

NGHIÊN CỨU THU NHẬN HỖN HỢP AXIT BÉO KHÔNG THAY THỂ OMEGA 3 VÀ OMEGA 6 TỪ CẶN KHỬ MÙI CỦA QUÁ TRÌNH TINH CHẾ DẦU ĐẬU TƯƠNG

Bùi Thị Bích Ngọc, Vũ Đức Chiến, Bùi Quang Thuật*

Viện Công nghiệp thực phẩm, 301 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội

*Email: bqthuathat@firi.vn

Đến Tòa soạn: 05/09/2013; Chấp nhận đăng: 07/04/2014

TÓM TẮT

Cặn khử mùi – phụ phẩm của quá trình chế biến dầu đậu tương, chứa ba nhóm hoạt chất chính: axit béo, vitamin E và phytosterol được sử dụng làm nguyên liệu cho việc thu nhận hỗn hợp axit béo omega 3 và omega 6. Đầu tiên, cặn khử mùi được làm khan nước bằng Na_2SO_4 , rồi tiến hành etyl este hóa (các axit béo trong cặn khử mùi) với xúc tác là axit H_2SO_4 đậm đặc và ở các điều kiện: tỉ lệ etanol/cặn khử mùi: 20/1 (mol/mol), nhiệt độ: 70 °C, thời gian: 80 phút. Hỗn hợp sản phẩm sau phản ứng etyl este hóa được đuổi etanol và loại axit bằng nước. Sau đó, tách etyl este của các axit béo bằng chưng cất chân không ở áp suất: 5 mbar, nhiệt độ 198 - 225 °C. Sau đó hỗn hợp etyl este của các axit béo được thủy phân bằng dung dịch NaOH 2N để giải phóng axit béo tự do. Cuối cùng, hỗn hợp axit béo tự do được làm giàu bằng phương pháp tạo phức với urê theo tỉ lệ urê/hỗn hợp axit béo và tỉ lệ còn 85 %/ hỗn hợp axit béo là 2,4/1 và 8/1, lần lượt như đã kể trên. Với phương pháp trên tổng lượng hai axit này đạt 94,56 %.

Từ khóa: cặn khử mùi dầu đậu tương, axit béo, urê, omega 3, omega 6.

1. MỞ ĐẦU

Trong việc tinh chế dầu thực vật, công đoạn khử mùi là hết sức quan trọng và cần thiết. Khi chưng cất phân đoạn chân không để tách (khử) các hợp chất bay hơi có mùi vị không mong muốn, có tính chất cảm quan kém ra khỏi dầu thô, một lượng không nhỏ các thành phần có giá trị như các axit béo tự do, vitamin E, phytosterol bị kéo theo. Do vậy, cặn khử mùi (deodorizer distillate) được xem là phụ phẩm chủ yếu của quá trình tinh chế dầu thực vật. Trước đây, cặn khử mùi thường được sử dụng làm dầu bôi trơn, bổ sung trong thức ăn gia súc..., nhưng thời gian gần đây, nhờ các công trình nghiên cứu mới được công bố trên thế giới, cặn khử mùi đã trở thành nguồn nguyên liệu quý giá để sản xuất vitamin E, các hợp chất phytosterol và hỗn hợp các axit béo [1, 2].

Cặn khử mùi của quá trình tinh chế dầu đậu tương có chứa một lượng lớn axit béo (72 - 78 %), trong đó chủ yếu là axit linoleic (omega 6) và linolenic (omega 3), chiếm 57 - 58 % tổng lượng axit béo. Ngoài ra, cặn khử mùi dầu đậu tương còn chứa một lượng không nhỏ phytosterol (2 - 5 %) và vitamin E (7 - 10 %) [3, 4]. Chúng tôi tiến hành nghiên cứu chiết tách cả ba nhóm

hợp chất quý này từ cặn khử mùi dầu đậu tương. Trong khuôn khổ bài báo này, chúng tôi chỉ đề cập đến việc tách chiết hỗn hợp các axit béo và làm giàu chúng để thu nhận hỗn hợp axit béo không thay thế omega 3 và omega 6 có hàm lượng hai loại axit này đạt hơn 90 % so với tổng lượng axit. Việc nghiên cứu thu nhận phytosterol và vitamin E sẽ được đăng tải ở các bài báo tiếp theo.

2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

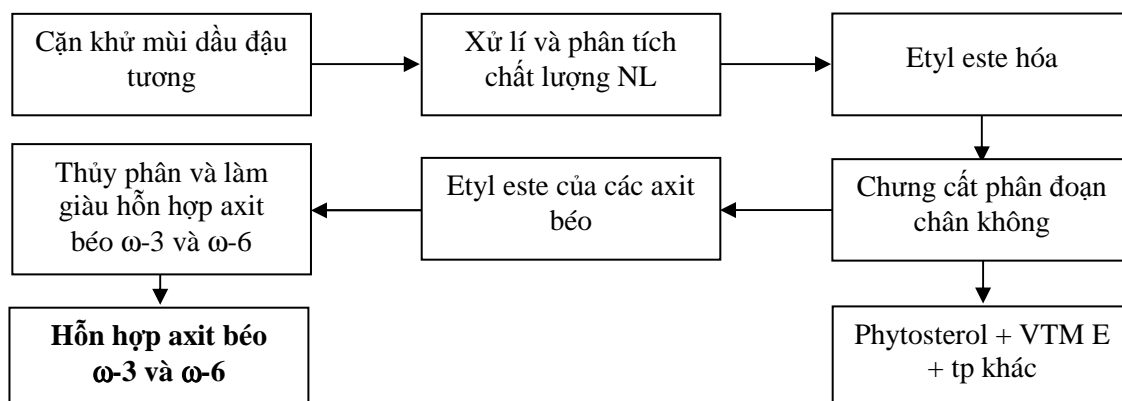
2.1. Đối tượng nghiên cứu

Cặn khử mùi dầu đậu tương được thu mua từ các công ty sản xuất dầu thực vật trong nước: Công ty dầu thực vật Tường An, Công ty dầu thực vật Quang Minh, và Công ty dầu thực vật Cái Lân và được bảo quản ở bình tối màu và đặt nơi thoáng, mát.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Việc phân tích chất lượng cặn khử mùi dầu đậu tương như: độ ẩm, chỉ số axit, chỉ số este, hàm lượng các axit béo theo TCVN [5]. Phân tích thành phần các axit béo theo phương pháp AOCS Ce1e-91 [6]. Phân tích hàm lượng vitamin E và phytosterol theo phương pháp của Verleyen T. và cộng sự [7].

Qua tham khảo tài liệu và các nghiên cứu thăm dò, chúng tôi tiến hành nghiên cứu thu nhận hỗn hợp axit béo không thay thế omega 3 và omega 6 từ cặn khử mùi dầu đậu tương được tiến hành theo sơ đồ công nghệ sau:



Sơ đồ công nghệ thu nhận hỗn hợp axit béo không thay thế omega 3 và omega 6 từ cặn khử mùi dầu đậu tương.

Hiệu suất phản ứng etyl este hóa các axit béo trong cặn khử mùi dầu đậu tương được tính theo công thức: $X = (1 - b/a) \times 100 (\%)$

trong đó: X: hiệu suất phản ứng etyl este hóa; a: chỉ số axit của cặn khử mùi ban đầu (mgKOH/g); b: chỉ số axit của hỗn hợp sau phản ứng etyl este hóa (mgKOH/g).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Xử lý và phân tích thành phần hóa học của cặn khử mùi đậu tương

Cặn khử mùi dầu đậu tương sau khi thu mua từ các công ty chế biến dầu thực vật cần được xử lý trước khi đưa vào quá trình thu nhận các hoạt chất sinh học. Qua khảo sát, chúng tôi xác định được cách xử lý như sau: Cặn khử mùi được hòa tan trong n-hexan, rồi được làm khô bằng Na_2SO_4 , sau đó lọc qua giấy lọc để loại cặn vô cơ và cô đuổi dung môi. Tiếp đó, loại bỏ các hợp chất dễ bay hơi mang mùi vị khó chịu bằng chưng cất chân không ở áp suất 5 mbar và nhiệt độ $150\text{ }^\circ\text{C}$. Cặn dầu sạch thu được sau xử lý được đem phân tích các chỉ số hóa lí và thành phần hóa học, kết quả được thể hiện tại bảng 1 và bảng 2.

Bảng 1. Chỉ số hóa lí và thành phần hóa học của cặn khử mùi sau tinh sạch.

Thành phần	Cặn khử mùi dầu đậu tương của công ty		
	<i>Tường An</i>	<i>Cái Lân</i>	<i>Quang Minh</i>
Độ ẩm (%)	0,45	0,53	0,61
Chỉ số axit (mg KOH/g)	153,3	141,6	148,4
Chỉ số este (mg KOH/g)	2,4	3,4	2,9
Axit béo (%)	77,8	72,5	75,6
Vitamin E (%)	9,2	8,9	8,8
Phytosterol (%)	4,9	5,1	5,2
Các thành phần khác (%)	7,65	12,97	9,79

Bảng 2. Thành phần các axit béo của cặn khử mùi sau tinh sạch.

TT	Tên axit béo	Cặn khử mùi dầu đậu tương của công ty		
		<i>Tường An</i>	<i>Cái Lân</i>	<i>Quang Minh</i>
1	Pentadecanoic ($\text{C}_{15:0}$)	-	-	1,52
2	Palmitic ($\text{C}_{16:0}$)	9,95	12,56	10,67
3	Stearic ($\text{C}_{18:0}$)	3,15	4,05	5,34
4	Oleic ($\text{C}_{18:1}$)	25,52	23,59	26,86
5	Vaccenic ($\text{C}_{18:1}$)	1,71	-	-
6	Linoleic ($\text{C}_{18:2}$)	52,92	52,25	49,9
7	Linolenic ($\text{C}_{18:3}$)	5,15	6,15	4,93
8	Eicosenoic ($\text{C}_{20:1}$)	0,42	-	0,78
9	Arachidic ($\text{C}_{20:0}$)	-	1,40	-

Kết quả phân tích thu được cho thấy, chất lượng của ba loại cặn khử mùi dầu đậu tương đều tốt và không có sự khác biệt lớn. Tuy nhiên, cặn khử mùi dầu đậu tương từ Công ty Dầu thực vật Tường An nổi trội hơn về hàm lượng axit tổng, hàm lượng axit omega 3 và omega 6 nên được lựa chọn làm nguyên liệu để thu nhận hỗn hợp axit béo omega 3 và omega 6.

3.2. Thu nhận hỗn hợp axit béo từ cặn khử mùi dầu đậu tương

Thông thường có hai con đường để chiết tách hỗn hợp axit béo ra khỏi cặn khử mùi [8]. Cách thứ nhất: este hóa các axit béo rồi chưng cất phân đoạn chân không để tách các este của các axit béo, các este này được thủy phân trong môi trường kiềm sẽ cho các axit béo tự do. Cách thứ hai: xà phòng hóa các axit béo bằng dung dịch KOH 1 - 2 N, rồi dùng ete để chiết các thành phần không xà phòng hóa ra khỏi dung dịch xà phòng. Sau cùng tiến hành axit hóa dung dịch xà phòng sẽ giải phóng hỗn hợp axit béo. Chúng tôi lựa chọn cách thứ nhất vì điều kiện phản ứng ôn hòa hơn, ít ảnh hưởng đến việc thu nhận vitamin E sau đó.

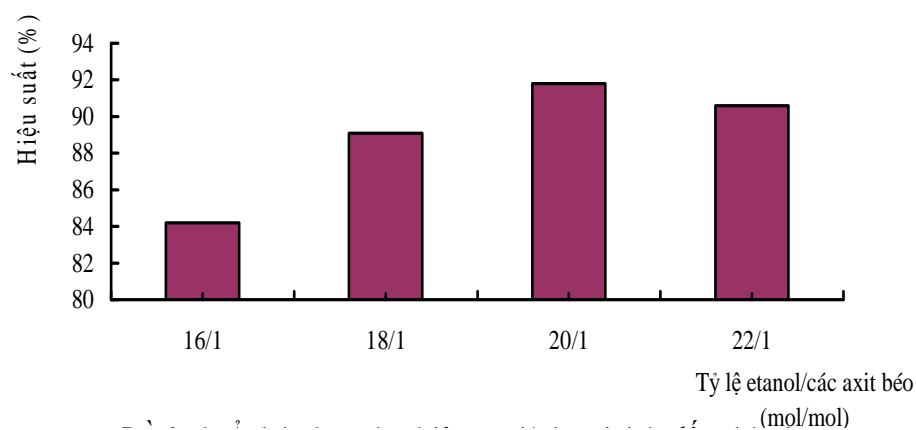
Đối với quá trình etyl este hóa các axit béo trong cặn khử mùi dầu đậu tương việc lựa chọn chất xúc tác là hết sức cần thiết. Ở đây, vì lí do kinh tế chúng tôi không sử dụng xúc tác enzyme mà chỉ sử dụng xúc tác hóa học. Các chất xúc tác được khảo sát cho quá trình này là: KOH, NaOH và H₂SO₄ đậm đặc. Kết quả được trình bày tại bảng 3.

Bảng 3. Ảnh hưởng của loại chất xúc tác đến phản ứng etyl este hóa.

TT	Loại xúc tác	Chỉ số axit (mgKOH/g)	Hiệu suất phản ứng (%)
1	NaOH	78,52	48,70 ^b
2	KOH	77,75	49,20 ^b
3	H ₂ SO ₄ đậm đặc	14,38	90,60 ^a

Kết quả khảo sát cho thấy axit H₂SO₄ đậm đặc (với tỉ lệ 0,6 % so với khối lượng nguyên liệu cặn khử mùi) là thích hợp nhất vì trong cặn khử mùi dầu đậu tương chứa chủ yếu axit béo ở dạng tự do.

Trong phản ứng etyl este hóa các axit béo, etanol vừa đóng vai trò là chất tham gia phản ứng, vừa là dung môi hòa tan, do vậy tỉ lệ giữa etanol với các axit béo (mol/mol) có ảnh hưởng quan trọng đến hiệu suất phản ứng etyl este hóa. Chúng tôi đã tiến hành phản ứng etyl este hóa cặn khử mùi dầu đậu tương với tỉ lệ giữa etanol/các axit béo (mol/mol) ở các mức: 16/1; 18/1; 20/1 và 22/1. Kết quả được thể hiện tại đồ thị 1.



Đồ thị 1. Ảnh hưởng của tỉ lệ etanol / các axit béo đến phản ứng etyl este hoá cặn khử mùi dầu đậu tương.

Qua kết quả thu được cho thấy tỉ lệ etanol/các axit béo (mol/mol) ảnh hưởng rất lớn đến hiệu suất phản ứng etyl este hóa các axit béo trong cặn khử mùi đầu đầu tương. Với tỉ lệ etanol/các axit béo: 10/1 hiệu suất phản ứng đạt khoảng 30 % và tăng dần lên đạt đỉnh ở tỉ lệ 20/1.

Sau phản ứng este hóa, chúng tôi tiến hành thu nhận hỗn hợp etyl este của các axit béo bằng chưng cất phân đoạn chân không tại áp suất 4 - 5 mbar, nhiệt độ đỉnh 198 - 225 °C. Phần còn lại ở bình chưng cất (distillation bottom) được đưa sang công đoạn thu nhận phytosterol và vitamin E. Hỗn hợp etyl este nhận được từ chưng cất phân đoạn chân không được thủy phân với dung dịch NaOH 2N để giải phóng các axit béo ở dạng tự do.

3.3. Thu nhận hỗn hợp axit béo omega 3 và omega 6

Hỗn hợp axit béo nhận được ở giai đoạn trên có chứa 58 - 59 % tổng lượng axit béo omega 3 và omega 6 được chúng tôi làm giàu theo phương pháp tạo phức với urê. Theo phương pháp này trong các điều kiện thích hợp, các axit béo no và các axit béo không no một nối đôi sẽ tạo phức bền vững với urê và đóng bánh ở nhiệt độ lạnh. Trong khi đó các axit béo đa nối đôi (như axit béo omega 3 và omega 6) không tạo tham gia tạo phức với urê, ở nhiệt độ thấp vẫn ở dạng lỏng, nên dễ dàng được tách riêng ra. Trong hỗn hợp axit béo thu được ở trên chỉ có axit linoleic (omega 6) và axit linolenic (omega 3) là các axit đa nối đôi (≥ 2 nối đôi), do vậy nếu xác định được các điều kiện tối ưu cho quá trình tạo phức với urê thì sẽ thu được hỗn hợp axit béo omega 3 và omega 6 có hàm lượng cao (> 90 %). Quá trình tạo phức với urê hay quá trình làm giàu hỗn hợp axit béo omega 3 và omega 6 phụ thuộc vào rất nhiều yếu tố công nghệ trong đó quan trọng nhất là hai yếu tố: tỉ lệ urê/hỗn hợp axit béo và tỉ lệ dung môi hòa tan etanol 85 %/hỗn hợp axit béo. Qua tham khảo tài liệu [8, 9] và các thí nghiệm thăm dò, chúng tôi tiến hành khảo sát ảnh hưởng của hai yếu tố này nhằm xác định được điều kiện tối ưu cho việc thu nhận hỗn hợp axit béo omega 3 và omega 6. Kết quả khảo sát được trình bày trong bảng 4 (khối lượng hỗn hợp axit béo sử dụng cho mỗi mẫu thí nghiệm là 50 g).

Bảng 4. Xác định các điều kiện tối ưu cho quá trình thu nhận hỗn hợp axit béo omega 3 và omega 6.

Tỉ lệ urê/hỗn hợp axit béo (w/w)	Tỉ lệ etanol 85 %/hỗn hợp axit béo (v/w)	Khối lượng các axit béo thu được, g	Hàm lượng axit béo ω -3 và ω -6, %
2,0/1	7/1	20,8	77,36
2,0/1	8/1	19,6	82,87
2,4/1	8/1	17,3	94,56
2,4/1	9/1	17,4	93,45
2,8/1	8/1	16,9	86,45
2,8/1	9/1	16,6	89,71

Kết quả thu được tại bảng 4 cho thấy tỉ lệ urê/hỗn hợp axit béo và tỉ lệ etanol/hỗn hợp axit béo ảnh hưởng lớn đến quá trình thu nhận hỗn hợp axit béo omega 3 và omega 6. Nếu lượng urê không đủ sẽ làm cho hiệu suất tạo phức giảm, dẫn đến hàm lượng hỗn hợp axit béo omega 3 và omega 6 không cao. Ngược lại nếu lượng urê nhiều quá sẽ làm cho khối axit béo đông đặc lại, cản trở quá trình chiết tách hỗn hợp axit béo omega 3 và omega 6. Etanol trong quá trình tạo phức đóng vai trò là dung môi hòa tan, tạo điều kiện cho quá trình tạo phức và quá trình tách hỗn

hợp axit béo omega 3 và omega 6 diễn ra thuận lợi. Xét tổng thể cả khía cạnh kinh tế chúng tôi lựa chọn tỉ lệ ure/hỗn hợp axit béo: 2,4/1 và tỉ lệ etanol 85 %/hỗn hợp axit béo: 8/1 là thích hợp nhất cho quá trình thu nhận hỗn hợp axit béo omega 3 và omega 6 từ cặn khử mùi dầu đậu tương. Kết quả mà chúng tôi thu được tương đồng với các kết quả của các công trình nghiên cứu trên thế giới đã được công bố [8, 9].

4. KẾT LUẬN

Từ phụ phẩm chế biến dầu đậu tương - cặn khử mùi, chúng tôi đã tìm được con đường hữu hiệu để thu nhận sản phẩm có giá trị cao là hỗn hợp axit béo không thay thế omega 3 và omega 6 với tổng lượng hai axit này đạt 94,56 %. Hỗn hợp axit béo không thay thế này là nguồn nguyên liệu quý giá cho sản xuất thực phẩm chức năng và dược phẩm. Mặt khác, phần còn lại trong bình cất sau khi chưng cất phân đoạn chân không, có chứa chủ yếu các chất phytosterol và vitamin E được chúng tôi tiếp tục nghiên cứu để thu nhận thêm hai sản phẩm có giá trị khác là phytosterol và vitamin E.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Martins V. M., Batistella P. F., Wolf Maciel C. B. - Tocopherols and phytosterols concentration from soybean oil deodorizer distillate, 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering (2005) 1 - 9.
2. Martin P. F., Ito V. M., Batistella C. B., Maciel M. R. W. - Free fatty acid separation from vegetable oil deodorizer distillate using molecular distillation process, Separation and Purification Technology **48** (2006) 78 - 84.
3. Mendes M. F., Pessoa F. L. P., Uller A. M. C. - An economic evaluation based on an experimental study of the vitamin E concentration present in deodorizer distillate of soybean oil using supercritical CO₂, Journal of Supercritical Fluids **23** (2002) 257 - 265.
4. Mendes M. F., Pessoa F. L. P., Uller A. M. C. - Optimization of the process of concentration of vitamin E from DDSO using supercritical CO₂, Brazilian Journal of Chemical Engineering **22** (2005) 83 - 91.
5. TCVN 7040 : 2002; TCVN 6127 : 2010; TCVN 7868 : 2008.
6. AOCS Official Methods Ce 1e-91, Official methods and recommended practices of the AOCS, 5th Edition, 1997.
7. Verleyen T., Verhe R., Garcia L., Dewettinck K., Huyghebaert A., De Greyt W. - Gas chromatographic characterization of vegetable oil deodorization distillate, Journal of Chromatography A **921** (2001) 277 - 285.
8. Udaya N. Wanasundara, Fereidoon Shahidi - Concentration of omega 3- polyunsaturated fatty acids of seal blubber oil by urea complexation: optimization of reaction conditions, Food Chemistry **65** (1999) 41 - 49.
9. Shucheng Liu, Chaohua Zhang, Pengzhi Hong, Hongwu Ji - Concentration of docosahexaenoic acid (DHA) and eicosapentaenoic acid (EPA) of tuna oil by urea complexation: optimization of process parameters, Journal of Food Engineering **73** (2006) 203-209.

ABSTRACT

**TECHNOLOGY FOR OBTAINING ESSENTIAL MIXED OMEGA 3 AND OMEGA 6
FATTY ACIDS FROM SOYBEAN DEODORIZER DISTILLATE**

Bui Thi Bich Ngoc, Vu Duc Chien, Bui Quang Thuat*

Food Industries Research Institute, 301 Nguyễn Trãi Road, Thanh Xuân District, Hanoi

*Email: bqthuat@firi.vn

Deodorizer distillate, the major by-product of soybean oil refining process, rich in fatty acids, tocopherols (vitamin E), and phytosterols, is a useful material for obtaining ω -3 and ω -6 fatty acids. For obtaining the polyunsaturated fatty acids, deodorizer distillate is dehydrated by Na_2SO_4 and then free fatty acids are converted to ethyl esters. The reaction was carried out at 70 °C for 80 minutes with ethanol:deodorizer distillate ratio of 20 : 1 (mol/mol) and concentrated H_2SO_4 as catalyst. Ethanol from the ethyl esterification reaction mixture was evaporated and residual acid was removed by washing with water. Ethyl esters of fatty acids were obtained by vacuum distillation at 5 mbar and 198 - 225 °C and then hydrolysed by 2 N NaOH to release free fatty acids. Polyunsaturated fatty acids were further enriched with urea to form inclusion complexes between urea and the saturated and the less unsaturated fatty acids. The ratio of urea:fatty acids was 2.4 : 1 and the ratio of ethanol (85 %):fatty acids was 8 : 1. The total content of ω -3 and ω -6 fatty acids in the obtained product was 94.56 %.

Keywords: soybean deodorizer distillate, fatty acids, urea, omega 3, omega 6.