

直流电场下水包油型乳液中鱼油油滴聚并、析出行为的研究

齐祥明, 赵小林, 郭彦玲

(中国海洋大学食品科学与工程学院, 山东青岛 266003)

摘要: 为了寻找多脂鱼类深加工利用方法, 达到鱼油提取和鱼蛋白高值利用的双重目的, 本文系统研究了直流电场下水包油型乳液中鱼油的析出行为, 具体包括: 乳液中油滴聚并的微观结构、宏观现象观测; 内部因素(磷脂含量和离子强度等)和外部条件(电压和温度)对乳液稳定性和电场作用下鱼油析出行为的影响; 直流电场对鱼油中活性成分的影响。结果表明, 直流电场未缩短鱼油析出的动力学过程时间, 但增强了油滴的聚集和聚并。一定量的磷脂(2 mg/mL)会明显增加鱼油析出量(从37.5%提高到63.9%)。离子强度高于0.02 M以上时具有促进油滴聚并的效果, 其中氯离子和钠离子分别是阴阳离子影响作用较大的种类。鱼油析出量在电压从0 V升高时明显增加, 超过800 V以上时趋于稳定。温度的影响与常规破乳方法中相似。电场作用对其中多种不饱和脂肪酸均未破坏作用。

关键词: 水包油型乳状液; 直流电场; 鱼油; 破乳率; 磷脂

文章编号: 1673-9078(2017)1-185-190

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.1.029

Coalescence and Separation of Fish Oil Droplets in Oil-in-water

Emulsions under Direct-current Fields

QI Xiang-ming, ZHAO Xiao-lin, GUO Yan-ling

(College of Food Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003, China)

Abstract: A new electric demulsification method was proposed to more effectively process fatty fish, achieving both fish oil extraction and high-value utilization of fish protein. The coalescence and separation of fish oil droplets in oil-in-water emulsions under a direct-current field was systematically investigated. The microstructure and macroscopic phenomena during fish oil droplet coalescence, the influence of internal factors (phospholipid content and ionic strength) and external conditions (voltage and temperature) on emulsion stability, the coalescence and separation of fish oil droplets under electric field, and the impact of direct-current electric field on active ingredients in fish oil were studied. The results showed that the presence of the electrical field did not shorten the time required for fish oil separation, but enhanced the probability of oil-droplet coalescence. A certain level of phospholipid content (2 mg/mL) was found to raise the demulsification rate from 37.5% to 63.9%. Ionic strength higher than 0.02 M had a positive effect on the coalescence of fish oil droplets. Chlorine and sodium ions were better than sulfate and potassium ions, respectively, for coalescence. The volume of separated fish oil increased when the voltage magnitude was increased from 0-800 V, and remained relatively constant above 800 V. Influence of temperature was similar to that in traditional demulsification process. Additionally, treatment by direct-current electric field had virtually no impact on the active ingredients of fish oil.

Key words: oil-in-water emulsion; direct current electric field; fish oil; demulsification rate; phospholipid

水产品中有一些鱼种富含脂肪, 即通常所说的多脂鱼类。这类鱼在含有优质蛋白的同时富含功能性脂质(如DHA和EPA等), 因此具有较高食用价值。但鉴于缺乏恰当手段在实现鱼油提取的同时保留优质蛋白, 使其很难进行高值化加工。传统鱼油提取往来自

收稿日期: 2016-01-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31101380); 山东省重点研发项目(2015GSF115005); 青岛市成果转化项目惠民专项(15-9-2-120-NSH)

作者简介: 齐祥明(1977-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 食品生物技术

于鱼加工废弃物或鱼糜加工废水^[1-3]。经过蒸煮和不当保存等过程后, 其中的活性脂质效价往往有所降低。

2004年, Ichikawa等人的研究^[4]表明, 电场作用力可以促进水包油型乳液中油滴的聚并析出, 这一研究奠定了电破乳技术在水包油型乳液中应用的可行性。近年来, 也有研究者注意到电力作用对生物活性成分的破坏性较小^[5,6], 并尝试将该技术引入食品行业^[5-14]。然而, 他们或者采用非稳体系且局限在理论研究^[4,7-9], 未得到令人满意的提取及分离效果^[5]; 或者并非采用

电力作用通过破乳实现脂质成分的析出和提取(多是通过脉冲电电场实现原料破胞,从而促进各类成分的提取)^[6,10-14]。采用电力破乳方法进行鱼油提取,同时保留蛋白成分的加工利用技术研究,则至今未报道。

本团队基于上述研究现状,尝试采用直流电场作用于多脂鱼浆,有效促进了其中鱼油成分的析出,这将使得多脂鱼油得到提取脱除的同时蛋白再利用成为一种可行的技术。为使该方法最终发展成工业可行的技术手段,本文将从原料特性和技术操作条件等方面设想,建立简化的体系模型,对直流电场作用下水包油型乳液中鱼油析出的行为进行了系统研究,具体包括三个方面。其一,水包油型乳液在电场作用下油滴聚并的微观结构和宏观现象。其二,乳液内部因素和外部操作条件对乳液稳定性和电场作用下鱼油析出行为的影响情况,其中内部因素主要选择了磷脂含量(多脂鱼原料中存在该成分)和离子强度(海水鱼类原料中含有盐类,另一方面该因素可作为鱼油提取过程中一种潜在的操作条件),外部条件则选择了电压和温度,作为未来技术的主要操作条件进行研究。其三,对比研究了直流电场作用对鱼油中活性成分的影响。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 原料

鱼油,购自山东青岛海洋恒昌集团有限公司。

1.1.2 试剂

磷脂购自 Solarbio 生物科技有限公司,其余试剂,包括 NaCl、KCl 和 Na₂SO₄ 等均为市售分析纯。

1.1.3 主要仪器设备

JYL-C020 九阳匀浆机,九阳股份有限公司;ETS-2 大容量高速匀浆机,江苏金坛市亿通电子有限公司;DYY-10C 电源,北京市六一仪器厂;OLYMPUS BX41 光学显微镜,日本东京奥林巴斯有限公司;DSC-RX100 数码相机,索尼(中国)有限公司上海分公司;低温恒温水浴槽,上海衡平仪器仪表厂;NDJ-1 粘度计,成都市苏净科学器材有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 水包油型乳液的制备

用大容量高速匀浆机将一定量的磷脂溶解于鱼油中,再按一定的油水比将鱼油和蒸馏水用转速为 20000 r/min 左右的匀浆机制成稳定的水包油乳液。该试验的系列乳液判定其稳定的标准为:在 4 h 的静

置过程中均未出现油层析出现象。

1.2.2 直流电场作用力影响考察

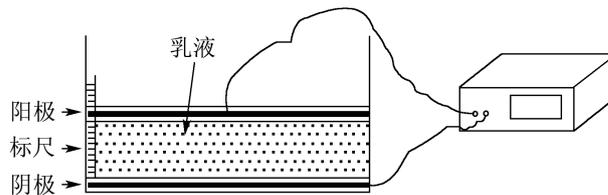


图 1 电破乳装置

Fig.1 Schematic diagram of electrical demulsification apparatus

图 1 所示为本团队自行定制的电力破乳装置。该装置是由透明的有机玻璃制成,便于试验现象的观察。电极由具有绝缘图层的黄铜板组成,尺寸 155 mm×65 mm×0.3 mm。两电极之间的距离为 10 mm,两个电极分别接入电源,该电源可以提供了 0~1000 V 电压。试验前,两极板间放入约 100 mL 乳液,确保上部电极刚浸入乳液。试验中分别从宏、微观两个尺度观察油滴行为。微观现象以光学显微镜来观察,图像传输到计算机进行进一步的分析;宏观破乳效果 5000 r/min 离心 3 min 后拍照观察。静电破乳结果以 E 标记,空白对照为不加电场时乳液静置样品,以 S 标记。试验在恒定的温度下进行。

电破乳动力学试验:随着破乳时间的增加,分别从宏观和微观两个方面观察破乳过程动力学。破乳一定时间,将乳液以 5000 r/min 离心 3 min 后,分别对分离出的油量(顶层),水(底层)和残余乳液(中间层)进行记录。然后用如下公式计算乳液破乳率:

$$\text{破乳率} = \frac{\text{破乳离心后油的体积}}{\text{总油体积}} \times 100\%$$

内在因素对电破乳的影响试验:根据预试验结果,磷脂含量通常设定为 2 mg/mL,油水比 1:3。此处对内部因素的影响作用研究目的是为了机理探讨,因此均采用单因素进行。磷脂含量分别为 0.5、1、2、4、6、8、10、12 和 14 mg/mL,无机盐种类包括 NaCl, KCl 和 Na₂SO₄,离子强度为 0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.075 和 0.10 M。

外在因素对电破乳的影响试验:根据预试验结果,直流电场场强通常设置为 800 V/cm,温度为 18 ℃。此处对外部条件的的影响作用研究目的是为了机理探讨,因此也采用单因素进行。直流电场场强从 0 V 增加至 1000 V,温度从 5 到 25 ℃(考虑高温可能会对鱼油中活性成分有不良影响,此处未讲温度设置过高)。

1.2.3 鱼油中脂肪酸分布分析

分别取原鱼油和静电析出鱼油 30 mg,加 1 mL、

2 M 氢氧化钾-甲醇溶液, 于 60 °C 中水浴 2 min, 再加入 1 mL、2 M 盐酸-甲醇溶液继续水浴 5 min, 冷却至室温加入 2 mL 正己烷, 提取上层脂肪液, 用无水硫酸钠干燥, 经 0.22 μm 有机滤膜过滤, 滤液供气相色谱分析。

1.2.4 数据分析

所有试验均重复 3 次, 试验数据收集和分析采用 Excel 2010 软件, 试验作图采用 origin 8.1 软件。

2 结果与讨论

2.1 乳液中油滴聚并及析出行为研究

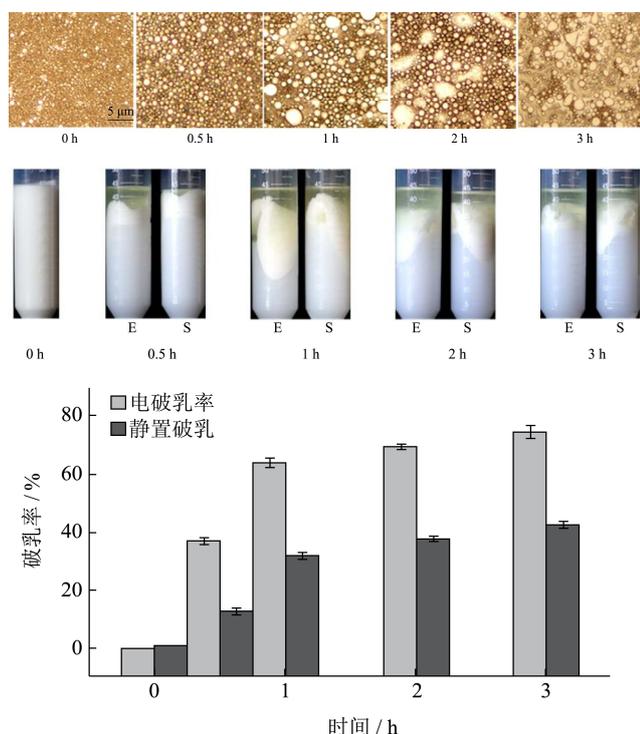


图 2 水包油型乳液电破乳动力学过程

Fig.2 Electrical demulsification kinetics of O/W emulsion

注: a 为电破乳过程宏微观现象; b 为电破乳和静置破乳的定量比较。

乳液中油滴析出及电破乳过程动力学, 如图 2 所示。图 2a 油滴析出宏、微观图片, 其中微观图片显示, 在直流电场作用下, 油滴发生聚集, 然后聚并, 油滴个体的尺寸逐渐增加, 随着油滴的沉降, 油滴数量逐渐减少, 1 h 后油滴聚并基本完成, 图像不再有明显变化。0 到 1 h 是油滴聚集然后聚并的主要阶段。图 2a 中离心后的宏观图像则显示鱼油析出量在 1 h 也不再进一步增多的趋势。图 2b 中破乳率的定量结果更进一步证实了之前的宏微观观察及结果: 破乳率在 1 h 后趋于稳定。

对比图 2 中鱼油的静置和电场作用析出结果, 还

可以看出, 0 到 1 h 时, 鱼油析出量都急剧增加, 只是电场作用下的增加幅度更大。1 h~3 h, 两组试验均出现破乳率趋于稳定的现象。这表明, 电场作用力只是在油滴聚集过程中增加了其聚并概率, 没有加快聚集或聚并过程的作用。

这组试验从根本上说明了简单直流静电场对稳定的水包油型乳液也具有明显的破乳作用。这与已有基于非稳乳液模型做出的水包油型乳液电破乳研究^[4,7-9]相比, 是技术效果上的明显进步。且已有研究大多采用更为复杂的交流或脉冲电场, 并采用更高的电压梯度。

2.2 乳液内部因素对油滴聚并及析出行为的影响

2.2.1 磷脂含量的影响

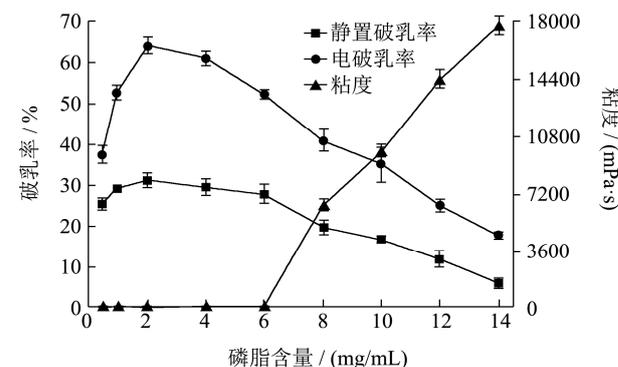


图 3 磷脂含量对电破乳效果的影响

Fig.3 Influence of phospholipid content on electrical demulsification

鱼肉原料内存在多种天然具有表面活性功能成分, 磷脂就是其中代表性成分。磷脂能在油-水界面形成高粘性或刚性膜, 使乳状液稳定存在。因此本试验着重研究了磷脂成分水包油型乳稳定性及其在电场作用下的聚并行为影响, 结果如图 3。由图看出, 当磷脂含量从 0 增加到 2 mg/mL, 静置破乳率和电破乳率均有增加, 其中电破乳率增加幅度尤为显著, 从 37.5% 上升至 63.9%。此后, 电破乳率急剧下降, 而静置破乳率小幅下降。这表明, 高浓度的磷脂不论是在静置环境下还是在电场作用下, 均有稳定乳液的作用。然而少量的磷脂存在(这符合鱼油原料本身的特征)反而有可能促进油滴在电力作用下的聚并及析出行为。

为进一步探明磷脂促进油滴聚并的行为机理, 图 3 中列出了磷脂含量的变化所带来的乳液粘度变化。结果显示 6 mg/mL 以上的磷脂确实可以大幅提高乳液黏度(这也可能是乳液趋于稳定的另一原因)。但是在 2 mg/mL 附近, 乳液粘度极低, 并几乎不变的情况下,

磷脂仍对电场作用下鱼油析出有显著不同于静置状态下的影响,这说明磷脂对油滴聚并行为的影响,应该和其他作用有关,极有可能是磷脂分子的极性特征在电场作用下的具体体现。

2.2.2 离子种类和离子强度

鱼肉原料,尤其是海鱼原料往往含有一定数量的无机盐,并且在加工过程中,为了提高产品口味等性能往往可能会加入一些无机盐类。在乳液中加入无机盐后,降低了油滴表面电荷的绝对值,可以压缩其双电层,有利于聚并作用的发生,因此本试验也考察了离子种类和强度对电破乳过程的影响,结果如图4。

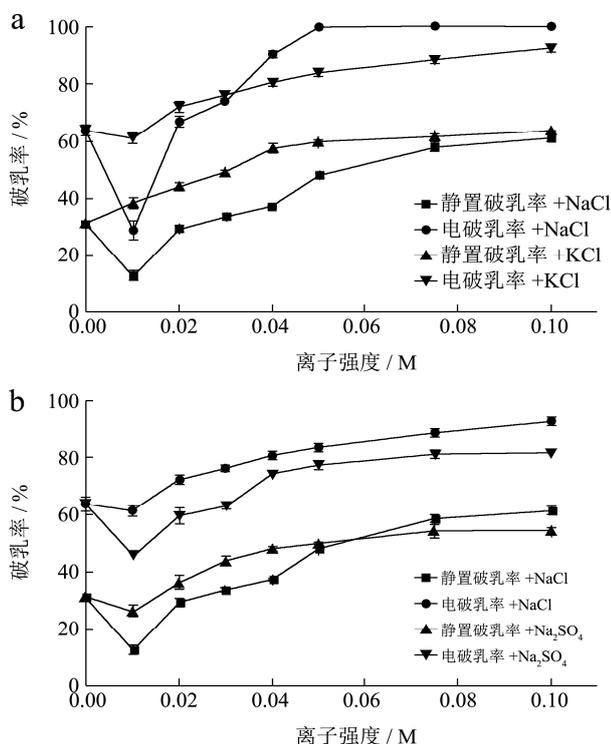


图4 离子强度对电破乳效果的影响

Fig.4 Influence of ionic strength on electric demulsification

注: a 为不同阳离子的影响; b 为不同阴离子的影响。

图4a所示为不同阳离子对破乳效果的影响;图4b所示为不同阴离子对破乳效果的影响。结果显示,电力破乳效率依旧高于静置时油析出效率;较高浓度的盐会对破乳起到一定程度的促进作用。比较起来,图4a显示钠离子的促进作用大于钾离子;图4b显示氯离子的促进作用大于硫酸根离子。

2.3 外在操作条件对油滴聚并及析出行为的影响

此处主要研究了电压和温度的影响作用,结果如图5。

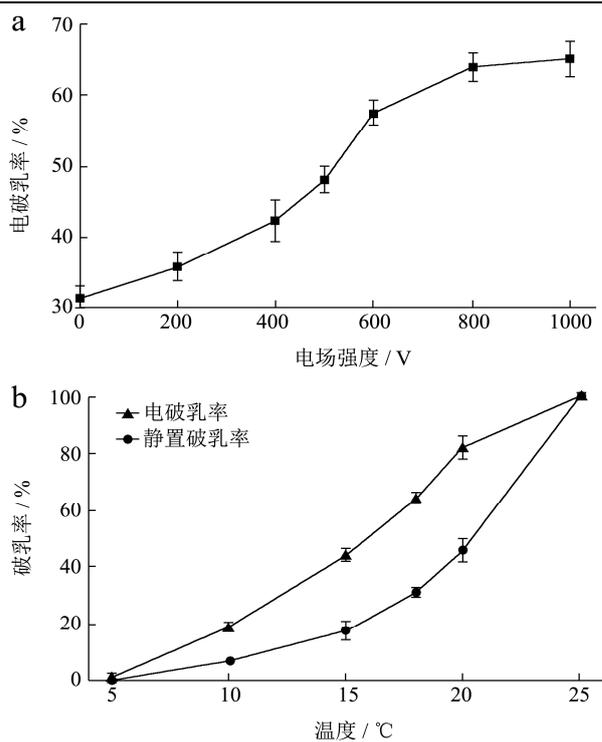


图5 电压和温度对电破乳的影响

Fig.5 Influence of voltage magnitude and temperature on electrical demulsification

注: a 为电压的影响; b 为温度的影响。

2.3.1 电压的影响

电压是一个电场最基本的外部可操作条件。图5a表明,电压对电场作用下鱼油析出行为有明显的影。电场从0 V 升至 800 V 的过程中,随着电场强度增大,液滴之间的相互作用力也明显增大,液滴聚集聚并加快,电破乳效率不断增加。800 V 以后,破乳率稳定在 65%左右。

2.3.2 温度的影响

众所周知,加热可导致乳状液液滴布朗运动的平均动能增加,使界面膜和分散介质的粘度下降,同时增加了乳化剂在水中的溶解度,即降低了乳化剂在界面膜中的浓度,界面膜中分子排列松散,这能促使乳状液聚并,因此,温度是破乳过程中常采用的辅助手段之一。但为了保持鱼油提取后蛋白成分的进一步加工性能,并考虑到高温同时可能会给鱼油中活性成分带来不利影响,本试验研究的温度范围设定在室温一下。图5b所示结果显示,温度对静置状态下和电场作用下鱼油析出行为都有明显的促进作用,该结果与常规破乳。同时,在破乳率达到 100%以前,电场作用下的鱼油析出效率始终高于静置状态,再次证明了简单的直流电场有利于鱼油析出。

2.4 电破乳前后鱼油组分的变化

试验进一步对破乳前后的鱼油中脂肪酸的组成进行了气相色谱分析,如表1所示。结果表明,几种含量较高的不饱和脂肪酸(如油酸、DHA与EPA)均和电力作用前没有明显差别;微量不饱和脂肪酸成分含量也是互有多少。这说明电场作用对活性脂质基本无破坏。这与多篇文献^[5,6,10-14]所报道的脉冲电场作用对不饱和脂肪酸等生物活性成分影响较小的结果是相一致的。

表1 电力作用前后鱼油中脂肪酸含量

Table 1 Fatty acid components of fish oil before and after treatment by electric field

脂肪酸种类	电破乳前/%	电破乳后/%
十四碳酸(饱和)	0.21	-
十六碳酸(饱和)	4.00	4.31
十七碳酸(饱和)	0.22	0.20
十八碳酸(饱和)	4.73	3.91
二十碳酸(饱和)	0.52	0.83
二十二碳酸(饱和)	0.88	0.83
油酸(不饱和)	16.58	17.28
亚油酸(不饱和)	1.82	2.12
亚麻酸(不饱和)	1.00	1.19
二十碳单烯酸(不饱和)	0.89	1.09
二十碳二烯酸(不饱和)	0.38	0.32
二十碳四烯酸(不饱和)	0.32	0.27
二十碳五烯酸(不饱和)	42.91	41.13
二十二碳单烯酸(不饱和)	0.54	0.57
二十二碳六烯酸(不饱和)	23.14	23.42

3 结论

本研究所得结论具体如下:

3.1 乳液油滴聚并的微观结构、宏观现象研究结果表明,直流电场促进油水乳液中油滴的聚并,进而带来鱼油析出率的大幅度提高。这种促进作用主要体现在提高了油滴聚并的概率,但并不能加快或缩短整个破乳动力学过程。

3.2 乳液内部因素中,一定浓度的磷脂(2 mg/mL)可以大幅度提升电力破乳效果(在试验中,从37.5%提高到63.9%);离子强度提升至0.02 M以上时,试验所考察的无机盐离子具有促进油滴聚并的效果。其中氯离子和钠离子分别是阴阳离子影响作用较大的种类。外因操作条件对乳液中油滴的聚并析出同样有明显的影响作用。电压超过800 V时,电破乳效率才趋于平稳。温度对破乳效果的影响与常规破乳方法中相

似。

3.3 电场作用前后鱼油脂肪酸组分分析结果显示电场作用对其中多种不饱和脂肪酸均未有破坏作用。

3.4 上述结论显示,水包油型乳液电力破乳的方法完全有可能发展成一种新型鱼油提取技术用于多脂鱼类的加工,达到鱼油提取和鱼蛋白高值利用的双重目的。从该技术的工业化实施角度来看,蛋白质和胆固醇等内部因素对油滴聚并及析出行为的影响仍需要继续深入及系统的研究。

参考文献

- [1] Adeoti I A, Hawboldt K. A review of lipid extraction from fish processing by-product for use as a biofuel [J]. *Biomass & Bioenergy*, 2014, 63(7): 330-340
- [2] Cervera M Á R, Araujo E V D, Bueno R P R, et al. Docosaheptaenoic acid purification from fish processing industry by-products [J]. *European Journal of Lipid Science & Technology*, 2015, 117(5): 724-729
- [3] 刘安军,朱晓芳,郑捷,等. 鱿鱼肝脏鱼油成分及其体外抗氧化性的研究[J]. *现代食品科技*, 2010, 26(1): 18-21
LIU An-jun, ZHU Xiao-fang, ZHENG Jie, et al. Study on the compositions of squid liver oil and its antioxidation effect *in vitro* [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2010, 26(1): 18-21
- [4] Ichikawa T, Itoh K, Yamamoto S, et al. Rapid demulsification of dense oil-in-water emulsion by low external electric field: I. experimental evidence [J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2004, 242(1-3): 21-26
- [5] Puértolas E, Marañón I M D. Olive oil pilot-production assisted by pulsed electric field: impact on extraction yield, chemical parameters and sensory properties [J]. *Food Chemistry*, 2015, 167: 497-502
- [6] Campo A D, Pérez E, Benavente R, et al. Application of pulsed electric fields at oil yield and content of functional food ingredients at the production of rapeseed oil [J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2007, 8(1): 55-62
- [7] Ichikawa T. Electrical demulsification of oil-in-water emulsion [J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2007, 302: 581-586
- [8] Vigo C R, Ristenpart W D. Aggregation and coalescence of oil droplets in water via electrohydrodynamic flows [J]. *Langmuir*, 2010, 26(13): 10703-10707
- [9] Hosseini M, Shahavi M H. Electrostatic enhancement of

- coalescence of oil droplets (in nanometer scale) in water emulsion [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2012, 20(4): 654-658
- [10] Sarkis J R, Boussetta N, Tessaro I C, et al. Application of pulsed electric fields and high voltage electrical discharges for oil extraction from sesame seeds [J]. *Journal of Food Engineering*, 2015, 153: 20-27
- [11] Sarkis J R, Boussetta N, Blouet C, et al. Effect of pulsed electric fields and high voltage electrical discharges on polyphenol and protein extraction from sesame cake [J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2015, 29: 170-177
- [12] Parniakov O, Barba F J, Grimi N, et al. Impact of pulsed electric fields and high voltage electrical discharges on extraction of high-added value compounds from papaya peels [J]. *Food Research International*, 2014, 65: 337-343
- [13] Raso J, Ferrari G, Miklavčič D, et al. Applications of pulsed electric field for food processing-special issue [J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2015, 29: 1
- [14] Hossain M B, Aguiló-Aguayo I, Lyng J G, et al. Effect of pulsed electric field and pulsed light pre-treatment on the extraction of steroidal alkaloids from potato peels [J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2015, 29(4): 9-14

(上接第 184 页)

- [9] Varapha Lotong, Edgar Chambers I V, Delores H Chambers. Determination of the sensory attributes of wheat sourdough bread [J]. *Journal of Sensory Studies*, 2000, 15(3): 309-326
- [10] 韩江雪,丁筑红,李仲军,等.不同乳酸菌强化接种发酵辣椒挥发性风味成分分析[J].*食品科学*,2012,33(10):179-183
HAN Jiang-xue, DING Zhu-hong, LI Zhong-jun, et al. Analysis of volatile flavor components in fermented pepper with different lactic acid bacteria [J]. *Food Science*, 2012, 33(10): 179-183
- [11] 郭本恒.干酪[M].北京:化学工业出版社,2004
GUO Ben-heng. Cheese [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004
- [12] Michael Prückler, Cindy Lorenz, Akihito Endo. Comparison of homo and heterofermentative lactic acid bacteria for implementation of fermented wheat bran in bread [J]. *Food Microbiology*, 2015, 49: 211-219
- [13] Katina K, Heinio R L, Autio K, et al. Optimization of sourdough process for improved sensory profiles and texture of wheat bread [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2006, 39, 1189-1202
- [14] Rupesh S Chavan, Shraddha R Chavan. Sourdough technology-a traditional way for wholesome foods: a review [J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2011, 10(3): 169-182