

漆酶在制浆造纸中的应用研究进展

吴明 冯启明 马海茵 黄欢欢 王志伟* 王双飞

(广西大学轻工与食品工程学院, 广西清洁化制浆造纸及污染控制重点实验室, 广西南宁, 530004)

摘要: 生物酶具有高效、专一、反应温和、环保等特点, 已广泛应用于食品、饲料、洗涤、纺织、造纸、制革、医药、石油等行业。其中, 漆酶具有良好的去木素效果而被应用于制浆造纸流程的诸多环节。例如, 将漆酶用在废纸脱墨、酶法漂白及助漂、胶黏物去除、纸张性能改善、废水处理等方面, 可减少化学品用量, 达到降低成本、减少环境污染的效果, 其应用领域越来越广泛, 具有较大的研究及应用价值。本文对漆酶在制浆造纸中的最新应用研究进展进行了综述, 提升了漆酶未来的研究方向。

关键词: 漆酶; 脱墨; 漂白; 胶黏物去除; 纸张性能改善; 废水处理; 生物质制备

中图分类号: TS74; Q55

文献标识码: A

DOI: 10.11981/j.issn.1000-6842.2019.02.66

随着国家对环境保护的日益重视以及人们环保意识的不断提高, 绿色生物酶技术在制浆造纸中的应用研究得到了越来越多的关注。其中纤维素酶、聚木糖酶、脂肪酶和果胶酶作为研究热点对象, 在酶法制浆、酶促打浆、酶促漂白、废水处理等领域都已有深入研究^[1-8]。漆酶是一种以单体糖蛋白的形式存在、含铜多酚的氧化酶, 能在不产生过氧化氢的情况下使分子氧直接还原成水^[9-11]。因漆酶(Laccase)具有直接攻击木素结构单元的能力, 可达到直接降低木素分子质量的效果而逐渐引起科研人员的关注; 漆酶在制浆造纸中的应用研究也更加广泛, 如废纸脱墨、纸浆漂白、胶黏物去除、纸张性能改善、废水处理及生物质制备等方面, 本文将近几年漆酶在制浆造纸中的最新科研应用进展进行论述。

1 漆酶降解木素机理

漆酶催化反应条件温和且反应所产生的唯一副产物为水, 是一种环境友好型的绿色催化剂, 且可以在介体存在条件下直接降解木素。因此, 研究漆酶对于传统制浆造纸工业工艺的改进具有积极意义。

漆酶的主要来源有真菌和细菌, 但在植物及高等动物体内也均有发现, 其中, 真菌漆酶在制浆造纸中的应用研究最为广泛。构成漆酶活性中心最小单元至少需要4个铜原子, 漆酶催化降解底物的机制在于漆酶活性中心上I型铜具有强吸电子能力, 在分子氧存在的情况下可以夺取底物中的电子向II型铜和III型铜

的三核中心传递, 分子氧在三核中心作为第二底物被还原成水, 同时生成反应活性很强的底物自由基, 可以进行自由基反应。在整个反应过程中, I型铜将单电子转移到三核中心便恢复到初始形态, 可以继续从底物中夺取电子, 因而在连续的单电子传递作用下, 底物的催化降解不断进行^[12]。

2 漆酶在废纸脱墨中的应用研究

为了减少环境污染、降低生产成本以及改善纸张性能, 酶法脱墨作为一种新型的生物脱墨技术引起了学者的广泛关注。漆酶可以有效地降解木素, 使纤维与纤维之间相互作用力减弱、纤维表面变得光滑并增加细小纤维的自由度。利用漆酶/介体体系降解纸浆中的木素, 一方面削弱纤维之间和纤维与油墨之间的连接, 在机械剪切力的作用下使纤维表面油墨被脱去, 纤维内部暴露, 进而逐次达到深度脱墨的效果^[13-15]; 另一方面漆酶/介体体系通过降解油墨连接来达到脱墨的目的^[16]。

漆酶单独作用时, 不能氧化芳香族化合物使油墨脱色^[17], 添加1-羟基苯并三唑、丁香酸甲酯等天然介体可以提高漆酶的氧化还原电势, 使其易与油墨粒子反应。Fillat等^[18]利用漆酶/介体体系对柔性油墨进行脱色实验时发现, 漆酶作用于不同纸浆时, 滤液脱色率不同; 实验结果表明, 漂白桉木浆中的油墨最易脱除, 漆酶/介体体系作用1h即可使蓝色油墨滤液脱色率达到96%, 作用6h可使洋红色油墨滤液脱

收稿日期: 2018-07-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(21868004); 广西自然科学基金项目(2017GXNSFAA198200)。

作者简介: 吴明, 女, 1994年生; 在读硕士研究生; 主要研究方向: 清洁化制浆造纸与污染控制。

*通信联系人: 王志伟, 助理教授; 主要研究方向: 清洁化制浆造纸与污染控制; E-mail: wangzhiwei@gxu.edu.cn。

色率达到86%，研究还发现纸张添加剂会影响漆酶的脱墨效果，添加碳酸钙会使漆酶脱墨效果降低40%以上，这也揭示了废纸生物脱墨效果差的原因。

为了优化废纸生物脱墨效果，Ibarra等^[19]将漆酶/介体体系与纤维素酶/半纤维素酶体系结合，对旧新闻纸(ONP)和旧杂志纸(OMP)进行脱墨。实验结果表明，该混合酶体系可以使回收的印刷纸板ISO白度提高3%，并降低残余油墨浓度；但不能使ONP和OMP手抄片ISO白度产生明显变化，说明不同酶组合只对特定废纸起作用。随着研究深入，有学者发现聚木糖酶和漆酶联合作用可较为经济高效地实现废纸脱墨^[20]，该聚木糖酶/漆酶联合酶体系可使纸张亮度提高21.6%，断裂长提高16.5%，化学品消耗量降低50%，有效残余油墨量(ERIC)降低73.9%。类似地，Gupta等^[21]首次将两种芽孢杆菌联合产生的漆酶和聚木糖酶应用在废纸脱墨研究中，使用该漆酶/聚木糖酶联合酶体系对ONP进行脱墨实验发现，与空白样相比，漆酶或聚木糖酶单独作用时，纸张各项性能改善不明显，而漆酶与聚木糖酶联合作用时，纸张断裂长提高了34.8%，ISO白度提高了11.8%，耐破度和撕裂度也有小幅度提高，处理后的纸浆游离度提高了17.8%且撕裂度没有降低，这也说明了联合酶体系在ONP脱墨中具有一定的优势。

综上，在废纸脱墨过程中，使用漆酶可以起到辅助脱墨并减少某些化学品用量的作用，对生态环境有积极的影响，且不同酶合理联合、协同的处理效果更佳。

3 漆酶在纸浆漂白中的应用研究

许多研究表明，在制浆过程中添加漆酶，尤其是白腐菌产生的漆酶，有利于脱除纸浆中的木素，以改善纸浆的可漂性，提高纸浆白度^[22]。在实际漂白过程中，用漆酶对纸浆进行预处理可以在保证纸浆性能的同时减少化学品用量。

漆酶在通氧气的条件下，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。由于漆酶的氧化还原电势较低，在单独作用时，只能氧化酚型木素结构单元；在氧化非酚型木素结构单元时，需要有合适的氧化还原介体，如紫脲酸、没食子酸、对羟基苯甲酸等。在介体存在的情况下，漆酶与介体形成漆酶/介体体系(LMS体系)，不同的漆酶/介体体系对木素的降解效果不同。现大多数研究者是利用LMS体系或复合酶体系进行生物酶漂白研究^[1,23-25]，也有研究人员对漆酶/介体体系氧化降解木素的机理进行

研究^[26-28]。

对漆酶/介体体系氧化降解木素的机理进行研究为后续科研工作的开展提供了理论支撑，为了研究漆酶/介体体系与酚型木素结构单元的反应，Hilgers等^[27]使用超高效液相色谱-质谱(UHPLC-MS)分析了酚型木素二聚体(GBG)的反应。研究发现，2,2'-联氮-双-3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸(ABTS)作为介体时，会导致GBG上C_α氧化以及GBG与ABTS的耦联，当ABTS接枝到酚型木素结构单元上时，漆酶的聚合反应将被抑制，漆酶单独作用及与1-羟基-苯并-三氮唑(HBT)介体共同作用时则不会出现这种现象，只会增加GBG之间的聚合。以上现象的发现为LMS体系选择最优介体提供了新思路。

Wang等^[28]在使用漆酶/介体体系对针叶木硫酸盐木素进行脱甲氧基化及其他改性实验时发现，反应过程中苯环上的甲氧基分裂释放甲醇，木素大分子上邻苯二酚结构被进一步氧化成易于聚合的醌结构，导致木素分子质量增加，脱甲氧基作用及醌型结构的生成均依赖于漆酶/介体体系，同时实验表明，漆酶/ABTS、漆酶/HBT及漆酶/2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO)介体体系均有良好的改性木素效果，其中漆酶/HBT及漆酶/TEMPO 2种介体体系能在不过分增加木素分子质量的情况下降低木素分子上甲氧基的含量。

单独使用漆酶/介体体系漂白和单独使用半纤维素酶漂白的情况下，都存在漂白反应时间较长的问题。因此，利用多种酶组成的复合酶体系可以在一定程度上解决这个问题。Bajpai^[29]和Saleem等^[30]的实验证明，白腐菌培养液用于纸浆漂白，可以在一定程度上减少纸浆漂白反应时间。

除此之外，还有学者发现漆酶与不同酶组成联合酶体系对纸浆进行漂白，可大大提高纸张白度及物理性能，如Gupta等^[21]使用联合酶(漆酶和聚木糖酶)/介体体系处理硫酸盐桉木浆时发现，与空白样相比，漆酶、聚木糖联合酶/介体体系处理后，纸浆卡伯值降低了9.5%，漆酶、聚木糖联合酶/介体体系酶处理之后再过氧化氢强化碱抽提(EP)可使已经氧化的木素有效溶解，从而使CIE白度提高106.2%，ISO白度提高13%，最终漂白浆的物理性能大幅度提升。García-Rivero等^[23]使用联合酶体系(漆酶和聚木糖酶)对硫酸盐浆进行预处理时发现，与仅进行化学处理相比，在化学处理前使用漆酶/聚木糖酶联合酶体系对纸浆进行预处理，可以使纸浆卡伯值降低11%且纸浆损失少，对处理后液体中的发色基团和还

原糖的分析结果也表明,漆酶和聚木糖酶对纸浆中某些分子结构起作用,能够促进后续化学反应。

综上,漆酶在纸浆漂白过程中的应用研究最为深入,其可在很大程度上减少某些化学漂白剂的用量,对生态环境起到积极的影响。

4 利用漆酶去除胶黏物

如何有效控制胶黏物是二次纤维回收利用急需解决的一大难题。目前的研究表明,控制胶黏物的方法主要有机械控制法、化学控制法和生物控制法,其中,生物控制法是一种比较有效的方法^[31-32]。在生物控制法中,复合酶体系作为一种高效的方法被不断改进用以去除废纸浆中的胶黏物^[33]。

漆酶可以有效地降解木素,使油墨粒子等比表面积大、吸附能力强的黏性物质聚集在一起从而高效降低处理液的浊度。周楫等^[34]在去除 ONP 脱墨浆胶黏物的实验中发现,漆酶/聚木糖酶复合酶体系(LXS)能有效去除纸浆中的胶黏物,处理后纸浆中胶黏物含量降低了 51.91%,纸浆滤水性能提高。在后续研究中发现,处理后进行碱抽提(LXS + E)可以达到更好的胶黏物去除效果,纸浆中胶黏物去除率达到 68.43%。

近年来,有报道称漆酶还可以用来解决微细胶黏物问题,Miao 等^[35]在利用漆酶处理杨木漂白化学热磨机械浆(BCTMP)中的溶解和胶体物质(DCS)实验时发现,漆酶或漆酶/紫脲酸介体体系均可以减少 BCTMP 的阳离子需求量并降低 DCS 的平均粒径,气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)分析表明,经漆酶和漆酶/紫脲酸介体体系 2 种方法处理后,纸浆中木素衍生物增多,脂肪酸的总含量分别降低了 18% 和 33%,同时 GC-MS 没有检测到甘油酯和甾醇酯,也表明了纸浆中木素被降解的程度。

5 利用漆酶改善纸张性能

纸浆在经过打浆、干燥、压榨等一系列造纸工艺后,纸浆强度、滤水性能以及润胀能力均会产生一定程度的下降。通过物理或化学方法提升纤维性能的能量消耗大且效果甚微。近年来的研究表明,漆酶可以通过降解纤维中的木素生成酚自由基,再通过自由基之间的聚合反应达到提高纸浆强度的目的^[35-36],有报道指出漆酶及漆酶/TEMPO 体系处理纸浆,可明显提高纸浆的抗张强度和耐折度^[37]。

Di 等^[37]使用漆酶/TEMPO 体系对纸浆进行改性的研究中发现,与空白样相比,利用漆酶/TEMPO 体

系可以使硫酸盐杨木浆成纸的抗张指数和耐折度分别提高 28.42% 和 88.20%,在此基础上添加氧化半乳甘露聚糖,硫酸盐杨木浆成纸的抗张指数和耐折度分别提高 126.97% 和 43.85%,通过核磁共振及红外光谱等分析发现,氧化半乳甘露聚糖中的部分羟基转化成了羧基和醛,带负电荷的氧化半乳甘露聚糖与阳离子结合,使纤维表面和填料颗粒结合,纤维之间的结合强度增强,因此成纸强度得到显著提高。

此外,漆酶还可与纤维素酶、聚木糖酶等组成复合酶体系对纸浆进行处理从而提高纸张的物理性能。Dong 等^[33]在对黄麻机械浆进行酶处理以提高其物理性能及表面疏水性的研究中发现,单独使用漆酶对黄麻机械浆进行处理即可提高纸张的抗张强度、撕裂度、耐破度等物理性能,漆酶/纤维素酶或漆酶/聚木糖酶组成的复合酶体系对黄麻机械浆进行处理均可提高纸张的物理性能,但对其疏水性能影响不大。

另有学者利用漆酶对纤维素进行接枝改性以提高纸张的物理性能,这为漆酶的利用提供了一种新思路。为了发生氧化还原反应,漆酶的氧化还原电位必须要高于底物的氧化还原电位^[38],底物中供电子取代基的存在可以提高漆酶的氧化活性。Ballinas-Casarrubias 等^[39]利用漆酶将羧甲基纤维素和壳聚糖接枝到硫酸盐浆纤维上以提高纸张的机械强度,实验结果表明,使用没食子酸作为介体时,纸张的耐破度、抗张强度均比空白样提高 40% 以上。壳聚糖在纤维表面充当黏合剂的角色,纤维之间产生共价键,聚合物以共价键连接的壳聚糖结构和高活性的醌型结构存在,因此大幅度地提高了纸张机械强度。

6 漆酶处理制浆造纸废水及废水中难降解物质

制浆造纸工厂每天产生大量含高生化需氧量(BOD)和化学需氧量(COD)的废水,由于原料中木素的大量溶出,使废水色度升高呈黑褐色^[40],造成周边水体和土壤污染及颜色的改变。许多研究表明,真菌、细菌、藻类等微生物可以用来处理制浆造纸废水,降低制浆造纸废水的 COD、BOD、总固体(TS)、总溶解固体(TDS)和总悬浮固体(TSS)^[40-48],但微生物在工厂的恶劣环境中(高 pH 值、高盐、高温、缺氧等)难以生存繁殖。因此,有学者研究生物酶的工业化,用于恶劣环境条件下的生物处理;同时有报道指出,漆酶可以降解木素,使废水颜色淡化,且能降低 BOD、COD 等指标^[43-44]。

在处理制浆造纸废水时,使用膜分离技术可以有效地去除有毒物质,但该方法成本高昂,使用漆酶对

废水进行预处理可以明显降低成本,提高膜分离效率。Ko等^[49]的研究表明,向硫酸盐浆厂的废水中添加漆酶并在室温下反应3 h再经膜过滤,可使该厂产生的废水COD值降低60%;此外,由于漆酶聚合作用形成的凝胶层使膜通透性降低了4%~14%,这种凝胶层只在反应进行的前3 h内形成,3 h后可以去除制浆造纸废水中的大分子聚合物而不结垢。

Sondhi等^[50]的研究表明,漆酶可以直接用于制浆造纸废水处理,使制浆造纸废水中的BOD、COD、苯酚含量、木素含量、TDS和TSS各项指标,分别降低了82%、77%、62%、74%、28%和34%,效果显著。此外,使用漆酶处理制浆造纸废水还具有用时短的优点,微生物处理达到相同的效果需要4天以上的时间,而漆酶处理只需要4 h。

漆酶因其酶解机理,在处理酚型难降解物质方面具有天然优势。例如造纸过程中常用的杀菌剂“三氯生”即二氯苯氧氯酚,在生化处理时因具有苯环结构且具有生物毒性,难以被降解并影响废水处理效果。Xu^[51]和Melo等^[52]发现,可以通过漆酶预处理破坏“三氯生”苯环结构,在分解难降解物质的同时,降低了其生物毒性,利于后续生化处理。漆酶或与新型材料结合以去除难降解有机物将是未来研究的一个热点。

尽管漆酶在处理制浆造纸废水时存在上述优点具有一定应用前景,但仍存在以下缺点:漆酶价格偏高;漆酶在实际应用过程中易由于反应体系温度和pH值的变化而失活;使用漆酶处理制浆造纸废水的工艺条件还有待优化。综上,对于使用漆酶处理制浆造纸废水而言,今后的研究重点在于开发出能适应生产环境变化的改性漆酶,并实现漆酶固定化,以期真正实现漆酶在制浆造纸废水处理中的广泛应用。

7 漆酶作为生物质精炼指示剂

利用生物质精炼技术处理农业剩余物和能源作物,可以达到利用非木、非粮生物质来生产纤维或生物燃料以替代传统制浆造纸原料和石化燃料油。已有研究表明,可利用真菌来降解废弃物、废水等生产生物柴油^[53-54]。Subhash等^[55]的研究表明,利用稻米曲霉处理玉米芯废液、造纸厂废水或纤维素废弃物均可生产生物柴油,真菌产生的胞外漆酶作为一种指示剂,可以使木素降解,培养基颜色变浅,表明了真菌的生长和脂质的积累。以上发现为漆酶的应用提供了一种新思路,在处理含木素成分的制浆造纸废水时,漆酶可以作为一种指示剂来使用,反应体系颜色

的变化即可反映出木素的降解程度。

8 结 语

在人们环境保护和清洁化生产意识不断提高的同时,也愈发意识到生物技术的重要性,漆酶、脂肪酶、纤维素酶在制浆造纸中的应用具有一定意义,在减少化学品用量的同时,提高生产效率,降低生产能耗,改善纸张质量,降低环境污染。但目前,漆酶在制浆造纸应用方面仍存在生产成本较高、酶活较低等问题,因此,研究者致力于研究漆酶的固定化及高产菌株的培养^[56-57]。关于漆酶未来的研究方向,近年来的热点集中在将漆酶与新型材料结合以去除难降解酚型有机物。随着人们对于生物技术的不断探索和完善,漆酶在制浆造纸中将会有更广泛的应用,促进制浆造纸行业健康、绿色并持续发展。

参 考 文 献

- [1] Lin X, Wu Z, Zhang C, et al. Enzymatic pulping of lignocellulosic biomass[J]. *Industrial Crops & Products*, 2018, 120: 16.
- [2] Khambhaty Y, Akshaya R, Rama S C, et al. A logical and sustainable approach towards bamboo pulp bleaching using xylanase from *Aspergillus nidulans*[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 118: 452.
- [3] Wang Q, Liu S, Yang G, et al. Recycling cellulase towards industrial application of enzyme treatment on hardwood kraft-based dissolving pulp[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 212: 160.
- [4] Kamila P B, Piotr P, Halina K, et al. Effect of cellulases and xylanases on refining process and kraft pulp properties[J]. *PLoS One*, 2016, 11(8): 1.
- [5] Hutterer C, Kliba G, Punz M, et al. Enzymatic pulp upgrade for producing high-value cellulose out of a Kraft paper pulp[J]. *Enzyme & Microbial Technology*, 2017, 102: 67.
- [6] Liu M, Yang S, Long L, et al. The enzymatic deinking of waste papers by engineered bifunctional chimeric neutral lipase-endoglucanase[J]. *Bioresources*, 2017, 12(3): 6812.
- [7] Jiang J, Li Z, Fu Y, et al. Enhancement of colloidal particle and lignin removal from pre-hydrolysis liquor of aspen by a combination of pectinase and cationic polymer treatment[J]. *Separation & Purification Technology*, 2018, 199: 78.
- [8] Sharma D, Agrawal S, Yadav R D, et al. Improved efficacy of ultra-filtered xylanase-pectinase concoction in biobleaching of plywood waste soda pulp[J]. *Biotechnology*, 2017, 7(1): 2.
- [9] Baldrian P. Fungal laccases—occurrence and properties[J]. *FEMS Microbiology Reviews*, 2006, 30(2): 215.
- [10] Yaropolov A I. Laccase: properties, catalytic mechanism, and applicability[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 1994, 49(3): 257.
- [11] Lee S K, George S D, Antholine W E, et al. Nature of the intermediate formed in the reduction of O₂ to H₂O at the trinuclear copper

- cluster active site in native laccase [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(21): 6180.
- [12] Claus H. Laccases; structure, reactions, distribution [J]. *Micron*, 2004, 35(1/2): 93.
- [13] Hong R, Su L, Chen S, et al. Comparison of cutinases in enzymic deinking of old newsprint [J]. *Cellulose*, 2017, 24: 5089.
- [14] You J X, Yang Y Q, Zhao Y R. A study on enzymatic deinking of office waste paper with laccase [J]. *China Pulp & Paper Industry*, 2006(2): 34.
尤纪雪, 杨益琴, 赵艳荣. 办公废纸漆酶脱墨的研究 [J]. *中华纸业*, 2006(2): 34.
- [15] Xu Q H, Qin M H, Shi S L, et al. Deinking of old newspaper (ONP) with laccase mediator system [J]. *Transaction of China Pulp & Paper*, 2004, 19(2): 48.
徐清华, 秦梦华, 石淑兰, 等. 旧报纸漆酶脱墨工艺的研究 [J]. *中国造纸学报*, 2004, 19(2): 48.
- [16] You J X, Ye H L, Zhao Y R. Deinking of mixed office wastepaper with laccase/amylase [J]. *China Pulp & Paper*, 2007, 26(4): 1.
尤纪雪, 叶汉林, 赵艳荣. 混合办公废纸漆酶/淀粉酶脱墨的研究 [J]. *中国造纸*, 2007, 26(4): 1.
- [17] Saparrat M C N, Balatti P A, Arambarri A M, et al. *Coriopsis rigida*, a potential model of white-rot fungi that produce extracellular laccases [J]. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 2014, 41(4): 607.
- [18] Fillat U, Eugenio L I D, Martínez M J. Assessing enzymatic deinking for secondary fibers paper recycling in the presence of flexographic inks [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 260(6): 486.
- [19] Ibarra D, Monte M C, Blanco A, et al. Enzymatic deinking of secondary fibers: cellulases/hemicellulases versus laccase-mediator system [J]. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 2012, 39(1): 1.
- [20] Virk A P, Puri M, Gupta V, et al. Combined enzymatic and physical deinking methodology for efficient eco-friendly recycling of old newsprint [J]. *PLoS One*, 2013, DOI: 10.1371/journal.pone.0072346.
- [21] 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 [J]. *Bioprocess & Biosystems Engineering*, 2015, 38(5): 947.
- [22] Call H P, Mücke I. History, overview and applications of mediated lignolytic systems, especially laccase-mediator-systems [J]. *Journal of Biotechnology*, 1997, 53(2/3): 163.
- [23] García-Rivero M, Membrillo-Venegas I, Viguera-Carmona S E, et al. Enzymatic pretreatment to enhance chemical bleaching of a kraft pulp [J]. *Revista Mexicana De Ingeniería Química*, 2015, 14(2): 335.
- [24] García-Fuentevilla L L, Martín-Sampedro R, Carbajo J M, et al. Enhancement of TCF and ECF bleaching processes by urea and enzymatic pretreatments: optimization of a laccase-mediator pretreatment [J]. *Bioresources*, 2015, 10(2): 2289.
- [25] Song X, Pei Y, Su J, et al. Kinetics of adsorbable organic halides (AOX) reduction in laccase-aided chlorine dioxide bleaching of bagasse pulp [J]. *Bioresources*, 2016, 11(3): 7462.
- [26] Spectrums C. Paper pulp delignification using laccase and natural mediators [J]. *Enzyme & Microbial Technology*, 2007, 40(5): 1264.
- [27] Hilgers R, Vincken J P, Gruppen H, et al. Laccase/mediator systems; their reactivity toward phenolic lignin structures [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(2): 2037.
- [28] Wang M, Zhao Y, Li J. Demethylation and other modifications of industrial softwood kraft lignin by laccase-mediators [J]. *Holzforchung*, 2017, 72(5): 357.
- [29] Bajpai P. *Biotechnology for pulp and paper processing* [M]. Kanpur: Springer, 2018: 7.
- [30] Saleem R, Khurshid M, Ahmed S. Laccases, manganese peroxidases and xylanases used for the bio-bleaching of paper pulp; an environmental friendly approach [J]. *Protein Pept Lett*, 2018, 25(2): 180.
- [31] Friberg T. Cost impact of stickies [J]. *Progress in Paper Recycling*, 1996, 6(1): 70.
- [32] Zhang J. Esterase-type enzymes offer recycled mill an alternative approach to stickles control [J]. *World Pulp & Paper*, 2003, 36(7): 1457.
- [33] Dong A, Fan X, Wang Q, et al. Enzymatic treatments to improve mechanical properties and surface hydrophobicity of jute fiber membranes [J]. *Bioresources*, 2016, 11(2): 3289.
- [34] Zhou J, Jing Y, You J, et al. Study on removing stickies containing in the deinked pulp of waste newspaper by laccase/xylanase treatment [J]. *Journal of Nanjing Forestry University (Science Edition)*, 2011, 35(3): 111.
周楫, 景宜, 尤纪雪, 等. 漆酶/木聚糖酶体系去除废新闻纸脱墨浆中胶黏物的研究 [J]. *南京林业大学学报(自然科学版)*, 2011, 35(3): 111.
- [35] Miao Q X, Qin M H, Chen L H, et al. Study on the treatment of dissolved and colloidal substances present in aspen BCTMP with laccase and laccase/violuric acid [C]// China Light Industry Press. 16th International Symposium on Wood, Fiber and Pulping Chemistry. Beijing: China, 2011.
- [36] Hüttermann A, Mai C, Kharazipour A. Modification of lignin for the production of new compounded materials [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2001, 55(4): 387.
- [37] Di J, Sun Q, Song X. Laccase-TEMPO-mediated air oxidation of galactomannan for use as paper strengthening agent [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 184: 94.
- [38] Morozova O V, Shumakovich G P, Gorbacheva M A, et al. "Blue" laccases [J]. *Biochemistry*, 2007, 72(10): 1136.
- [39] Ballinas-Casarrubias L, Villanueva-Solís L, Espinoza-Hicks C, et al. Effect of laccase-mediated biopolymer grafting on kraft pulp fibers for enhancing paper's mechanical properties [J]. *Polymers*, 2017, 9(11): 570.
- [40] Ali M, Sreekrishnan T R. Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents; a review [J]. *Advances in Environmental Research*, 2001, 5(2): 175.
- [41] Zahmatkesh M, Spanjers H, van Lier J B. A novel approach for app-

- lication of white rot fungi in wastewater treatment under non-sterile conditions; immobilization of fungi on sorghum [J]. *Environmental Technology*, 2017, 39(16): 1.
- [42] Witharana A, Manatunge J, Ratnayake N, et al. Rapid degradation of FOG discharged from food industry wastewater by lipolytic fungi as a bioaugmentation application [J]. *Environmental Technology*, 2017, 39(16): 2062.
- [43] Bulai I M, Spina F, Varese G C, et al. Wastewater bioremediation using white rot fungi: validation of a dynamical system with real data obtained in laboratory [J]. *Mathematical Methods in the Applied Sciences*, 2018(1): 1.
- [44] Foladori P, Petrini S, Andreottola G. Evolution of real municipal wastewater treatment in photobioreactors and microalgae-bacteria consortia using real-time parameters [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 345: 507.
- [45] Angioni S, Millia L, Mustarelli P, et al. Photosynthetic microbial fuel cell with polybenzimidazole membrane: synergy between bacteria and algae for wastewater removal and biorefinery [J]. *Heliyon*, 2018, DOI: 10.1016/j.heliyon.2018.e00560.
- [46] Korzeniewska E, Harnisz M. Relationship between modification of activated sludge wastewater treatment and changes in antibiotic resistance of bacteria [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 639: 304.
- [47] Mureed K, Kanwal S, Hussain A, et al. Biodiesel production from algae grown on food industry wastewater [J]. *Environmental Monitoring & Assessment*, 2018, 190(5): 271.
- [48] Villamavaro E, Baenanoaguera R M, Paniw M, et al. Removal of pharmaceuticals in urban wastewater: high rate algae pond (HRAP) based technologies as an alternative to activated sludge based processes [J]. *Water Research*, 2018, 139: 19.
- [49] Ko C-H, Fan C H. Enhanced chemical oxygen demand removal and flux reduction in pulp and paper wastewater treatment using laccase-polymerized membrane filtration [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181(1-3): 763.
- [50] Sondhi S, Kumar D, Angural S, et al. Enzymatic approach for bioremediation of effluent from pulp and paper industry by thermo alkali stable laccase from *Bacillus tequilensis* SN4 [J]. *Journal of Commercial Biotechnology*, 2018, 23(4): 12.
- [51] Xu R, Si Y, Wu X, et al. Triclosan removal by laccase immobilized on mesoporous nanofibers: strong adsorption and efficient degradation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 255: 63.
- [52] Melo C F, Dezotti M, Marques M R C. A comparison between the oxidation with laccase and horseradish peroxidase for triclosan conversion [J]. *Environmental Technology*, 2016, 37(3): 335.
- [53] Papanikolaou S, Dimou A, Fakas S, et al. Biotechnological conversion of waste cooking olive oil into lipid-rich biomass using *Aspergillus* and *Penicillium* strains [J]. *Journal of Applied Microbiology*, 2011, 110(5): 1138.
- [54] Economou C N, Aggelis G, Pavlou S, et al. Modeling of single-cell oil production under nitrogen-limited and substrate inhibition conditions [J]. *Biotechnology & Bioengineering*, 2011, 108(5): 1049.
- [55] Subhash G V, Mohan S V. Sustainable biodiesel production through bioconversion of lignocellulosic wastewater by oleaginous fungi [J]. *Biomass Conversion & Biorefinery*, 2015, 5(2): 215.
- [56] Solcany V, Vrsanska M, Voberkova S. Optimization of the procedure for a lignolytic enzymes isolation from the white-rot fungi [C]// Mendel Univ Brno. 23rd International PhD Students Conference (Mendel Net). Brno: Mendel Univ Brno, 2016.
- [57] Allertz P, Berger S, Sellenk G, et al. Approaching immobilization of enzymes onto open porous Basotect® [J]. *Catalysts*, 2017, 7(12): 359.

Application of Laccase in Pulp and Paper Industry

WU Ming FENG Qiming MA Haitong HUANG Huanhuan WANG Zhiwei* WANG Shuangfei

(College of Light Industry and Food Engineering, Guangxi University, Guangxi Key Laboratory of Clean Pulp & Papermaking and Pollution Control, Nanning, Guangxi Zhuang Autonomous Region, 530004)

(* E-mail: wangzhiwei@gxu.edu.cn)

Abstract: Due to its high efficiency, specificity, mild and environmental-friendly properties, enzymes have been widely used in food, feed, washing, textile, paper making, leather making, medicine, petroleum and other industries. As a kind of delignification enzyme, laccase is being applied to all aspects of pulping and papermaking processes because of its good effect of delignification. For example, laccase can be used in deinking, biobleaching, stickies removal and paper performance improvement. It has great research and application value because it can improve the physical properties of paper, reduce the dosage of chemicals, production cost and environmental pollution.

Keywords: laccase; deinking; bleaching; stickies removal; paper performance improvement; effluent disposal; biorefinery

(责任编辑:杨 艳)