



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ



1-0037177

(51)^{2020.01} C11B 3/12; A23K 20/158; A23K 50/80; (13) B
C11C 3/00; C11C 1/02; C11C 1/10;
A23K 10/22; B01D 3/10

-
- (21) 1-2019-01589 (22) 03/01/2019
(86) PCT/IB2019/050751 03/01/2019 (87) WO2019/159027 22/08/2019
(30) 15/896,133 14/02/2018 US
(45) 25/10/2023 427 (43) 25/03/2021 396
(73) GOLDEN OMEGA S.A. (CL)
Av. Apoquindo 5550, Piso 8, Las Condes, Santiago, Chile
(72) Julio Cesar MEZA ALMENDRA (CL); Jose Luis LOPEZ CASTILLO (CL); Pablo
NAPOLITANO FEITO (CL); Gustavo Adolfo DORLHIAC SILVA (CL); Luis
Tomás PINCHEIRA VARAS (CL); Alejandro MARKOVITS ROJAS (CL).
(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)
-

(54) QUY TRÌNH SẢN XUẤT CHẾ PHẨM CHỨA CHOLESTEROL

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất chế phẩm bao gồm các bước: (a) chưng cất dầu cá trong cột chưng cất chân không để thu được phần bã thứ nhất và dịch chưng cất thứ nhất, và (b) chưng cất dịch chưng cất thứ nhất trong cột chưng cất chân không để thu được dịch chưng cất thứ hai và phần bã thứ hai, phần bã này chứa chế phẩm cholesterol, axit eicosapentaenoic, và docosahexaenoic. Sáng chế cũng đề cập đến quy trình sản xuất chế phẩm bao gồm các bước: (a) chưng cất dầu cá trong cột chưng cất chân không để thu được phần bã thứ nhất và dịch chưng cất thứ nhất, (b) chưng cất dịch chưng cất thứ nhất trong cột chưng cất chân không để thu được dịch chưng cất thứ hai và phần bã thứ hai chứa cholesterol, (c) este hóa phần bã thứ hai để thu được hỗn hợp chứa cholesterol este, và (d) chưng cất hỗn hợp trong cột chưng cất chân không để thu được dịch chưng cất thứ ba và phần bã thứ ba, phần bã này chứa chế phẩm cholesterol este của axit eicosapentaenoic và axit docosahexaenoic.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình chế biến chế phẩm chứa cholesterol, axit eicosapentaenoic và axit docosahexaenoic, và chế phẩm chứa cholesterol este của axit eicosapentaenoic và cholesterol este của axit docosahexaenoic từ dầu cá, và việc sử dụng nó trong thức ăn động vật, đặc biệt là trong thức ăn cho tôm loại nhỏ (shrimp) và tôm loại to (prawn).

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Thức ăn được chế biến cho việc nuôi khối tôm loại nhỏ và tôm loại đến và các thành phần thức ăn.

Thức ăn được chế biến cho việc nuôi khối tôm loại nhỏ và tôm loại to là một hỗn hợp rất phức tạp gồm nhiều thành phần từ các nguồn khác nhau được đề cập cụ thể để cung cấp các chất dinh dưỡng và năng lượng mà tôm loại nhỏ và tôm loại to cần cho sự tăng trưởng tốt nhất (FAO: www.fao.org/fishery). Thức ăn hoàn chỉnh là viên thức ăn được sản xuất sao cho cung cấp tất cả các chất dinh dưỡng cần thiết theo tỷ lệ thích hợp cần thiết để tăng cân nhanh, hiệu quả cho ăn cao và cần thiết cho sức khỏe và chất lượng của tôm loại nhỏ và tôm loại to.

Cholesterol, và các axit béo axit eicosapentaenoic (EPA), axit docosahexaenoic (DHA), axit linoleic (LA), và axit alpha-linolenic (ALA) thuộc những chất dinh dưỡng thiết yếu không thể tự tổng hợp được bởi tôm loại nhỏ và tôm loại to, vì vậy một nguồn dinh dưỡng này là rất cần thiết. Cholesteryl este của các axit béo thông thường cũng được sử dụng cho tác dụng này. Shin-ichi Teshima và các đồng tác giả đã cho thấy rằng, việc hấp thụ cholesterol tự do và cholesterol được este hóa bằng axit béo thông thường trong

tôm loại to là rất giống nhau (Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries 49(6) 963-966 (1983)).

Thông thường, dầu cá được kết hợp vào viên thức ăn ở mức 2 đến 3 phần trăm, cung cấp các axit béo thiết yếu EPA và DHA, trong khi đó dầu thực vật như dầu đậu nành và dầu hạt lanh cung cấp các axit béo thiết yếu LA và ALA. Yêu cầu về chế độ ăn uống của EPA và DHA đối với tôm loại nhỏ và tôm loại đến nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1% thức ăn. Tổng hàm lượng lipid của viên thức ăn nên nằm trong khoảng từ 6 đến 9%.

Trung bình, dầu cá cũng chứa khoảng 1% tổng lượng cholesterol (tự do và este hóa) nhưng lượng này là không đủ để đáp ứng các yêu cầu về cholesterol của tôm loại nhỏ và tôm loại to, vì, như được nêu ở trên, dầu cá thường được bao gồm ở mức 2 đến 3% trong thức ăn sẽ chỉ đóng góp tối đa 0,02-0,03% cholesterol trong chế độ ăn thay vì 0,5 đến 1,0%, là khoảng cholesterol cần thiết cho chế độ ăn đối với tôm loại nhỏ và tôm loại to.

Patent Anh số GB 489623 mô tả quy trình để thu được cholesterol từ dầu động vật biển bằng cách cho dầu được phân đoạn thông qua nhiều lần chưng cất chân không liên tiếp ở nhiệt độ và áp suất khác nhau, trong đó một phần nhiều các phân đoạn cất bao gồm cholesterol, cả tự do và este hóa. Các phân đoạn này chứa cholesterol, nếu muốn, có thể được tinh chế thêm bằng các phương pháp như xà phòng hóa, sau đó chiết chất không được xà phòng hóa bằng dung môi không hòa lẫn với nước, cô đặc và kết tinh.

Có một số nhược điểm của quy trình được bộc lộ trong GB 489623. Hiện tại, dầu cá là một mặt hàng có giá trị do hàm lượng axit eicosapentaenoic (EPA) và axit docosahexaenoic (DHA). Nhiều lần chưng cất dầu cá làm tăng hàm lượng axit béo trans của dầu, và thúc đẩy quá trình trùng hợp axit béo không bão hòa, do đó làm giảm hàm lượng EPA và DHA. Nhiều lần chưng cất cũng khiến dầu cá không thích hợp để sử dụng cho người hoặc động vật.

Mặt khác, dầu cá ngày nay có chứa rất nhiều chất gây ô nhiễm độc hại và/hoặc có hại cho con người như biphenyl được clo hóa nhiều lần (PCB), diclodiphenyltricloetan

(DDT) và các chất chuyển hóa của nó, dibenzo-dioxin (PCD), hydrocacbon đa thom (PAH), thuốc trừ sâu và các sản phẩm thoái hóa của chúng, còn được gọi là các chất ô nhiễm hữu cơ dai dẳng hoặc POP, có khả năng chống lại sự thoái hóa của môi trường và do đó tích lũy sinh học. Do đó, các phân đoạn chung cất chứa cholesterol theo quy trình của patent Anh GB 489623 cũng sẽ chứa một hoặc nhiều chất gây ô nhiễm như vậy và hàm lượng các chất gây ô nhiễm như vậy trong các phân đoạn chung cất sẽ còn cao hơn trong dầu cá. Thực tế này, mặc dù rõ ràng, có thể được tìm thấy trong các giải pháp kỹ thuật đã biết trước đó.

Patent Mỹ số 7,678,930 mô tả quy trình để thu được một loại dầu cá giảm hàm lượng cholesterol tự do bằng cách hút chân không dầu. Do đó, dịch chung cất này là chế phẩm chứa cholesterol chứa một số EPA và DHA tự do. Tất cả các chất gây ô nhiễm dầu cá này được cô đặc trong dịch chung cất hoặc chế phẩm chứa cholesterol theo quy trình của patent Mỹ số 7,678,930.

Điều này là hiển nhiên từ các giải pháp đã biết trước đây bởi vì patent Mỹ số US 7,718,698 bộc lộ quy trình giảm lượng chất ô nhiễm môi trường trong dầu cá, cũng bằng cách hút chân không dầu. Patent Mỹ số US 7,678,930 và US 7,718,698 mô tả các quy trình tương tự. Do đó, trong điều kiện chung cất chân không nơi các chất ô nhiễm môi trường được loại bỏ, cholesterol cũng được loại bỏ và ngược lại. Dịch chung cất theo patent Mỹ số 7,678,930 có mức độ độc hại và/hoặc gây ô nhiễm có hại cho con người cao hơn dầu cá và hàm lượng cholesterol của nó không lớn hơn 10%, do đó không phù hợp làm nguồn cholesterol trong thức ăn cho tôm loại nhỏ và tôm loại to vì bản thân nó sẽ đáp ứng tổng nhu cầu lipid trong thức ăn, không còn chỗ để bổ sung thêm hai axit béo thiết yếu khác LA và ALA có chứa lipid, và cũng sẽ dẫn đến một loại thức ăn có chất gây ô nhiễm vượt quá giới hạn cho phép tối đa.

Mục tiêu của sáng chế là thu được từ dầu cá chứa hơn 2% axit béo tự do, một chế phẩm chứa ít nhất 20% cholesterol và ít nhất 15% axit béo đa bất bão hòa bao gồm axit eicosapentaenoic (EPA) và axit docosahexaenoic (DHA), hoặc thu được một chế phẩm chứa ít nhất 50% cholesterol este, các cholesterol este chứa ít nhất 20% cholesterol este của axit eicosapentaenoic và axit docosahexaenoic, trong đó các chế phẩm này có thể

được sử dụng làm thức ăn trong thức ăn cho động vật, như thức ăn cho tôm loại nhỏ và thức ăn cho tôm loại to, để cung cấp lượng cholesterol cần thiết và các axit béo đa bất bão hòa cần thiết, axit eicosapentaenoic hoặc docosahexaenoic mà không cần bao gồm dầu cá hoặc bất kỳ nguồn cholesterol bổ sung nào trong chế phẩm. Theo ít nhất một phương án, phần bã còn lại hoặc dầu cá được xử lý là một loại dầu cá chất lượng cao phù hợp để dùng cho động vật hoặc người hoặc để sản xuất dịch cô đặc EPA và DHA

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Theo một khía cạnh, sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất chế phẩm chứa cholesterol, axit eicosapentaenoic và axit docosahexaenoic, quy trình này bao gồm các bước: (a) chưng cất dầu cá trong cột chưng cất chân không để thu được phần bã thứ nhất và dịch chưng cất thứ nhất, và (b) chưng cất dịch chưng cất thứ nhất trong cột chưng cất chân không để thu được dịch chưng cất thứ hai và phần bã thứ hai, trong đó phần bã thứ hai chứa chế phẩm chứa cholesterol, axit eicosapentaenoic, và docosahexaenoic. Theo một phương án, trong bước (a) dầu cá được chưng cất trong hỗn hợp với dịch lỏng phụ trợ. Theo phương án khác, tỷ lệ khối lượng của dịch lỏng phụ trợ với dầu cá trong hỗn hợp nằm trong khoảng từ 1:100 đến 10:100. Theo phương án khác, cột chưng cất chân không là cột chưng cất đường ngắn. Theo phương án khác, dầu cá được nạp vào cột chưng cất chân không trong bước (a) ở tốc độ nằm trong khoảng từ 1 đến 150kg/giờ trên mỗi m² diện tích bay hơi. Theo phương án khác, hỗn hợp được nạp vào cột chưng cất chân không ở tốc độ nằm trong khoảng từ 1 đến 150kg/giờ trên mỗi m² diện tích bay hơi. Theo phương án khác, bước (a) được thực hiện ở nhiệt độ làm bay hơi nằm trong khoảng từ 150 đến 300°C và áp suất cột nằm trong khoảng từ 0,0001mbar đến 0,5mbar (0,01-50Pa). Theo phương án khác, bước (a) được thực hiện ở nhiệt độ làm bay hơi nằm trong khoảng từ 180 đến 280°C và áp suất cột nằm trong khoảng từ 0,001mbar đến 0,1mbar (0,1-10Pa). Theo phương án khác, dịch chưng cất thứ nhất được nạp vào cột chưng cất chân không trong bước (b) ở tốc độ nằm trong khoảng từ 10 đến 350kg/giờ trên mỗi m² diện tích bay hơi. Theo phương án khác, bước (b) được thực hiện ở nhiệt độ làm bay hơi nằm trong khoảng từ 100 đến 250°C và áp suất cột nằm trong khoảng từ 0,0001mbar đến 0,5mbar (0,01-50Pa). Theo phương án khác, phần bã thứ hai trong bước (b) chứa chế

phẩm chứa ít nhất 20% cholesterol và ít nhất 15% axit béo đa bất bão hòa, trong đó axit béo đa bất bão hòa bao gồm axit eicosapentaenoic và axit docosahexaenoic. Theo phương án khác, phần bã thứ hai trong bước (b) là chế phẩm có hàm lượng chất ô nhiễm do con người gây ra thấp hơn so với trong dầu cá.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất chế phẩm chứa cholesterol este của axit eicosapentaenoic và axit docosahexaenoic, quy trình này bao gồm các bước: (a) chưng cất dầu cá trong cột chưng cất chân không để thu được phần bã thứ nhất và dịch chưng cất thứ nhất, (b) chưng cất dịch chưng cất thứ nhất trong cột chưng cất chân không để thu được dịch chưng cất thứ hai và phần bã thứ hai chứa cholesterol, (c) este hóa phần bã thứ hai để thu được hỗn hợp chứa cholesterol este, và (d) chưng cất hỗn hợp chứa cholesterol este trong cột chưng cất chân không để thu được dịch chưng cất thứ ba và phần bã thứ ba, trong đó phần bã thứ ba chứa chế phẩm chứa cholesterol este của axit eicosapentaenoic và cholesterol este của axit docosahexaenoic. Theo một phương án, trong bước (a) dầu cá được chưng cất trong hỗn hợp với dịch lỏng phụ trợ. Theo phương án khác, cột chưng cất chân không là cột chưng cất đường ngắn. Theo phương án khác, dầu cá được nạp vào cột chưng cất chân không trong bước (a) ở tốc độ nằm trong khoảng từ 1 đến 150kg/giờ trên mỗi m² diện tích bay hơi. Theo phương án khác, tỷ lệ khối lượng của dịch lỏng phụ trợ với dầu cá trong hỗn hợp nằm trong khoảng từ 1:100 đến 10:100. Theo phương án khác, bước (a) được thực hiện ở nhiệt độ làm bay hơi nằm trong khoảng từ 150 đến 300°C và áp suất cột nằm trong khoảng từ 0,0001mbar đến 0,5mbar (0,01-50Pa). Theo phương án khác, dịch chưng cất thứ nhất được nạp vào cột chưng cất chân không trong bước (b) ở tốc độ nằm trong khoảng từ 10 đến 350kg/giờ trên mỗi m² diện tích bay hơi. Theo phương án khác, hỗn hợp được nạp vào cột chưng cất chân không trong bước (a) ở tốc độ nằm trong khoảng từ 1 đến 150kg/giờ trên mỗi m² diện tích bay hơi. Theo phương án khác, bước (b) được thực hiện ở nhiệt độ làm bay hơi nằm trong khoảng từ 100 đến 250°C và áp suất cột nằm trong khoảng từ 0,0001mbar đến 0,5mbar (0,01-50Pa). Theo phương án khác, phần bã thứ hai trong bước (b) được nạp vào bình kín ở áp suất nhỏ hơn 250mbar đến được đun nóng ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50 đến 200°C trong thời gian nằm trong khoảng từ 1 đến 72

giờ để thu được hỗn hợp este hóa. Theo phương án khác, hỗn hợp este hóa được nạp vào cột chưng cất chân không ở tốc độ nằm trong khoảng từ 50 đến 300kg/giờ trên mỗi m² diện tích bay hơi. Theo phương án khác, bước (d) được thực hiện ở nhiệt độ làm bay hơi nằm trong khoảng từ 150 đến 260°C và áp suất cột nằm trong khoảng từ 0,0001mbar đến 0,5mbar. Theo phương án khác, phần bã thứ ba của bước (d) chứa chế phẩm chứa ít nhất 50% cholesterol este, cholesterol este chứa ít nhất 20% cholesterol este của axit béo đa bất bão hòa, trong đó cholesterol este của axit béo đa bất bão hòa bao gồm cholesterol este của axit eicosapentaenoic và cholesterol este của axit docosahexaenoic. Theo phương án khác, phần bã thứ ba của bước (d) là chế phẩm có hàm lượng chất ô nhiễm do con người gây ra thấp hơn so với trong dầu cá.

Mục đích để thu được từ dầu cá chứa nhiều hơn 2% axit béo tự do, chế phẩm chứa ít nhất 20% cholesterol và ít nhất 15% axit béo đa bất bão hòa chứa axit eicosapentaenoic (EPA) và axit docosahexaenoic, (DHA) trong đó chế phẩm này có thể được sử dụng làm thành phần thức ăn trong thức ăn cho động vật, như thức ăn chế biến dành cho tôm loại nhỏ và tôm loại to, với điều kiện là lượng cần thiết cholesterol và axit béo đa bất bão hòa thiết yếu axit eicosapentaenoic hoặc docosahexaenoic mà không cần bao gồm cả dầu cá hoặc nguồn cholesterol bổ sung bất kỳ trong chế phẩm, và đồng thời sản xuất dầu cá còn lại hoặc dầu cá đã chế biến có chất lượng cao thích hợp để sử dụng cho động vật hoặc người hoặc để sản xuất dịch cô đặc EPA và DHA, được thực hiện bằng quy trình 1.

Quy trình 1

a) chưng cất dầu cá trong cột chưng cất chân không để thu được phần bã thứ nhất và dịch chưng cất thứ nhất, và

b) chưng cất dịch chưng cất thứ nhất trong cột chưng cất chân không để thu được dịch chưng cất thứ hai và phần bã thứ hai, phần bã thứ hai chứa cholesterol, axit eicosapentaenoic và axit docosahexaenoic.

Mục đích để thu được từ dầu cá chứa nhiều hơn 2% axit béo tự do, chế phẩm chứa ít nhất 50% cholesterol este, cholesterol este chứa ít nhất 20% cholesterol este của axit eicosapentaenoic và axit docosahexaenoic, trong đó chế phẩm này có thể được sử dụng làm thành phần thức ăn trong thức ăn cho động vật, như thức ăn chế biến dành cho tôm loại nhỏ và tôm loại to, với điều kiện là lượng cần thiết cholesterol và axit béo đa bất bão hòa thiết yếu axit eicosapentaenoic hoặc docosahexaenoic mà không cần bao gồm cả dầu cá hoặc nguồn cholesterol bổ sung bất kỳ trong chế phẩm, và đồng thời sản xuất dầu cá còn lại hoặc dầu cá đã chế biến of high quality, thích hợp để sử dụng cho động vật hoặc người hoặc để sản xuất dịch cô đặc EPA và DHA, được thực hiện bằng quy trình 2.

Quy trình 2

- a) chung cất dầu cá để thu được phần bã thứ nhất và dịch chung cất thứ nhất,
- b) chung cất dịch chung cất thứ nhất trong cột chung cất chân không để thu được dịch chung cất thứ hai và phần bã thứ hai chứa cholesterol,
- c) este hóa phần bã thứ hai để thu được hỗn hợp chứa cholesterol este, và,
- d) chung cất hỗn hợp chứa cholesterol este trong cột chung cất chân không để thu được dịch chung cất thứ ba và phần bã thứ ba, phần bã thứ ba chứa cholesterol este của axit eicosapentaenoic.

Mô tả chi tiết sáng chế

Dầu cá

Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ “dầu cá” dùng để chỉ dầu thu được từ cá hoang dã và cá nuôi, động vật giáp xác và động vật biển khác. Các loại dầu này được lấy từ toàn bộ cơ thể cá từ các phần cơ thể của nó như gan, đầu v.v.. Ví dụ về các loại dầu này bao gồm dầu cá cơm, dầu cá mòi, dầu cá hồi, dầu cá thu, dầu menhaden, dầu cá ngừ, dầu nhuyễn thể, dầu mực, dầu pollock, dầu cá trích, dầu capelin, dầu gan cá và dầu mực. Dầu cá có thể thu được từ một loài duy nhất hỗn hợp hỗn hợp các loại dầu cá.

Dầu cá còn để chỉ bất kỳ loại dầu cá nào từ các nhà máy sản xuất dầu cá/tức ăn, kể cả dầu cá đã được khử trùng hoặc tẩy trắng, có số axit ít nhất là 4. Các loại dầu này, ngoài triglycerit, thành phần chính của chúng, thường chứa từ 2 đến 10% các axit béo tự do và khoảng 2% hoặc ít hơn các chất không xà phòng hóa có thành phần chủ yếu là cholesterol, este glyxeryl, rượu béo squalen và hydrocarbon bão hòa (Young, F.V.K. "The Chemical & Physical Properties of Crude Fish Oil for Refiners & Hydrogenators" Fish Oil Bulletin No.18, 1986). Hàm lượng cholesterol trung bình của dầu cá là khoảng 1%

Ngoài ra, các loại dầu cá thông thường chứa rất nhiều chất gây ô nhiễm độc hại và/hoặc có hại như biphenyl được clo hóa nhiều lần (PCB), DDT và các chất chuyển hóa của nó, dibenzo-dioxin (PCDD) và dibenzo-furan (PCDF), PAH đa thơm), thuốc trừ sâu và các sản phẩm thoái biến của chúng, còn được gọi là chất ô nhiễm hữu cơ dai dẳng hoặc POP, có khả năng chống lại sự thoái biến của môi trường và do đó tích lũy sinh học.

Dấu hiệu bất ngờ của sáng chế là ở chỗ chế phẩm chứa cholesterol thu được theo quy trình được mô tả ở đây dẫn đến nồng độ chất ô nhiễm do con người sản xuất thấp hơn dầu cá thu được từ quy trình này hoặc thậm chí là thấp hơn chế phẩm có mức độ chất ô nhiễm do con người gây ra thấp hơn giới hạn chất lượng.

Theo sáng chế, cột chưng cất chân không có thể là cột chưng cất đường ngắn có ống ngưng tụ bên trong ở phía đầu gần của bề mặt hoặc thiết bị làm bay hơi đã được đun nóng. Cột chưng cất đường ngắn còn được biết đến là cột chưng cất phân tử khi khoảng cách giữa thiết bị làm bay hơi và thiết bị ngưng tụ có thể so sánh được với đoạn tự do trung bình của phân tử chưng cất trong các điều kiện vận hành. Do đó, theo sáng chế, cột chưng cất chân không có thể là cột chưng cất đường ngắn, cột chưng cất phân tử, hoặc loại tương đương của nó.

Mô tả chi tiết Quy trình 1

a) Chưng cất dầu cá

Dầu cá được nạp vào cột chưng cất chân không, thường ở tốc độ nằm trong khoảng từ 1 đến 150kg/giờ trên mỗi m² diện tích bay hơi, tốt hơn là ở tốc độ nằm trong khoảng từ 10 đến 100kg/giờ trên mỗi m² diện tích bay hơi.

Theo một phương án, nhiệt độ bay hơi là nằm trong khoảng từ 150°C đến 300°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 180°C đến 280°C. Theo một phương án, áp suất cột là nằm trong khoảng từ 0,0001mbar đến 0,5mbar (0,01-50Pa), tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,001 đến 0,1mbar (0,1-10Pa). Theo một phương án, nhiệt độ bay hơi là nằm trong khoảng từ 150°C đến 300°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 180°C đến 280°C, và áp suất cột là nằm trong khoảng từ 0,0001mbar đến 0,5mbar, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,001mbar đến 0,1mbar (0,1-10Pa).

Quá trình chưng cất dẫn đến việc tách dịch chưng cất thứ nhất chứa cholesterol, chất không xà phòng hóa khác của dầu cá, axit béo tự do và các chất gây ô nhiễm do con người sản xuất, và phần bã thứ nhất chứa dầu cá có hàm lượng cholesterol, chất không xà phòng hóa và chất gây ô nhiễm do con người sản xuất giảm. Dịch chưng cất thứ nhất ngưng tụ ở thiết bị ngưng tụ bên trong. Dịch chưng cất thứ nhất và phần bã thứ nhất rời khỏi cột một cách riêng biệt và được thu gom tại lối ra cột. Phần bã thứ nhất là một loại dầu cá chất lượng cao phù hợp để dùng cho người hoặc động vật hoặc để tạo ra dịch cô đặc EPA và DHA.

Trong trường hợp hàm lượng axit béo tự do của cá là nhỏ hơn khoảng 6%, dịch chưng cất thứ nhất giàu cholesterol, ở nhiệt độ của thiết bị ngưng tụ có nhiệt độ tốt hơn là thấp hơn 60°C, có thể tạo thành một màng rất nhớt chảy chậm ở thiết bị ngưng tụ hoặc thậm chí có thể rắn hóa, do đó làm tắc nghẽn thiết bị ngưng tụ. Điều này là do điểm nóng chảy cao của cholesterol (136°C). Có hai giải pháp được đưa ra cho vấn đề này trong các giải pháp kỹ thuật đã biết, cả hai đều sử dụng một số dịch lỏng phụ trợ (AF). Trong một giải pháp, AF được tiếp xúc với dầu cá để tạo thành một hỗn hợp và hỗn hợp này được chưng cất ở các điều kiện nhiệt độ và áp suất như mô tả ở trên. Giải pháp thứ hai bao gồm nạp AF trực tiếp vào bề mặt của thiết bị ngưng tụ.

Chất lỏng phụ trợ (AF) bao gồm chất lỏng bất kỳ hoặc hỗn hợp của các chất lỏng mà sẽ được chưng cất ở các điều kiện chưng cất chân không được mô tả dưới đây, và cũng ở trạng thái lỏng khi ở nhiệt độ của thiết bị ngưng tụ và hòa tan hoặc có thể trộn lẫn với cholesterol, do đó sẽ làm giảm nồng độ của nó trong màng ngưng tụ, do đó sản xuất hỗn hợp lỏng chảy tự do hướng xuống phía dưới ở thiết bị ngưng tụ, và ngăn chặn sự dính quánh hoặc tắc thiết bị ngưng tụ. Chất lỏng bất kỳ hoặc hỗn hợp dịch lỏng đáp ứng tất cả các yêu cầu nêu trên có thể được sử dụng làm chất lỏng phụ trợ, nhưng dịch lỏng phụ trợ được ưu tiên theo sáng chế bao gồm etyl este của các axit béo chưa bão hòa hoặc hỗn hợp của etyl este của các axit béo chủ yếu bao gồm các axit béo chưa bão hòa, bởi vì các dịch lỏng phụ trợ này cho phép sử dụng nhiệt độ ngưng tụ thấp, nhiệt độ này bản thân nó sẽ làm cải tiến tính năng của hệ thống và làm giảm tốc độ tái bay hơi của dịch cô đặc, nhờ đó làm cải thiện tổng hiệu suất loại bỏ của dịch chưng cất mong muốn.

Nếu AF được sử dụng trong hỗn hợp với dầu cá, tỷ lệ dịch lỏng phụ trợ so với dầu cá trong phụ gia là nằm trong khoảng từ 1 đến 10%, tốt nhất là từ khoảng 2 đến 8%. Hỗn hợp, trên cơ sở không có dịch lỏng phụ trợ, được đưa vào cột chưng cất chân không, với tốc độ được mô tả ở trên và các điều kiện chưng cất là giống như mô tả ở trên mà không có dịch lỏng phụ trợ, nhưng dịch chưng cất thứ nhất cũng chứa cả dịch lỏng phụ trợ.

b) Chưng cất dịch chưng cất thứ nhất

Dịch chưng cất thứ nhất được nạp vào cột chưng cất chân không ở tốc độ nằm trong khoảng từ 10 đến 350kg/giờ trên mỗi m² bề mặt bay hơi, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 50 đến 200kg/giờ trên mỗi m².

Theo một phương án, nhiệt độ bay hơi là nằm trong khoảng từ 100°C đến 250°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 140°C đến 220°C. Theo một phương án, áp suất cột là nằm trong khoảng từ 0,0001mbar đến 0,5mbar, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,001mbar đến 0,1mbar (0,1-10Pa). Theo một phương án, nhiệt độ bay hơi là nằm trong khoảng từ 100°C đến 250°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 140°C đến 220°C, và áp suất cột là nằm trong

khoảng từ 0,0001mbar đến 0,5mbar (0,01-50Pa), tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,001mbar đến 0,1mbar (0,1-10Pa).

Quy trình chưng cất của dịch chưng cất thứ nhất sẽ dẫn đến tạo thành dịch chưng cất thứ hai, dịch này ngưng tụ ở thiết bị ngưng tụ bên trong, và phần bã thứ hai chứa cholesterol và axit béo tự do.

Dịch chưng cất thứ hai và phần bã thứ hai rời khỏi cột chưng cất chân không một cách riêng biệt và được thu gom tại lối ra cột.

Phần bã thứ hai là chế phẩm chứa ít nhất 20% cholesterol và ít nhất 15% axit béo đa bất bão hòa, trong đó axit béo đa bất bão hòa chính là axit eicosapentaenoic và axit docosahexaenoic và có thể được sử dụng làm thành phần chứa cholesterol cho thức ăn dành cho tôm loại nhỏ và tôm loại to có lợi thế nữa của thành phần chứa axit béo thiết yếu cũng như đáng ngạc nhiên là có mức chất ô nhiễm do con người gây ra thấp hơn so với trong dầu cá.

Nếu muốn, phần bã thứ hai có thể được chưng cất lại một lần hoặc nhiều lần trong cột chưng cất chân không ở các điều kiện nêu trên để làm tăng hàm lượng cholesterol và cũng làm cải thiện màu của chế phẩm.

Mô tả chi tiết Quy trình 2

a) Chưng cất dầu cá

Dầu cá được nạp vào cột chưng cất chân không, thường ở tốc độ nằm trong khoảng từ 1 đến 150kg/giờ trên mỗi m² diện tích bay hơi, tốt hơn là ở tốc độ nằm trong khoảng từ 10 đến 100kg/giờ trên mỗi m² diện tích bay hơi.

Theo một phương án, nhiệt độ bay hơi là nằm trong khoảng từ 150°C đến 300°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 180°C đến 280°C. Theo một phương án, áp suất cột là nằm trong khoảng từ 0,0001mbar đến 0,5mbar, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,001mbar đến

0,1mbar (0,1-10Pa). Theo một phương án, nhiệt độ bay hơi là nằm trong khoảng từ 150°C đến 300°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 180°C đến 280°C, và áp suất cột là nằm trong khoảng từ 0,0001mbar đến 0,5mbar (0,01-50Pa), tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,001mbar đến 0,1mbar (0,1-10Pa).

Quá trình chưng cất dẫn đến việc tách dịch chưng cất thứ nhất chứa cholesterol, chất không xà phòng hóa khác của dầu cá, axit béo tự do và các tạp chất do con người sản xuất hoặc tạp chất có sẵn trong tự nhiên, và phần bã thứ nhất chứa dầu cá có hàm lượng cholesterol, chất không xà phòng hóa và chất gây ô nhiễm do con người sản xuất giảm. Dịch chưng cất thứ nhất ngưng tụ ở thiết bị ngưng tụ bên trong. Dịch chưng cất thứ nhất và phần bã thứ nhất rời khỏi cột một cách riêng biệt và được thu gom tại lối ra cột. Phần bã thứ nhất là một loại dầu cá chất lượng cao phù hợp để dùng cho người hoặc động vật hoặc để tạo ra dịch cô đặc EPA và DHA.

Trong trường hợp hàm lượng axit béo tự do của cá là nhỏ hơn khoảng 6%, dịch chưng cất thứ nhất giàu cholesterol, ở nhiệt độ của thiết bị ngưng tụ có nhiệt độ tốt hơn là thấp hơn 60°C, có thể tạo thành một màng rất nhớt chảy chậm ở thiết bị ngưng tụ hoặc thậm chí có thể rắn hóa, do đó làm tắc nghẽn thiết bị ngưng tụ. Điều này là do điểm nóng chảy cao của cholesterol (136°C). Có hai giải pháp được đưa ra cho vấn đề này trong các giải pháp kỹ thuật đã biết, cả hai đều sử dụng một số dịch lỏng phụ trợ (AF). Trong một giải pháp, dầu cá được trộn với AF và hỗn hợp tạo thành này được chưng cất ở các điều kiện nhiệt độ và áp suất như mô tả ở trên. Giải pháp thứ hai bao gồm nạp AF trực tiếp vào bề mặt của thiết bị ngưng tụ.

Chất lỏng phụ trợ (AF) bao gồm chất lỏng bất kỳ hoặc hỗn hợp của các chất lỏng mà sẽ được chưng cất ở các điều kiện chưng cất chân không được mô tả dưới đây, và cũng ở trạng thái lỏng khi ở nhiệt độ của thiết bị ngưng tụ và hòa tan hoặc có thể trộn lẫn với cholesterol, do đó sẽ làm giảm nồng độ của nó trong màng ngưng tụ, do đó sản xuất hỗn hợp lỏng chảy tự do hướng xuống phía dưới ở thiết bị ngưng tụ, và ngăn chặn sự dính quánh hoặc tắc thiết bị ngưng tụ. Chất lỏng bất kỳ hoặc hỗn hợp dịch lỏng đáp ứng tất cả các yêu cầu nêu trên có thể được sử dụng làm chất lỏng phụ trợ, nhưng dịch lỏng phụ trợ

được ưu tiên theo sáng chế bao gồm etyl este của các axit béo chưa bão hòa hoặc hỗn hợp của etyl este của các axit béo chủ yếu bao gồm các axit béo chưa bão hòa, bởi vì các dịch lỏng phụ trợ này cho phép sử dụng nhiệt độ ngưng tụ thấp, nhiệt độ này bản thân nó sẽ làm cải tiến tính năng của hệ thống và làm giảm tốc độ tái bay hơi của dịch cô đặc, nhờ đó làm cải thiện tổng hiệu suất loại bỏ của dịch chưng cất mong muốn.

Nếu AF như được nêu trên được sử dụng, tỷ lệ dịch lỏng phụ trợ so với dầu cá trong phụ gia là nằm trong khoảng từ 1 đến 10%, tốt nhất là từ khoảng 2 đến 8%. Hỗn hợp, trên cơ sở không có dịch lỏng phụ trợ, được đưa vào cột chưng cất chân không, với tốc độ được mô tả ở trên và các điều kiện chưng cất là giống như mô tả ở trên mà không có dịch lỏng phụ trợ, nhưng dịch chưng cất thứ nhất cũng chứa cả dịch lỏng phụ trợ.

b) Chưng cất dịch chưng cất thứ nhất

Dịch chưng cất thứ nhất được nạp vào cột chưng cất chân không ở tốc độ nằm trong khoảng từ 10 đến 350kg/giờ trên mỗi m² bề mặt bay hơi, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 50 đến 200kg/giờ trên mỗi m².

Theo một phương án, nhiệt độ bay hơi là nằm trong khoảng từ 100°C đến 250°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 140°C đến 220°C. Theo một phương án, áp suất cột là nằm trong khoảng từ 0,0001mbar đến 0,5mbar (0,01-50Pa), tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,001mbar đến 0,1mbar (0,1-10Pa). Theo một phương án, nhiệt độ bay hơi là nằm trong khoảng từ 100°C đến 250°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 140°C đến 220°C, và áp suất cột là nằm trong khoảng từ 0,0001mbar đến 0,5mbar, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,001mbar đến 0,1mbar (0,1-10Pa).

Quy trình chưng cất của dịch chưng cất thứ nhất sẽ dẫn đến tạo thành dịch chưng cất thứ hai which condenses ở thiết bị ngưng tụ bên trong, và phần bã thứ hai chứa cholesterol và axit béo tự do.

Dịch chưng cất thứ hai và phần bã thứ hai rời khỏi cột chưng cất chân không một cách riêng biệt và được thu gom tại lối ra cột.

c) Este hóa phân bã thứ hai

Phân bã thứ hai được nạp vào bình kín. Theo một phương án, áp suất bình kín là nhỏ hơn 250mbar, tốt hơn là nhỏ hơn 50mbar, tốt hơn nhất là nhỏ hơn 5mbar. Theo một phương án, nhiệt độ bình kín là nằm trong khoảng từ 50 đến 250°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 100 đến 180°C, trong khoảng thời gian cần để cho cholesterol phản ứng với axit béo tự do để tạo thành hỗn hợp este hóa chứa cholesterol este. Theo một phương án, áp suất bình kín là nhỏ hơn 250mbar (25000Pa), tốt hơn là nhỏ hơn 50mbar (5000Pa), tốt hơn nhất là nhỏ hơn 5mbar (500Pa) và nhiệt độ bình phản ứng là nằm trong khoảng từ 50 đến 250°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 100 đến 180°C trong khoảng thời gian cần để cho cholesterol phản ứng với axit béo tự do để tạo thành hỗn hợp este hóa chứa cholesterol este. Thông thường, khoảng thời gian nằm trong khoảng từ 1 đến 72 giờ để phản ứng ở các điều kiện nêu trên là đủ để hoàn thành phản ứng este hóa và để thu được hỗn hợp este hóa.

Nếu muốn, phản ứng este hóa có thể được thúc đẩy bằng cách sử dụng chất xúc tác như axit sulfuric, axit p-toluen sulfonic, axit amberlie, lipaza, v.v.. Sau phản ứng este hóa, chất xúc tác được loại bỏ bằng các kỹ thuật mà người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này đã biết, để thu được hỗn hợp este hóa không còn chất xúc tác.

d) Chung cất hỗn hợp este hóa

Hỗn hợp este hóa được nạp vào cột chưng cất chân không, thường ở tốc độ nằm trong khoảng từ 50 đến 300kg/giờ trên mỗi m² bề mặt bay hơi, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 100 đến 250kg/giờ trên mỗi m². Theo một phương án, nhiệt độ bay hơi là nằm trong khoảng từ 150°C đến 260°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 170°C đến 240°C. Theo một phương án, áp suất cột là nằm trong khoảng từ 0,0001mbar đến 0,5mbar, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,001 và 0,05mbar (0,01-50Pa). Theo một phương án, nhiệt độ bay hơi là nằm trong khoảng từ 150°C đến 260°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 170°C đến 240°C, và áp suất cột là nằm trong khoảng từ 0,0001mbar đến 0,5mbar (0,01-50Pa), tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,001 và 0,05mbar (0,1-5Pa). Quy trình chưng cất sẽ thu

được dịch chung cất thứ ba và phần bã thứ ba. Dịch chung cất thứ ba sẽ ngưng tụ ở thiết bị ngưng tụ bên trong, và phần bã thứ ba chứa cholesterol este của axit béo sẽ rời khỏi cột một cách tách biệt và được thu gom tại lõi ra cột.

Phần bã thứ ba là chế phẩm chứa ít nhất 50% cholesterol este, cholesterol este chứa ít nhất 20% cholesterol este của axit béo đa bất bão hòa, chính là cholesterol este của axit eicosapentaenoic và cholesterol este của axit docosahexaenoic và có thể được sử dụng làm thành phần chứa cholesterol cho thức ăn dành cho tôm loại nhỏ và tôm loại to có thêm lợi ích là thành phần chứa axit béo cần thiết và đáng ngạc nhiên là có mức độ chất ô nhiễm do con người gây ra thấp hơn giới hạn chất lượng (LOQ).

Dịch chung cất thứ nhất của cả hai quá trình là một sản phẩm thái có nồng độ các chất ô nhiễm hữu cơ dai dẳng (POP) cao, có thể được xử lý làm nhiên liệu. Do đó, theo các quy trình của sáng chế, cholesterol và axit tự nhiên được coi là tạp chất của dầu cá được biến thành các sản phẩm giá trị gia tăng và có hàm lượng POP thấp hơn các chỉ tiêu quy định hiện hành rất phù hợp làm thành phần thức ăn cho tôm loại nhỏ và tôm loại to.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Hiểu biết về sáng chế tốt hơn có thể đạt được dưới ánh sáng của phần Ví dụ thực hiện sáng chế dưới đây, phần này chỉ nhằm mục đích minh họa mà không làm giới hạn sáng chế.

Ví dụ 1

Thành phần chứa cholesterol, EPA và DHA cho thức ăn dành cho tôm loại nhỏ và tôm loại to từ dầu cá mòi

240kg dầu cá mòi được nạp vào cột chưng cất đường ngắn VK 83 và được chưng cất ở nhiệt độ là 253°C và áp suất 0,03mbar (3Pa). Nhiệt độ của thiết bị ngưng tụ được đặt ở 50°C. Thu được dịch chưng cất D1 với lượng 18,6kg cùng với dầu cá mòi còn lại R1.

Tiếp theo, 10kg dịch chung cất D1 được nạp vào cột chưng cất đường ngắn VK 83 ở nhiệt độ 170°C và áp suất 0,01mbar (1Pa). Nhiệt độ của thiết bị ngưng tụ được đặt đến 40°C. Thu được phần bã R2 với lượng 3,3kg. Bảng 1 thể hiện kết quả phân tích cho Ví dụ 1.

Bảng 1: Kết quả phân tích cho Ví dụ 1

	Dầu cá mòi	Dịch chung cất D1	Phần bã R2
Cholesterol tự do, mg/g	9,3	118,6	288,4
Cholesterol tổng, mg/g	9,6	118,9	298,5
Cholesterol este ¹ , mg/g	0,5	0,5	17,0
Chất không xà phòng hóa, %	1,47	16,01	30,47
Số axit, mg KOH/g	14,4	171,3	133,4
(EPA + DHA) tự do, %	0,5	6,8	18,2
Dioxin, Furan và Dioxin giống PCB, TEQ ppt (liên kết thấp)	1,61	16,96	0,35
PCB 209, ppb (liên kết thấp)	17,21	218,12	4,28
PAH tổng, ppb	28,15	328,63	6,50
Thuốc trừ sâu, ppb	21,0	248,5	<LOQ
As vô cơ, ppm	3,2	<LOQ	<LOQ
Kim loại nặng, ppm	0,06	<LOQ	<LOQ

¹ là mg cholesteryl oleat/g mẫu; LOQ (*Limit of Quantification*): Giới hạn chất lượng

Có thể thấy rằng, viên thức ăn chế biến chứa chứa tối đa 3% phần bã R2, sản phẩm của quy trình 1, là đủ để đáp ứng nhu cầu cholesterol của tôm loại nhỏ và tôm loại to, nhờ đó loại bỏ nhu cầu sử dụng cholesterol có nguồn gốc từ lanolin, và cũng là đủ để

đáp ứng nhu cầu EPA và DHA của động vật giáp xác nêu trên mà không cần bao gồm cả dầu cá trong thức ăn. Ngoài ra, cho rằng tổng hàm lượng chất béo hoặc lipit trong viên thức ăn chế biến cho tôm loại nhỏ và tôm loại to là từ 6 đến 9%, vẫn còn nhiều lựa chọn cho các nguồn lipit bổ sung, như cá và dầu thực vật, để đáp ứng nhu cầu axit béo thiết yếu bổ sung 2 lần của các loài giáp xác, axit linoleic (LA), và axit alpha-linolenic (ALA).

Trong R1, không có sự gia tăng về axit béo trans và tổng lượng EPA và DHA là cao hơn 2% so với trong dầu cá môi được sử dụng; và chất ô nhiễm do con người sản xuất độc và/hoặc có hại là thấp hơn mức giới hạn thông thường về POP trong dầu cá.

Ví dụ 2

Thành phần chứa cholesterol, EPA và DHA cho thức ăn dành cho tôm loại nhỏ và tôm loại to từ dầu cá com

240kg dầu cá com được trộn với 14,4kg dịch lỏng phụ trợ có thành phần như được nêu trong Bảng 2, và hỗn hợp được nạp vào cột chưng cất đường ngắn VK 83 và được chưng cất ở nhiệt độ là 245°C và áp suất 0,01mbar (1Pa). Nhiệt độ của thiết bị ngưng tụ được đặt đến 20°C. Thu được dịch chưng cất D1 với lượng 25,9kg cùng với dầu cá com còn lại R1.

Tiếp theo, 22kg dịch chưng cất D1 được nạp vào cột chưng cất đường ngắn VK 83 ở nhiệt độ 164°C và áp suất 0,005mbar (0,5Pa). Nhiệt độ của thiết bị ngưng tụ được đặt đến 20°C. Thu được phân bã R2 với lượng 6,0kg. Bảng 3 thể hiện kết quả phân tích cho Ví dụ 2.

Bảng 2: Thành phần dịch lỏng phụ trợ trong Ví dụ 2

Etyl este của axit béo	Nồng độ thành phần, %
etyl este của axit myristic (C14:0)	6,6
etyl este của axit palmitic (C16:0)	8,2
etyl este của axit palmitoleic (C16:1)	46,4

etyl este của axit stearic (C18:0)	1,9
etyl este của axit oleic (C18:1)	29,3
etyl este của axit linoleic (C18:2)	4,1
etyl este của axit alpha-linolenic (18:3)	3,5

Bảng 3: Kết quả phân tích cho Ví dụ 2

	Dầu cá cơm	Dịch chưng cất D1	Phần bã R2
Cholesterol tự do, mg/g	9,1	81,4	246,3
Cholesterol tổng, mg/g	10,2	81,7	254,5
Cholesterol este ¹ , mg/g	1,8	0,5	13,8
Chất không xà phòng hóa, %	1,71	12,28	26,09
Số axit, mg KOH/g	7,1	168,4	133,5
(EPA + DHA) tự do %	0,5	4,3	15,5
Dioxin, Furan và Dioxin giống PCB, TEQ ppt (liên kết thấp)	2,87	18,96	0,28
PCB 209, ppb (liên kết thấp)	24,97	168,21	2,72
PAH tổng, ppb	27,3	231,2	3,4
Thuốc trừ sâu, ppb	8,1	77,3	<LOQ
As vô cơ, ppm	3,5	<LOQ	<LOQ
Kim loại nặng, ppm	0,02	<LOQ	<LOQ

¹ là mg cholesteryl oleat/g mẫu; LOQ (*Limit of Quantification*): Giới hạn chất lượng

Có thể thấy rằng, viên thức ăn chế biến chứa chứa tối đa 3% phần bã R2, sản phẩm của quy trình 1, là đủ để đáp ứng nhu cầu cholesterol của tôm loại nhỏ và tôm loại to, nhờ đó loại bỏ nhu cầu sử dụng cholesterol có nguồn gốc từ lanolin, và cũng là đủ để đáp ứng nhu cầu EPA và DHA của động vật giáp xác nêu trên mà không cần bao gồm cả

dầu cá trong thức ăn. Ngoài ra, cho rằng tổng hàm lượng chất béo hoặc lipid trong viên thức ăn chế biến cho tôm loại nhỏ và tôm loại to là từ 6 đến 9%, vẫn còn nhiều lựa chọn cho các nguồn lipid bổ sung, như cá và dầu thực vật, để đáp ứng nhu cầu axit béo thiết yếu bổ sung 2 lần của các loài giáp xác, axit linoleic (LA), và axit alpha-linolenic (ALA).

Trong R1, không có sự gia tăng về axit béo trans và tổng lượng EPA và DHA là cao hơn 3% so với trong dầu cá mòi được sử dụng; và chất ô nhiễm do con người sản xuất độc và/hoặc có hại là thấp hơn mức giới hạn thông thường về POP trong dầu cá.

Ví dụ 3

Thành phần chứa cholesterol, EPA và DHA cho thức ăn dành cho tôm loại nhỏ và tôm loại to từ dầu cá mòi

250kg dầu cá mòi cùng với 2kg đất sét tẩy trắng được đun nóng ở 70°C và ở độ chân không 50mbar (5000Pa) trong một bình được khuấy trong 30 phút. Sau khi tách đất sét bằng cách lọc, thu được 245kg dầu cá mòi đã được tẩy trắng.

240kg dầu cá mòi đã được tẩy trắng được trộn với 10kg dịch lỏng phụ trợ có thành phần như được thể hiện trong Bảng 2 ở trên, và hỗn hợp được nạp vào cột chưng cất đường ngắn VK 83 và được chưng cất ở nhiệt độ là 245°C và áp suất 0,008mbar (0,8Pa). Nhiệt độ của thiết bị ngưng tụ được đặt đến 20°C. Thu được dịch chưng cất D1 với lượng 21,3kg cùng với dầu cá mòi còn lại R1.

Tiếp theo, 15kg dịch chưng cất D1 được nạp vào cột chưng cất đường ngắn VK 83 ở nhiệt độ 167°C và áp suất 0,004mbar (0,4Pa). Nhiệt độ của thiết bị ngưng tụ được đặt đến 20°C. Thu được phần bã R2 với lượng 4,4kg. Bảng 4 thể hiện kết quả phân tích cho Ví dụ 3.

Bảng 4: Kết quả phân tích cho Ví dụ 3

	Dầu cá mòi	Dịch chưng	Phần bã R2
--	------------	------------	------------

		cắt D1	
Cholesterol tự do, mg/g	7,5	82,5	224,1
Cholesterol tổng, mg/g	8,2	83,9	239,4
Cholesterol este ¹ , mg/g	1,2	2,4	25,7
Chất không xà phòng hóa, %	1,66	13,04	24,70
Số axit, mg KOH/g	7,3	171,0	148,6
(EPA + DHA) tự do%	0,7	7,6	26,8
Dioxin, Furan và Dioxin giống PCB, TEQ ppt (liên kết thấp)	3,61	17,08	0,21
PCB 209, ppb (liên kết thấp)	17,45	247,49	1,87
PAH tổng, ppb	22,1	256,4	4,9
Thuốc trừ sâu, ppb	12,9	142,7	<LOQ
As vô cơ, ppm	5,2	<LOQ	<LOQ
Kim loại nặng, ppm	0,04	<LOQ	<LOQ

¹ là mg cholesteryl oleat/g mẫu; LOQ (*Limit of Quantification*): Giới hạn chất lượng

Có thể thấy rằng, viên thức ăn chế biến chứa chứa tối đa 3% phần bã R2, sản phẩm của quy trình 1, là đủ để đáp ứng nhu cầu cholesterol của tôm loại nhỏ và tôm loại to, nhờ đó loại bỏ nhu cầu sử dụng cholesterol có nguồn gốc từ lanolin, và cũng là đủ để đáp ứng nhu cầu EPA và DHA của động vật giáp xác nêu trên mà không cần bao gồm cả dầu cá trong thức ăn. Mức POP là tốt, thấp hơn giới hạn theo tiêu chuẩn quốc tế về các chất gây ô nhiễm này và thậm chí còn thấp hơn cả dầu cá môi ban đầu. Nhiều hơn 95% chất không xà phòng hóa ban đầu khác cholesterol được loại bỏ ra khỏi dầu cá môi.

Trong R1, không có sự gia tăng về axit béo trans và tổng lượng EPA và DHA là cao hơn 3% so với trong dầu cá môi được sử dụng; và chất ô nhiễm do con người sản xuất độc và/hoặc có hại là thấp hơn mức giới hạn thông thường về POP trong dầu cá.

Ví dụ 4

Cholesteryl este từ dầu cá thu

250kg dầu cá thu được trộn với 15kg dịch lỏng phụ trợ có thành phần như được nêu trong Bảng 2, và hỗn hợp được nạp vào cột chưng cất đường ngắn VK 83 và được chưng cất ở nhiệt độ là 241°C và áp suất 0,006mbar (0,6Pa). Nhiệt độ của thiết bị ngưng tụ được đặt đến 20°C. Thu được Dịch chưng cất D1 với lượng 23,2kg cùng với dầu cá thu còn lại R1.

Tiếp theo, 15kg dịch chưng cất D1 được nạp vào cột chưng cất đường ngắn VK 83 ở nhiệt độ 155°C và áp suất 0,004mbar (0,4Pa). Nhiệt độ của thiết bị ngưng tụ được đặt đến 20°C. Thu được phần bã R2 với lượng 4,1kg.

3kg phần bã R2 được đun nóng ở 160°C và ở độ chân không 60mbar trong một bình được khuấy trong 12 giờ để thu được khoảng 2,9kg sản phẩm đã được este hóa.

Tiếp theo, 2kg sản phẩm đã được este hóa được nạp vào cột chưng cất đường ngắn VK 83 ở nhiệt độ 252°C và áp suất 0,02mbar (2Pa). Thu được phần bã sau khi chưng cất R3 với lượng 1,4kg. Bảng 5 thể hiện kết quả phân tích cho Ví dụ 4.

Bảng 5: Kết quả phân tích cho Ví dụ 4

	Dầu cá thu	Phần bã R3
Cholesterol tự do, mg/g	10,5	1,0
Cholesterol tổng, mg/g	11,4	503,2
Cholesterol este ¹ , mg/g	1,6	873,4
Chất không xà phòng hóa, %	1,42	51,05
Số axit, mg KOH/g	5,1	0,6
(EPA + DHA)%	0,4 (tự do)	26,7 (tổng, chủ yếu được este hóa)
Dioxin, Furan và Dioxin giống PCB, ppt (liên kết thấp)	3,09	<LOQ

PCB 209, ppb (liên kết thấp)	16,04	<LOQ
PAH tổng, ppb	14,2	<LOQ
Thuốc trừ sâu, ppb	4,7	<LOQ
As vô cơ, ppm	5,7	<LOQ
Kim loại nặng, ppm	0,03	<LOQ

¹ là mg cholesteryl oleat/g mẫu; LOQ (*Limit of Quantification*): Giới hạn chất lượng

Có thể thấy rằng, viên thức ăn chế biến chứa chứa tối đa 3% phần bã R3, sản phẩm của quy trình 2, là đủ để đáp ứng nhu cầu cholesterol của tôm loại nhỏ và tôm loại to, nhờ đó loại bỏ nhu cầu sử dụng cholesterol có nguồn gốc từ lanolin, và cũng là đủ để đáp ứng nhu cầu EPA và DHA của động vật giáp xác nêu trên mà không cần bao gồm cả dầu cá trong thức ăn. Ngoài ra, cho rằng tổng hàm lượng chất béo hoặc lipit trong viên thức ăn chế biến cho tôm loại nhỏ và tôm loại to là từ 6 đến 9%, vẫn còn nhiều lựa chọn cho các nguồn lipit bổ sung, như cá và dầu thực vật, để đáp ứng nhu cầu axit béo thiết yếu bổ sung 2 lần của các loài giáp xác, axit linoleic (LA), và axit alpha-linolenic (ALA).

Nồng độ của dioxin, furan, dioxin giống PCB, PAH và arsen vô cơ là trong giới hạn bảo vệ. Hàm lượng chất không xà phòng hóa trong sản phẩm khác biệt với cholesterol là nhỏ hơn 1%.

Trong R1, không có sự gia tăng về axit béo trans và tổng lượng EPA và DHA là cao hơn 2% so với trong dầu cá môi được sử dụng; và chất ô nhiễm do con người sản xuất tạo ra độc và/hoặc có hại là thấp hơn mức giới hạn thông thường về POP trong dầu cá.

Ví dụ 5

Phân tích cholesteryl este gây ô nhiễm từ dầu cá com

Dầu cá cơm được chế biến như trong Ví dụ 4 để thu được sản phẩm R3 có 51,7% cholesterol tổng và 25,3% EPA+DHA. Hàm lượng chất không xà phòng hóa không có cholesterol trong R3 là thấp hơn 1%.

Phân tích toàn diện về chất gây ô nhiễm được thể hiện trong Bảng 6 dưới đây được thực hiện trên dịch chung cất D1, phần bã R3 và dầu cá cơm.

Bảng 6

		Dầu cá cơm	D1	R3
Dioxin và Furan (17 PCDD/F)	WHO(2005)-PCDD/F TEQ (liên kết thấp), pg/g	0,114	1,09	<LO Q
Biphenyl đa clo hóa (12 WHO PCB)	WHO(2005)-PCB TEQ (liên kết thấp), pg/g	1,87	7,87	<LO Q
Biphenyl đa clo hóa (6 ICES PCB)	Total 6 ndl-PCB (liên kết thấp), ng/g	8,58	47,3	<LO Q
Tổng TEQ- WHO-PCDD/F và PCB	WHO(2005)-PCDD/F + PCB TEQ (liên kết thấp), pg/g	1,98	8,96	<LO Q
Tổng PCB 209, biphenyl đa clo hóa 209	Tổng Mono- đến DecaCB (liên kết thấp), ng/g	31,2	177,9	<LO Q

Biphenyl ete đa brom hóa (24 PBDE)	Tổng của 24 BDE (excl. LOQ), ng/g	0,532	5,65	<LO Q
Ester-được liên kết 2-chloropropane-1,3-diol (2-MCPD este)	Tổng 2-MCPD (tự do và được liên kết), µg/kg	220	1100	<LO Q
Este-liên kết 3-clopropan-1,2-diol (3-MCPD este)	Tổng 3-MCPD (tự do và được liên kết), µg/kg	160	4400	<LO Q
Este- liên kết 3-clopropan-1,2-diol (3-MCPD este) và glyxidol (glyxidyl este)	Tổng 3-MCPD (tự do và được liên kết), µg/kg	460	7000	<LO Q
Arsenic (As)	Arsenic (As), mg/kg	8,3	0,7	<LO Q
Benzo(a)pyren	Benzo(a)pyren, µg/kg	0,7	6,3	<LO Q
Thuốc trừ sâu và Pyrethroit cơ-clo	DDT (tổng), mg/kg	0,01	0,077	<LO Q
Thuốc trừ sâu và Pyrethroit cơ-clo	DDE, p,p', mg/kg	0,01	0,069	<LO Q
(MeO-) PBDE metoxylat hóa	2-MeO-PBDE-68, ng/g	0,3	21,9	<LO Q
(MeO-) PBDE metoxylat hóa	2-MeO-PBDE-47, ng/g	0,2	22,6	<LO Q

LOQ (*Limit of Quantification*): Giới hạn chất lượng

2-MeO-PBDE-68 và 2-MeO-PBDE-47 là những PBDE được metoxilat hóa thường gặp trong tự nhiên, các chất này tích tụ trong dầu cá thông qua mạng lưới thức ăn biển nhưng cũng có thể có nguồn gốc từ việc sinh chuyển hóa PBDE.

Ví dụ 5 là bằng chứng nữa về độ hiệu quả cao của quy trình 2 để sản xuất chế phẩm cholesterol từ dầu cá không chứa chất ô nhiễm do con người gây ra và cũng không có các chất ô nhiễm thường thấy trong tự nhiên, và đồng thời dẫn đến dầu cá không chứa chất ô nhiễm có chất lượng cao thích hợp để sử dụng cho động vật hoặc người hoặc để sản xuất dịch cô đặc EPA và DHA.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình sản xuất chế phẩm chứa cholesterol, axit eicosapentaenoic và axit docosahexaenoic, quy trình này bao gồm các bước:

(a) chung cất dầu cá trong cột chưng cất chân không để thu được phần bã thứ nhất và dịch chưng cất thứ nhất, và

(b) chưng cất dịch chưng cất thứ nhất trong cột chưng cất chân không để thu được dịch chưng cất thứ hai và phần bã thứ hai,

trong đó, phần bã thứ hai là chế phẩm chứa hàm lượng chất ô nhiễm do con người gây ra thấp hơn so với trong dầu cá và chứa ít nhất 20% trọng lượng cholesterol và ít nhất 15% trọng lượng axit béo đa bất bão hòa, tính theo 100% tổng trọng lượng của chế phẩm, và

trong đó, axit béo đa bất bão hòa bao gồm axit eicosapentaenoic và axit docosahexaenoic, trong đó trong bước (a) dầu cá được cất trong hỗn hợp với dịch lỏng phụ trợ.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó tỷ lệ khối lượng của dịch lỏng phụ trợ với dầu cá trong hỗn hợp nằm trong khoảng từ 1:100 đến 10:100.

3. Quy trình theo điểm 1, trong đó cột chưng cất chân không là cột chưng cất đường ngắn.

4. Quy trình theo điểm 1, trong đó dầu cá được nạp vào cột chưng cất chân không trong bước (a) ở tốc độ nằm trong khoảng từ 1 đến 150kg/giờ trên mỗi m² diện tích bay hơi.

5. Quy trình theo điểm 1, trong đó hỗn hợp được nạp vào cột chưng cất chân không ở tốc độ nằm trong khoảng từ 1 đến 150kg/giờ trên mỗi m² diện tích bay hơi.

6. Quy trình theo điểm 1, trong đó bước (a) được thực hiện ở nhiệt độ làm bay hơi nằm trong khoảng từ 150 đến 300°C và áp suất cột nằm trong khoảng từ 0,0001 đến 0,5mbar (0,01-50 Pa).

7. Quy trình theo điểm 1, trong đó bước (a) được thực hiện ở nhiệt độ làm bay hơi nằm trong khoảng từ 180 đến 280°C và áp suất cột nằm trong khoảng từ 0,001 đến 0,1mbar (0,1-10 Pa).

8. Quy trình theo điểm 1, trong đó dịch chung cất thứ nhất được nạp vào cột chung cất chân không trong bước (b) ở tốc độ nằm trong khoảng từ 10 đến 350kg/giờ trên mỗi m² diện tích bay hơi.

9. Quy trình theo điểm 1, trong đó bước (b) được thực hiện ở nhiệt độ làm bay hơi nằm trong khoảng từ 100 đến 250°C và áp suất cột nằm trong khoảng từ 0,0001 đến 0,5mbar (0,01-50 Pa).

10. Quy trình sản xuất chế phẩm chứa cholesteryl este của axit eicosapentaenoic và axit docosahexaenoic, quy trình này bao gồm các bước:

a) chung cất dầu cá trong cột chung cất chân không để thu được phần bã thứ nhất và dịch chung cất thứ nhất,

b) chung cất dịch chung cất thứ nhất trong cột chung cất chân không để thu được dịch chung cất thứ hai và phần bã thứ hai chứa cholesterol, axit eicosapentaenoic và axit docosahexaenoic.

c) este hóa phần bã thứ hai để thu được hỗn hợp chứa cholesterol este, và

d) chung cất hỗn hợp chứa cholesterol este trong cột chung cất chân không để thu được dịch chung cất thứ ba và phần bã thứ ba

trong đó phần bã thứ ba là chế phẩm chứa hàm lượng chất ô nhiễm do con người gây ra thấp hơn so với trong dầu cá và chứa ít nhất 50% trọng lượng cholesteryl este, cholesteryl este chứa ít nhất 20% trọng lượng cholesteryl este của axit béo đa bất bão hòa, tính theo 100% tổng trọng lượng của chế phẩm, và

trong đó, cholesteryl este của axit béo đa bất bão hòa bao gồm cholesteryl este của axit eicosapentaenoic và cholesteryl este của axit docosahexaenoic, trong đó trong bước (a) dầu cá được chung cất trong hỗn hợp với dịch lỏng phụ trợ.

11. Quy trình theo điểm 10, trong đó cột chung cất chân không là cột chung cất đường ngắn.

12. Quy trình theo điểm 10, trong đó dầu cá được nạp vào cột chung cất chân không trong bước (a) ở tốc độ nằm trong khoảng từ 1 đến 150kg/giờ trên mỗi m² diện tích bay hơi.

13. Quy trình theo điểm 10, trong đó tỷ lệ khối lượng của dịch lỏng phụ trợ với dầu cá trong hỗn hợp nằm trong khoảng từ 1:100 đến 10:100.

14. Quy trình theo điểm 10, trong đó bước (a) được thực hiện ở nhiệt độ làm bay hơi nằm trong khoảng từ 150 đến 300°C và áp suất cột nằm trong khoảng từ 0,0001 đến 0,5mbar (0,01-50 Pa).

15. Quy trình theo điểm 10, trong đó dịch chung cất thứ nhất được nạp vào cột chưng cất chân không trong bước (b) ở tốc độ nằm trong khoảng từ 10 đến 350kg/giờ trên mỗi m² diện tích bay hơi.

16. Quy trình theo điểm 10, trong đó hỗn hợp được nạp vào cột chưng cất chân không trong bước (a) ở tốc độ nằm trong khoảng từ 1 đến 150kg/giờ trên mỗi m² diện tích bay hơi.

17. Quy trình theo điểm 10, trong đó bước (b) được thực hiện ở nhiệt độ làm bay hơi nằm trong khoảng từ 100 đến 250°C và áp suất cột nằm trong khoảng từ 0,0001 đến 0,5mbar (0,01-50Pa).

18. Quy trình theo điểm 10, trong đó phần bã thứ hai trong bước (b) được nạp vào bình kín ở áp suất nhỏ hơn 250mbar (25000Pa) và được đun nóng ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50 đến 200°C trong thời gian nằm trong khoảng từ 1 đến 72 giờ để thu được hỗn hợp este hóa.

19. Quy trình theo điểm 18, trong đó hỗn hợp este hóa được nạp vào cột chưng cất chân không ở tốc độ nằm trong khoảng từ 50 đến 300kg/giờ trên mỗi m² diện tích bay hơi.

20. Quy trình theo điểm 10, trong đó bước (d) được thực hiện ở nhiệt độ làm bay hơi nằm trong khoảng từ 150 đến 260°C và áp suất cột nằm trong khoảng từ 0,0001mbar đến 0,5mbar (0,01-50Pa).

21. Quy trình sản xuất chế phẩm chứa cholesteryl este của axit eicosapentaenoic và axit docosahexaenoic, quy trình này bao gồm các bước:

a) chưng cất dầu cá trong hỗn hợp với dịch lỏng phụ trợ trong cột chưng cất chân không để thu được phần bã thứ nhất và dịch chưng cất thứ nhất, và

b) chung cất dịch chung cất thứ nhất trong cột chung cất chân không để thu được dịch chung cất thứ hai và phần bã thứ hai

trong đó:

(i) phần bã thứ hai là chế phẩm chứa hàm lượng chất ô nhiễm do con người gây ra thấp hơn so với trong dầu cá và chứa ít nhất 20% trọng lượng cholesterol và ít nhất 15% trọng lượng axit béo đa bất bão hòa, tính theo 100% tổng trọng lượng của chế phẩm,

(ii) axit béo đa bất bão hòa bao gồm axit eicosapentaenoic và axit docosahexaenoic, và

(iii) dịch lỏng phụ trợ là dịch lỏng mà chung cất ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 150°C đến 300°C và áp suất cột nằm trong khoảng từ 0,0001 đến 5mbar (0,01-500Pa), và nó có thể hòa tan được với cholesterol.

22. Quy trình theo điểm 21, trong đó dịch lỏng phụ trợ bao gồm một hoặc nhiều etyl este của axit béo.

23. Quy trình theo điểm 22, trong đó axit béo được chọn từ axit myristic, axit palmitic, axit palmitoleic, axit stearic, axit oleic, axit linoleic, axit alpha-linolenic, và hỗn hợp bất kỳ của nó.