

A hidrolizáló enzimek hatása a hulladékpapírokból kinyert szekunderrostok tulajdonságaira*

Dr. Hernádi Sándor, Lele István, Hernádi Éva, Lele Mariann
Papíripari Kutatóintézet Kft., Budapest

A hulladékpapír hasznosítása mind környezetvédelmi, mind pedig gazdasági okokból folyamatosan növekszik. A hulladékpapír kezelése során a technológia első lépcsője a különböző korú, és különböző kezeléseken átment hulladékpapír nedvesítése és újrastosítása.

A papír minőségének javítása érdekében a papírok többsége vegyi segédanyagok hozzáadásával készül. Különösen a különböző keményítőszármazékokat használják mind a csomagolópapírok, mind pedig az író-nyomópapírok tulajdonságainak javítása érdekében. Az is ismeretes, hogy a papírban jelenlévő kémiai adalékanyagok az újrahasznosításkor mint anionos zavaróanyagok viselkednek, nehézséget okozva a lapképzésben, és csökkentve az előállítandó papír minőségét. Ezen túlmenően a papír felülete ún. szarusodási folyamaton is átmegy, aminek következtében a vízfelvétel és a nedvesedés nehézkessé válik. A papírfelület reaktiválása érdekében enzimes kezelést alkalmaztunk. Ebben az esetben az enzimek képesek arra, hogy a papír felületéről a víz behatolását, illetve a vízzel való nedvesedést gátló anyagokat eltávolítsák.

Kétféle enzimet alkalmaztunk a kísérletek során: egy **celluláz enzimet** (Pergalase A40) és egy **amiláz enzimet** (Gamalpha G120), mindkét enzim kapható a kereskedelmi forgalomban. Az enzimek aktivitása a következő volt: Gamalpha G120 – 120 000 GPU/ml, Pergalase A40 – FPA 96 100 e/ml.

A szarusodás, illetve a papírfelület inaktiválásának modellezésére különböző idejű, magasabb hőmérsékleten történő hőkezelést alkalmaztunk, majd meghatároztuk a ned-

vesedéssel kapcsolatos paramétereiket, um. Cobb₆₀' vízfelvétel bemerítés során, vízfelszívás Klemm szerint, cseppfelszívás, valamint a rövid idejű dinamikus vízfelvétel PDA műszerrel mérve.

Az első kísérletsorozatban a termikusan kezelt csomagolópapírt, nevezetesen a hullámpapír-lemez előállításához használt alappapírt kezeltük mindkét enzimmal, mérve a releváns paramétereiket, és összehasonlítva a kapott eredményeket az enzimekkel nem kezelt papírok jellemzőivel.

A második kísérletsorozatban a hulladékpapírokat a keményítő eltávolítása érdekében **amilázzal**, illetve a papírfelület megtisztítása érdekében **cellulázzal** kezeltük. A kísérletek során vizsgáltuk az enzimes kezelés hőmérsékletének, idejének, valamint az alkalmazott enzim mennyiségének hatását. A különböző enzimes kezeléseket után a rostsuszpenzióból próbalapokat állítottunk elő, és mértük azok fizikai jellemzőit.

Rost – víz kölcsönhatás a hőkezelés után

A hőkezelést magasabb hőmérsékleten (105 °C) különböző ideig (8, 24 és 72 óra) végeztük a szarusodási folyamat modellezése érdekében. A hőkezelés után mértük a felületi vízfelvételt (Cobb₆₀), a különböző ideig tartó vízbemerítés utáni vízfelvételt, a cseppfelszívást, a szívómagasságot Klemm szerint, valamint a rövid idejű vízbehatolás dinamikáját (PDA műszerrel).

A csomagolópapír a hőkezelés hatására fokozatosan elveszti a nedvesíthetőségét: mint ahogy az **1. táblázat** adatai mutatják, a Cobb₆₀ érték, a szívómagasság, a duzzadás, valamint a cseppfelszívás fokozatosan csökken.

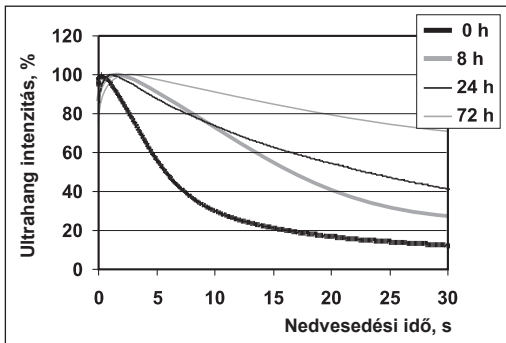
Mint ahogy az **1. ábrán** szereplő görbékből látható, az eredeti, illetve a hőkezelt minták

* Elhangzott a „Biotechnológia a cellulóz- és papírgyártásban” szimpóziumon, 2005. április 26-29, Baiona/Spanyolország; Eredeti angol változata a *Papíripar* korábbi számában jelent meg: *Papíripar XLIX(5)172-176 (2005 aug.)*

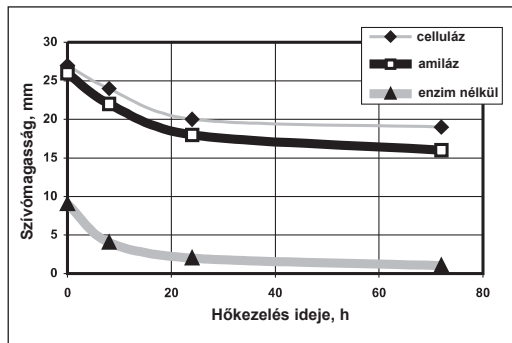
Hőkezelés ideje, h	Cobb ₆₀ , g/m ²	Vízfelvétel bemejtéssel g víz/g papír				Szívómagasság, mm, 10 min.	Duzzadás,%*				Cseppfelszívás, s
		5 min	10 min	30 min	60 min		5 min	10 min	30 min	60 min	
0	102	0,92	0,96	1,05	1,15	9	13,6	16,2	21,0	22,1	394
8	95	0,94	0,95	1,00	1,08	4	18,5	16,1	19,5	20,1	703
24	64	0,85	0,87	0,91	0,97	2	9,7	9,9	13,3	14,0	967
72	31	0,75	0,77	0,82	0,83	1	7,7	8,3	12,3	12,7	1961

*- vastagság változásából számolva

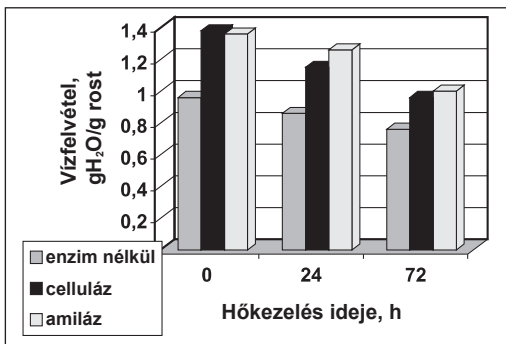
1. táblázat: A csomagolópapír kölcsönhatása a vízzel



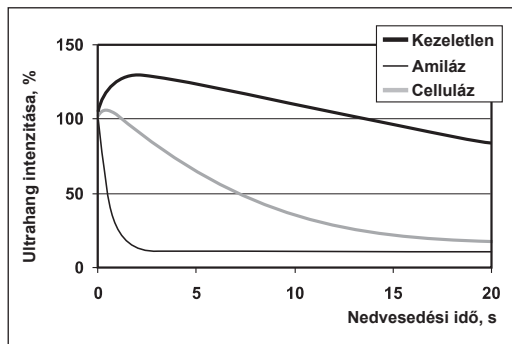
1. ábra: Hőkezelt csomagolópapír rövid idejű nedvesedése



3. ábra: Szívómagasság Klemm szerint



2. ábra: Vízfelvétel 10 perces áztatás után



4. ábra: A különböző módon kezelt csomagolópapírok rövid idejű nedvesedési görbéi

rövid idejű nedvesedése is különböző módon megy végbe.

Az enzimikus kezelés hatása a hőkezelt papírok nedvesedési tulajdonságaira

Az enzimikus kezelés hatására a nedvesedési tulajdonságok jelentős mértékben javultak (a

Cobb₆₀ értéke 50 – 80%-kal, a duzzadás 100 – 150%-kal, az immerziós vízfelvétel 0,9 – 1,1 g víz/g papír értékről 1,5 – 1,6 g víz/g papír értékre, a szívómagasság 4 – 9 mm-ről 18 – 39 mm-re, a cseppfelszívás 3 - 5-szörösére növekedett). Néhány vizsgált jellemző változásait a 2. és a 3. ábra mutatja be.

Az enzimikus kezelés hatására a PDA görbék változásait mutatják a 4. ábra görbéi.

Az enzimek hatása a rostokra és a próbapalopokra

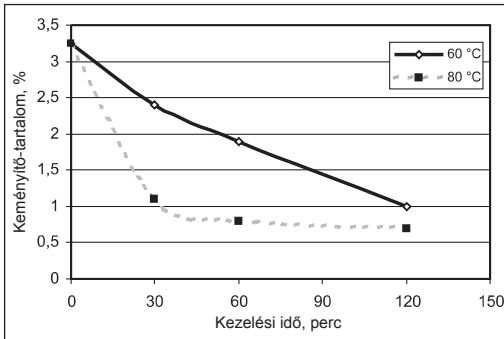
Az enzim kezelés mind a rostok, mind a belőle előállított papírok tulajdonságait jelentős mértékben befolyásolja.

Az amiláz enzim hatása

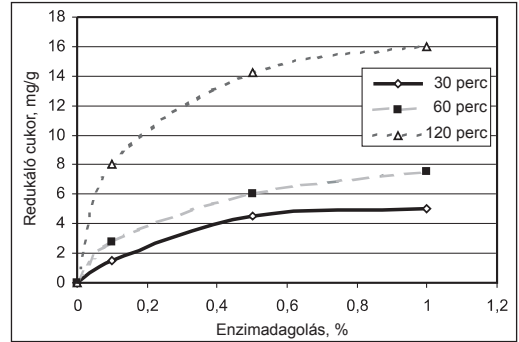
Az amiláz enzimmel végzett kísérletek során a kezelés idejét, hőmérsékletét, valamint az enzimadagolás mennyiségét változtattuk. A mért paraméterek az alábbiak voltak: víztelenedési idő, WRV érték, keményítőtartalom, valamint a redukáló cukor mennyisége. Az eredményeket a **2. táblázat**, illetve az **5. és 6. ábrák** mutatják be.

Enzim-adagolás, %	Kezelési idő, perc	Hőmérséklet, °C	SR°	WRV %	Víztelenedési idő, s	Keményítő-tartalom, %	Redukáló cukor mg/g rost
0	0	0	23	178	24,0	3,33	0,15
0,1	30	60	23	165	23,5	2,40	0,95
0,1	30	80	23	158	22,4	1,00	1,18
0,1	60	60	23	150	21,4	1,90	1,10
0,1	60	80	22	142	20,3	0,93	1,99
0,5	30	80	22	141	20,9	0,44	3,95
0,5	60	80	20	132	18,6	0,44	7,18
0,5	120	80	19	130	17,9	0,38	14,0
1,0	60	80	19	127	17,8	0,51	8,18
1,0	120	80	18	125	17,3	0,35	16,4

2. táblázat: Az amilázos kezelés paraméterei és a rostsuszpenzió tulajdonságai

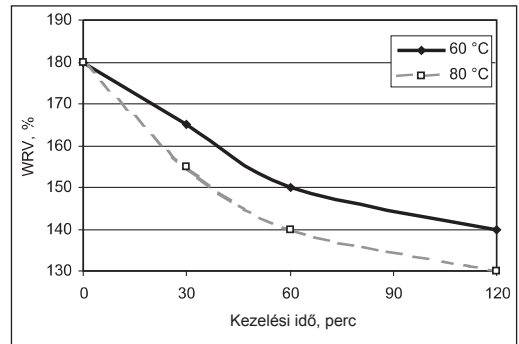


5. ábra: A keményítő-tartalom változása a kezelési idő függvényében 1 kg/t rost enzim adagolás esetén

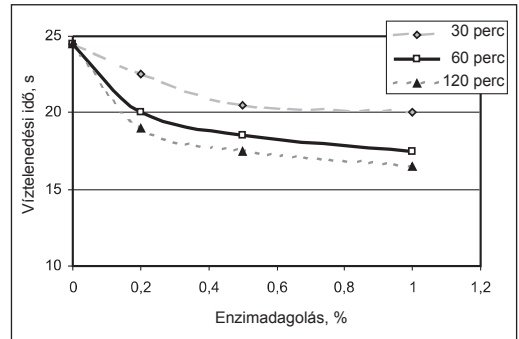


6. ábra: A redukáló cukor mennyisége az adagolt enzim mennyiségének függvényében 80 °C-n és különböző kezelési idők esetén

A 2. táblázat adataiból, valamint az 5. és 6. ábrákból látható, hogy a hőkezelés hatása erősebb, mint az enzim adagolás mennyiségének.



7. ábra: Összefüggés a WRV és a kezelés időtartama között, 0,1% enzimet adagolva



8. ábra: Összefüggés a víztelenedési idő és az enzimadagolás mennyisége között 80 °C-on

		Kezeletlen	Enzimmel kezelt	Enzimes kezelés + 1 % kationos keményítő
Enzimes kezelés körülményei	Enzimadagolás, %	-	0,5	
	Hőmérséklet, °C	-	80	
	Kezelési idő, perc	-	60	
Rost tulajdonságai	Őrlésfok, °SR	57	50	52
	Víztelenedési idő, s	117	67	87
	WRV, %	177	136	145
	Keményítő tart., %	8,46	0,92	1,85
	Redukáló cukor, mg/g	2,5	38,0	2,9
Papírlap szilárdsági jellemzői	Négyzetmétertömeg, g/m ²	90,8	89,9	89,5
	Vastagság, mm	0,155	0,159	0,159
	Szakítási mutató, kNm/kg	40,45	36,39	45,5
	TEA, J/kg	594,8	540,4	650,5
	Nyúlás, %	2,18	2,17	2,22
	Repszési mutató, kPam ² /g	2,28	1,94	2,52
	SCT, kN/m	1,784	1,586	1,95
	RCT, N	82,3	74,0	81,9
	CMT ₀ , N	93,0	86,7	105,2
	CMT _{30r} , N	79,2	73,5	89,0
CMT _{30 index}	0,87	0,82	1,0	

3. táblázat: Kezeletlen és enzimmel kezelt hullámpapír-lemezből nyert szekunderrostok és a belőlük készült próbalapok tulajdonságai, valamint az enzimmel kezelt és 1% kationos keményítőt tartalmazó rostok tulajdonságai

hatása, kivéve a redukáló cukor mennyiségét, ami az enzimes kezelés körülményeitől függően 6-10-szeresére növekszik. Úgy tűnik, hogy a 80°C-on 60 percig végzett kezelés hatására 1 kg enzim/tonna rost adagolás eltávolítja a keményítő több mint 80%-át. A 7. illetve 8. ábrából látható, hogy a WRV érték, illetve a víztelenedési idő 30%-nál nagyobb mértékben csökken.

A 3. táblázatban az enzimes kezelés, illetve az enzimesen kezelt rosthhoz adagolt kationos keményítő hatása látható. Megállapítható, hogy a rostfelületek enzimes kezeléssel történő megtisztítása után adagolt kationos keményítő mintegy 10-15%-kal nagyobb szilárdsági értékeket ered-

ményez, összehasonlítva a kezeletlen rostokból előállított próbalapok szilárdsági értékeivel.

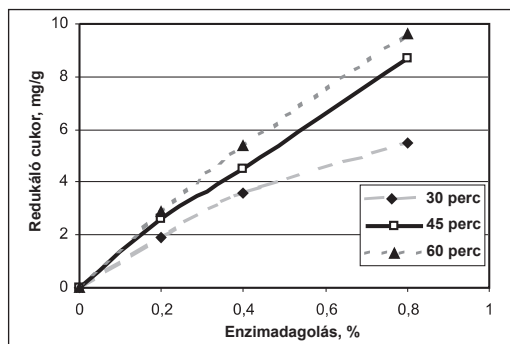
A celluláz enzim hatása

A celluláz enzimmel való kezelés után a rostsuszpenzió tulajdonságait a 4. táblázat mutatja.

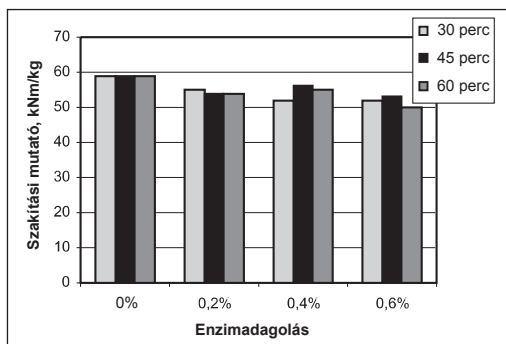
A 4. táblázat adataiból látható, hogy rostanyag jelentősen javult 4 kg/t enzim (0,4%) adagolás hatására. A víztelenedési idő 25 -40%-kal, a finomanyag-tartalom 20-25%-kal, az őrlésfok 10%-kal csökkent. A redukáló cukor és az adagolt enzim mennyisége közötti összefüggés a 9. ábrán, a szakítási mutató és az enzimadagolás

Enzimes kezelés időtartama, perc	0	30			45			60		
Enzimadagolás, %	0	0,2	0,4	0,8	0,2	0,4	0,8	0,2	0,4	0,8
SR °	45	43	40	39	42	39	38	42	39	36
Víztelenedési idő, s	53,2	50,8	39,0	39,0	46,0	38,2	38,0	42,0	36,2	36,0
Redukáló cukor, mg/g	0,16	1,98	3,69	5,58	2,57	4,46	8,78	2,82	4,93	9,79
Finomanyag, %	23,5	20,6	17,6	15,8	18,7	17,0	15,3	16,7	16,2	14,8

4. táblázat: A rostsuszpenzió tulajdonságai Pergalase A40 enzimmel végzett kezelés után (hőmérséklet: 45 °C, pH = 5,2)



9. ábra: A redukáló cukor mennyisége az enzimidagolás függvényében



10. ábra: A szakítási mutató változása az enzim adagolásának függvényében

mennyisége közötti összefüggés a 10. ábrán látható.

Következtetések

A szekunderrostként felhasználásra kerülő hulladékpapírok enzimes kezelése javítja a rostok nedvesíthetőségét, és így módon elősegíti

a hulladékpapír gyorsabb és jobb rostosítását a gyártás folyamán. Az enzimes kezelés hatására a papírfelület megtisztítható a segédanyagoktól, és eltávolítható a finomanyag. Ez lehetővé teszi a rost-rost kapcsolatok erősödését, és ezzel a papír szilárdságának növekedését. Gyári körülmények között mind az amiláz, mind pedig a celluláz enzim gazdaságosan alkalmazható kb. 2-4 kg/t mennyiségben.

Alacsony lignintartalmú génmódosított fák

A fa kialakulásának molekuláris biológiája nemcsak a kutatók számára érdekes, hanem – mint alkalmazott kutatás – komoly gazdasági jelentősége van, hiszen a fa nyersanyag kulcsfontosságú kérdés a cellulóz- és papíriparban.

A biotechnológia segítségével jobb nyersanyagot: alacsonyabb lignintartalmú, vagy más, kedvezőbb ligninösszetételű fát lehet előállítani. Ez a feldolgozás során kevesebb energiát emészt fel és kevesebb szennyezőanyagot hoz létre.

Kb. 10 éve kezdődtek kutatások a fenyő, az eukaliptusz, a nyárfa genetikai módosítása területén. Elsősorban

a lignin bioszintéziséért felelős enzimek génjeire irányult az alap kutatás. Olyan növényi hormonokat vizsgáltak mint a citokinin, mely a növekedésért felelős. Létrehoztak pl. olyan nyárfát, melyben túltengett a citokinin bontó enzim, illetve olyat, melynek lignintartalma alacsony volt.

A génszélesztés a közeljövőben lehetővé fogja tenni a fák olyan módosítását, melynek nagy gazdasági jelentősége lesz.

Forrás: International Paperworld 7 28 (2005)

P. É.

A génszekvencia ismerete segíti az enzimefejlesztést

A Dyadic International cég jelenleg is számos enzimek-szintézist állít elő a világ cellulóz- és papíripara

sámára, pl. fehérítéshez, festékmentesítéshez, bio-örléshez stb.

A C1 gomba „Genom Sequencing” projektje keretében 38 millió bázis sorrendjét határozták meg, ami lehetővé teszi a cég piaci részesedésének kiterjesztését, olcsóbb és jobb fehérjék előállításával, és szélesebb spektrumú ipari enzimek termelésével a cellulóz- és papíripar, az élelmiszer- és gyógyszeripar számára.

A cellulóz- és papíripart mintegy 10-15 ezer gén felhasználása fogja segíteni.

Forrás: Paper Technology 46(6)8(2005. július)

P. É.

„TETRA RECART” – konzervdoboz papírból?

A Tetra Pak kihívása a fém konzervdobozokkal és üvegedényekkel szemben

Idén ősszel a Wallenberg díj győztesei a Tetra Pak kutatói lesznek (*T. Kjelgaard, K. Magnusson, U. Ringdahl*), akik több mint 10 éves kutatómunkájuk eredményeként kifejlesztették a „papír konzervdobozt”.

A hosszú kutatás legfőbb eredménye olyan karton előállítása, mely kibírja az autoklávban történő kezelést, tehát a csomagolt élelmiszer és a karton csomagolóanyag nagy nyomáson, nagy nedvességtartalom mellett végbemenő sterilizálását. Az innovációt a Korsnäs céggel együtt fejlesztették ki.

A termék újrahajtható, felülete jól nyomtatható, nyitása egy fül felhajtásával, konzervnyitó nélkül meg-

oldható. Átveheti a fémdoboz és az üvegedény – mint csomagolóeszköz – szerepét.

Már 4 élelmiszergyártó társaság kezdte meg a Tetra Recart termék használatát, és 2005-ben továbbiak bekapcsolódása várható.

T. Stridsberg, a Tetra Pack kereskedelmi osztályának munkatársa évi 150 milliárd csomagoló egység forgalmazását vetíti előre az élelmiszertermékek vonalán.

Forrás: Södra – Response 1 8 (2005. ápr.)

P. É.

Kína előz a kutatásban is

„... A tudomány, technológia és újításokra vonatkozó 2005-ös kulcsfontosságú adatok című kiadványban a szlovén *Janez Potocnik*, az Európai Unió tudományért és kutatásért felelős biztosa kiemeli azt az aggodalmát, hogy míg 2000 óta az unióban a kutatási és fejlesztési intenzitás (a kutatási és fejlesztési ráfordítások a bruttó nemzeti termék százalékában kifejezve) csökken, és jelenleg majdnem nulla, addig Kínában a növekedés 10 százalékos...”

Forrás: Magyar Nemzet, 2005.07.29. 12.old.
Magyar Innovációs Szövetség Hírlevele
XV (15) 13 (2005. aug. 23.)

P. É.

Lorentzen & Wettre szerviz Kínában

A Lorentzen & Wettre cég, mely már 20 éve működik Kínában, most megerősíti szolgáltatásait, és Shanghaiiban kereskedelmi és szervizközpontot nyit meg.

Kína több mint 3000 papírgyárat működtet, és évi 33 millió tonna papírtermelésével – az USA után – a világ második legnagyobb papírgyártó országa. A megnövekedett verseny miatt Kínának racionalizálni kell papíriparát. Ez a kihívás minőségbiztosító rendszerek kiépítését teszi szükségessé.

A cég felismerte, hogy Kínának első sorban a prészakasz optimalizását lehetővé tévő termékekre, valamint teljesen automatizált mérőrendszerekre van szüksége, ami biztosítja a papír minőségét.

Forrás: Lorentzen & Wettre Sajtóközlemény, 2005. július

P. É.