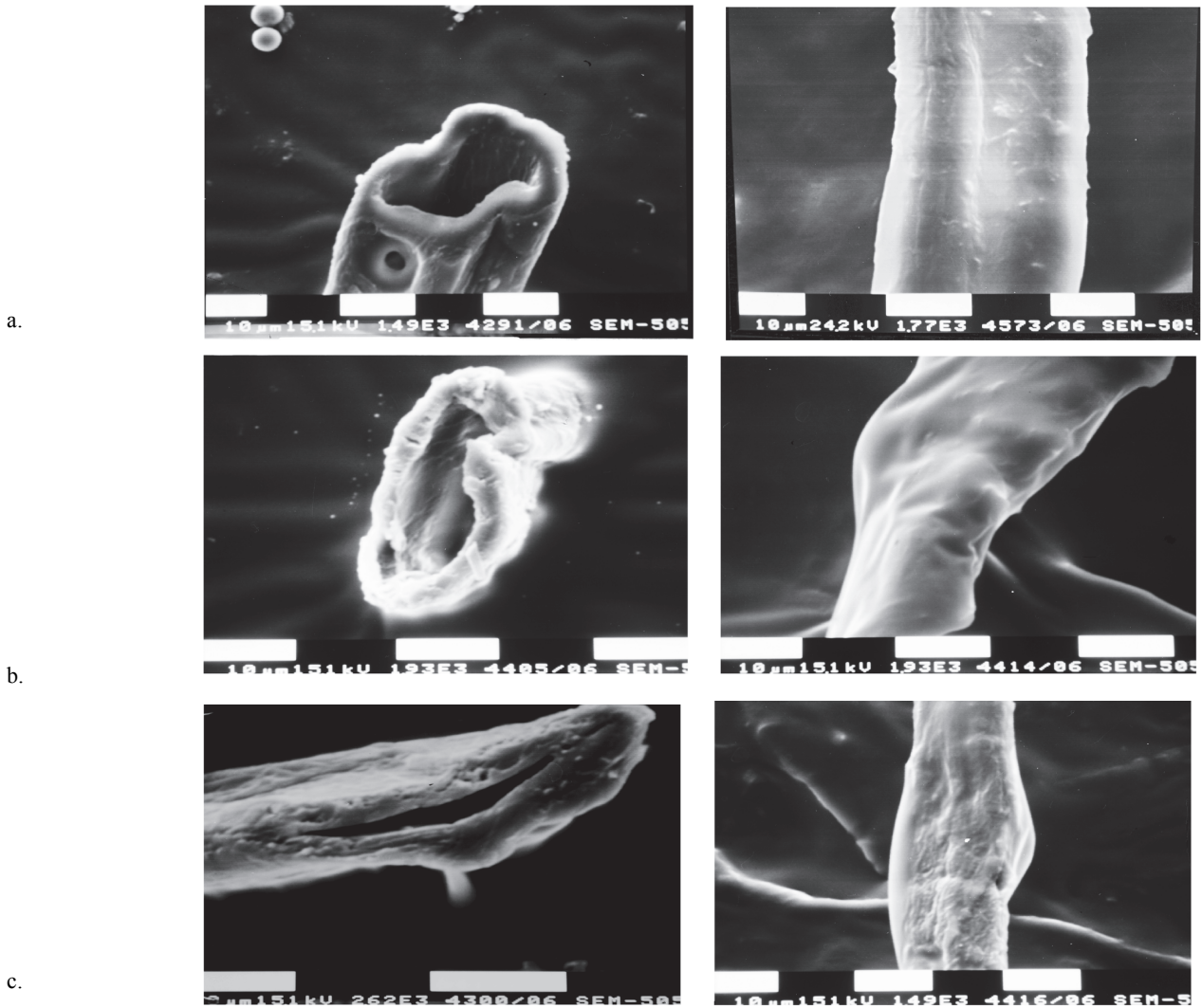


圖6. 酵素處理與未處理紙漿的纖維表面與橫切面SEM圖(You et al., 2008)

a. 未處理紙漿 b. LMS處理紙漿 c. LXS處理紙漿

表5為經酵素處理紙漿與未處理紙漿的物理性質，與對照組紙漿比較，兩種酵素處理紙漿的破裂指數、斷裂長度與撕裂指數都呈增加的趨勢，經酵素處理後去除木質素的量增加使纖維的可撓性增加、細胞壁產生剝落(圖6)。值得注意的是兩種酵素處理皆具有理想的紙力性質、藥劑消耗量、結晶度、脫木質素能力與對木質素的攻擊選擇性(表4)。此結果也

明確的說明LXS系統可以完全取代LMS的脫木質素處理，而LXS中存在木聚醣酶與漆酶，在酵素處理時不需要添加中間介質而可提升對脫木質素的反應。若要解釋為什麼LXS能直接的降解木質素，可能是木聚醣酶能降解LCC而達到以輔助漆酶的催化反應。

表5. 酵素處理後的紙漿性質(You et al., 2008)

Pulp	Original	LMS treated	LXS treated
Burst index/kpa·m ² ·g ⁻¹	2.1	2.7	2.8
Breaking length/km	3.3	4.5	4.5
Tear index/mN·m ² ·g ⁻¹	12.0	15.3	15.6
Yield/m ²	100	97.8	97.8
Brightness/% SBD	25.4	25.5	25.6
Beating degree/ ⁰ SR	30.6	31.2	31.4

(二)、磨漿改善酵素處理的結果

由上述的結果已經證實LXS處理擁有與LMS相同水準的脫木質素能力。接著探討藉由PFI磨漿後是否能在近一步改善LXS的脫木質素能力及改善紙漿在隨後漂白段的漂白能力。表6顯示紙漿經不同轉數磨漿再經過LXS處理的結果，紙漿在經過LXS後的卡巴值與收率會隨著磨漿轉數的增加而下降，當轉數從0增加至7000轉時，卡巴值從10.8降至9.7、脫木質素反應從25.5%提升至33.1%。推論為細胞壁在磨漿的過程中形態產生變化，初生細胞壁P層與次生細胞壁的S1層被分解破裂，同時纖維長度也會受到一定程度的修飾，P層與S1層富含大量的木質素，因此這些木質素在磨漿時隨著細胞

壁的分解而暴露在纖維的表面上，促進漆酶與木質素之間有較佳的可及性使得脫木質素反應的增加、收率降低。此外，磨漿程度越高則纖維的比表面積也隨之增加，使得漆酶與木質素之間的接觸機會增加，脫木質素反應也越高。當磨漿轉數達到28000轉時，卡巴值僅降低至9.4、收率降低為92.6%，顯示過度延長磨漿轉數無法產生更好的脫木質素效果，且收率比7000轉時還低2%。因此推論磨漿處理必須適當，除了脫木質素效果外還可能招致收率損失與能源消耗，磨漿轉數7000轉時較適於實驗的進行。與卡巴值與收率相比，磨漿後對紙漿的黏度與白度性質影響不大，漆酶氧化紙漿中的殘留木質素會提升了光吸收係數而降低白度，但又因為木質素的含量降低而兩者互相抵消。

表6. 磨漿轉數對LXS脫木質素的影響(Lian et al., 2012)

PFI revolutions	Beating degree (°SR)	Kappa number	Delignification (%)	Brightness (% ISO)	Viscosity (mL/g)	Yield (%)
0	23	10.8	25.5	38.3	959	95.2
7000	30	9.7	33.1	37.9	978	94.4
14000	37.2	9.5	34.5	37.4	982	93.6
28000	43.7	9.4	35.2	37.1	1017	92.6

圖7為漆酶添加劑量對卡巴值的影響，可以觀察到無論紙漿是否經磨漿處理，在低劑量的酵素處理後皆明顯降低，而添加劑量高於5 IU/g以上卡巴值便沒有進一步降低的趨勢，與未磨漿者相比，磨漿後經LXS處理能降低33.1%的卡巴值，而未磨漿經LXS處理後僅降低9.4%的卡巴值。

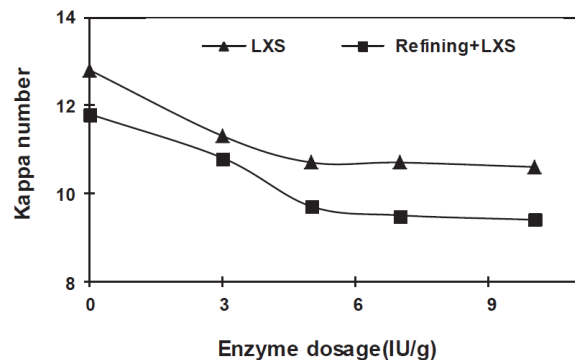


圖7. 酵素添加劑量對小麥秸稈紙漿的卡巴值影響(Lian et al., 2012)

圖8為酵素添加量與脫木質素程度的關係，圖中可更清楚觀察到脫木質素作用的改善，磨漿後經過LXS處理的脫木質素僅需添加3 IU/g的酵素便能與未磨漿紙漿添加5 IU/g劑量的結果相似。

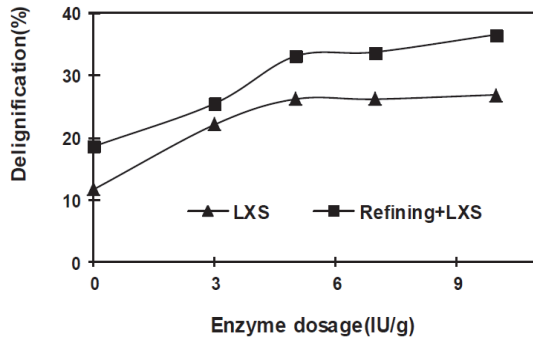


圖8. 酵素添加劑量對小麥秸稈紙漿的脫木質素能力影響 (Lian et al., 2012)

圖9為酵素處理後的紙將收率，未磨漿隨著漆酶劑量的提升，收率從96.6%降至94.8%。而磨漿過的紙漿會從95.9降

至93.4%，磨漿後的收率較低原因可能是磨漿時產生的微細纖維的流失及木質素的降解導致，在效果最好的5 IU/g條件下兩者的收率差異僅有0.7%。表7為不同漆酶劑量處理後的白度與紙漿的黏度性質，由表中可以發現磨漿之後兩性質均無明顯差異。

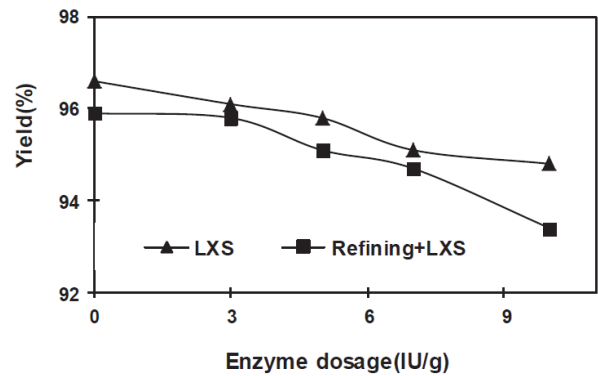


圖9. 酵素添加劑量對小麥秸稈紙漿的收率影響(Lian et al., 2012)

表7. 酵素添加劑量對小麥秸稈紙漿的收率與白度影響(Lian et al., 2012)

Enzyme dosage (IU/g)	Brightness (% ISO)		Viscosity (mL/g)	
	LXS	Refining + LXS	LXS	Refining + LXS
0	35.9	36.4	986	1008
3	36.1	36.3	990	1003
5	36.2	36.2	994	999
7	35.5	36.2	996	993
10	35.3	36.1	969	977

漂白的目的是為了去除殘留的木質素，並保留紙漿的收率在可接受的範圍內，而漂白時使用含氯漂白藥劑會造成嚴重的漂白廢水污染問題，因此酵素的漂白前處理就是為了降低漂白流程的有效氯使用量，以下探討小麥秸稈紙漿經過磨漿(7000轉)接著以最佳條件的LXS前處理，再進行次氯酸鹽漂白後的手抄紙白度與物理性質，評估磨漿後是否能真的改善酵素處理後的漂白能力。

表8為經過酵素與磨漿處理後的漂白結果，在有效氯添加量7%時，未磨漿的LXS紙漿與磨漿後的LXS紙漿的白度分

別比對照組紙漿高了3.7% ISO、5.6% ISO，在藥劑分別減量50.0%、64.3%的情況下能與對照組紙漿擁有相同白度(72.7% ISO)。而磨漿後的LXS處理在減量16.7%的劑量(有效氯添加量3%)情況下能與一般的LXS紙漿(有效氯添加量3.5%)有相同漂白結果。由上述結果顯示磨漿與酵素的共處理方式可進一步提升脫木質素能力與提升纖維的膨潤性，而藥劑需求量的降低代表漂白流程對環境污染程度的降低。

表8. 不同酵素及漂白前處理方式對小麥秸稈紙漿的白度與紙力影響(Lian et al., 2012)

Bleaching sequence	Effective usage of chlorine (%)	Brightness (% ISO)	Yield (%)	Breaking length (km)	Bursting index (kPa·m ² /g)	Tearing index (mN·m ² /g)
H ¹	7	72.6	90.6	3.7	2.1	6.3
	5	72.4	92.0	3.9	2.2	6.4
	3.5	68.1	93.8	4.0	2.3	6.5
LXS ² + H	7	76.3	89.6	4.5	2.9	6.4
	5	75.4	91.2	4.6	3.0	6.5
	3.5	73.2	92.6	4.7	3.1	6.6
Refining ³ + LXS + H	7	78.2	89.2	4.6	3.0	6.5
	5	77.2	90.3	4.6	3.0	6.5
	3.5	74.2	91.2	4.8	3.1	6.6
	3	73.2	92.6	4.8	3.2	6.7
	2.5	72.3	92.8	4.9	3.3	6.9

H: 次氯酸鹽漂白段，初始pH 10.5、紙漿濃度5%、溫度38°C、處理時間2 h， LXS: 漆酶與木聚醣酶共處理段，pH 4.2、紙漿濃度5%、溫度45°C、處理時間1.5 h、酵素劑量5 IU/g， Refining: 磨漿處理，紙漿濃度10%、轉數7000 rpm

表9.各種小麥秸稈紙漿的結晶度變化(Lian et al., 2012)

Pulp	Crystallinity %
Original	60.0
LXS	62.3
Refining	57.4
Refining+ LXS	61.9

表9為磨漿及LXS處理後的纖維素結晶度，未處理紙漿的結晶度為60.0%，而經過磨漿處理後的結晶度會降低至57.4%，可能是因為磨漿後微細纖維的含量增加，導致結晶度的下降。經LXS處理後紙漿的結晶度會提升至62.3%，而磨漿再經LXS處理後紙漿的結晶度仍會提升至61.9%，磨漿會使纖維壓潰分散並釋放出微細纖維，導致非結晶區域暴露的程度增加，因此降低纖維表面的結晶度，而磨漿後在漿過LXS處理時，紙漿中的微細纖維、木聚醣與木質素可能因酵素分解而去除，纖維的結晶度因而再度提升。

SEM圖能觀察到小麥秸稈漿經過磨漿與LXS處理後的微觀結構變化，圖10為紙漿纖維表面與橫切面SEM圖，圖中可觀察到纖維在未經過任何處理時表面是平滑且成固體

狀，經LXS處理後纖維表面會變粗糙且細胞壁上會有小孔洞與裂縫，磨漿後纖維有明顯的脫層與膨潤，磨漿後能提升LXS的可及性，因此磨漿後經LXS處理可觀察到脫層與膨潤的程度提升，代表漂白藥劑的滲透性能更進一步提升，在漂白時可有效地將木質素溶出並降低藥劑的需求量。

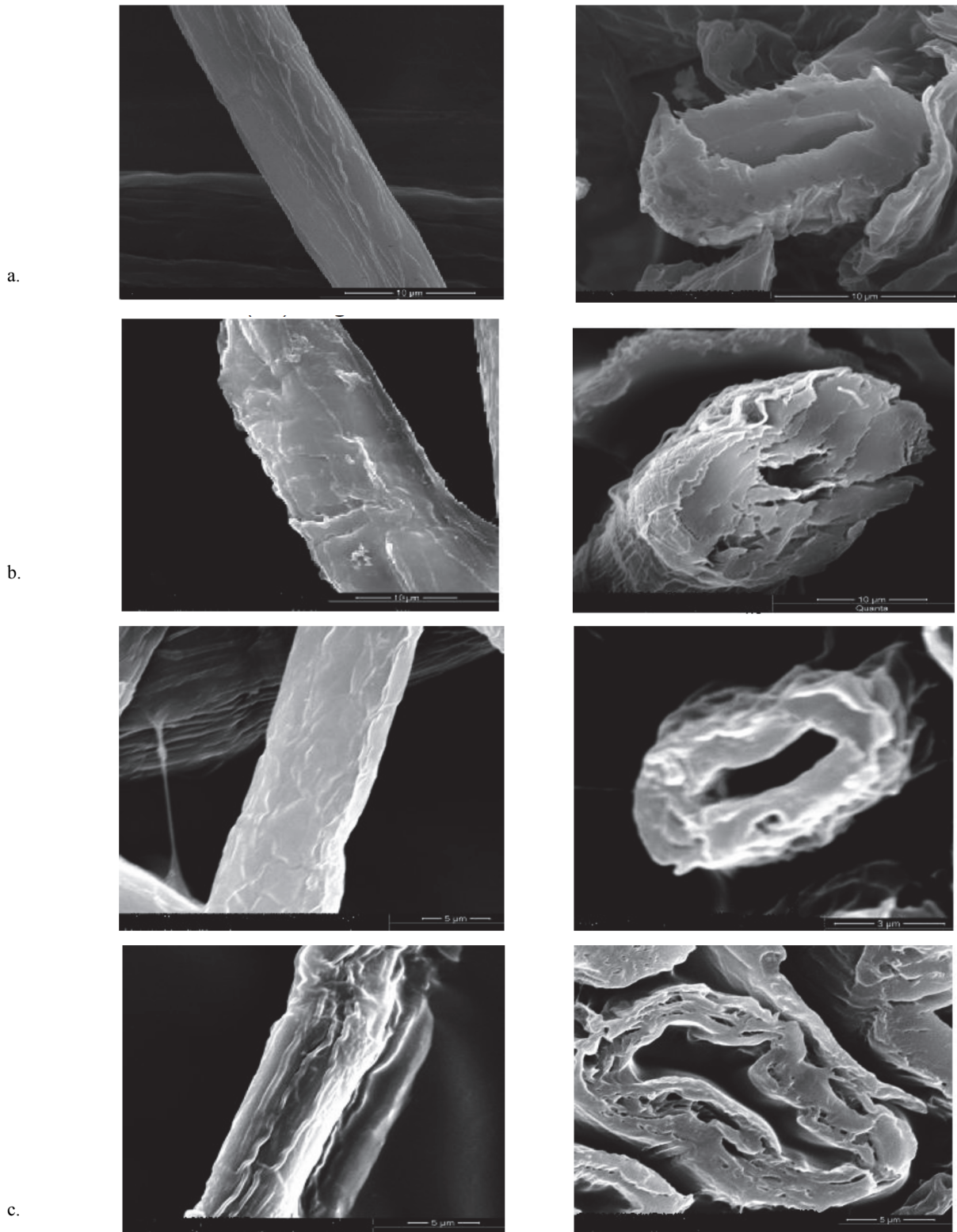


圖10. 小麥秸稈紙漿的纖維表面與橫切面SEM圖(Lian et al., 2012)

a. 未處理紙漿 b. LXS處理紙漿 c. 磨漿處理紙漿 d. 磨漿+LXS處理紙漿

五、結論

由酵素處理的結果顯示LMS與LXS處理後紙漿的木質素分別降低了27%、28%，醇苯萃取物也分別降低了50%、25%，皆有利於後續的漂白作業，而收率僅輕微的下降。

在紙力方面，LMS與LXS處理後的纖維結晶度皆為68%，比未處理紙漿高了1%，因木質素與木聚醣被去除才會導致結晶度上升，而破裂指數分別增加28.6%、33.3%、斷裂長度分別增加36.4%、36.4%、撕裂指數分別增加27.5%、30.0%，這些結果證實LXS可以完全取代LMS處理，因不須添加中間介質所以能大幅度降低處理成本。

以磨漿改善酵素處理的結果顯示輕微的磨漿的確能增加脫木質素效果，磨漿7000轉的LXS處理紙漿卡巴值比未磨漿的LXS處理紙漿低了10.2%，隨著磨漿程度的提升，脫木質素效果會逐漸降低且收率損失嚴重。

經次氯酸鹽漂白後，在有效氯7%的處理條件下未磨漿與磨漿過的LXS處理紙漿分別比對照組紙漿多了3.7% ISO、5.6% ISO，在藥劑分別減量50.0%、64.3%時，能與對照組紙漿有相同白度(72.7% ISO)，而磨漿後的LXS處理在減量16.7%的藥劑量(有效氯添加量3%)情況下能與一般的LXS紙漿(有效氯添加量3.5%)有相同漂白結果(73.2% ISO)，因為富含大量的木質素P層與S1層在磨漿時會被破壞，使木質素暴露在纖維表面上而提升漆酶攻擊木質素的機會。

六、參考文獻

1. Bourbonnais, R. and M. G. Paice (1988) Varatryl alcohol oxidases from the lignin-degrading basidiomycete pleurotus sajor-caju. *J. Biochem* 255:445-450.
2. Bajpai, P. (1999) Application of enzymes in the pulp and paper industry. *Biotechnol Prog* 15(2):147-157.
3. Lian, H. L., J. X. You and Z. N. Lian (2012) Effect of prior mechanical refining on biobleaching Of wheat straw pulp with laccase /xylanase Treatment. *Bioresources* 7(3):3113-3124.
4. Wang, P. (1993) *Wood Chemistry*. Chinese Light Industry Press: Beijing 102.
5. You, J., J. J. Meng, X. X. Chen and H. L. Ye (2008) Study on direct delignification with laccase/xylanase system. *Journal of Wood Chemistry and Technology* 28: 227-239.

*周家寬, 中興大學森林系碩士班研究生

* Ku-Kuan Chou, Master student, Dept. of Forestry, National Chung-Hsing University.

** 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