

α -淀粉酶改性淀粉的制备及在书画装裱中的应用研究

季 慧¹, 徐文娟², 戴红旗^{1*}

(1. 南京林业大学江苏省制浆造纸科学与技术重点实验室, 江苏南京 210037;

2. 上海博物馆文物保护与考古科学实验室, 上海 200050)

摘要: 为探讨酶改性淀粉在书画装裱中的应用, 用 α -淀粉酶对浓度为10%的小麦原淀粉进行改性, 制得装裱胶粘剂, 其最佳制备条件为: α -淀粉酶用量对绝干淀粉量11U/g, 反应温度60℃, pH=6.6, 反应时间25min, 所得溶液粘度为2.0mPa·s。经在书画装裱中的实际试用表明, 酶改性淀粉与传统小麦面粉浆糊相比, 不仅具有较高的稳定性, 良好的抗霉变性能, 还可提高宣纸的强度性能, 利于裱件的长期保存。实验结果提示, α -淀粉酶改性淀粉有可能替代传统胶粘剂, 值得进一步研究。

关键词: α -淀粉酶; 稳定性; 防霉性; 强度; 色差

中图分类号: G264.3; J2; J29; TS23 **文献标识码:** A

0 引言

面粉浆糊是传统装裱用胶粘剂, 已有几千年的历史, 它虽然具有良好的装裱特性, 但极易引起裱件的霉变、虫变, 不仅会使书画作品产生斑点, 影响其欣赏, 更会使得裱件的强度变低。明矾一定程度上能抑制裱件的霉变^[1], 但明矾遇水会产生酸, 氧化纤维素, 引起纸张的返黄并且降低纸张的聚合度, 这些都不利于书画的长期保存。 α -淀粉酶是一种重要的水解淀粉的内切酶, 作用于淀粉时, 以随机、无规则的方式从淀粉内部水解 α -1,4 苷键, 生成可溶性糊精、低聚糖等^[2-3]。酶改性淀粉的性质不仅与古糊相似^[4-5], 还可降低纸张的吸水性^[6]。

本工作在利用正交表 $L_{16}(4^5)$ 研究了酶解工艺的基础上, 试验了酶用量改变对纸张强度性能、颜色的影响, 确定最佳制备条件, 并比较了改性淀粉和传统胶粘剂对纸张性能的影响。

1 原料与方法

1.1 原料

市售小麦淀粉和 α -淀粉酶, 棉料单宣。

1.2 试验方法

1) 酶活的测定方法。根据 QB/T2306-1997

标准进行测定。

2) 粘度的测定方法。根据 GB/T12098-1989 标准, 用 NDJ-79 型旋转式粘度仪测定。

3) 抗霉变性能测试^[7]。分三步进行:

(1) 菌种的制备。选青霉和黑曲霉纯菌种培养, 制两种菌种的孢子悬浮液。

(2) 试样的制备。将用3%浓度胶粘剂裱过的纸裁成15mm×150mm的试样条, 每种试样5个, 然后在试样的一面均匀刷上霉菌孢子悬浮液。

(3) 观察试样的霉变程度。把试样挂于恒温恒湿环境中, 试样之间的保持距离和空间, 调节温度于(26±1)℃, 保持相对湿度为(80±2)%, 每隔5到7天观察一次并记录。

(4) 纸性检测^[8]。抗张强度测定根据 GB453-89 标准进行; 撕裂强度测定根据 GB/T455.1-1989 进行; 耐折度测定根据 GB/T457-1989 进行; 通过 YQ-Z-48A 白度仪测出纸张色度 R_x, R_y, R_z 来计算出色差 ΔE 。计算公式如下:

$$X_{10} = 0.76843R_x + 0.17985R_z$$

$$Y_{10} = R_y$$

$$Z_{10} = 1.07385R_z$$

$$L = 10 \times Y_{10}^{1/2}$$

$$a = 17.5 \times (1.0547 \times X_{10} - Y_{10}) / Y_{10}^{1/2}$$

收稿日期:2009-12-03; 修回日期:2010-03-22

作者简介:季 慧(1986—), 女, 2010年毕业于南京林业大学轻化工程学院制浆造纸系, 硕士; 通信地址:南京林业大学逸夫工程试验楼 7B213, E-mail: jhkaren@163.com.

* 通讯作者:戴红旗, 教授, 博士生导师, 研究方向:造纸化学与工程

$$b = 7.0 \times (Y_{10} - 0.9318 \times Z_{10}) / Y_{10}^{1/2}$$

$$\Delta E = [\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2]^{1/2}$$

2 结果与讨论

2.1 酶用量对粘度的影响

在反应温度为 60℃, pH 为 6.6, 反应时间为 25min 的情况下, 随着 α -淀粉酶用量的增加, 溶液的粘度呈下降趋势(图 1)。

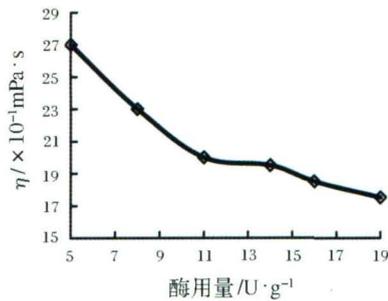


图 1 α -淀粉酶用量对淀粉溶液粘度(η)的影响

Fig. 1 The influence of the dosage of α -enzyme on viscosity of starch

由图 1 可知在一定酶用量范围内随酶用量增加, 淀粉溶液粘度迅速降低, 更多的淀粉分子可在同时间内被酶解为 5~6 个葡萄糖分子组成的低聚糖^[9]。当用量超过 11U/g 后, 低聚糖分子过快生成并增多, 酶解反应受抑制, 体系的粘度变化速率则趋于平缓。

2.2 酶用量对纸张性能的影响

准备两张宣纸, 在一张宣纸上用刷子均匀地刷上用不同酶用量改性的淀粉溶液, 然后再与另一张宣纸复合, 挤出气泡, 分别裱成二层宣纸纸样, 将试样在 23℃, 50% RH 的条件下平衡含水率, 用于纸张色差及强度性能的检测^[10]。

2.2.1 色差影响 α -淀粉酶为棕褐色液体, 作用于淀粉时会改变淀粉溶液的颜色, 使之呈现出浅褐色, 且淀粉酶用量越大, 淀粉溶液颜色加深越明显。由图 2 可知, 在试验范围内, 纸张的色差值则随着酶用量的增加而减小, 接近原纸。可能由于宣纸的白度较低, 呈淡黄色, 而原淀粉溶液则呈白色, 酶的使用则使改性淀粉溶液的颜色更接近于原纸。

2.2.2 酶用量对纸张强度性能的影响 作为一种胶粘剂, 作用于裱件使其提高强度性能是必须的。由图 3~6 可知, 随着酶用量的增加, 除撕裂指数外, 纸张的强度性能如抗张指数、伸长率、耐折度均先上升后下降。

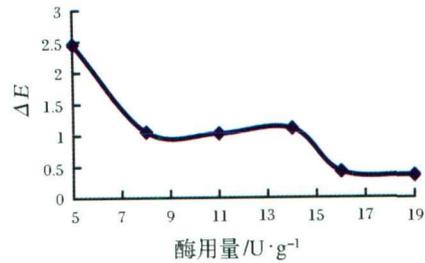


图 2 α -淀粉酶用量对纸张色差(ΔE)值得影响
浓度 10%、温度 60℃, pH = 6.6, 反应时间 25 min

Fig. 2 The influence on color of the usage of α -enzyme

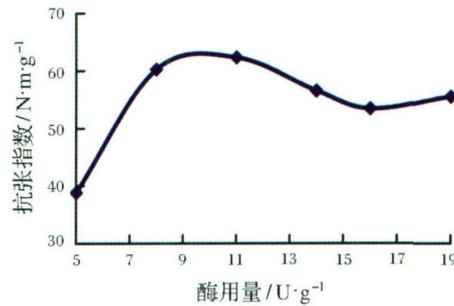


图 3 酶解淀粉对抗张指数的影响

Fig. 3 The influence of enzymolysed starch on tensile index

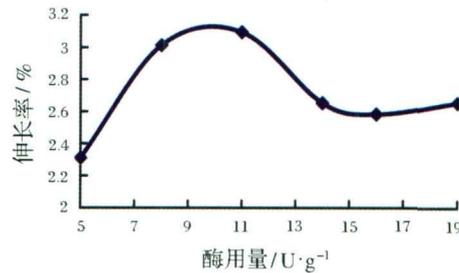


图 4 酶解淀粉对伸长率的影响

Fig. 4 The influence of enzymolysed starch on tensile stretch

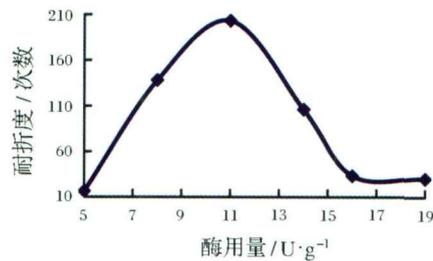


图 5 酶解淀粉对耐折度的影响

Fig. 5 The influence of enzymolysed starch on folding endurance

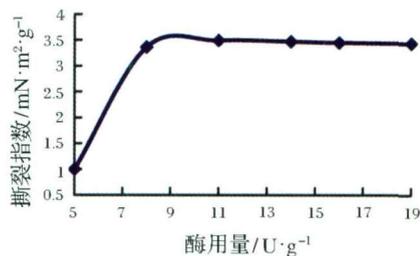


图 6 酶解淀粉对撕裂指数的影响

Fig. 6 The influence of enzymolysed starch on tearing index

由图3~6可知,酶用量在5U/g时,各强度指标都较低,因为淀粉溶液粘度较大,流动性和渗透性较差,在纸张表面形成较硬的淀粉膜,裱后纸张的柔软性较差。当酶用量增加,淀粉溶液粘度下降,更多的短链分子渗透到纸张内部提供氢键结合,纸张的强度得到提高,在酶用量为11U/g时,各强度指标都达到最大。酶用量继续增大后,淀粉糊的黏结性能变差,最终导致一些强度指标如抗张指数、伸长率、耐折度下降。

2.3 酶改性淀粉应用可行性研究

将25℃时粘度为0.22mPa·s的3%面粉胶粘剂与0.24mPa·s的10%改性淀粉胶粘剂,在相似粘度的情况下进行稳定性、抗霉性的比较,并研究这两种胶粘剂对纸张强度及色差的影响。

2.3.1 α -酶改性淀粉稳定性及抗霉性研究 将制得的10%酶改性淀粉浆糊和3%面粉浆糊同时密封保存在23℃恒温环境中,每天在浆糊温度为25℃的情况下测其粘度试验周期为1周,试验结果见图7。

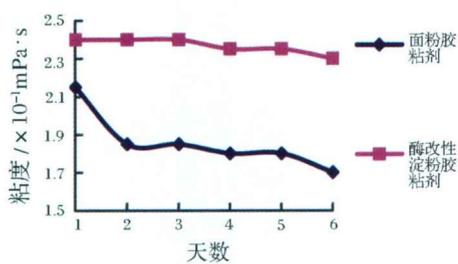


图7 粘合剂粘度(η)变化

Fig. 7 The variation of viscosity of wheat starch paste and enzymolysed starch

由图7看出,在相同保存时间(6天)内,酶改性淀粉的粘度下降了2.1%,而面粉胶粘剂的粘度则下降了20.9%,且在试验过程中酶改性淀粉的老化速率也明显降低。淀粉在淀粉酶的作用下有一定程度的降解,降低了分子链的长度,增加了分子间排列的无序性,缓解其老化速度^[11]。经酶改性后,淀粉中 α -1,4糖苷键含量减少, α -1,6糖苷键的相对含量增多,而淀粉支链含量增加可在一定程度上可抑制霉菌的生长,可能由于这些微生物不能分解 α -1,6糖苷键,所以虽然淀粉固含量增大,霉变现象并没有低浓度的面粉严重,如表1所示。

2.3.2 两种胶粘剂对抗张强度的影响 由表2可看出使用 α -酶改性淀粉胶粘剂后抗张强度较使用面粉胶粘剂提高了25%。经 α -淀粉酶改性后,淀粉链的长度有所下降,小分子链的淀粉较长分子链的更容易渗透到纸张纤维中去,淀粉酶的作用使淀粉中更多的羟基暴露出来作用于纤维之间形成氢键

结合,有利于强度的增加。在相似粘度下,与3%面粉胶粘剂相比, α -酶改性淀粉的固含量增大,但在托裱后试样则更加柔软,平滑。

表1 两种胶粘剂的抗霉变性能比较

Table 1 The comparison of the function of anti-mildew of two adhesives

观察天数	面粉胶粘剂	α -酶改性淀粉胶粘剂
第1天	-	-
第4天	+	-
第9天	++	+
第15天	+++	+
第21天	++++	++
第27天	+++++	++

注: + 个数代表霉变程度, - 代表无霉变

表2 两种胶粘剂对抗张强度的影响

Table 2 The influence of adhesives on tensile strength

	面粉胶粘剂	α -改性胶粘剂
抗张强度 / $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	3.67	4.57
伸长率 / %	4.46	3.09

2.3.3 两种胶粘剂对色差的影响 从表3中可看出两种胶粘剂对色差的影响过程不同,当面粉作为胶粘剂时主要是明度值改变,色度值改变较小,而当 α -酶改性淀粉作为胶粘剂时L, a, b三值基本没有改变,这与两种胶粘剂糊化后溶液的颜色有关, α -酶改性淀粉胶粘剂溶液的颜色接近于原纸。

表3 胶粘剂对色差值得影响

Table 1 The influence of adhesives on color

	DL	Da	Db	ΔE
面粉胶粘剂	-1.27	-0.10	-0.25	1.50
α -酶改性淀粉胶粘剂	-0.66	0.59	-0.4	1.00

3 结论

利用 α -淀粉酶可有效的降解淀粉分子链,降低粘度。酶改性工艺条件为: α -淀粉酶用量为11U/g,反应温度为60℃,pH=6.6,反应时间为25min。在淀粉浓度为10%时,得到溶液粘度为2.0mPa·s。

α -酶改性淀粉作为胶粘剂表现出较高的稳定性,其粘度降解速度是面粉胶粘剂的1/10,并且具有较好防霉性。较传统胶粘剂, α -酶改性淀粉可将抗张强度提高25%, ΔE 值则可降低33%, α -酶改性淀粉有可能替代传统胶粘剂,值得进一步研究。

参考文献:

- [1] 岑德麟. 明矾-传统书画装裱中的使用[J]. 故宫文物月刊, 2002,(9):112-119.

- Cen De - lin. The application of PAS in traditional painting mounting [J]. T Nat Muse Month of Chin Arts, 2002, (9): 112 - 119.
- [2] 卫文娟, 梁兴泉, 杨连生. α -淀粉酶的特性及其在淀粉粘合剂中的应用[J]. 广西科学, 1997, 4(4): 279 - 281.
- Wei Wen - Xian, Liang Xing - Quan, Yang Lian - sheng. The characters of α - amylase and it's application in starch adhesive [J]. Guang Xi Sci, 1997, 4(4): 279 - 281.
- [3] Hug - Iten S. Structural properties of starch in bread and bread model system - Influence of an antistaling α - amylase [J]. Cereal Chem, 2001, 78(4): 421 - 428.
- [4] Noriko Hayakawa, Rika Kigawa, Tomoyoki Nishimoto. Characterization of furunori and preparation of a polysaccharide similar to Furunori [J]. Stud Conserv, 2007, 52: 221 - 232.
- [5] Daniels V D. A study of the properties of aged starch paste (furunori) [J]. Int Inst Conserv, 1988, 19(23): 5 - 10.
- [6] 童国林, 张晓丽, 景宜. 淀粉酶酶解处理改善表面施胶性能的研究[J]. 中华纸业, 2007, 28(12): 57 - 59.
- TONG Guo - lin, ZHANG Xiao - Li, Jing Yi. Study on application of the enzyme converted tapioca starch in surface sizing [J]. China Paper, 2007, 28(12): 57 - 59.
- [7] 张美芳. 修裱胶粘剂生物学性能的研究[J]. 档案学研究, 2004, (4): 33.
- ZHANG Mei - Fang. Study on biological properties of mounting adhesives [J]. Arch Sci Stud, 2004, (4): 33.
- [8] 石淑兰, 何福忘. 制浆造纸分析与检测 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2006. 1.
- SHI Shu - Lan, HE Fu - Wang. Pulping and papermaking analysis and test [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2006. 1.
- [9] 白坤, 于德贵, 周冬颖. α -淀粉酶的性质及其液化作用[J]. 中国酿造, 1995, (5): 7 - 10.
- BAI Kung, YU De - Gui, Zhou Dong - Ying. The properties of α - amylase and it's liquefaction [J]. China Brewing, 1995, (5): 7 - 10.
- [10] 卢衡, 郑幼明. 防霉防蛀装裱粘合剂 SDK 的性能研究[J]. 文物保护与考古科学, 1999, 11(1): 1 - 6.
- LU Heng, ZHENG You - Ming. A study on the characters of anti - fungus and insect proof adhesive SDK used for mounting [J]. Sci Conser Archaeol, 1999, 11(1): 1 - 6.
- [11] 顾艳丽. 淀粉的老化及抗老化方法[J]. 广西工学院学报, 2006, 17(1): 40 - 42.
- GU Yan - Li. Study on aging and anti - aging method of starch [J]. J Guangxi Univer Technolo, 2006, 17(1): 40 - 42.

Study on modification of wheat starch with α - enzyme in mounting

JI Hui¹, XU Wen - jua², DAI Hong - qi¹

(1. Jiansu Provincial Key Lab of Pulp and Paper Science and Technology, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China;

2. Research Laboratory for Conservation and Archaeology, Shanghai Museum, Shanghai 200050, China)

Abstract: The process condition of modification starch used in mounting with α - enzyme is discussed; the solid condition is 10%. Through experiment, the best process condition is testified, keeping temperature at 60°C for 25min, pH at 6.6, the usage of α - enzyme is 11U/g to the usage of starch and the viscosity of the starch is 2.3mPa · s. Compared with wheat flour, enzymolysed starch has better stability and mildew resistance. Besides, it can also improve the strength of xuan - paper, favourable for long term conservation of calligraphy and painting.

Key words: α - enzyme; Stability; Mildew resistance; Strength; Color