

用超临界二氧化碳萃取技术制备 蛋黄卵磷脂的几种工艺探讨

阳东升 陈良才 刘根凡 舒朝晖

(华中科技大学能源与动力工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘要:介绍了蛋黄卵磷脂的功能用途、市场需求和生产工艺,对用超临界 CO₂ 萃取技术制备蛋黄卵磷脂的几种典型工艺进行了归纳、分析和比较,指出这些工艺产业化过程中存在的问题,并给出一些初步解决的方案。

关键词:超临界 CO₂; 蛋黄卵磷脂; 工艺

中图分类号: TQ028.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2003)10-0046-03

A discussion on several technologies of extracting phospholipids from yolk powder with supercritical CO₂

YANG Dong-sheng, CHEN Liang-cai, LIU Gen-fan, SHU Zhao-hui

(School of Energy and Power Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The purpose, market demand and production technology of phospholipids were reviewed, and several kinds of typical technologies of extracting phospholipids by using supercritical CO₂ were summarized, analyzed and compared. The problems in the industrialization of these technologies were pointed out, and some elementary solutions to those problems were suggested.

Key words: supercritical CO₂; phospholipids; technology

卵磷脂(lecithin)是一种在动植物中分布很广的含磷脂类,它的主要成分有磷脂酰胆碱(PC)、脑磷脂(PE)、肌醇磷脂(PI)和磷脂酸(PA)。卵磷脂有极高的营养和医学价值,具有延缓衰老、提高大脑活力、防治动脉硬化、解除心脑血管疾病、预防脂肪肝、滋润皮肤等多种生理功能,同时还具有很好的乳化作用和抗氧化性能。因此,卵磷脂在食品、医药、化妆品等行业应用广泛。

目前,卵磷脂世界需求量为 10 万 t/a,美国年耗量 42 万 t,我国约需 1 万 t/a^[1],其中精制卵磷脂年需求量上千吨,总产值达几十亿元。国内生产卵磷脂的厂家有 10 余家,但规模不大,产量有限,技术水平落后,而且多为低级粗制品。国内医用口服液及注射用高纯度卵磷脂大部分从美国、德国、瑞典进口。

国内外生产的卵磷脂大都是从蛋黄和大豆中提取的,其中蛋黄卵磷脂的质量较高(蛋黄卵磷脂中磷

脂酰胆碱的含量是大豆磷脂中的 3~4 倍,而且生物特性好)。卵磷脂的提取方法为有机溶剂提纯法和超临界 CO₂ 萃取法。单纯的有机溶剂萃取工艺生产出的产品纯度较低,胆固醇含量较高,产品中残留有害的有机溶剂,而且其工艺较复杂。超临界 CO₂ 萃取作为一种新型的分离技术,具有工艺简单、高效低耗能、环保、无溶剂残留、选择性高等特点,生产出的卵磷脂质量高,是制取高纯度蛋黄卵磷脂的先进工艺。

1 典型的工艺流程及其特点

蛋黄粉的主要成分是蛋黄卵磷脂(质量分数为 17% 左右)、中性脂质(又称蛋黄油,主要成分是甘油三酯和胆固醇,质量分数 > 40%)和卵黄蛋白(质量分数 > 40%)^[2]。中性脂质,尤其是其中的胆固醇是心脑血管的大敌,应该从卵磷脂产品中去除;而卵磷脂的含量,特别是磷脂酰胆碱 PC 的含量是衡量卵

收稿日期: 2003-05-08

基金项目: 湖北省科技攻关项目(No. 2002AA108B02)

作者简介: 阳东升(1978-),男,硕士研究生;陈良才(1956-),男,硕士,副教授,主要从事化工过程及装备的研究,通讯联系人,027-87556179, chligcai@hust.edu.cn.

磷脂产品质量高低的主要指标。卵磷脂极性较大,通常不溶解于超临界 CO_2 ,而中性脂质在超临界 CO_2 中的溶解度较大;另外,卵磷脂和中性脂质都可溶解于乙醇,而卵黄蛋白则不溶。根据这些特性,研究人员提出用超临界 CO_2 萃取技术制备蛋黄卵磷脂,归纳起来主要有以下3种典型工艺。

1.1 乙醇溶剂萃取 + 超临界 CO_2 萃取

针对有机溶剂萃取法得到的产品胆固醇含量较高等问题,日本专利昭 60—74548 首先公开了这种方法^[2]:第一步用有机溶剂(乙醇)萃取蛋黄粉,得到中性脂质、卵磷脂和乙醇的液体混合物,用减压蒸馏将乙醇除去,得到含磷脂的蛋黄脂质;第二步用超临界 CO_2 将蛋黄脂质中的中性脂质除去,最后剩下的就是高纯度的卵磷脂。该工艺流程如图 1。

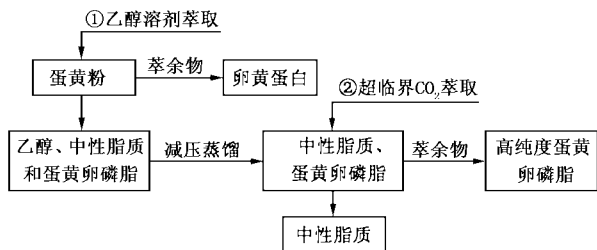


图 1 乙醇溶剂萃取 + 超临界 CO_2 萃取法
工艺流程图

综合有关资料^[3-4],第一步中影响乙醇提取物中卵磷脂含量的因素有乙醇浓度、萃取温度、萃取剂乙醇用量、萃取时间。效果较好的工艺参数为:乙醇质量分数 $> 80\%$,乙醇添加量 $8 \sim 15 \text{ mL/g}$ (乙醇添加量以每克原料蛋黄粉中添加乙醇的 mL 数计),温度 $50 \sim 70^\circ\text{C}$,萃取时间 $0.5 \sim 1.5 \text{ h}$;第二步超临界 CO_2 萃取合适的参数范围是:萃取压力 $24 \sim 45 \text{ MPa}$,萃取温度 $40 \sim 75^\circ\text{C}$,萃取时间 $2 \sim 4 \text{ h}$,分离压力 $5 \sim 8 \text{ MPa}$,温度 $30 \sim 35^\circ\text{C}$ 。该方法的优点是:①可以得到不含有有机溶剂和中性脂质的高纯度蛋黄卵磷脂,而且有着优越的氧化稳定性;②超临界 CO_2 萃取的原料是液体(中性脂质和卵磷脂的混合物),萃取物的体积减少,如果能实现连续进料,将大大提高超临界设备的 CO_2 生产能力。存在的问题是在大规模生产的过程中,在超临界 CO_2 萃取的后期,当萃取器中的磷脂浓度达到一定值时,可能会因萃取物黏度太大,致使超临界 CO_2 无法穿透料层,传质效果变差。

1.2 超临界 CO_2 萃取 + 超临界 CO_2 和携带剂乙醇萃取

日本专利特开昭 62—22556^[2]最先介绍了这种方法,后来有些专利和文章^[5-8]也采用了这种方法。

第一步用超临界 CO_2 萃取蛋黄粉,以除去中性脂质;第二步在超临界 CO_2 中加入一定比例的携带剂乙醇进行萃取,所得产物经蒸馏去除乙醇得到高纯度的蛋黄卵磷脂。该工艺流程如图 2。该法 2 个操作单元都是用超临界萃取,其工艺参数范围与第一种方法中超临界萃取的工艺参数范围基本相同。该方法的优点是:①磷脂产品纯度高,无残留有毒有机溶剂;②所需设备种类少,物料转换比较简单。存在的问题是:①第一、二步都使用超临界萃取装置,总萃取时间较长;②如果第二步中二氧化碳和乙醇分离不完全,在下一生产周期中的第一步会有部分蛋黄卵磷脂被萃取出来,影响卵磷脂的收率;③在萃取过程的后期,可能会因蛋黄粉结糊结块而导致萃取效率低,产品收率低。

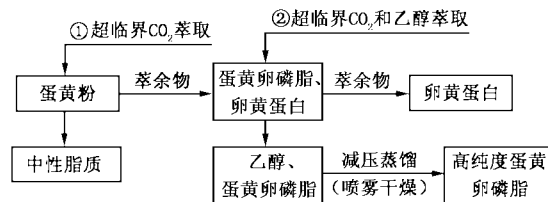


图 2 超临界 CO_2 萃取 + 超临界 CO_2 和携带剂乙醇萃取工艺流程图

1.3 超临界 CO_2 萃取 + 乙醇溶剂萃取

中科院山西煤化所的武练增^[9-10]等分析了日本专利特开昭 62—22556 介绍的方法后,提出了此方法。第一步,用超临界 CO_2 进行萃取,在 $25 \sim 35 \text{ MPa}$ 、 $45 \sim 75^\circ\text{C}$ 的超临界条件下,萃取 $2 \sim 5 \text{ h}$,可将蛋黄粉中的中性脂质去除,而蛋黄卵磷脂和卵黄蛋白作为萃余物留下来。第二步,采用溶剂萃取法从已去除中性脂质的蛋黄粉中提取高纯度的蛋黄卵磷脂,用浓度大于 95% 的食用乙醇进行抽滤,可得含有卵磷脂的提取液,将该提取液经减压蒸馏或喷雾干燥后,即可得到高纯度的蛋黄卵磷脂。该工艺流程见图 3。

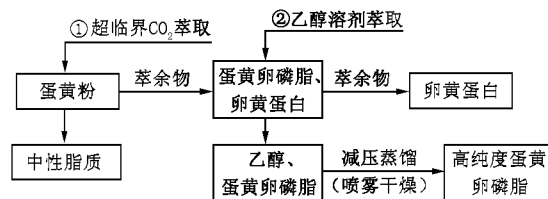


图 3 超临界 CO_2 萃取 + 乙醇溶剂萃取法
工艺流程图

此工艺的优点是:①超临界萃取装置只在第一步中使用,总的萃取时间短;②整个工艺过程不会造

成不必要的磷脂损失。需解决的问题是要提高第一步去除中性脂质的效率。

2 问题讨论

生产蛋黄卵磷脂所需要的工艺,不但要能生产出高质量高纯度的蛋黄卵磷脂,而且要易于工业化,即萃取时间短,分离效果好,停机时间少,能连续生产。前人在用超临界流体萃取技术提纯蛋黄卵磷脂方面做了不少工作,取得了不少成果,但在如何增强传质效果、缩短萃取时间、提高卵磷脂的纯度和收率上还有一些需要进一步分析和解决的问题。概括地说来,这些问题主要集中在超临界萃取工艺参数的优化和高效能萃取器的设计制造 2 个方面:

(1)应根据不同的萃取物料和不同的萃取流程,选择或设计相应结构的萃取器。这一点是提高萃取效率的关键。但国内的研究在这一方面比较薄弱,还没有详细的报道。采用不同的工艺,萃取器中处理物料的成分和状态不一样,超临界流体萃取的质量传递动力学模型就不一样。要根据不同的工艺,设计萃取器的最佳长径比和特殊的传质结构。

(2)在超临界萃取工艺条件的选择、工艺参数的优化方面,相关的研究报道较多,但是得出的最佳工艺参数相差较大,究其原因,可能是采用的工艺流程和试验研究的设备不一样。经过充分比较讨论,笔者认为可采用以下的工艺优化步骤:①在物性数据分析和工艺条件分析的基础上进行正交实验,初步优化出技术可行、经济合理的操作条件(萃取压力、萃取温度、萃取剂流量、萃取时间、分离级数、分离压力、分离温度、蛋黄粉的粒度和装填量等);②在初步优化的基础上运用现代的非线性系统分析方法(如神经网络理论、Monte Carlo 模拟等),求出几个关键工艺条件与萃取指标之间的关系;③最后,将上述关系进行比较优化,得出最优萃取条件。

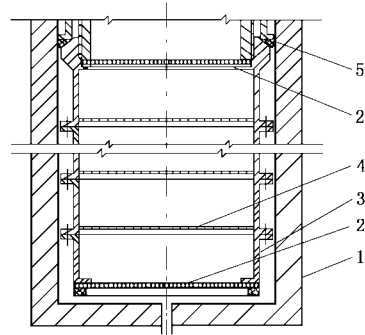
3 超临界 CO₂ 萃取技术制备蛋黄卵磷脂工艺和设备的改进

根据存在的问题,可以对该技术的工艺和设备进行以下改进。

(1)前述第一种工艺,采用一般萃取器的问题是在工业化超临界萃取的后期,当萃取器中的磷脂浓度达到一定值时,可能会因为被萃取物黏度太大,萃取剂无法均匀穿透料层,传质效果变得很差,致使达不到预期效果。鉴于萃取的物料是液体,可以设计一个细长结构的逆流萃取板式塔或填料塔,同时配

套一个连续进料和断续排料装置,不但能解决传质效果差的问题,而且能够提高超临界萃取设备的生产能力。

(2)针对第二种工艺中在超临界萃取后期蛋黄粉结糊结块的问题,笔者设计了类似于板式塔形式的分格内件,如图 4 所示。

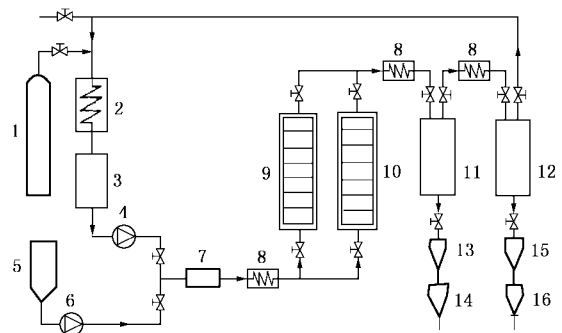


1—萃取器壁;2—过滤片;3—料筒壁;4—筛网;5—密封圈

图 4 萃取器内件示意图

将蛋黄粉置于筛网上进行萃取,不但可以提高萃取速率,还可以避免蛋黄粉结糊结块。

在工艺上,2 套萃取器相互切换以实现连续生产;分离器可以采用多级减压连续排料系统^[11],不但能连续排出液体物料,携带剂乙醇与萃取剂超临界 CO₂ 也可完全分离;若在分离器出口安装在线检测器检测出分离物的成分和流量,即可实时掌握和控制萃取过程。进行超临界流体连续萃取,不但可以节能降耗,还能提高超临界萃取设备利用率和生产效率。该工艺的流程简图如图 5 所示。



1—CO₂ 气瓶;2—冷凝器;3—CO₂ 储罐;4—CO₂ 泵;
5—携带剂储罐;6—携带剂泵;7—混合器;8—加热器;
9、10—萃取器;11、12—分离器;13~16—旋流分离器

图 5 超临界萃取部分的工艺和设备改进简图

(3)针对第三种工艺,萃取器可以采用固定床的形式。根据文献[12]可知,在超临界萃取中,颗粒或片状物料的效果好于粉体物料的效果。可以对蛋黄

(下转第 53 页)

表 4 玻璃纤维与 PTFE 覆膜滤料的应用情况对比

滤料	过滤风速/ $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$	处理量/ $\text{m}^3\cdot\text{min}^{-1}$	温度/ $^{\circ}\text{C}$	压力损失/ Pa	滤袋寿命/月	清洗周期/min	产量/ $\text{t}\cdot\text{d}^{-1}$
玻璃纤维滤料	0.58	2773	275	2500 ~ 3000	12	20	480
PTFE 覆膜滤料	0.95	4386	275	1000	24	72	580

通过上述实例可以看出,PTFE 覆膜滤料在过滤风速、处理风量、压力损失、滤袋寿命及产量、节约能源等方面都优于其他普通非织造滤料。PTFE 覆膜滤料以其卓越的特性,对袋式除尘器滤料的发展是一个质的飞跃,但美国 Gore 公司对我国只提供产品不转让技术。而我国在这方面的研究正处于起步阶段,因此表面过滤技术及覆膜滤料的开发和应用是我国研究者的机遇和挑战。

3 结语

从粗除尘到高效除尘的一系列除尘技术及设备,在各自除尘场合起着重要作用,而高效除尘技术及设备的发展有如下特征:电除尘器、袋式除尘器在高效除尘领域应用非常广泛,但还存在一些缺点有待改进;膜电除尘器利用了先进的碳纤维膜作吸尘极,使电除尘器的除尘效率和操作性能大大提高,且集除尘、脱硫、脱硝、除重金属于一体,预计将在我国燃煤电厂中得到广泛应用;表面过滤技术已从预涂层技术发展发展到覆膜技术,特别是因覆膜技术而发展

的覆膜滤料以其低阻、高效及寿命长的特点使它成为袋式除尘器的主要发展方向之一。

参考文献

- [1] Craw Ford M. Air pollution control theory[M]. New York: McGraw - Hill, 1976. 64 - 105.
- [2] Sandboch F. Principles of pollution control[M]. New York: Longman, 1982. 16 - 31.
- [3] 姚群,陈降枢.[J]. 中国安全科学学报,1999,5(9):13 - 17.
- [4] 刘金红.[J]. 化工装备技术,1998,19(5):49 - 50.
- [5] 化工设备设计全书编辑委员会. 除尘设备设计[M]. 上海:上海科学技术出版社,1983. 384 - 386.
- [6] Bapat J D.[J]. J of Hazardous Materials, 2001, B81:285 - 308.
- [7] Mellvaine R W.[J]. Filtra Separ, 1980, 1(3):112 - 122.
- [8] 肖宝恒.[J]. 电力环境保护,2001,17(3):44 - 48.
- [9] Kraus M N.[J]. Chemical Engineering, 1979, 8:87 - 99.
- [10] Wilman D, Adesogan A.[J]. Animal Feed Sci & Tech, 2000, 84:33 - 37.
- [11] Pasic H.[J]. Filtr Separ, 2001, 38(9):28 - 31.
- [12] Ravensworth Lab.[J]. Filtr Separ, 1998, 35(3):134 - 136.
- [13] 陆茂成,葛非池.[J]. 粉体技术,1996,2(4):29 - 36.
- [14] 薛刚,郑淑琴,董洪君.[J]. 产业用纺织品,2001,19(140):26 - 30. ■

(上接第 48 页)

粉进行原料预处理,将蛋黄粉造粒成型后萃取(合适的粒径为 0.5 ~ 3 mm),该工艺不但可以提高萃取速率,还可以防止蛋黄粉在萃取后期结糊结块。

(4)另外在第一、二种工艺中,用超临界 CO_2 萃取蛋黄粉时,要防止蛋黄粉堵塞管路的现象,可在萃取器进出口加滤网,在内件上下部安装多功能过滤装置。不仅能有效防止物料带入管道造成堵塞,而且还能改善萃取剂进出萃取器的状况,避免沟流现象的发生。

参考文献

- [1] 单英杰. 中国短缺食品添加剂需加大开发力度[N]. 中国化工报, 2002 - 02 - 28(B2).
- [2] 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, 2002. 172 - 178.
- [3] 李亚琴,吴守一.[J]. 农业工程学报, 2001, 17(2):144 - 147.
- [4] 李小兵. 高纯度蛋黄卵磷脂的制备研究[D]. 广州:华南理工大

学, 2001.

- [5] 中国人民解放军北京医学高等专科学校. 高纯度蛋黄卵磷脂的精制工艺[P]. CN 96120080.2, 1998 - 04 - 22.
- [6] Krupp Uhde GmbH. Production process, used in particular for obtaining lecithin from dehydrated egg[P]. NZ 500824, 2001 - 09 - 28.
- [7] 赖炳森,毛中兴,沈晓京,等.[J]. 生物化学与生物物理进展, 1995, 22(4):366 - 370.
- [8] Sueddeutsche Kalkstickstoff(DF). Production of food or animal feed, especially cereal, cocoa or egg yolk product, involves extracting and separating lipids and mixing lipophilic constituents with extracted matrix using supercritical and compressed carbon dioxide[P]. DE 10018606, 2001 - 10 - 25.
- [9] 武练增. 超临界 CO_2 抽提高纯度蛋黄卵磷脂的方法[P]. CN 94102372.9, 1995 - 09 - 13.
- [10] 武练增,朱玖玖,崔欣欣,等.[J]. 山西食品工业, 1995(3):18 - 22.
- [11] 董桂燕,刘黎,张睿. 引进意大利 Fedegari 公司超临界萃取装置简介[A]. 第二届全国超临界流体技术学术及应用研讨会, 广州, 1998, 289 - 293.
- [12] 原华山,银建中,丁信伟.[J]. 化学工业与工程技术, 2003, 23(1):3 - 5. ■