

白腐菌对纸浆漂白的研究进展*

赵德清 林 鹿 蒋李萍

(华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室 广州 510640)

摘要: 综述了白腐菌对纸浆的漂白作用。包括用于纸浆漂白的白腐菌类型, 白腐菌漂白纸浆的纸浆类型, 白腐菌漂白纸浆的工艺装置, 以及微生物漂白存在的问题和前景。

关键词: 白腐菌, 漂白, 纸浆, 木素, 酶

中图分类号: Q93 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-2654 (2003) 06-0097-04

STUDIES ON BLEACHING OF PULP BY WHITE-ROT FUNGUS

ZHAO De-Qing LIN Lu JIANG Li-Ping

(State Key Lab of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract: This article summarizes the bleaching of pulp by white-rot fungus, including the type of white-rot fungus, the type of pulp, the equipment used to bleach by white-rot fungus, and some problems and prospect in practical application by white-rot fungus.

Key words: White-rot fungus, Bleaching, Pulp, Lignin, Enzyme.

一些微生物包括真菌、细菌、放线菌对木质纤维具有降解作用。其中真菌可以通过孢子或菌丝感染木质纤维, 然后以特异性的酶进攻纤维细胞壁, 造成木质纤维降解, 根据木质纤维降解后的形态不同, 可将此类降解菌分为: 白腐菌 (*White-rot fungi*)、褐腐菌 (*Brown-rot fungi*) 和软腐菌 (*Soft-rot fungi*)。白腐菌和褐腐菌属于担子菌 (*Basidiomycetes*), 软腐菌属于子囊菌 (*Ascomycetes*) 和半知菌 (*Fungi imperfecti*), 其中褐腐菌只能攻击和降解细胞壁中的纤维素部分, 而软腐菌仅作用于细胞中的半纤维素, 只有白腐菌是自然界中唯一一类具有独立降解木素能力的微生物。

1 白腐菌的类型及降解木素的机理

白腐菌属于担子菌 (*Basidiomycetes fungi*)。目前研究及应用较多的白腐菌有: 黄孢原毛平革菌 (*Phanerochaete chrysosporium*)、杂色云芝 (*Trametes versicolor*)、粪生黑蛋巢菌 (*Cyathus sterreus*)、多年层孔菌 (*Fomes annosus*)、木灵芝 (*Candelia ostale*)、贝壳状革菌 (*Panus conchatus*)、糙皮侧耳菌 (*Pleurotus*)、射脉齿菌 (*Phlebia radiata*) 等。

白腐菌降解木素的机理是: 在适宜的条件下, 白腐菌的菌丝开始生长, 菌丝在生长蔓延的过程中分泌出大量的胞外氧化酶, 其中关键的两类过氧化物酶——LiP 和 MnP, 在分子氧的参与下, 依靠自身形成的 H_2O_2 , 触发启动一系列自由基链反应, 使木素结构中的苯环发生单电子氧化反应形成阳离子基团, 而后发生一系列自发反应而降解。这些降解过程包括甲氧基的脱除、 $C_\alpha - C_\beta$ 键、 $C_\beta - C_\gamma$ 键以及烷基芳基醚键的断

* 国家自然科学基金资助项目 (No.30170031)

Project Granted by Chinese National Natural Science Fund (No.30170031)

收稿日期: 2003-01-07, 修回日期: 2003-06-08

裂,直至苯环的开环裂解等。木素的降解产物继而再被菌丝体吸收,最终氧化成为二氧化碳和水(图1)。

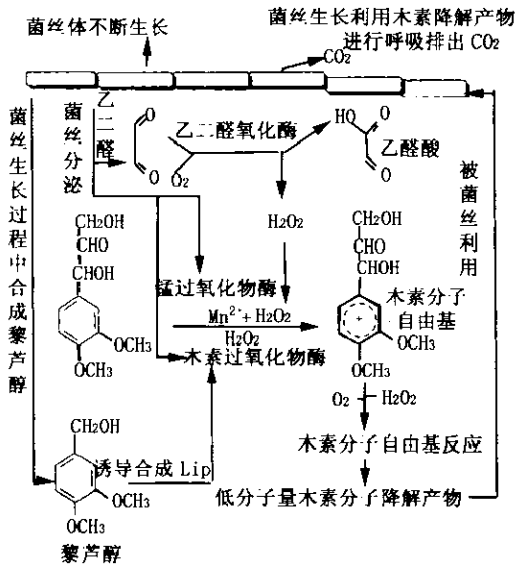


图1 白腐菌菌丝生长和对木素降解过程

2 白腐菌漂白纸浆的种类及漂白效果

1979年,美国的 Kirk 和 Yang 报道^[1],用白腐菌 *Phanerochaete chrysosporium* 直接处理硫酸盐纸浆,接着进行碱抽提,发现浆中部分木素被降解,虽没有直接的漂白效果但可减少后续漂白用氯量 27%。此后,白腐菌用于纸浆漂白的研究开始逐渐丰富起来。1989年,加拿大的 M.G.Paice^[2]等人利用 9 种白腐菌在通氧、搅拌的培养条件下直接漂白阔叶木硫酸盐浆(HWKP)。结果表明:白腐菌 *Coriolus versicolor* 处理阔叶木硫酸盐纸浆 5d,白度可以增加 15% 达到 48% ISO,同时 Kappa 值从 11.6 降到 7.9。

1990年, Ian D Reid 和 M G Paice 等人^[3]研究用白腐菌 *Trametes (Coriolus) versicolor* 漂白针叶木云杉和松木硫酸盐浆(SWKP)。研究表明:在搅拌的培养条件下, *Trametes versicolor* 能降解未漂 SWKP 浆中的木素,提高其可漂性。

1991年,日本的 Koki Fujita、Ryuichiro Kondo 和 Kokki Sakai^[4]等人利用 4 种白腐菌 (IZU-154、*Coriolus versicolor*、*P. chrysosporium* 和 *C. hirsutus*) 处理 HWKP 浆,发现 IZU-154 最具漂白效果。用白腐菌 IZU-154 预处理 5d,纸浆白度由 28.3% 增至 52%,同时 kappa 值由 20.9 降至 8.5。预处理 11d,浆的白度增至 63%,kappa 值降至 5.7。菌处理 (F) 和化学漂白 (CED) 结合,可以将浆的白度提高至 88%,得率 94%。

1992年, S. Murata、R. Kondo 和 K. Sakai 等人^[5]利用白腐菌 IZU-154 处理氧漂后的 HWKP 浆,结果表明:白腐菌在漂白纸浆的同时使纸浆的 kappa 值下降。经白腐菌预处理 3d 和 5d 后,浆的白度分别提高了 17% 和 22%。IZU-154 用于 FEP 无氯漂白中,菌预处理 (F) 3d, E 段 NaOH 浓度 2%, P 段 H₂O₂ 浓度 5%,漂后浆的白度达到 86.3%。F 段 5d,再经碱抽提后,浆的白度可达 87.3%。同传统的 OCED 漂白相比, OFEP 漂白浆的光学性能和物理性能均有很大的改善。

印度的 Vibha Mehta 和 Jugal K. Gupta 等^[6]用白腐菌 *P. chrysosporium* 直接漂白 8 种 KP 纸浆。结果表明:菌处理 72h 后,竹浆、桉木浆、Khar 草浆的 kappa 值分别降低了 66.7%、54.7% 和 54.1%,浆的抗张强度、耐破指数、裂断长均有提高,只是撕裂指数和零距抗张强度有所下降。

日本的 Koki Fujita、R Kondo 和 Kokki Sakai 等人^[7]利用白腐菌 IZU-154、*Pchrysosporium* 和 *C. hirsutus* 处理 SWKP 浆。用 IZU-154 预处理 5d,不经碱抽提,浆的白度由 23% 增至 27%,kappa 值由 40 降至 21.7;经 12d 预处理,白度达到 52%,kappa 值降至 6.9。

1997 年, 日本的 A Nezamoleslami 和 Kyoji Suzuki 等人用白腐菌 *P. chrysosporium* 处理中国红麻皮和日本红麻皮 soda-AQ 浆^[8]。预处理 6d, 未漂中国红麻皮浆 kappa 值由 6.3 降至 4.2, 白度由 45% 升至 64%。在同样的处理条件下, 日本红麻皮 soda-AQ 浆 kappa 值由 21 降至 7, 白度由 21% 升至 41%。

3 白腐菌的培养装置及纸浆漂白系统

1992 年, Frederick S. Archibald^[9] 设计了一种可控的菌-浆交换装置 (CEA, Controlled Exchange Apparatus)。在这个装置中 (图 2), *T. versicolor* 分泌的胞外酶穿过隔膜过滤器进入一个小室中 (图中 8 所示), 漂白后可将纸浆白度提高 9%。Archibald 发现, 在漂白中, 当发生由白腐菌分泌的过氧化物酶催化单电子的氧化反应时, 并没有发现有过氧化物酶的存在, 这似乎表明白腐菌对纸浆的漂白作用并不需要菌和浆的直接接触。

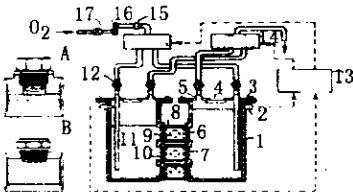


图 2 可控交换装置 (CEA)

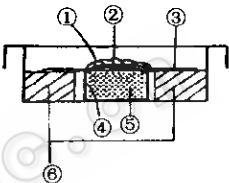


图 3 带有隔膜过滤器的漂白装置

1994 年, R Kondo^[10] 等人利用一种带有隔膜过滤器的漂白装置漂白 HWKP 浆, 如图 3 所示。(注: ①白腐菌②未漂浆片③隔膜过滤器④微型培养皿⑤琼脂培养基⑥含 0.01% 五氯苯酚的琼脂层) 菌培养系统由两个同心的琼脂层组成, 外琼脂层含有 0.01% 的五氯苯酚灭菌剂, 内琼脂层含有一些营养物质。隔膜过滤器有两种, 一种是纤维素硝酸盐隔膜, 一种是聚碳酸酯隔膜。每一种隔膜都被粘在未漂 KP 浆的表面和琼脂外层表面。菌丝边上有一个带孔的小圆盘置于隔膜过滤器上面, 在 30℃ 条件下处理 3 ~ 7d, HWKP 浆便达到理想的漂白效果。

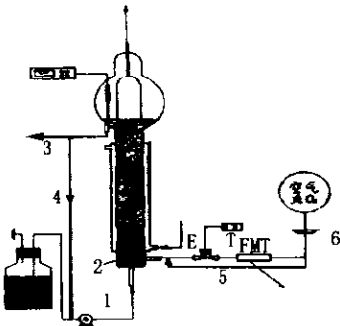


图 4 白腐菌固定化床生物反应器

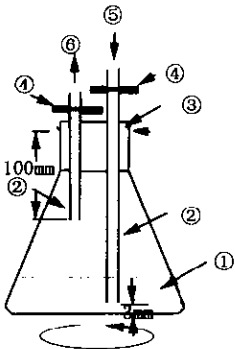


图 5 白腐菌摇瓶培养装置

1998年, M.T. Moreira^[11]等人研究了白腐菌在固定流化床生物反应器中的连续生产木素降解酶(MnP)的情况(图4注:1-进料流, 2-玻璃球, 3-排出蒸汽, 4-循环流, 5-连续氧化作用, 6-灭菌后的过滤器)。这个反应装置将内部固、液、气三相分离区结合在一起以利于菌丝球的沉降和必要时出口处气流的循环。通过测温器调节循环水的温度保持在37℃, O₂以一种脉冲方式(1.5cm³/min)进入反应器中。一种含有电磁阀的脉冲装置安装在氧化流程中, 电磁阀安装在可伸缩的隔膜管(FMT)末端, FMT由一个循环计时器控制。溶解的O₂在出口气流中被持续的送进反应器的培养基中。

2001年, 日本的H.C. Ha和Y. Honda^[12]等人报道了白腐菌 *Pleurotus ostreatus* 在小球培养条件下产生锰过氧化物酶的情况(图5)。(注:①培养基②玻璃管③硅树脂塞④过滤器⑤氧气⑥气体出口)。*Pleurotus ostreatus* 在液体培养基和固体培养基上都可以良好的生长。500mL的锥形瓶中含有200mL的液体培养基, O₂通过过滤器后进入锥形瓶中。整个培养和漂白过程均在直径40mm的振荡培养机上进行, 转速120r/min, 温度28℃。

4 白腐菌应用于纸浆漂白的优缺点和前景展望

白腐菌用于纸浆漂白有4个特点:(1)是能彻底降解木素生成CO₂, 而细菌至多将20%木素碳转化为CO₂; (2)是木素降解主要是氧化反应, 产物中不出现木素单体; (3)是木素降解本身不提供菌生长所需的碳源和氮源, 需提供另外的碳源和氮源; (4)是漂白后纸浆的白度及其它物理性能均优于传统的化学漂白方法, 漂白废液污染负荷大大降低, 化学品的消耗明显降低。

但白腐菌漂白也存在不少问题, 主要表现在:(1)漂白时间长。目前, 利用白腐菌漂白的最短时间是3d, 这对于工业化生产来说还有待改善; (2)连续化培养生产各种白腐菌的生物反应器尚待进一步研究和改善; (3)不同的浆种, 需要不同种类的白腐菌才能达到最佳漂白效果, 白腐菌菌种的选育、筛选、培养和工业化生产也是需要解决的关键问题之一; (4)白腐菌漂白纸浆的作用机制尚待进一步研究。

目前, 白腐菌用于纸浆漂白在国内外还没有工业化, 而实验室研究一直在不停地进行。很明显, 一旦白腐菌漂白纸浆的作用时间缩短, 以及其它问题得到妥善解决, 白腐菌漂白纸浆实现工业化最终将成为现实。

参考文献

- [1] Kirk T K, Yang H H. *Biotechnol Lett*, 1979, **1**: 347~352.
- [2] Paice M G, Jurasek L, Ho C, *et al.* *Tappi J*, 1989, **72** (5): 217~221.
- [3] Reid I D, Paice M G, Ho C, *et al.* *Tappi J*, 1990, **73** (8): 149~153.
- [4] Fujita K, Kondo R, Sakai K. *Tappi J*, 1991, **74** (11): 123~127.
- [5] Murata S, Konda R, Sakai K. *Tappi J*, 1992, **75** (12): 91~94.
- [6] Mehta V, Gupta J K, Jauhari M B. *Tappi J*, 1992, **75** (8): 151~152.
- [7] Fujita K, Kondo R, Sakai K, *et al.* *Tappi J*, 1993, **76** (1): 81~84.
- [8] Nezamoleslami A, Suzuki K, Nishida T, *et al.* *Tappi J*, 1998, **81** (6): 179~183.
- [9] Archibald F S. *Holzforschung*, 1992, **46** (4): 305~310.
- [10] Kondo R, Kurashiki K, Sakai K. *Appl Environ Microbiol*, 1994, **60** (3): 921~926.
- [11] Moreira M T, Palma C. *J Biotechnol*, 1998, **66**: 27~69.
- [12] Ha H C, Honda Y, Watanabe T, *et al.* *Appl Microbiol Biotech*, 2001, **55**: 704~711.