

研究专论

超临界 CO₂ 萃取 - 精馏鱼油中 DHA 的实验研究*

文 震¹ 余德顺¹ 吕 晴²

(1. 中国科学院地球化学研究所 超临界流体技术研究中心, 贵阳 550002

2. 贵州工业大学理化测试中心, 贵阳 550003)

摘要 采取超临界 CO₂ 萃取 - 精馏技术, 考察了鱼油脂肪酸乙酯在超临界 CO₂ 流体中的溶解情况, 探讨了 DHA 的分离提纯工艺。实验表明: 采取逐步升压法, 结合温度梯度法, 能使鱼油脂肪酸乙酯按碳链长度依次分离。在最佳实验条件下, DHA 提纯至 80% 以上。

关键词 超临界 CO₂ 流体 萃取 精馏 鱼油 DHA

近 20 年的生物化学、营养学、药理学的研究表明: 以 EPA(二十碳五烯酸)、DHA(二十二碳六烯酸) 为代表的 ω-3 系列的多烯脂肪酸具有调节血脂, 预防心血管疾病之功效。DHA 还特别具有健脑益智的作用, 被誉为“脑黄金”。鱼油是 DHA 的主要来源, 但因组分复杂, 有必要将其分离, 制备较高纯度 DHA, 以便提高其生理活性, 产品可作为食品添加剂、药品保健品与化妆品的功能性原料^[1]。

多烯脂肪酸的传统分离方法有真空精馏法、尿素包合法、冷冻结晶法、有机溶剂萃取法等。但都面临着高温操作或大量溶剂回收等问题。超临界 CO₂ 在低温下萃取, 可以防止多烯脂肪酸的氧化降解, 且不会造成溶剂残留, 成为多烯脂肪酸的理想分离方法之一^[2, 3]。

附加精馏柱的超临界 CO₂ 萃取, 根据变温回流原理, 改变 SC-CO₂ 的密度, 使得其对萃取物组分溶解能力发生变化, 从而有选择地萃取目标产物^[4]。

本实验利用超临界 CO₂ 萃取精馏技术, 考察了鱼油脂肪酸乙酯在 SC-CO₂ 中的溶解状况, 探讨了 DHA 的分离条件, 并对影响实验结果的因素进行了总结。

1 实验材料与方法

1.1 实验原料

鱼油: 江苏武进生物制品厂。

CO₂: > 99.5%, 贵阳车辆厂。

鱼油中的多烯脂肪酸通常以甘油三酯的形式存在, 而甘油脂的分子量较大, 为了改善其在 SC-CO₂ 溶解状况, 一般将其转化为脂肪酸甲酯或乙酯^[3]。本实验将鱼油乙酯化后, 经 GC 检测, 测得其脂肪酸组成见表 1。

1.2 实验设备与方法

超临界 CO₂ 萃取 - 精馏装置, 中科院地化所超临界流体技术研究中心研制。精馏柱 4 段控温, 由底部向顶端施加一个由低到高的温度梯度。

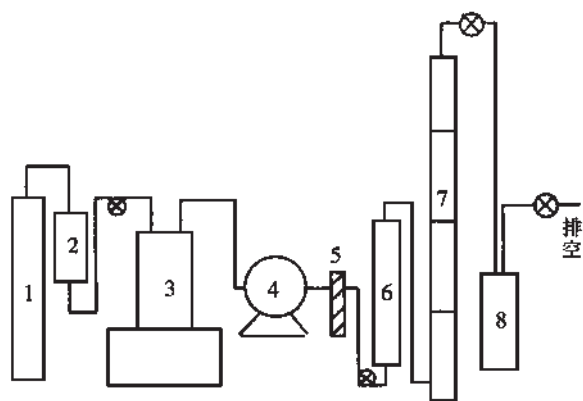
表 1 鱼油脂肪酸组成

含量	鱼油脂肪酸乙酯种类											
	14:0	16:0	8:0	18:1	18:2	18:3	20:1	20:4	20:5	22:1	22:5	22:6
	2.2	9.3	2.1	11.3	2.2	2.9	5.9	3.4	21.6	0.8	5.9	29.5

注: 22:5 表示碳原子数为 22, 双键数为 5 的不饱和脂肪酸。

* 中国科学院上海浦东新区高新技术种子基金 PKZ 号资助

收稿日期: 2000-09-29

图 1 超临界 CO₂ 萃取-精馏装置示意

1. CO₂ 钢瓶; 2. 过滤器; 3. 冷凝器; 4. 高压计量泵;
5. 换热器; 6. 萃取器; 7. 精馏柱; 8. 分离器

将鱼油乙酯放入萃取罐中,打开钢瓶,CO₂经冷凝后,由高压计量泵加压至设定压力,再预热至工作温度,进入萃取罐。SC-CO₂携带着鱼油乙酯进入精馏柱,组分按溶解度大小先后从柱顶出来,减压后进入分离器接受。CO₂经流量计排空。馏分由气相色谱测定。

1.3 分析方法

采用 HP6890 气相色谱仪测定。

色谱柱 固定液 FFAP 毛细柱。

操作温度 程序升温 190~230℃,FID 250℃,进样口 250℃。

气体流速:载气 H₂ 1.4 mL/min,燃气 H₂ 30 mL/min,空气 400 mL/min。

计算:归一化法。

2 实验结果与讨论

根据温度负效应阶段,压力恒定,温度升高,鱼油脂肪酸乙酯在 SC-CO₂ 中的溶解度降低的原理,我们设计了实验方案,对鱼油乙酯各组分的溶解情况进行了研究,探讨了压力、温度、气液接触等因素对 DHA 提纯的影响。

表 2 SC-CO₂ 萃取-精馏 DHA 实验条件及实验结果

实验序号	1	2	3	4
萃取压力/MPa	13	13~15	11~15	11~15
萃取温度/℃	35	50	50	50
精馏压力/MPa	13	13	11~15	11~15
精馏温度/℃	T1	40	50	60
	T2	55	60	60
	T3	70	70	70
	T4	80	80	80
C ₂₂ 酸含量/%	72.4	82.5	67.5	90.9
DHA 含量/%	56.5	67.9	54.9	81.6

溶有鱼油脂肪酸乙酯的 SC-CO₂ 沿精馏柱上升过程中,各组分的溶解度降低,由于其在 SC-CO₂ 相中分配系数的差异,碳链较长的重质成分的溶解度比碳链较短的轻质成分的溶解度下降得更多^[5,6]。重质成分不断从 SC-CO₂ 析出,形成回流,回流液与上升组分进行热量与质量交换,形成多级平衡。结果使重质组分不断落下而富集,轻质组分不断上升导出精馏柱,完成一次分馏。然后再升高压力,精馏柱内又开始新一轮的轻重组分分馏,直至最重组分也进入分离器接受。

图 2(实验 4 的分离曲线)表明了这一趋势。在较低压力下,馏分较轻的 C₁₄、C₁₆ 酸首先得到富集,随着压力的升高,低碳成分逐渐减少,中碳成分 C₁₈、C₂₀ 酸相继被萃取出来,最后的馏分主要是最重的 C₂₂ 酸,从而达到了分离 DHA 的目的。

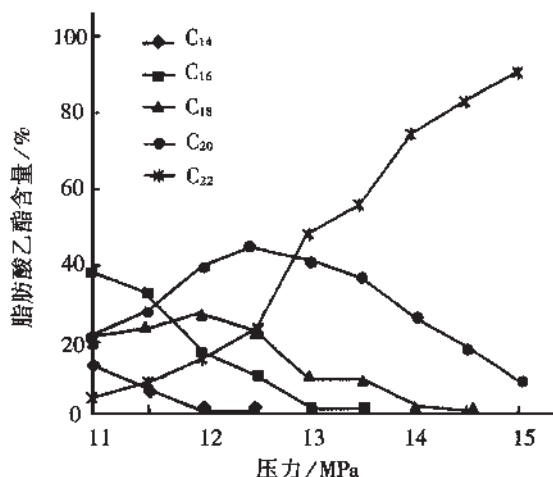


图 2 鱼油脂肪酸乙酯馏分与压力关系图

2.1 压力的影响

由表 2 和图 2 可知,鱼油脂肪酸乙酯对压力的变化很敏感,因此,需要将压力范围控制在较小范围。初始萃取压力过低,萃取速度过慢,压力过高,各组分溶解度差别不大,产生混溶,降低分离效果,如实验 1、实验 2。采取微小幅度阶梯式调节压力的方法,可以对组分进行选择性地萃取。实验 4 的升压幅度为 0.5 MPa,在 11~12.5 MPa 之间尽可能将轻碳成分萃取完,在 13~14.5 MPa 之间萃取中间成分,然后升压至 15 MPa 萃取重质成分。而实验 1 及实验 2 精馏柱没有压力梯度,相当于只进行了 1 次回流,难以将轻重成分彻底分开。

2.2 温度的影响

在温度较高的情况,鱼油乙酯脂肪酸分配系数差异较大,萃取温度定为 50℃,有利于组分分段萃

出。实验1的萃取温度为35℃,虽然增大了鱼油乙酯的溶解度,使轻重成分一起被萃取出来,却削弱了分离效果。精馏柱上的逐段升高的温度梯度,有利于产生稳定的回流,提高了分离效率。由于鱼油脂肪酸乙酯在高温下会反酯化,精馏柱顶部温度不宜超过80℃。实验3的精馏柱没有温度梯度,相当于只进行了1次萃取,影响了分离效果。

2.3 气液接触的影响

实验中,要尽可能地使鱼油乙酯在SC-CO₂中接近饱和状态,要求气体流速保持恒定。在预实验的基础上,本实验的CO₂定为2 L/min,以使回流液与上升组分尽可能长时间在柱内循环,充分传热传质,增大回流量。如果流速过大,组分尚未充分交换,重组分被轻组分一起带出柱外,流速太小,会造成重质成分不均匀析出,产生返混,降低分离效果。

3 总结

(1)在萃取与精馏协同由11 MPa逐步升压至15 MPa,萃取温度为50℃,精馏柱上的温度梯度分布为50~80℃的工艺条件下,DHA的含量由29%提高至80%以上。

(2)精馏柱的脱色、脱胶、脱腥效果明显,本实验所得的样品清澈透亮,较原油外观气味上大为改观,质量有所提高,有利于终端产品的开发。

由此可见,超临界CO₂萃取精馏是一门新兴的

分离技术,为性质相近的热敏性物质的分离提供了新的途径。

参考文献

- 1 冷静,汪珉. 鱼油中多不饱和脂肪酸对人体健康的作用. 中国油脂,1992,17(增刊):250
- 2 黄惠琴,鲍时翔. 多价不饱和脂肪酸分离与技术进展. 中国油脂,1999,24(2):32
- 3 朱自强,顾野松,姚善泾. 用超临界二氧化碳从鱼油中浓缩多烯饱和和脂肪酸. 化工进展,1992(6):32
- 4 Nilsson W B, Cauglitz J E J and Hudson J K et al, Fractionation of menhaden oil ethyl using supercritical fluid CO₂. J Am Oil Chem Soc, 1988, 65(1): 109
- 5 Staby A, Mollerup I, solubility of fish oil fatty acid ethyl esters in sub and supercritical carbon dioxide, J Am Oil Chem Soc 1993, 70(6): 583
- 6 Liong K K, Foster N R and Ting S S T, solubility of fatty acid ethyl esters by supercritical carbon dioxide, Ind Eng Chem Res, 1992, 31(1): 400
- 7 Nilsson W B, Seaborn G T and Hudson J K, Partition coefficients for fatty acid esters in supercritical fluid CO₂ with and without ethanol, J Am Oil Chem Soc, 1992, 69(4): 305

[作者简介]文震,23岁,硕士研究生,毕业于北京科技大学应化系,从事超临界CO₂萃取技术在生物化工中的应用研究。

苯价格下降

BP化学公司宣布2000年10月份苯的合同价为1.40美元/加仑(合5.3美元/L),比9月份下降了10美分/加仑(合37.9美分/L);Exxon和Shell也于前一周宣布10月份苯的合同价为1.45美元/加仑(合5.58美元/L)。

苯价格下降的原因是由Lyondell化学公司苯乙烯装置(位于德克萨斯州Channelview)和Shell化学公司苯乙烯装置(位于加拿大阿尔伯达省Scotford)引起的需求下降,以及原油价格的不稳定。

苯价格下个月预计依然如此,现货价格一个月前已经下降了8~10美分/加仑(合30.3~37.9美分/L),在1.40美元/加仑(合5.3美元/L)左右。

(译自 Chemical Week 2000, 10, 11)

聚碳酸酯展望

2000年全球聚碳酸酯消费量预计增长8%~10%,达到1600 kt/a。

Bayer公司已经通过消除瓶颈使Antwerp和Unerdingen两地的生产能力提高了30~40 kt。

GE塑料公司建于西班牙Cartagena的130 kt/a聚碳酸酯装置已经投产;另一个投资超过5亿欧元(约合4.8亿美元)的130 kt/a装置,将于2002年投产;第三套140 kt/a装置将于2005年开始着手准备。

用于移动电话的聚碳酸酯需求每年增长20%,用于光盘的聚碳酸酯销量1999年上半年增长了30%,用于窗户的聚碳酸酯每年的需求增长可能达到200 kt。

Bayer公司聚碳酸酯产量最大,为400 kt;GE塑料公司为220 kt;Dow公司115 kt。

欧洲聚碳酸酯的消费中电气/电子占30%,薄片挤出占24%,光学材料占17%,汽车占12%。

(译自 European Plastics News 2000, 10)

(金山)

(*Department of Applied Chemistry, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014*)

Abstract: The recent advances in synthesis, mechanism, molecular structure and characterization of mesoporous molecular sieve MCM – 41 were reviewed in this paper. The application of MCM – 41 in catalysis, absorption and preparation of guest – host composite materials were discussed as well. The prospect of MCM – 41 was also reviewed.

Keywords: mesoporous molecular sieves, catalytic properties, MCM – 41 sieves

Productive Application and Developing Prospect of Propionic Acid

Wang Beilei, Zhang Xiaobin, Sun Zhiyuan, Dong Aineng, Wang Yan

Abstract: This article describes the usage, production application and production technology of propionic acid as well as its market both in China and in the world.

Keywords: propionic acid, productive application, demands, predetermination

Synthesis Methods for 6 – Chlor – 2, 4 – Dinitroaniline

Zhu Saifen, Yan Zhaochun

(*Technology Center under Juhua Group, Quzhou Zhejiang 324004*)

Zhejiang Crystal – Electron Group Co., Ltd.

Abstract: synthesis methods for 6 – chloro – 2, 4 – dinitroaniline are reviewed, and character of synthesis route are compared, and suitable one for industrial method is pointed out.

Market Requirement and Production Technology of Methane Chloride

Zhou Wenjun

(*Juhua Group Corporation, Quzhou Zhejiang 324004*)

Abstract: This paper gives an introduction of production, market requirement and technology development of methane chloride both in China and in the world. Meanwhile its development and using prospect has been analyzed.

Keywords: methane chloride, production, requirement, technology, development

Choice of Matrix Modifier on the Determination of Lead in Naphta with Platform

Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

Cheng Zhichen, Yang zhijie, Wang Sulan, Wang Xixiao, Wang Xuefeng

(*Zhong Yuan Petrochemical Corp. Ltd, Puyang Henan 457000*)

Abstract: Interference of matrix modifiers and the atomization behavior of Pb with different test technique, determining Pb in naphtha with platform graphite furnace AAS have been studied. Mg(NO₃)₂ as a very good matrix modifier was described. The characteristic mass of Pb is very high, and the interference of matrix is very low.

Keywords: platform, GFAAS lead, matrix modifier

Analysis on the Factors to Affect the HCOONa Crystallization Vacuum

Su Pinde

(*Yuntianhua Group, Co., Ltd*)

Abstract: This article analyzes the factors which affect the vacuum of HCOONa crystallization, stresses that the water flow to the water – ring pump, which is always neglected, is one of the essential factors.

Keywords: effect, HCOONa crystallization, vacuum, factor

Application of Surface – Engineering for Equipment Maintenance in Thermal Power Plant

Jiang Wenlong

(*Thermal Power Plant Under Juhua Group Corp. Quzhou Zhejiang 324004*)

Abstract: The surface – engineering is a new technology, which can provide higher quality and higher efficiency with less resource and less material, so it can greatly reduce the time and cost for the equipment, maintenance.

Keywords: surface – engineering, thermal spraying, electro brush – plating

Reasons of SO₂ in Tail Gas of Sulfuric Acid Analyzed and Method of Reaching Standard Gained

Yang Zhongmiao, Dai Rukang

(*Zhejiang Juhua Co., Ltd. Quzhou Zhejiang 324004*)

Abstract: Over – proofed reason of SO₂ in tail gas of sulfuric acid has been analyzed through technology device of treater for tail gas of sulfuric acid and the control parameters. By doing so, obstruction factors of increasing SO₂ absorption have been found and corresponding improvement has been done. Therefore its discharge has come to the standard.

Keywords: tail gas of sulfuric acid, 2 – step ammonia synthesis, sulfur dioxide, discharge, coming to the standard