

# 超声强化超临界流体萃取 海藻脱氢乙酸的研究

胡爱军<sup>1</sup> 郑捷<sup>1</sup> 丘泰球<sup>2</sup>

(1. 天津科技大学食品科学与生物工程学院, 天津 300222;  
2. 华南理工大学轻化工研究所, 广州 510640)

**摘要:** 研究了超声强化超临界流体萃取海藻 DHA 技术, 研究了萃取温度、萃取压力、流体流量以及萃取时间的影响。结果表明超声强化超临界流体萃取可以降低萃取温度、萃取压力以及超临界流体的流量, 还可缩短萃取时间, 提高萃取率。

**关键词:** 超临界流体萃取; 超声; DHA; 海藻

中图分类号: TQ225.13

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)S1-0141-03

## Study on ultrasonically enhanced supercritical fluid extraction of DHA from algae

HU Ai-jun<sup>1</sup>, ZHENG Jie<sup>1</sup>, QIU Tai-qiu<sup>2</sup>

(1. College of Food Science & Bioengineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300222, China;  
2. Research Institute of Light Industry and Chemical Engineering, South China University of Science & Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** The technique of supercritical fluid to extract DHA from algae with ultrasonic enhancement was studied. Influencing factors such as extraction temperature, pressure, flow rate of supercritical fluid and extraction time on the extraction itself were studied. The supercritical fluid extraction with the enhancement of ultrasound can not only decrease optimal extraction temperature, pressure and SCF flow rate, but also reduce extraction time and increase extraction yield, so as to make higher extraction efficiency.

**Key words:** supercritical fluid extraction; ultrasound; DHA; algae

超临界流体萃取(SFE), 尤其是超临界 CO<sub>2</sub> 萃取在轻工、化工、生物、食品、环保、医药等领域受到广泛重视, 但到目前为止, 大多数研究仍然局限于实验室研究阶段, 难以实现工业化<sup>[1-2]</sup>。SFE 尽管有很多优点, 但普遍存在一些问题: 萃取压力大导致安全隐患、设备一次性投资大, 另外当用单纯的超临界 CO<sub>2</sub> 作萃取剂萃取某些材料, 尤其是固体物料时, 萃取效率低, 需要很长的萃取时间, 也很难获得较高的萃取率<sup>[2]</sup>。脱氢乙酸(DHA)是一种多不饱和脂肪酸, 具有许多重要的生理活性和营养学功能, 市场前景大, 其惟一生产来源——海洋鱼油已不能满足需要, 而且存在得率低、鱼腥味重等问题。很多海藻也富含 DHA, 而我国海藻资源丰富, 大力开发和综合利用海藻资源势在必行。此外还可以通过培养条件的控制或生物工程技术培育 DHA 高产藻, 利用海藻生产 DHA 是非常有前途的<sup>[3]</sup>。针对 SFE 普遍存在的问题和利用海藻生产 DHA 的重要意义, 笔者将超

声技术和超临界 CO<sub>2</sub> 萃取技术相融合, 采用超声强化超临界流体萃取(USFE)过程, 从海藻中提取 DHA。

## 1 实验原料和设备

### 1.1 主要原料和设备

海藻原料, 中国科学院南海海洋研究所; CO<sub>2</sub> 气体, 广州粤港气体公司, 纯度 99.5% 以上。

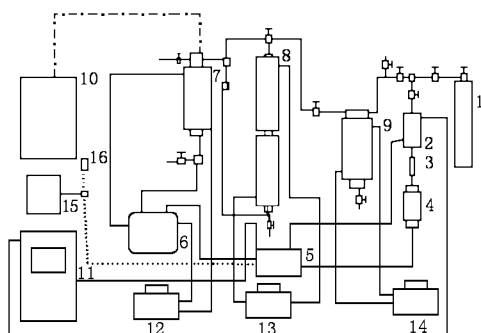
实验采用的 USFE 系统由 SFE 系统和超声强化装置两大部分组成。USFE 的萃取器最大工作压力为 32 MPa, 最高工作温度为 85℃。SFE 系统主要包括 CO<sub>2</sub> 高压泵、1 000 mL 萃取罐、分离柱和分离罐组成。萃取罐、分离柱和分离罐外设有水浴夹套, 并由恒温水浴器进行温度的调节和控制。为了确保连续而稳定的超临界 CO<sub>2</sub> 供给, CO<sub>2</sub> 高压泵头由循环水进行冷却, 其温度偏差为 ±0.1℃, 压力偏差控制在 ±0.5 MPa。超声强化装置自行设计, 超声频率为 20

收稿日期: 2004-02-02

基金项目: 广州市科技计划项目(穗科条字[2002]27号)、香港政府资助和香港理工大学合作研究项目(01440003030147)

作者简介: 胡爱军(1968-), 男, 博士, 讲师, 主要从事声化学技术及其应用以及超临界流体萃取技术的研究, hajpapers@163.com。

kHz,功率可调,调节范围为 91.0 ~ 110.5 W。整个 USFE 装置示意图见图 1。



1—CO<sub>2</sub> 钢瓶;2—冷阱;3—流量计;4—CO<sub>2</sub> 储罐;5—CO<sub>2</sub> 高压泵;  
6—热交换器;7—萃取罐;8—分离柱;9—分离罐;10—超声波发  
生器;11—制冷机;12, 13, 14—恒温水浴器;15—火带剂泵;  
16—火带剂容器

图 1 超声强化超临界流体萃取装置示意图

## 1.2 实验方法

影响 SFE 的因素主要有萃取温度、萃取压力、流体流量、萃取时间等,影响 USFE 的因素除上述因素外,还有超声频率、超声功率。为了研究各因素对 USFE 的影响,改变其中的一个因素,将其余因素恒定在一个适当值,观察该因素对 USFE 的影响程度,并与 SFE 进行比较。根据 CO<sub>2</sub> 的物性参数、实验设备的操作要求以及有关文献报道,确定实验参数为:超声频率 20 kHz、超声功率 110.5 W、萃取温度 35 ~ 55℃、萃取压力 10 ~ 30 MPa、CO<sub>2</sub> 流量 1.5 ~ 4.0 L/h、萃取时间 0 ~ 4.5 h。

DHA 萃取率按  $Y_{\text{E}} = m_{\text{t}} / (m_0 x_0) \times 100\%$  进行计算,式中  $m_{\text{t}}$  为萃取出的 DHA 的质量,mg; $m_0$  为萃取罐中的海藻原料的起始质量,mg; $x_0$  为海藻原料中 DHA 的初始质量浓度,mg/mL。

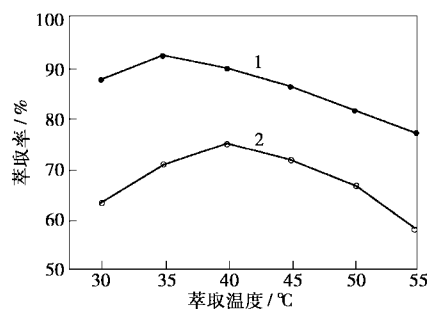
## 2 实验结果与讨论

### 2.1 萃取温度对 DHA 萃取率的影响

实验结果见图 2。萃取温度对超临界流体萃取过程的影响有两个方面:一方面,随着温度的升高,超临界 CO<sub>2</sub> 与有效成分的接触机会增加;另一方面,温度升高致使 CO<sub>2</sub> 的密度降低、携带物质的能力降低,从而导致 DHA 的萃取率降低。因此对海藻 DHA 的萃取,在一定的压力条件下存在着一个使上述两方面矛盾平衡的最适萃取温度。图 2 表明海藻 DHA 的最适萃取温度为 40℃。

对超声强化超临界流体萃取来说,在一定的压力下,温度对萃取率的影响遵循与超临界流体萃取

同样的规律,但超声场的作用使海藻 DHA 的萃取率明显提高,在较低的萃取温度下,即可获得较高的萃取率。USFE 法萃取海藻 DHA 的最适萃取温度为 35℃,低于 SFE 法的最适萃取温度(40℃)。

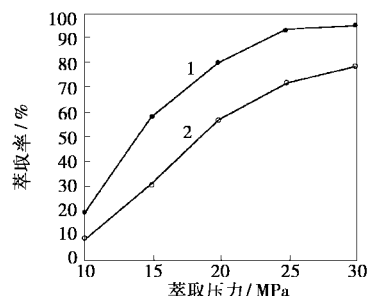


1—USFE 法;2—SFE 法

图 2 萃取温度对 DHA 萃取率的影响

### 2.2 萃取压力对 DHA 萃取率的影响

超临界流体对 DHA 的溶解度与超临界流体的密度密切相关,而萃取压力是改变超临界流体对 DHA 溶解能力的重要参数,通过改变压力可以使超临界流体的密度发生变化,从而增大或减少它对 DHA 的溶解能力。图 3 表明,在 10 ~ 30 MPa 的范围内,随着压力的增大,海藻 DHA 的萃取率随之增大,但在超声场作用下,超过 25 MPa 时,再增大萃取压力,DHA 的萃取率几乎不再增加;而无超声作用时,DHA 的萃取率却随压力的增大不断增大。可见,SFE 的最适萃取压力大于 USFE 的最适萃取压力。另外,图 3 还表明,USFE 不仅可以提高 DHA 的萃取率,还可以在较低的压力下萃取,达到或超过 SFE 在较高压力下的萃取率,也就是可以降低 SFE 系统的压力。



1—USFE 法;2—SFE 法

图 3 萃取压力对 DHA 萃取率的影响

### 2.3 超临界流体流量对 DHA 萃取率的影响

图 4 表明,无论 USFE 还是 SFE,随着超临界流体流量的增加,DHA 萃取率都增大。这是由于流体流量增加时,其通过料层速度加快,与物料的接触搅拌作用增强,传质系数和接触面积都相应增加,从而

促进了流体的溶解能力。但流量过大时,流体在萃取器内的停留时间相对减少,使溶质与超临界流体不能及时充分作用,DHA 萃取率的提高受到限制,导致流体的耗量增加,生产成本提高。与 SFE 相比,在相同的流体流量条件下,USFE 的萃取率高于 SFE 法萃取率;当萃取率相同时,USFE 法所需的流体流量低。

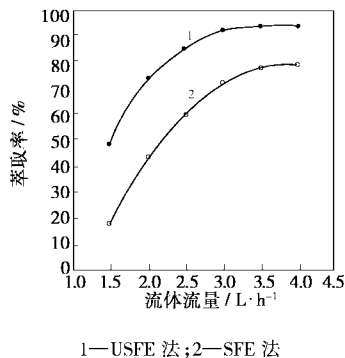


图4 超临界流体流量对 DHA 萃取率的影响

#### 2.4 萃取时间对 DHA 萃取率的影响

图5表明,随着萃取时间的延长,萃取率不断提高。萃取一定时间后,萃取过程已基本达到平衡,再延长萃取时间,DHA 萃取率增加甚微。超临界流体萃取 DHA 的最适萃取时间为 3.5 h;通过超声强化 SFE 过程后,超临界流体的最适萃取时间缩短为 3

h。超声强化超临界流体萃取不仅可以缩短萃取时间,而且可以提高萃取率。

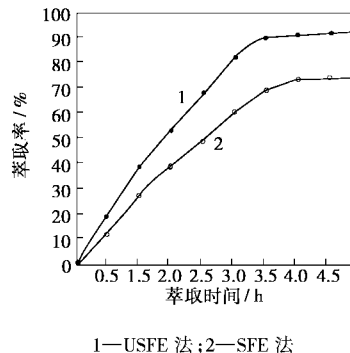


图5 萃取时间对 DHA 萃取率的影响

### 3 结语

以具有广阔开发潜力的海藻为原料,采用超声场强化超临界流体萃取,不仅可以降低萃取温度、萃取压力以及超临界流体的流量,而且还可以缩短萃取时间,提高萃取率,进而节约能耗。

#### 参考文献

- [1] 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,2000.4-12.
- [2] 胡爱军,丘泰球.[J].精细化工,2001,18(12):736-740.
- [3] 胡爱军,丘泰球,梁汉华.[J].海洋通报,2002,21(2):84-91. ■

(上接第 140 页)

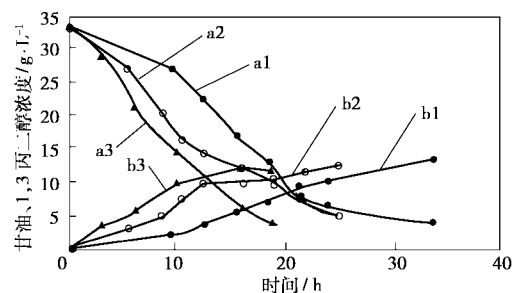


图4 2.5 mm 微胶囊前 3 批发酵过程曲线

### 3 结语

利用高压微胶囊成型装置制备出不同囊径的 NaCS-PDMAAC 生物微胶囊,并将其用于 1,3-PD 的固定化培养。实验结果表明,NaCS-PDMAAC 微胶囊对克雷伯杆菌具有良好的生物相容性,囊径

2.5 mm、2% 低分子质量 PDMDAAC 制得的微胶囊可实现高密度细胞培养,且大大缩短发酵时间,提高了生产能力,同时微胶囊可反复利用,显示良好的机械强度。

#### 参考文献

- [1] Witt U, Muller R J, Augusta J, et al. [J]. Macromol Chem Phys, 1994, 195:793-802.
- [2] Manfeld J, Foster M, Dautzenberg H, et al. [J]. Enzyme Microbial Technology, 1995, 17:11-17.
- [3] Forster I, Mansfield J, Schellenberger A, et al. [J]. Enzyme Microbial Technology, 1994, 16:777-784.
- [4] 叶子坚,姚善泾.[J].微生物学报,2000,40(5):507-512.
- [5] 张惠勇,梅乐和,姚善泾.[J].生物工程学报,1999,15(3):297-300.
- [6] 陈爱政,王士斌,刘源岗,等.[J].山东生物医学工程,2002,21(4):21-23.
- [7] 王剑锋,修志龙,范圣第.[J].工业微生物,2001,31(2):33-35.
- [8] Menzel K, Zeng A P, Biehl H, et al. [J]. Biotech Bioeng, 1996, 52(5): 549-560. ■