

大豆蛋白液组分对表观粘度和粒度的影响

任少伟，杨传民，何思念，郭杰，董肖云

(天津商业大学，天津 300134)

摘要：目的 为了提高雾化效果，在蔬菜复合纸覆膜成形过程中选择最优的喷涂液组分。**方法** 利用安东帕高级粘度仪对30组大豆蛋白喷涂液的表观粘度进行测量，并利用分析软件对各试验结果进行二次多元回归拟合，得到优化回归方程。根据回归方程，作出三维响应面图和等高线图。**结果** 随着大豆蛋白浓度的增加，表观粘度逐渐增加，羧甲基纤维素钠(CMC)浓度对表观粘度没有明显影响；根据作出的三维响应面图和等高线图，可直观看出大豆蛋白浓度和CMC浓度对表面平均直径的影响显著程度。随着大豆蛋白浓度的增加，喷涂粒度逐渐增加；随着CMC浓度的增加，喷涂粒度先减小后增加。其中大豆蛋白浓度的影响更加显著。**结论** 研究了大豆蛋白液组分对表观粘度和粒度的影响，为后期蔬菜纸覆膜均匀一致性提供数据参考。

关键词：大豆蛋白液；流变学；粘度；粒度；索特平均直径

中图分类号： TB484.1；TS206.4 **文献标识码：**A **文章编号：** 1001-3563(2018)09-0031-06

DOI： 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.09.006

Effect of Soybean Protein Liquid Components on Apparent Viscosity and Particle Size

REN Shao-wei, YANG Chuan-min, HE Si-nian, GUO Jie, DONG Xiao-yun

(Tianjin University of Commerce, Tianjin 300134, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the effect of atomization, and select the optimal components of spraying liquid during the film forming process of the vegetable composite paper. The apparent viscosity of 30 groups of soybean protein spraying liquid was measured by Anton advanced viscosimeter, and the analysis software was used to carry out quadratic multiple regression fitting of each test result to get the optimal regression equation. According to the regression equation, the 3D response surface and contour maps were made. With the increase of the soybean protein concentration, its apparent viscosity gradually increased, while the CMC concentration had no obvious effect on the apparent viscosity. Based on the three-dimensional response surface and contour maps made, the impact significance of soybean protein concentration and CMC concentration on the surface mean diameter could be seen intuitively. With the increase of soybean protein concentration, the spray particle size increased gradually. With the increase of CMC concentration, the spray particle size decreased first and then increased. The effect of soybean protein concentration was more significant. The study on the effect of soybean protein liquid components on the apparent viscosity and particle size provides data reference for the uniform consistency of vegetable paper in the later period.

KEY WORDS: soybean protein liquid; rheology; viscosity; particle size; Sauter mean diameter

目前应用于食品的包装材料大部分为石油基包装材料，存在难以自然降解、不可回收等诸多问题^[1-2]。天津商业大学研发了以纯蔬菜纸为基材的包

装材料来替代石油基包装材料^[3-4]，即以纯蔬菜纸为基材进行大豆蛋白液喷涂覆膜制备大豆蛋白膜-蔬菜复合纸，使蔬菜复合纸具备热封性能^[5-7]。在大豆蛋

收稿日期：2017-12-22

基金项目：天津市自然科学基金重点项目（15JCZDJC34100）；天津市高校发展基金（20130403）；天津市高等职业技术教育研究会2015年度课题（XV307）

作者简介：任少伟（1991—），男，天津商业大学硕士生，主攻食品包装机械。

通信作者：杨传民（1959—），男，博士，天津商业大学教授，主要研究方向为包装机械和包装材料。

白液喷涂于纯蔬菜纸的工作过程中,大豆蛋白液粒度特性对纯蔬菜纸的覆膜质量有着重要的影响。雾化液滴的粒径是衡量喷雾雾化质量的一个重要指标。在喷涂规律的研究方面,关于燃烧学雾化的研究较多。Tratniga^[8]利用涡轮增压喷嘴喷涂乳胶液体来干燥喷雾,表征了喷涂粒子的索特平均直径(SMD)。Li^[9]研究了重油粘度对内混合两相流喷嘴喷涂雾化的影响,实验结果表明,在轴向喷涂距离为150 mm处最细的雾化情况中,SMD主要取决于气液比而与粘度和单独压力无关,但随着粘度增加,液滴的尺寸分布变化明显,大液滴所占比例增加,使得雾化质量下降。在轴向喷涂距离为250和400 mm处,在高压和高气液比条件下,SMD随着粘度的增加而增加,在轴向中心线上的速度随着粘度增加而变快。Park^[10]利用拉普拉斯方程及轴对称边界元方法对涡轮增压喷嘴的雾化粒子分布进行了建模和求解,预测的SMD比实验结果小30%~40%。

目前尚无针对大豆蛋白喷涂液的喷涂粒度和流变学关系的研究,因此这里间接参考不同领域的相关文献及其喷涂方法,得出的试验结果可为类似的脉冲喷涂实验提供数据及雾化规律参考。先采用安东帕高级流变仪对不同配方下大豆蛋白喷涂液进行流变学测试,然后利用天津大学研制的LSA-III型激光粒度仪,基于激光散射法,测试喷涂液的粒度变化,并研究不同配比的大豆蛋白喷涂液的流变学特性对喷雾粒度的影响。

1 实验

1.1 材料和仪器

主要材料:大豆分离蛋白,青岛新青天食品有限公司;甘油、聚羧酸盐、羧甲基纤维素钠(CMC),均为食品级,天津化工有限公司。**主要仪器:**JJ-1增力电动搅拌器,天津市华仪鑫达仪器仪表有限公司;DK-98-IIA型电热恒温水浴锅,天津泰斯特仪器有限公司;YP1201N电子天平,上海精密科学仪器有限公司;安东帕高级流变仪,Physica MCR 301, Anton Paar; LSA-III型激光粒度仪,天津大学。

1.2 大豆分离蛋白喷涂液的制备

喷涂母液的组分配比利用中心组合设计方法,设计出四因素三水平的30组试验(以400 g水计算)。实验因素水平见表1,其中因素A,B,C,D分别为大豆蛋白、CMC、聚羧酸盐、甘油的质量(g)。实验设计的30组配方与结果见表2。

1.3 大豆蛋白流变学特性测试

表观粘度是衡量高分子聚合材料流变学特性的重要物理参数,对材料的成膜性能、表面张力、聚合

表1 实验因素水平
Tab.1 The level of factors of experiment g

水平	因素A	因素B	因素C	因素D
-1	10	40	40	10
0	30	60	60	30
1	50	80	80	50

表2 实验设计与结果
Tab.2 Design and results of experiment

组别	水平				表观粘度/(mPa·s)	粒度/μm
	A	B	C	D		
1	-1	-1	-1	-1	8.648	24.31
2	0	-1	1	1	35.812	28.42
3	0	1	-1	1	10.418	21.11
4	0	-1	0	0	13.717	25.26
5	0	0	1	0	33.693	27.82
6	0	0	0	0	15.171	24.29
7	0	0	0	0	13.597	25.10
8	0	0	0	0	13.229	24.51
9	-1	-1	-1	1	8.808	23.86
10	1	1	-1	1	28.117	33.68
11	1	-1	1	-1	27.623	31.98
12	1	0	0	0	58.381	36.58
13	1	1	1	-1	32.476	33.91
14	0	0	-1	0	18.430	29.27
15	1	-1	-1	-1	27.054	31.71
16	0	0	0	-1	13.844	29.60
17	-1	-1	1	1	9.744	23.83
18	0	0	0	1	14.405	26.59
19	-1	1	1	-1	9.885	25.55
20	1	-1	-1	1	34.807	30.67
21	-1	0	0	0	6.671	22.30
22	1	1	-1	-1	26.736	30.66
23	1	1	1	1	24.228	31.89
24	0	0	0	0	18.204	24.22
25	0	0	0	0	16.453	21.38
26	0	1	0	0	14.127	29.51
27	-1	1	1	1	9.952	32.59
28	-1	1	-1	-1	8.624	25.34
29	-1	-1	1	-1	8.265	26.46
30	0	0	0	0	18.008	23.74

物分子链空间延展力、内聚力及粘弹性有较大的影响作用,同时,与生产设备的选型及管路设计等均有密切关系^[11]。利用安东帕高级流变仪对30组样品进行流变学特性测试,所有的试验均用锥板测试系统(CP50,锥角为2°,直径为50 mm,间距为0.208 mm)。在控制剪切速率的模式下设定试验参数:温度

为40℃，剪切速率为0.01~1000 s⁻¹，剪切时间为5 s。之后将适量的母液样品加到P-PTD200温控板的中心位置，加载后将样品静置3~5 min，然后进行样品测试。

1.4 粒度测试系统

实验采用伺服二维移动平台，平台的固定部分是由铝型材搭接而成的“门式”框架，平台的运动部分由2台伺服电机带动丝杠螺母机构组成，分别控制喷嘴在垂直于激光粒度仪的平面内竖直方向、水平方向移动。空气压缩机给喷涂雾化系统储液罐和气路提供压力，大豆蛋白液从储液罐经喷嘴喷出，同时激光粒度仪测量喷涂雾化场不同位置和不同喷涂参数的粒度信息，喷涂场底部有回收装置专门收集经喷嘴喷出的大豆蛋白液，防止污染实验环境。试验装置见图1。

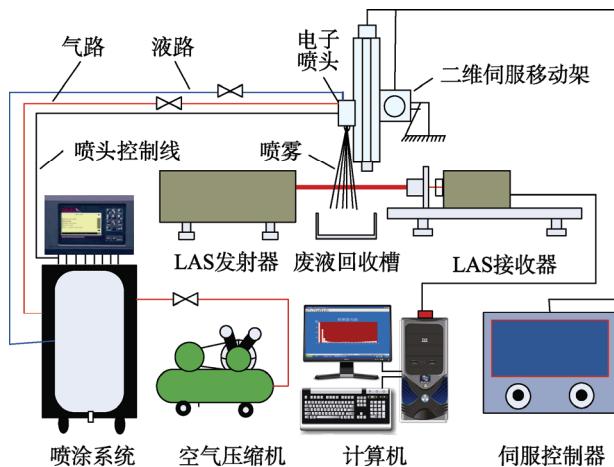


图1 粒度数据采集系统
Fig.1 Particle size data acquisition system

2 结果与分析

2.1 大豆蛋白喷涂液各组分对粘度的影响

采用安东帕高级流变仪测得的30组大豆蛋白喷涂液的剪切应力与剪切速率的关系有类似的性质，以第6组实验为例，剪切应力与剪切速率的关系曲线见图2。可以看出，大豆蛋白喷涂液的剪切应力随着剪切速率的变化是一条曲线而非一条直线，大豆蛋白喷涂也表现出非牛顿特性，即剪切稀化现象。

由于Steffe给出了各种加工操作的常规剪切速率范围^[12]：螺旋挤压为1~10³ s⁻¹；涂布为10~10² s⁻¹；搅拌混合为1~10³ s⁻¹；管道输送为1~10³ s⁻¹；喷雾为10³~10⁴ s⁻¹。这对测定流体食品的剪切应力等流变参数的研究有着极大的指导意义^[13~15]。30组样品在剪切速率为1000 s⁻¹时的表观粘度可被测得，结果见表2。

利用Design Expert 8.0.4分析软件对30组样品的表观粘度进行方差分析，分析结果见表3。由表3可

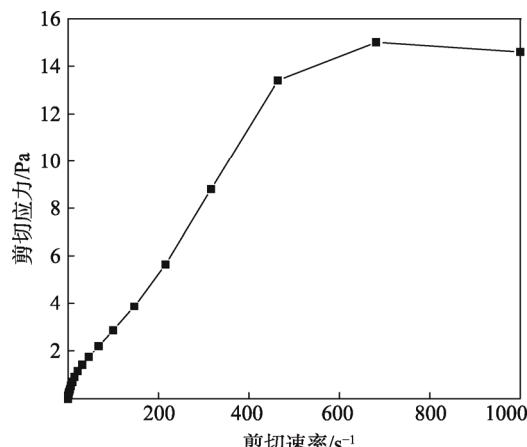


图2 剪切应力与剪切速率的关系
Fig.2 The relationship between the shear stress and shear rate

知，模型 $P<0.0001$ ，表示模型极显著。失拟项 $P=0.0651>0.05$ ，故失拟项不显著，模型选择合适。表观粘度的方差分析表明， A ， A^2 ， C^2 对大豆蛋白喷涂液表观粘度的影响显著，从各变量显著性检验 P 值的大小，可以看出大豆蛋白质量和大豆蛋白质量的平方项对表观粘度的影响极其显著，而羧甲基纤维素钠质量、聚羧酸盐质量、甘油质量及其交互项对表观粘度的影响不显著。

表3 表观粘度的方差分析
Tab.3 ANOVA for apparent viscosity

变异来源	自由度	平方和	均方误差	F值	P值
模型	14	0.003 67	0.000 26	18.47	<0.0001
A	1	0.002 947	0.002 95	207.62	<0.0001
B	1	0.000 004	0.000 001	0.27	0.6140
C	1	0.000 052	0.000 052	3.66	0.0751
D	1	0.000 008	0.000 001	0.55	0.4695
AB	1	0.000 018	0.000 018	1.30	0.2729
AC	1	0.000 001	0.000 001	0.019	0.8922
AD	1	0.000 002	0.000 002	0.14	0.7166
BC	1	0.000 001	0.000 000 1	0.001 19	0.9730
BD	1	0.000 032	0.000 032	2.25	0.1547
CD	1	0.000 006	0.000 006	0.41	0.5336
A^2	1	0.0004	0.0004	28.19	<0.0001
B^2	1	0.000 019	0.000 019	1.34	0.2656
C^2	1	0.000 133	0.000 133	9.38	0.0078
D^2	1	0.000 017	0.000 017	1.18	0.2946
失拟	10	0.000 19	0.000 02	4.14	0.0651
纯误差	5	0.000 023	0.000 005		
合计	29	0.003 883			

利用分析软件对各试验结果进行二次多元回归拟合，得到优化回归方程为：

$$\text{表观粘度} = 0.016 + 0.011A - 0.000396B + 0.00147C + 0.000571D - 0.001072AB + 0.00013AC + 0.000348AD +$$

$$0.000032BC - 0.001412BD - 0.0006CD + 0.00382A^2 - 0.000832B^2 + 0.002203C^2 - 0.00078D^2$$

根据回归方程,作出三维响应面图和等高线图,见图3。可以看出,随着大豆蛋白浓度的增加,表观粘度逐渐增加,而CMC的质量对表观粘度没有明显影响。

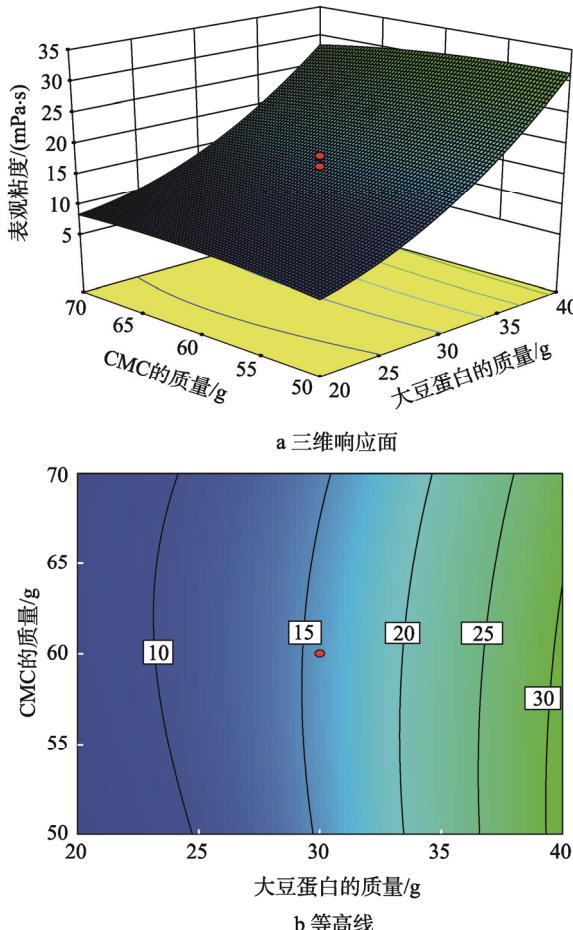


图3 表观粘度的双因子响应曲面

Fig.3 Two-factor response surface of apparent viscosity

2.2 大豆蛋白喷涂液各组分对粒度测试影响

喷涂气压为2.2 MPa, 液压为1.8 MPa, 喷嘴出口距离测量区域为355 mm, 选用焦距为300 mm的傅里叶物镜, 测量30组样品的喷涂粒度。计算机记录的结果(以第1组为例)见图4。

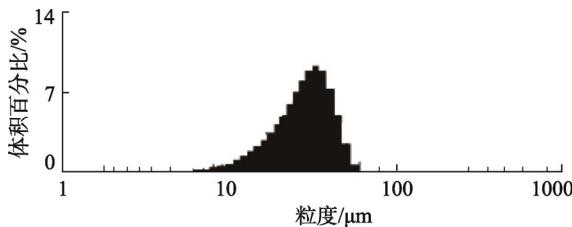


图4 计算机记录粒度结果

Fig.4 The statistical result of particle size by computer

D_{SM} 的物理意义为一假定的液滴直径使其体积与表面积之比等效于颗粒群的总体积与总表面积之比,

其物理定义式为:

$$D_{SM} = \frac{\int_0^{D_{max}} D^3 dD}{\int_0^{D_{max}} D^2 dD}$$

体积平均直径为43 μm,也称作 V_{MD} ,其物理定义式为:

$$V_{MD} = \frac{\int_0^{D_{max}} D^4 dD}{\int_0^{D_{max}} D^3 dD}$$

S 为液滴分布的跨度,其数值越小表明粒径分布越均匀,其表达式为:

$$S = \frac{D(V, 0.9) - D(V, 0.1)}{D(V, 0.5)}$$

式中: $D(V, 0.9)$ 表示小于该直径的液滴所占的体积百分比为90%; $D(V, 0.1)$ 表示小于该直径的液滴所占的体积百分比为10%; $D(V, 0.5)$ 表示小于该直径的液滴所占的体积百分比为50%,其等价于体积平均直径30 μm。

表面积平均直径 D_{SM} 和体积平均直径为43 μm的差值越大,表明粒度分布越宽,同时粒度分布跨度 S 的值也就越大^[13]。

SMD为索特平均直径,表征液滴的体积与表面积之比,其在喷雾研究中,具有重要的物理意义,SMD越小意味着雾化良好,因此文中用SMD来衡量大豆蛋白喷涂液喷雾粒度的大小。30组样品的喷涂粒度结果见表2,各组分对SMD影响的方差分析结果见表4。

表4 SMD的方差分析
Tab.4 ANOVA for SMD

变异来源	自由度	平方和	均方误差	F值	P值
模型	14	422.79	30.20	7.31	0.0002
A	1	256.30	256.3	62.06	<0.0001
B	1	20.15	20.15	4.88	0.0432
C	1	4.5	4.50	1.09	0.3132
D	1	4.08	4.08	0.99	0.3363
AB	1	0.095	0.095	0.023	0.8817
AC	1	12.83	12.83	3.11	0.0983
AD	1	0.69	0.69	0.17	0.6879
BC	1	10.58	10.58	2.56	0.1304
BD	1	8.25	8.25	2.00	0.1779
CD	1	0.15	0.15	0.035	0.8532
A^2	1	54.81	54.81	13.27	0.0024
B^2	1	22.21	22.21	5.38	0.0349
C^2	1	38.83	38.83	9.40	0.0078
D^2	1	31.84	31.84	7.71	0.0141
失拟	10	53.51	5.35	3.17	0.1073
纯误差	5	8.44	1.69		
合计	29	484.74			

由表4可知,该模型的 $P=0.0002<0.01$,表明模型极显著,失拟项 $P=0.1073>0.05$,故失拟项不显著,模型选择合适。由方差分析表明,大豆蛋白质量、CMC质量、大豆蛋白质量的平方项、CMC质量的平方项、聚羧酸盐质量的平方项、甘油质量的平方项对喷涂粒度SMD的影响显著,从各变量显著性检验 P 值的大小可以看出影响SMD的各因素按大小排序依次为:大豆蛋白质量>大豆蛋白质量的平方项>聚羧酸盐质量的平方项>甘油质量的平方项>CMC质量的平方项>CMC质量。聚羧酸盐质量、甘油质量及其交互项对SMD的影响不显著。

利用Design Expert 8.0.4软件对各试验结果进行二次多元回归拟合,得到优化回归方程为:

$$\text{索特平均直径} = 23.87 + 3.27A + 0.92B + 0.43C - 0.41D + 0.077AB - 0.9AC - 0.21AD + 0.81BC + 0.72BD + 0.096CD + 1.41A^2 + 0.9B^2 + 1.19C^2 + 1.08D^2$$

根据回归方程,作出三维响应面图和等高线图,见图5,可直观看出大豆蛋白质量和CMC质量对SMD影响显著程度,随着大豆蛋白质量的增加,喷涂粒度逐渐增大,随着CMC质量的增加,喷涂粒度先减小后增大,但显著程度没有前者明显。

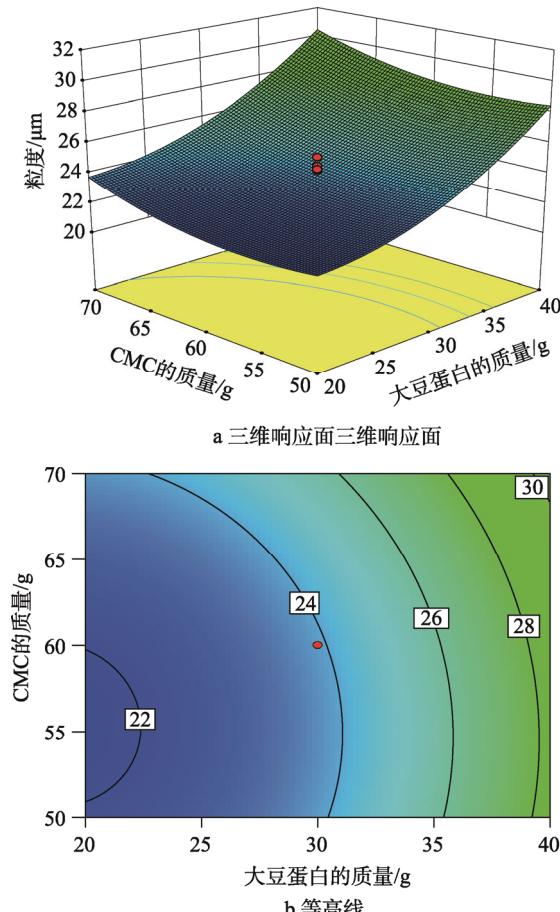


图5 SMD的双因子响应曲面
Fig.5 Two-factor response surface of SMD

2.3 大豆蛋白喷涂液流变学特性对喷涂粒度的影响

由表观粘度的方差分析表明,大豆蛋白质量、大豆蛋白质量的平方项、聚羧酸盐质量的平方项对大豆蛋白喷涂液表观粘度的影响极为显著。由图3可以看出,随着大豆蛋白质量的增加,表观粘度增大。从表观粘度的优化回归方程可知,大豆蛋白质量的平方项和聚羧酸盐质量的平方项的系数都为正,即两者含量与表观粘度成正相关关系。由SMD的方差分析可以看出,影响SMD的各因素按大小排序依次为大豆蛋白质量>大豆蛋白质量的平方项>聚羧酸盐质量的平方项>甘油质量的平方项>CMC质量的平方项>CMC质量,其中前3项为极显著影响因素。由图5可以看出,随着大豆蛋白质量的增加,SMD变大。从SMD的优化回归方程可知,大豆蛋白质量的平方项和聚羧酸盐质量的平方项的系数也都为正,即两者含量与SMD大小成正相关关系。

综上所述,大豆蛋白质量、大豆蛋白质量的平方项、聚羧酸盐质量的平方项增加,大豆蛋白喷涂液的粘度增加,喷涂粒度的SMD值也会增加,这是由于当喷涂液的粘度增加时,喷雾破碎过程中需克服的大豆蛋白分子间的黏性作用力增加,喷雾难以破碎成小液滴。

3 结语

1) 表观粘度的方差分析表明,大豆蛋白质量、大豆蛋白质量的平方项、聚羧酸盐质量的平方项对大豆蛋白喷涂液表观粘度的影响极为显著,而羧甲基纤维素钠质量、聚羧酸盐质量、甘油质量及其两者的交互项对表观粘度的影响不显著。

2) SMD的方差分析表明,影响SMD的各因素按大小排序依次为大豆蛋白质量>大豆蛋白质量的平方项>聚羧酸盐质量的平方项>甘油质量的平方项>羧甲基纤维素钠质量的平方项>羧甲基纤维素钠质量。聚羧酸盐质量、甘油质量及其交互项对SMD的影响不显著。

3) 大豆蛋白质量、大豆蛋白质量的平方项、聚羧酸盐质量的平方项增大,大豆蛋白喷涂液的粘度也会增大,喷涂粒度的SMD值也会增大。

参考文献:

- [1] 黄巍,孙靓.食品包装材料安全控制的现状研究[J].塑料包装,2012(3): 26—27.
HUANG Wei, SUN Liang. Research on the Current Situation of Food Packaging Materials Safety Control[J]. Plastic Packaging, 2012(3): 26—27.
- [2] 郭文静,鲍甫成,王正.可降解生物质复合材料的发展现状与前景[J].木材工业,2008(1): 12—14.

- GUO Wen-jing, BAO Fu-cheng, WANG Zheng. An Overview of Natural Fiber and Biodegradable Plastics Composites[J]. China Wood Industry, 2008(1): 12—14.
- [3] 邵才, 杨传民, 王心宇. 大豆蛋白-芹菜复合纸力学性能及热封性能研究[J]. 包装工程, 2011, 32(5): 1—3.
- SHAO Cai, YANG Chuan-min, WANG Xin-yu. Research on Mechanical Properties and Heat Seal Performance of Soybean Protein-celery Composite Paper[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(5): 1—3.
- [4] 邵才. 芹菜基可食性包装纸性能及其食品品质评价的研究[D]. 天津: 天津商业大学, 2012.
- SHAO Cai. Edible Wrapper Based on Celery and Evaluation of Food Quality[D]. Tianjin: Tianjin University of Commerce, 2012.
- [5] 张鹰, 黄玩娜, 梁素瑜, 等. 蔬菜纸的研究进展[J]. 农产品加工, 2010(3): 68—70.
- ZHANG Ying, HUANG Wan-na, LIANG Su-yu, et al. Progress of Vegetable Paper Research[J]. Farm Products Processing, 2010(3): 68—70.
- [6] SHAO C, YANG C, WANG X, et al. Characterization of Soy Protein-celery Composite Paper Sheet: Rheological Behavior Mechanical and Heat-sealing Properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125: 255—261.
- [7] 唐洪武, 唐立模, 陈红, 等. 现代流动测试技术及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- TANG Hong-wu, TANG Li-mo, CHEN Hong, et al. Modern Flow Measurement Technology and Application[M]. Beijing: Science Press, 2009.
- [8] TRATNIGA A, BRENN G, STRIXNER T, et al. Characterization of Spray Formation from Emulsions by Pressure-swirl Atomizers for Spray Drying[J]. Journal of Food Engineering, 2009, 95: 126—134.
- [9] LI Zhou-hang, WU Yu-xin, YANG Hai-rui, et al. Effect of Liquid Viscosity on Atomization in an Internal-mixing Twin-fluid Atomizer[J]. Fuel, 2013, 103: 486—494.
- [10] PARK K S, HEISTER S D. Nonlinear Modeling of Drop Size Distributions Produced by Pressure-swirl Atomizers[J]. International Journal of Multiphase Flow, 2010, 36: 1—12.
- [11] 雷桥. 乳清分离蛋白-酪蛋白酸钠复合薄膜的包装特性调控及其传质行为研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2014.
- LEI Qiao. Study on Packaging Characteristics, Regulation and Mass Transfer Behavior of Whey Protein Isolate Sodium Caseinate Composite Film[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2014.
- [12] STEFFE J F. Rheological Methods in Food Process Engineering[M]. East Lansing: Mich Freeman Press, 1992.
- [13] 刘丽艳, 杨静, 孔庆森, 等. 空气雾化喷嘴的液滴雾化性能试验研究[J]. 化工工业与工程, 2013, 30(3): 60—65.
- LIU Li-yan, YANG Jing, KONG Qing-sen, et al. Experimental Study on Droplet Atomization Performance of Air Atomizing Nozzle[J]. Chemical Industry and Engineering, 2013, 30(3): 60—65.
- [14] 周进华. 小油量气泡雾化喷嘴的试验研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2011.
- ZHOU Jin-hua. Experimental Study of Small Oil Volume Effervescent Atomizer[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2011.
- [15] 谢象春. 湍流射流理论与计算[M]. 北京: 科学出版社, 1975.
- XIE Xiang-chun. Turbulent Jet Theory and Calculation[M]. Beijing: Science Press, 1975.