

酶法制备粉状木薯淀粉胶黏剂反应条件的研究*

Studies on Enzymatic Reaction Conditions of Preparing Powdered Cassava Starch Adhesives

米慧芝,朱婧,王青艳,秦艳,申乃坤,朱绮霞,黄日波**

MI Hui-zhi, ZHU Jing, WANG Qing-yan, QIN Yan, SHEN Nai-kun, ZHU Qi-xia, HUANG Ri-bo

(广西科学院,非粮生物质酶解国家重点实验室,国家非粮生物质能源工程技术研究中心,广西生物质产业化工程院,广西生物炼制重点实验室,广西南宁 530007)

(Guangxi Academy of Sciences, State Key Laboratory of Non-Food Biomass and Enzyme Technology, National Engineering Research Center for Non-food Biorefinery, Guangxi Biomass Industrialization Engineering Institute, Guangxi Key Laboratory of Biorefinery, Nanning, Guangxi, 530007, China)

摘要:【目的】研究利用 α -淀粉酶对木薯淀粉进行降解制作粉状木薯淀粉胶黏剂的方法。【方法】通过单因素和正交实验确定酶水解木薯淀粉的最佳工艺条件。【结果】酶水解木薯淀粉的最佳工艺条件为: $A_2C_3B_2$,即酶用量为1.0%,酶解温度为45℃,酶解时间为15 min。按此条件所得的成品木薯淀粉胶的粘合强度为13.9038 N·cm⁻²,粘度为1.0477 Pa·S,不添加其他物质,粘合强度高,流动性非常好。【结论】该方法具有低成本,无污染和高效的特点。

关键词:木薯淀粉 粉状胶黏剂 酶解

中图分类号:TS 231 文献标识码:A 文章编号:1005-9164(2014)02-0135-05

Abstract:【Objective】To study an approach of preparing powdered cassava starch adhesive, which starch was degraded by α -amylase. 【Methods】Through the single factor and orthogonal experiments to determine the optimum process conditions of enzymatic hydrolysis of cassava starch. 【Results】The optimal process condition of enzymatic hydrolysis of cassava starch was the hydrolysis of cassava starch with 1.0% enzyme dosage at the temperature of 45℃ for 15min, which is so called $A_2C_3B_2$. This kind of cassava starch adhesive has strong adhesive strength, good fluidity and without additive, and its adhesive strength was 13.9038 N·cm⁻², and the viscosity was 1.0477 Pa·S. 【Conclusion】The method has the characteristics of low cost, non-pollution and high efficiency.

Key words: cassava starch, powdered adhesive, enzymolysis

收稿日期:2013-11-12

修回日期:2013-12-19

作者简介:米慧芝(1983-),女,助理研究员,主要从事微生物技术方面的研究。

* 2011年特派员专项项目(201107018C);广西科学院基本科研业务费项目(12YJ25SW07);广西培养新世纪学术和技术带头人专项基金项目(2009115);八桂学者建设工程专项经费资助。

** 通信作者:黄日波(1958-),男,教授,博士生导师,主要从事分子酶工程研究。Email:rbhuang@gxas.ac.cn

【研究意义】淀粉胶黏剂的主要原料是玉米淀粉或木薯淀粉^[1],它作为天然胶黏剂越来越受到人们的重视,这主要是由于以下2个原因:第一,淀粉是一类来源广、资源多、价格低、用途广泛的天然高分子材料,具有无毒、无异味、无污染等特点;第二,石油资源的日益减少对以石油为生产原料的化工产品构成了威胁,从而促使国内外研究工作者竞相寻找替代品,天然资源极其丰富的农副产品自然地引起了研究人

员的关注^[2]。近年来,世界胶黏剂的生产技术正朝着省资源、低成本、无公害、高粘性和无溶剂化方向发展。

与玉米淀粉相比,木薯淀粉中的淀粉纯度更高,制成的胶黏剂的粘结力更强,且蛋白质和脂肪的含量更少,可保证淀粉胶黏剂的稳定性。木薯淀粉胶黏剂是木薯变性淀粉的品种之一,是优良的粘黏剂,用途广泛。【前人研究进展】目前,木薯淀粉胶黏剂的生产方法有碱化法、糊化法、氧化法以及与其他高分子单体接枝共聚法等,存在制作工艺长,固体含量低、干燥时间长、放置期短等不足。【本研究切入点】探索更先进的木薯淀粉胶黏剂的生产方法,在制作方法上进行创新优化。【拟解决的关键问题】摸索酶水解法制备淀粉胶黏剂的制作工艺,达到制作简便、清洁环保、耗时少、成本低、存放期长等目的。

1 材料与方 法

1.1 实验材料和试剂

木薯淀粉购自广西明阳生化有限公司,淀粉含量大于85%,水分含量 ≤ 14 (%),颜色为白色且无杂质;中温 α -淀粉酶为实验室自备,酶活力约为12000U/mL;3,5-二硝基水杨酸(DNS)试剂(配制所用试剂均为国产分析纯)。

1.2 木薯淀粉胶黏剂酶解制备方法

参考文献[3],略有修改。具体为:木薯淀粉加水制成悬浊液,料液比为1:1,搅拌均匀,按淀粉重量0.5%~1.5%添加 α -淀粉酶,持续搅拌,在40~55℃水浴锅中酶解,酶解结束后立即按反应总体积的0.05%~1%加入10mol/L的NaOH溶液终止反应,并将酶解后的悬浊液真空抽滤后烘干,重新粉碎再于120℃烘箱中烘干,直至 α -淀粉酶灭活,即得到淀粉胶粉成品。

1.3 技术要求

(1)感官指标

胶粉外观应为白色或微带土黄色或灰白色粉末;具有变性淀粉和填料、助热所固有的特殊气味,无明显异味。

(2)理化指标

其细度(过80目筛)应大于等于85%(W/W),水分应小于等于14%(W/W)(测定方法同GB/T 12309-1990工业玉米淀粉^[4])。

1.4 淀粉胶黏剂性能测试

参考文献[2,5~7],略有改动。具体为:将上述1.2所得的淀粉胶粉按所需的粘度配成10%的悬浮液后,于沸水中高温糊化,持续搅拌10min,直至完全

糊化,即得淀粉胶黏剂。

粘度:以NDJ-9S型粘度测定仪进行测定。

粘合强度:指在规定的实验条件下,双向分离单位粘接面积所需的力,单位为 $N \cdot cm^{-2}$ 。其测试方法参考文献[7]。

1.5 最佳水解条件的确定

因实验过程中无法检测各因素的作用效果,所以将淀粉胶粉制成10%淀粉胶黏剂进行试验。10%淀粉胶黏剂制备方法:将上述1.2所得的淀粉胶粉按所需的粘度配成10%的悬浮液后,于沸水中高温糊化,持续搅拌10min,直至完全糊化,即得。

1.5.1 单因素试验

(1)木薯淀粉的浓度选择

在50℃,加酶量为1%,酶解时间10min的条件下,对不同淀粉悬浊液的浓度进行酶解试验,木薯淀粉与水的比例分别为:0.3:1、0.5:1、0.8:1、1.0:1.0、1.2:1、1.5:1。

(2) α -淀粉酶酶解淀粉所需时间的确定

使用料液比为1:1的淀粉悬浊液,在50℃,加酶量为1%的条件下,对淀粉酶酶解所需时间进行试验,酶解的时间分别为5min、10min、15min、20min、25min。

(3) α -淀粉酶酶解淀粉适合温度的确定

使用料液比为1:1的淀粉悬浊液,在加酶量为1%,酶解时间10min的条件下对 α -淀粉酶作用淀粉的合适温度进行试验,酶解的温度分别为40℃、45℃、50℃、55℃。

(4) α -淀粉酶用量的确定

用料液比为1:1的淀粉悬浊液,在45℃,酶解时间10min的条件下对 α -淀粉酶的用量进行摸索,酶的用量分别为0.5%、1.0%、1.5%、2.0%。

1.5.2 正交试验

为了确定酶水解的最佳工艺条件,根据单因素试验结果,设计正交实验 $L_9(3^3)$,对酶水解木薯淀粉的工艺条件进行研究。

2 试验结果与分析

所得的淀粉胶粉为白色粉末,无特殊气味;过80目筛的细度 ≥ 95 (W/W),水分 ≤ 10 (W/W)。

2.1 酶法木薯淀粉胶黏剂的性能以及与原木薯淀粉胶黏剂的性能比较

对酶解与未酶解的木薯淀粉所制备的淀粉胶黏剂性能进行比较,结果如表1所示,未酶解的原木薯淀粉所制备的淀粉胶黏剂粘合强度比较强,但是却过于粘稠,粘度太高难于涂布,不利于工业生产上应用。

因此有必要对原木薯淀粉进行改造,使其流动性增加,利于工业上的应用。

表 1 淀粉胶黏剂的粘合强度及粘度比较

Table 1 The comparison of adhesive strength and viscosity of starch adhesives

样品 Sample	粘合强度 Adhesive strength ($N \cdot cm^{-2}$)	粘度 Viscosity ($Pa \cdot s$)
原木薯淀粉制备的淀粉胶黏剂 Starch adhesives prepared by o- riginal cassava starch	8.5782	64.2600
酶法制备的淀粉胶黏剂 Starch adhesives prepared by de- naturated starch	13.9038	1.0477

2.2 单因素试验结果

2.2.1 木薯淀粉的浓度选择

酶解时使用的淀粉悬浊液浓度过高不利于酶解,过低则易导致酶解太彻底而使淀粉胶黏剂的粘度过低,因此,应选择合适的淀粉浓度,使得淀粉被酶解的程度适中。如图 1 所示,随着淀粉悬浊液的浓度升高,酶解越彻底,淀粉胶黏剂的粘合强度不断增强,而粘度不断降低;当淀粉与水的比例在 1:1 及以上时,其粘合强度与粘度变化不太,且当淀粉与水的比例在 1:1 及以上时,搅拌浆难以搅拌均匀,故选定试验所用的淀粉悬浊液的料液比为 1:1。

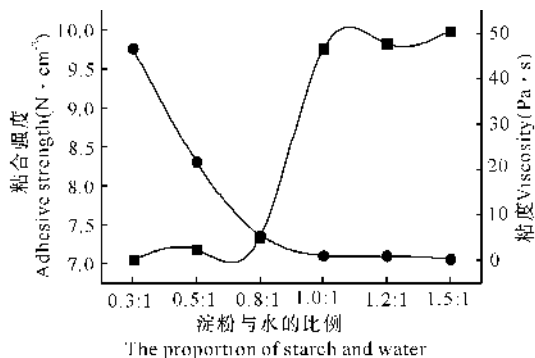


图 1 不同料液比下的木薯淀粉胶黏剂的粘合强度与粘度

Fig. 1 The adhesive strength and viscosity of cassava starch adhesive under different ratio of liquid to material

■: 粘合强度, ●: 粘度
■: Adhesive strength($N \cdot cm^{-2}$), ●: Viscosity($Pa \cdot s$)

2.2.2 α -淀粉酶酶解淀粉所需时间的确定

对淀粉酶酶解所需时间进行了试验,结果如图 2 所示:随着时间的增加,淀粉胶黏剂的粘合强度也随之下降低,而粘度则越来越粘,流动性越来越差。酶解 5~15min,淀粉胶黏剂的粘合强度强,粘度也比较合适。酶解时间越长,淀粉胶黏剂的粘度越高,可能是因为 50℃ 的条件下,淀粉有一定程度的糊化,随着时间的增加,糊化程度越高,不利于酶解,故而其粘度越来越高。

2.2.3 α -淀粉酶酶解淀粉适合温度的确定

如图 3 所示,在 40~55℃ 条件下, α -淀粉酶对淀粉

粉都有很好的降解作用,但是在 50℃ 以上时,淀粉胶黏剂的粘合强度弱,并且淀粉在酶解过程中有部分糊化现象,不利于后面的粉碎,故酶解的温度在 40~50℃ 比较适宜。

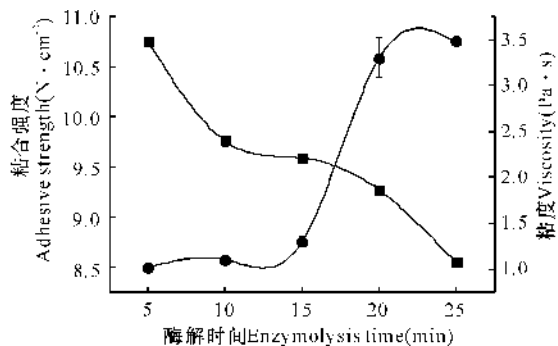


图 2 不同酶解时间下的木薯淀粉胶黏剂的粘合强度与粘度

Fig. 2 The adhesive strength and viscosity of cassava starch adhesive under different enzymolysis times

■: 粘合强度, ●: 粘度
■: Adhesive strength($N \cdot cm^{-2}$), ●: Viscosity($Pa \cdot s$)

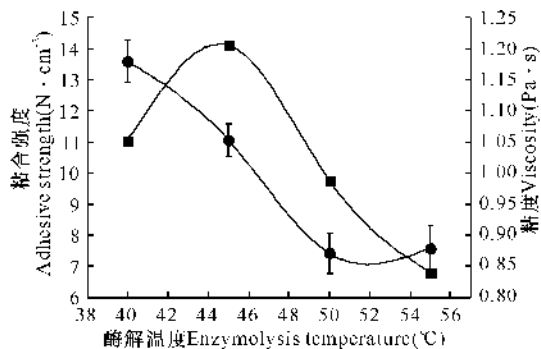


图 3 不同温度下木薯淀粉胶黏剂的粘合强度与粘度

Fig. 3 The adhesive strength and viscosity of cassava starch adhesive under different enzymolysis temperatures

■: 粘合强度, ●: 粘度
■: Adhesive strength($N \cdot cm^{-2}$), ●: Viscosity($Pa \cdot s$)

2.2.4 α -淀粉酶用量的确定

从图 4 可以得出,随着酶量的增加,淀粉胶黏剂的粘合强度逐步增强到峰值后又随之下降低;淀粉被降解的程度越高,其粘度越来越低;当酶量达到 2% 时,其粘合强度只有 $5.6536 N \cdot cm^{-2}$,粘力弱,舍去。

2.3 正交试验结果以及分析

经过单因素试验,可以得到各因素的最佳值,根据这些最佳值来确定每个因素的最佳使用范围进行正交实验,采用 $L_9(3^3)$ 正交表,共 9 个处理,每个处理 3 个重复,测淀粉胶黏剂的粘合强度,取平均数。实验因素水平见表 2,试验结果见表 3,方差分析见表 4。

表 3 酶解实验方案及结果分析

Table 3 Results and analysis of orthogonal test on digestion experiment plan

试验号 Test number	因素 Factors			粘合强度 Adhesive strength ($N \cdot cm^{-2}$)	粘度 Viscosity ($Pa \cdot s$)
	A	B	C		
1	A1	B1	C1	9.1039	6.0803
2	A1	B2	C2	9.9029	4.6443
3	A1	B3	C3	10.6687	7.8847
4	A2	B1	C2	11.0106	2.7976
5	A2	B2	C3	13.9038	1.0477
6	A2	B3	C1	10.6039	4.3867
7	A3	B1	C3	10.5643	1.2503
8	A3	B2	C1	10.1269	1.111
9	A3	B3	C2	9.9842	6.0803
K1	9.892	10.226	9.945		
K2	11.839	11.311	10.299		
K3	10.225	10.419	11.712		
R	1.947	1.085	1.767		

注:表中 A:酶量(%);B:酶解温度($^{\circ}C$);C:酶解时间(min)

Note: A: enzyme levels (%); B: enzymolysis temperature ($^{\circ}C$); C: enzymolysis time (min)

3 讨论

本研究利用酶解法来制备木薯淀粉胶黏剂,通过试验确定了酶水解法制备木薯淀粉胶黏剂的最佳工艺条件为:酶用量为 1.0%,酶解温度为 45 $^{\circ}C$,酶解时间为 15min。按此条件所制备的木薯淀粉胶黏剂的粘合强度为 13.9038 $N \cdot cm^{-2}$,粘度为 1.0477 $Pa \cdot s$,粘合强度强,流动性非常好。相对其他化学法来说,该方法制作工艺短,成本低,清洁环保,并且产品的存放周期长。

淀粉胶黏剂的制备方法主要有碱化法、糊化法以及氧化法等。氧化型、改进型淀粉粘合剂主要存在制作工艺长,固体含量低、干燥时间长、放置期短等不足。此外,碱化、糊化法等方法,大都采用化工产品如碱、氧化剂等;有的为了追求使用效率,甚至使用甲醛、多氯联苯等多种有毒有害物质制作粘黏剂,污染

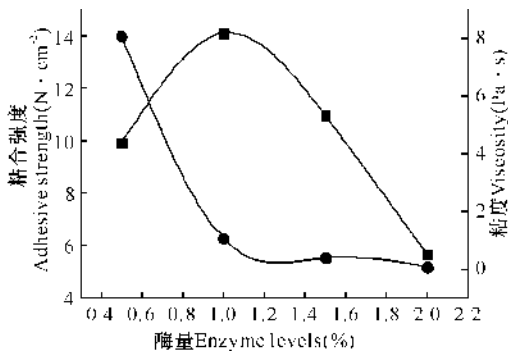


图 4 不同酶量下木薯淀粉胶黏剂的粘合强度与粘度

Fig. 4 The adhesive strength and viscosity of cassava starch adhesive under different enzyme levels

■: 粘合强度, ●: 粘度

■: Adhesive strength($N \cdot cm^{-2}$), ●: Viscosity($Pa \cdot s$)

表 2 酶法制备粉状木薯淀粉粘黏剂正交实验因素水平表

Table 2 Levels and factors of orthogonal test on optimization of enzymatic preparation of powdered cassava starch adhesive

水平 Levels	因素 Factors		
	A	B	C
1	0.5	40	5
2	1.0	45	10
3	1.5	50	15

注:表中 A:酶量(%);B:酶解温度($^{\circ}C$);C:酶解时间(min)

Note: A: enzyme levels (%); B: enzymolysis temperature ($^{\circ}C$); C: enzymolysis time (min)

根据方差分析可知,正交试验各因素对试验的影响都比较显著,而从直观分析表中可得出: $R_A > R_C > R_B$,因素对试验指标影响的主次顺序是 ACB,说明酶的添加量对淀粉胶黏剂的粘度影响最大,酶解温度对淀粉胶黏剂的粘度影响最小。得到最优组合为 $A_2C_3B_2$,即酶用量为 1.0%,酶解时间为 15min,酶解温度为 45 $^{\circ}C$ 。所得的最优工艺参数组合为正交试验设计的第五组实验,按此条件酶水解的木薯淀粉所得的木薯淀粉胶黏剂的粘合强度为 13.9038 $N \cdot cm^{-2}$,粘度为 1.0477 $Pa \cdot s$,粘合强度强,流动性非常好。

表 4 正交试验方差分析

Table 4 Variance analysis of orthogonal test

因素 Factors	偏差平方和 Sum of square of deviations	自由度 Degree of freedom	F 比 F value	F 临界值 F marginal value	显著性 Significance
酶量 Enzyme levels	6.510	2	1.809	4.460	极显著 Highly significant
酶解温度 Enzymolysis temperature	2.010	2	0.559	4.460	显著 significant
酶解时间 Enzymolysis time	5.246	2	1.458	4.460	极显著 Highly significant
误差 Error	14.39	8			

环境,影响身体健康。本文介绍的酶解法,制作方法简单,无污染,成本低,产品固含量高,存放周期长,是制备淀粉胶黏剂的一种良方。

随着淀粉胶黏剂研究的深入,各种新的改性方法和制备工艺将会不断涌现,品种和性能将会不断增加和提高。淀粉胶黏剂的应用范围也会得到不断地扩展,特别是应用在木材方面的木材胶黏剂将会得到更多的研究和探讨^[8]。而我国人造板工业用胶黏剂主要有脲醛树脂胶,酚醛树脂胶和三聚氰胺-甲醛树脂胶等,它们的最大缺点是释放出游离的甲醛,因此下一步应加紧研发生物酶解型淀粉木材胶黏剂。

参考文献:

[1] 杜连起. 论淀粉胶粘剂的生产方法[J]. 化学与粘合, 2003(4):200-201,204.
Du L Q. Discussion of manufacture method of starch adhesive [J]. Chemistry and Adhesion, 2003(4):200-201, 204.

[2] 杨光,范太炳. 玉米淀粉胶粘剂的改性研究[J]. 中国胶粘剂, 2003(03):34-37.
Yang G, Fan T B. Study on the modified corn starch adhesive[J]. China Adhesives, 2003(03):34-37.

[3] 郝晓梅,谷长生,宋文东,等. 耐高温 α -淀粉酶酶解木薯淀粉研究[J]. 粮食加工, 2008,33(2):40-42.
Hao X M, Gu C S, Song W D, et al. Study on enzymatic hydrolysis to cassava starch by thermal-stable α -amylase [J]. Grain Processing, 2008,33(2):40-42.

[4] 中华人民共和国国家技术监督局. GB/T 12309-1990 工业玉米淀粉[S]. 北京:中国标准出版社,1990.
State Bureau of Technical Supervision of the People's Republic of China. GB/T 12309-1990 Industry corn starch[S]. Beijing:Standards Press of China,1990.

[5] 查正根,吴敬华. α -淀粉酶降解玉米淀粉对玉米淀粉胶性能的影响[J]. 中国胶粘剂, 2003,8(4):26-29.
Zha Z G, Wu J H. The effect of properties of corn starch adhesive by the degradation of corn starch with α -amylase[J]. China Adhesives, 2003,8(4):26-29.

[6] 尤新. 淀粉糖品生产与应用手册[M]. 北京:中国轻工业出版社,2010:5.
You X. Production and application of starch sugar handbook[M]. Beijing:China Light Industry Press,2010:5.

[7] 环宇包装网(股)公司. 粉状纸制品淀粉胶黏剂[EB/OL]. (2009-08-27) <http://gb.packsourcing.com/news-569/>.
Huanyu packaging net company. Powder glue paper products of starch adhesive agent[EB/OL]. (2009-08-27) <http://gb.packsourcing.com/news-569/>.

[8] 沈素光,卞科. 淀粉胶粘剂的研究及发展趋势[J]. 粘接, 2005(2):36-38.
Shen S W, Bian K. Research progress and future development of starch-based adhesives [J]. Adhesion, 2005(2):36-38.

(责任编辑:陆雁)