

超临界 CO₂ 连续浓缩鱼油 EPA 和 DHA 的研究

刘伟民, 马海乐, 李国文

(江苏大学)

摘要: 为了克服鱼油有效组分超临界 CO₂ 间歇萃取方法的缺点, 设计建造了超临界 CO₂ 在内径 14 mm、填料高 1.8 m 的填料塔中连续萃取浓缩鱼油有效组分的流程。根据单因素试验的结果, 对工艺参数进行优化。设计了 4 因素 3 水平并考虑部分交互作用的正交试验方案, 以综合指标进行评价, 得到了优化工艺参数为: 填料塔压为 12.5 MPa; CO₂ 流量为 5 L/m in; 鱼油进料流量为 0.8 mL/m in; 塔的温度分布为 40~85。经方差分析得知, 温度分布的影响对综合指标高度显著, 鱼油进料流量对综合指标的影响显著, 试验范围内的压力、CO₂ 流量、压力和温度分布交互作用、温度分布和 CO₂ 流量交互作用以及压力和 CO₂ 流量交互作用对综合指标没有显著影响。

关键词: 超临界 CO₂ 萃取; 填料塔; 连续浓缩; 鱼油; EPA; DHA

中图分类号: TQ 644.3; TQ 028.32

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2003)02-00167-04

1 引言

鱼油中生理活性组分二十二碳六烯酸(Docosahexaenoic Acid, 简称 DHA) 具有健脑、消炎等功能, 而二十碳五烯酸(Eicosapentaenoic Acid, 简称 EPA) 则具有抗血栓等生理功能。EPA 和 DHA 的分离, 一直是相关研究人员努力攻克的目标, 已经积累了很多研究成果^[3-11]。基本的分离方法^[14-16]有传统分离法如有机溶剂萃取法、高效液相层析等; 尿素包合鱼油分离法; 真空蒸馏分离法; 分子蒸馏分离法; 低温结晶富集法和超临界 CO₂ 间歇萃取法等。以上方法可以分离鱼油中的 EPA 和 DHA, 但如果进行工业化生产, 则存在种种问题, 如溶剂残留、分离的纯度低、操作温度高破坏目标物质或难以连续生产等。为了克服超临界 CO₂ 间歇萃取液体原料不能连续化的缺点, 国内外目前正在进行超临界 CO₂ 连续萃取液体原料流程的研究。由于过程的复杂性, 研究人员采用试验的方法探索分离某种物系所需设备的大小及设计方法。文献^[12, 13]对超临界 CO₂ 在塔设备中的流体力学和传质性能进行了研究, 对塔式萃取器的设计具有一定的指导意义。在国内, 应用塔式萃取器进行超临界 CO₂ 连续萃取分离鱼油中 EPA 和 DHA 的研究还鲜见报导。国外也只查到瑞典有研究人员在进行此项的实验室研究, 所采用的方法是带外回流的填料塔连续萃取流程。而在内回流的填料塔中运用超临界 CO₂ 进行连续浓缩鱼油 EPA 和 DHA 的研究在国内外尚鲜见报导。作者就此开展深入研究^[1, 2], 为连续式工业化生产奠定基础, 同时探索超临界 CO₂ 连续萃取塔式

设备的设计方法, 为已有的理论研究提供实践的检验, 推动该技术的进展。

2 材料、设备与方法

2.1 试验材料及设备

鱼油脂肪酸乙酯: 购自江苏武进生物制品厂, 其中 EPA 和 DHA 乙酯的质量百分含量(后文浓度均同此) 分别为 27.3% 和 46.2%;

CO₂: 纯度 99.5%, 镇江氧气厂;

超临界萃取设备: 自制;

气相色谱仪: HP5890A, 美国惠普公司。

2.2 试验方法

试验所采用的流程如图 1 所示。填料塔由不锈钢制成(填料为不锈钢三角螺旋填料), 填料高度 1.8 m, 内径 14 mm, 可承受压力 32 MPa, CO₂ 进料口在填料塔的底部, 鱼油进料口分设上、中、下 3 处。填料塔采用外设温度场以形成内回流方式进行操作。

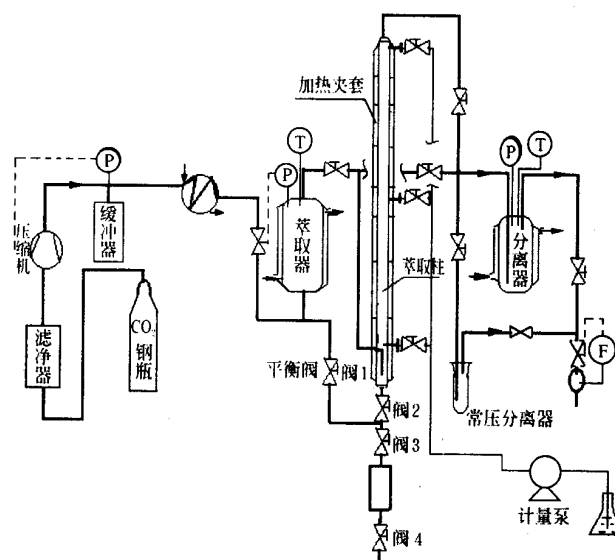


图 1 超临界 CO₂ 连续萃取鱼油有效成分流程

Fig 1 Process of continuous concentration of EPA and DHA from fish oil by supercritical CO₂ extraction technology

收稿日期: 2002-07-30

基金项目: 江苏省科技兴海专项基金项目(BL 98302)

作者简介: 刘伟民, 副教授, 硕士, 主要从事化学工程、农产品加工及贮藏等方向研究; 马海乐, 男, 陕西咸阳人, 教授, 博士后; 主要从事食品、天然药物开发方向研究。江苏镇江 江苏大学食品科学与工程系, 212013。Email: liuwmwu@163.com

在进行每一次试验时,首先控制好填料塔上施加的温度场;接通 CO₂ 气路,打开压缩机,将 CO₂ 控制在所需要的压力上,填料塔入口处的压力由压缩机自动控制;精心控制分离釜的压力和 CO₂ 出口流量;控制好计量泵的鱼油进料流量,打入鱼油;精心控制填料塔底部的出料流量。塔内连续萃取需要较长的时间(约 20~30 h)才能建立平衡,为决定取样时间,用色谱跟踪分离过程,直至进出物料平衡后取样。为尽量减小误差,取样时间要长。

3 试验设计

超临界 CO₂ 在填料塔中连续浓缩鱼油 EPA 和 DHA 时,影响浓缩结果的因素较多,如填料的种类、填料装填方式、加热方式、加料位置及压力、流量、温度分布等。作者根据预备试验的经验,结合现有的试验条件,主要研究了压力、流量、温度分布等单因素对浓缩结果的影响,研究结果发表在文献[1]。试验结论如下:

- 1) 填料塔压为 8~17 MPa,以 13 MPa 为宜。塔压高,溶解度大,但选择性差。
- 2) CO₂ 流量为 2~15 L/m in,该条件的选择受压力、塔温影响。
- 3) 鱼油进料流量以 0.5~2 mL/m in 为宜。
- 4) 塔的温度分布对分离效果有较大影响,适宜的温度分布是 36~85。控制塔底端和顶部的温度可以有效控制塔两端物料的流出量,从而控制有效物的回收率。

本文以上述单因素试验为基础,进行分离工艺的优化试验。

3.1 试验指标

作为鱼油中有效组分 EPA 和 DHA 的初步分离,希望在塔底获得的 EPA 和 DHA 较多,即希望 EPA + DHA 在塔底的纯度和回收率都要高。故取纯度、回收率以及综合指标 3 项指标作为试验指标。综合指标是指相对分离程度与回收率之和。相对分离程度按下式计算:

$$\text{相对分离程度} = \frac{(\text{塔底 EPA} + \text{DHA 质量分率}) - (\text{原料 EPA} + \text{DHA 质量分率})}{[(\text{塔底 EPA} + \text{DHA 质量分率}) - (\text{原料 EPA} + \text{DHA 质量分率})]_{\max}}$$

式中,分子指每次试验相应值,分母指所有试验值中的最大值。限于篇幅,本文给出综合指标的试验数据。

3.2 试验方案

根据单因素试验数据,选定因素和水平,见表 1。

表 1 试验因素和水平

水 平	因 素			
	A: 塔压 /MPa	B: 塔温 /	C: CO ₂ 流量 /L·m in ⁻¹	D: 鱼油流量 /mL·m in ⁻¹
1	11	45~85	11	1.2
2	12.5	40~85	8	1.6
3	14	35~85	5	0.8

经初步试验发现,如果在单因素试验的全范围内选取水平,有些组合使得填料塔不在正常情况下工作,试

验无法得到合理的数据,故选取水平范围有所缩小。考虑交互作用因素,选正交表。A、B、C 3 因素间可能存在交互作用,为此选用 L₂₇(3¹³) 正交表。因素 A、B、C、D 分放 1、2、8、12 列,表头设计见表 2。A × B 放 3、4 列, B × C 放 5、11 列, A × C 放 9、10 列。根据 L₂₇(3¹³) 正交表排出试验参数表,见表 2。

4 试验结果及分析

4.1 试验数据

按照表 2 的参数进行试验,试验原始数据及计算得到的指标值记录于表 3。试验取样误差以鱼油总进料量与总出料量之差计算。

表 2 正交试验参数表

试验号	A: 塔压 /MPa	B: 塔温 /	C: CO ₂ 流量 /L·m in ⁻¹	D: 鱼油流量 /mL·m in ⁻¹
1	11	45~85	11	1.2
2	11	45~85	8	1.6
3	11	45~85	5	0.8
4	11	40~85	8	0.8
5	11	40~85	5	1.2
6	11	40~85	11	1.6
7	11	35~85	5	1.6
8	11	35~85	11	0.8
9	11	35~85	8	1.2
10	12.5	45~85	11	1.6
11	12.5	45~85	8	0.8
12	12.5	45~85	5	1.2
13	12.5	40~85	8	1.2
14	12.5	40~85	5	1.6
15	12.5	40~85	11	0.8
16	12.5	35~85	5	0.8
17	12.5	35~85	11	1.2
18	12.5	35~85	8	1.6
19	14	45~85	11	0.8
20	14	45~85	8	1.2
21	14	45~85	5	1.6
22	14	40~85	8	1.6
23	14	40~85	5	0.8
24	14	40~85	11	1.2
25	14	35~85	5	1.2
26	14	35~85	11	1.6
27	14	35~85	8	0.8

4.2 试验数据分析与讨论

4.2.1 极差分析

用极差分析法对试验结果进行处理。根据计算,得知分离工艺的最优组合是 A₂B₂C₃D₃。即填料塔压取 12.5 MPa,塔温取 40~85,CO₂ 流量为 5 L/m in,鱼油进料流量为 0.8 mL/m in 时所得到的分离结果应是最好的。对综合指标的影响,温度分布是第 1 影响因素,鱼油进料流量排在第 2 位,也是一个重要因素,试验中应严格加以控制。

4.2.2 方差分析

为考察试验的精度和因素的作用是否显著,对试验结果进行方差分析。计算得知:对综合指标,温度分布高度显著,鱼油流量显著。试验范围内的压力、CO₂ 流量、压力和温度分布交互作用、温度分布和 CO₂ 流量交互

作用以及压力和 CO₂ 流量交互作用对综合指标没有显著影响。经在最优工艺条件下追加 3 次试验, 取平均值, 得到塔底的 EPA + DHA 的浓度为 83%, 回收率达到 84%, 综合指标为 1.65。

第 15 号试验塔底的 EPA + DHA 的浓度为 85.3%, 回收率 74.1%, 综合指标为 1.741, 在 27 个试验中结果最好, 试验条件与最优条件接近, 仅 CO₂ 流量不同。因为 CO₂ 流量对结果的影响不显著, 故追加试验结果与第 15 号试验结果的差异可以认为是由试验误差引起的。

表 3 正交试验数据汇总

Table 3 Collection of trial values

试验号	进料总量 /g	塔顶出料			塔底出料			取样误差 /g	综合指标
		总量 /g	EPA /%	DHA /%	总量 /g	EPA /%	DHA /%		
1	138.8	87.3	26.7	41.5	57	24.8	52.7	-5.5	0.722
2	210.9	158.4	26.3	41.0	49.4	24.2	52.1	3.1	0.470
3	97.1	52.2	27.0	39.5	44.7	25.1	53.9	0.2	0.960
4	180.4	81.0	27.1	39.7	100.0	25.0	56.0	-0.6	1.247
5	167.4	126.0	27.5	40.6	40.0	25.2	54.8	1.4	0.811
6	223.9	149.4	27.3	39.5	72.2	24.4	56.4	2.3	0.973
7	144.3	117.0	27.3	42.5	24.7	23.4	53.7	2.6	0.485
8	121.2	89.1	26.7	41.0	30.4	22.2	55.5	1.7	0.624
9	193.3	171.9	29.8	47.3	18.1	25.0	46.5	3.3	0.091
10	150.8	117.0	28.6	37.8	31.4	21.2	56.8	2.5	0.601
11	120.3	77.4	26.0	36.9	41.8	22.5	55.3	1.1	0.732
12	171.1	112.5	27.7	40.2	57.0	22.3	59.4	1.6	1.066
13	204.4	125.1	29.0	36.9	77.9	23.3	61.3	1.4	1.380
14	151.7	79.2	27.4	42.2	72.2	24.6	52.6	0.3	0.814
15	163.7	60.3	26.9	33.4	104.5	22.6	63.2	-1.1	1.741
16	122.1	81.0	27.4	41.1	39.9	21.4	57.0	1.2	0.763
17	161.9	135.9	25.7	40.8	22.8	24.3	42.8	3.2	0.129
18	222	155.7	27.4	39.4	63.7	21.2	56.5	2.6	0.659
19	117.5	76.5	27.0	40.5	39.9	21.2	63.1	1.1	1.305
20	166.5	121.5	27.5	38.1	42.8	21.6	54.6	2.2	0.495
21	111.9	90.0	29.2	39.8	20.0	20.0	63.7	1.9	1.067
22	177.6	156.6	27.3	41.9	17.1	24.1	51.7	3.9	0.294
23	140.6	81.9	29.2	35.9	58.0	21.9	56.9	0.2	0.988
24	197.0	171.9	26.9	44.4	20.9	25.7	47.8	4.2	0.106
25	198.0	158.4	27.3	40.0	40.9	18.6	61.5	-1.3	0.784
26	132.3	110.7	26.7	46.1	19.0	24.7	44.8	2.6	0.136
27	191.5	172.8	27.4	41.8	14.3	22.9	55.2	4.4	0.470

4.2.3 讨论

从理论上来说, 采用内回流的方法连续浓缩鱼油时, 内回流的形成非常重要。填料塔从底部至顶部依次施加递增的温度场。在一定的压力下, 温度升高, 超临界 CO₂ 密度降低, 溶解鱼油能力随之减弱, 导致溶质溶解度减小, 并从 CO₂ 中析出。鱼油各组分在超临界 CO₂ 中具有不同的溶解度, 易溶组分溶解度大, 在高温区析出的量就更多。顶部组分由于高温大量析出, 会影响填料塔的流体力学状态^[12, 13]。因为填料塔上下等径, 如果鱼油流量在塔的下段满足流体力学要求, 在顶部则可能造成液泛。相反, 如果鱼油流量在顶部满足流体力学要求, 则在底部可能达不到填料的最小湿润要求而严重影响两相的相际接触, 从而影响分离结果。温度分布既影响

塔内不同段鱼油的流量, 又决定组分间的相对分离程度, 可见其对分离的影响极为重要。鱼油流量在塔的顶部和底部应为不同的值, 故对过程施加重要影响。

CO₂ 流量小, 溶剂量少, 在填料层高度已确定的情况下, 分离效率会下降。这是因为溶剂用量小, 溶剂中可接纳的溶质组分少, 易接近溶解平衡, 过程的推动力会下降, 每单位高度填料的分离程度下降, 故总效率下降。如果 SC-CO₂ 流量太大, 可能导致液泛或在塔热端不能形成内回流, 故 SC-CO₂ 流量不宜太大。正交试验所采用的 CO₂ 流量为 5~11 L/min, 在整个试验中处于适宜范围内, 故对结果没有重要影响。

压力是超临界 CO₂ 萃取分离重要的参数之一。在一定条件下, 压力的大小直接决定了溶质在超临界 CO₂ 中的溶解度。压力高, SC-CO₂ 溶解能力强, 溶质溶解度大, 但分离的选择性会降低。相反, 溶质溶解度小, 分离的选择性好。当萃取压力小于 37.9 MPa 时, SC-CO₂ 的密度是溶解度的主要影响因素, 萃取温度高时溶解度反而低。当压力增加到 37.9 MPa 以上时, 溶质蒸汽压是溶解度的主要影响因素。温度越高, 溶解度越大。本实验装置为内回流, 为获得热回流液体, 操作压力不能高于 37.9 MPa。根据预备试验和文献报导的间歇萃取分离鱼油的压力估计压力在 20 MPa 时, 鱼油乙酯在 SC-CO₂ 中会有较大溶解度。根据进料鱼油含其它组分约 30% 的特点, 希望约 1/3 的料液从塔顶排出, 约 2/3 料液由塔底排出, 故压力最大不超过 20 MPa, 如果压力选择太大, 可能发生下列状况: 鱼油进料量大, CO₂ 携带较多的鱼油上升, 遇热端温度升高, 鱼油析出较多, 造成填料塔液泛, 无法分离; 鱼油进料量少, 至塔内温度升高区, 鱼油无法析出, 不能形成内回流, 也无法操作; 鱼油进料量适中, 至高温区有一部分鱼油析出, 但还是有较多的鱼油不能从 CO₂ 中析出, 故也不会有较理想的分离效果。正交试验的压力范围为 11~14 MPa, 变化较小, 比较适中, 故对试验结果影响小。

5 结论

1) 在现有内回流的填料塔中用超临界 CO₂ 分离鱼油 EPA 和 DHA 工艺参数的最优组合是填料塔压取 12.5 MPa, 塔温取 40~85 °C, CO₂ 流量为 5 L/min, 鱼油进料流量为 0.8 mL/min 时所得到的分离结果应是最好的。得到塔底的 EPA + DHA 的浓度为 83%, 回收率达到 84%, 综合指标为 1.65。

2) 对分离效果而言, 温度分布是第 1 影响因素, 应加以严格控制, 鱼油进料流量对综合指标的影响均排在第 2 位, 也是一个重要因素, 试验中应严格加以控制。

3) 对综合指标而言, 温度分布的影响高度显著, 鱼油流量影响显著。试验范围内的压力、CO₂ 流量、压力和温度分布交互作用、温度分布和 CO₂ 流量交互作用以及压力和 CO₂ 流量交互作用对综合指标没有显著影响。

试验表明, 用超临界 CO₂ 在内回流的填料塔中可以将鱼油中的 EPA 和 DHA 在塔底得到浓缩。因流程

是连续生产方式,工业化前景良好。

[参 考 文 献]

- [1] 刘伟民, 马海乐, 李国文. 超临界 CO₂ 在填料塔中连续浓缩鱼油 EPA 和 DHA 工艺研究[J]. 粮油加工与食品机械, 2001, (12): 37~ 39.
- [2] 刘伟民. 超临界 CO₂ 在填料塔中连续浓缩鱼油 EPA 和 DHA 的研究[D]. 镇江: 江苏理工大学硕士学位论文, 2001. 6.
- [3] 马海乐. 生物资源的超临界流体萃取[M]. 合肥: 安徽科学技术出版社, 2000. 6.
- [4] 赵亚平, 吴守一, 陈 钧等. 鱼油中二十碳五烯酸和二十二碳六烯酸提取分离研究现状和进展[J]. 江苏理工大学学报, 1996, (4): 1~ 6.
- [5] 赵亚平. 鱼油中 EPA 和 DHA 的超临界 CO₂ 提取与纯化[D]. 镇江: 江苏理工大学博士论文, 1997.
- [6] 陈 钧, 铃木启正, 阿尻雅文等. 超临界 CO₂ 提纯鱼油中二十碳五烯酸组分的试验研究[J]. 农业工程学报, 1996, (2): 152~ 157.
- [7] 赵亚平, 吴守一, 陈 钧等. 从鱼油中提取分离高纯度二十二碳六烯酸的试验研究[J]. 中国粮油学报, 1997, (6): 31~ 43.
- [8] 赵亚平, 吴守一, 陈 钧等. 从鱼油中提取分离高纯度 EPA 和 DHA 的试验研究[J]. 农业工程学报, 1997, (4): 198~ 202.
- [9] 朱恩俊, 陈 钧, 吴守一等. 国产化超临界 CO₂ 萃取试验装备的研制[J]. 江苏理工大学学报, 1997, (3): 1.
- [10] U te Fleck, Carsten Tiegs, Gerd Brunner. Fractionation of fatty acid ethyl esters by supercritical CO₂: high separation efficiency using an automated countercurrent column [J]. Journal of Supercritical Fluids, 1998, 14: 67~ 74.
- [11] 邱 榕. 鱼油中生理活性组分的预浓缩工艺研究[D]. 江苏理工大学硕士论文. 1996.
- [12] 张泽廷, 朱美文, 于恩平. 超临界流体填料萃取塔流体力学和传质性能(II)[J]. 化工学报, 1994, (1): 24.
- [13] 张春虎, 朱美文, 于恩平. 超临界流体填料萃取塔流体力学和传质性能(I)[J]. 化工学报, 1994, (1): 17.
- [14] 李 和, 李佩文, 杨亦平. 低温结晶富集鱼油中 EPA 与 DHA 的方法[J]. 中国海洋药物, 1997, (4): 50~ 52.
- [15] 李兆新, 李晓川, 冷凯良等. 鱼油中高度不饱和脂肪酸工业化提取技术的研究[J]. 中国海洋药物, 1999, (4): 24~ 28.
- [16] 刘伟民, 马海乐, 李国文. 鱼油生理活性物质 EPA 和 DHA 分离进展[J]. 食品科学, 2002, (10): 125~ 127.

Continuous concentration of EPA and DHA from fish oil by supercritical CO₂

Liu Weimin, Ma Haile, Li Guowen

(Department of Food Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract In order to overcome the disadvantages of a batch flow, a continuous flow was designed to concentrate EPA and DHA from fish oil by supercritical CO₂ extraction technology in packed-tower with a diameter of 14 mm and a padding height of 1.8 m. Then, on the basis of single-factor experiments, the technological parameters were optimized by orthogonal tests which include 3 factors and 4 levels, with the consideration of interaction among 3 factors, in which a comprehensive index was used as a test target. The results showed that the optimum column pressure was 12.5 MPa, temperature distribution was 40~ 85 °C, CO₂ flow 5 L/min, and fish oil feed flow was 0.8 mL/min. It was found that the temperature distribution factor was very prominent, followed by the factor of fish oil feed flow. The effects of pressure and CO₂ flow, as well as the interactive effects among pressure and temperature distribution, temperature distribution and CO₂ flow, and pressure and CO₂ flow were not prominent.

Key words: supercritical CO₂ extraction; packed-tower; continuous concentration; fish oil; EPA; DHA