



(12) **BẢN MÔ TẢ GIẢI PHÁP HỮU ÍCH THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN
GIẢI PHÁP HỮU ÍCH**

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

(11)



2-0002419

(51)⁷ **C11B 1/00; C11B 3/00**

(13) **Y**

(21) 2-2018-00136

(22) 27/04/2018

(45) 25/09/2020 390

(43) 25/10/2018 367A

(73) **TRƯỜNG ĐẠI HỌC ĐỒNG THÁP (VN)**

783 Phạm Hữu Lầu, phường 6, thành phố Cao Lãnh, tỉnh Đồng Tháp

(72) **LÊ THỊ THANH XUÂN (VN); HỒ SƠN LÂM (VN); CÙ THÀNH SƠN (VN).**

(54) **QUY TRÌNH TÁCH VÀ LÀM GIÀU AXIT BÉO DẠNG OMEGA-3,6,9 TỪ MỠ CỦA
NGUỒN PHẾ THẢI TRONG CHẾ BIẾN CÁ BASA XUẤT KHẨU BẰNG CHẤT LỎNG
ION DẠNG DES (DEEP EUTECTIC SOLVENT)**

(57) Giải pháp hữu ích đề cập quy trình tách và làm giàu axit béo dạng omega-3,6,9 từ mỡ của nguồn phế thải trong chế biến cá basa xuất khẩu bằng chất lỏng ion dạng DES bao gồm các bước tạo nguyên liệu (mỡ của phế phẩm), chiết axit béo và metyl este hóa axit béo của phế liệu thu được; tổng hợp chất lỏng ion dạng DES, và sử dụng chất lỏng ion dạng DES để tách omega-3,6,9. Quy trình này thu được sản phẩm có hàm lượng omega-3,6,9 > 90%, hiệu suất tách omega-3,6,9 tính trên tổng nguyên liệu là 15% và hiệu suất tách omega-3,6,9 tính trên lượng omega-3,6,9 của nguyên liệu là 26,33%.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình tách và làm giàu axit béo dạng omega-3,6,9 từ mỡ của nguồn phế thải trong chế biến cá basa xuất khẩu (đầu, mình, vảy và nội tạng).

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Hiện nay, hàng năm Việt Nam chế biến từ 1,1-1,2 triệu tấn cá basa để xuất khẩu phi lê ra thế giới. Trong quá trình này, khoảng 60-65% là phế thải (đầu, mình, xương, da, vảy và nội tạng) được dùng làm thức ăn gia súc hoặc chôn lấp. Các nghiên cứu của các tác giả giải pháp hữu ích cho thấy, phế thải trong chế biến cá basa chiếm khoảng 60%, như vậy có khoảng 65-70 ngàn tấn phế thải dạng này. Với hiệu suất mỡ thu hồi là 8,4%, hàng năm có thể thu được 546.000-588.000 tấn mỡ, trong đó các hợp chất omega-3,6,9 chiếm 57%, tương đương với 300.000-335.000 tấn omega-3,6,9 bị bỏ phí. Các tác giả giải pháp hữu ích đã nghiên cứu thu hồi mỡ cho mục đích sản xuất nhiên liệu sinh học (biodiesel). Tuy nhiên, nếu sử dụng làm nhiên liệu sinh học thì một lượng lớn các hợp chất omega trong mỡ không phát huy được tác dụng của nó. Vì vậy, các tác giả giải pháp hữu ích đã đặt mục tiêu tách các hợp chất omega khỏi axit béo để sử dụng cho được phẩm, phần còn lại mới sử dụng làm nhiên liệu sinh học.

Omega-3,6,9 là những axit béo thiết yếu nằm trong nhóm chất béo không bão hòa đa thể, rất cần thiết vì cơ thể không thể tự tổng hợp được mà cần phải nhờ thực phẩm mang vào. Những hợp chất như EPA (axit eicosapentaenoic), DHA (axit docosaheptaenoic), GLA (axit gamma linolenic), DGLA (axit dihomogamma linolenic), AA (axit arachidonic) có vai trò rất lớn trong cấu tạo thể chất và bảo vệ cơ thể người.

Omega-3,6,9 giúp ngừa bệnh tim mạch, là tác nhân bảo vệ trái tim, giúp ngăn chặn ung thư, làm giảm áp huyết, làm hạ cholesterol và triglycerit trong máu, làm chậm quá trình lão hóa, bảo vệ mọi tế bào khỏi hư hại.

tránh được nguy cơ chết đột ngột. Omega-3,6,9 giúp tăng cường và bảo vệ hệ miễn dịch, ngăn ngừa bệnh viêm khớp tự miễn (rheumatoid arthritis), ngăn ngừa hiện tượng trầm cảm và bệnh lú lẫn (alzheimer), giúp làm giảm sự đau nhức viêm sưng khớp xương và có tính năng biến đổi chất enzym giúp người bệnh viêm xương khớp có thể làm chậm đi sự giải phẫu thay thế khớp xương.

Omega-3,6,9 có tác dụng bồi dưỡng mô võng mạc mắt giúp sáng mắt, giảm mỏi mắt khi sử dụng vi tính, xem ti vi, giảm độc gan, làm đẹp da, bảo vệ tế bào thần kinh não, tăng trí nhớ.

Việt Nam chưa sản xuất được các hợp chất omega mà phải nhập khẩu với giá thành cao nên những người dân có thu nhập thấp không thể tiếp cận các dược phẩm này.

Để tách chiết omega-3,6,9, người ta có thể tiến hành bằng nhiều phương pháp khác nhau:

- Nhóm phương pháp sắc ký: có thể tách chiết omega-3,6,9 bằng các chất hấp phụ, sử dụng sắc ký lỏng hiệu năng cao, sắc ký nhựa bạc sử dụng bạc nitrat làm lớp mỏng sắc ký. Nhóm phương pháp này chủ yếu làm trong phòng thí nghiệm, quy mô nhỏ;

- Phương pháp chưng cất: các axit béo khác nhau có sự khác nhau về điểm sôi nên có thể tách bằng phương pháp này, tuy nhiên ở nhiệt độ cao hơn khi kết thúc cho hợp chất không mong muốn, làm mất giá trị của omega và tổn năng lượng;

- Nhóm phương pháp kết tinh ở nhiệt độ thấp để tách hỗn hợp của axit béo hoặc este axit béo bằng cách hòa tan trong dung môi hữu cơ như metanol, axeton hoặc hỗn hợp dung môi. Ở nhiệt độ thấp, axit béo bão hòa được gom lại trong khi các axit béo không bão hòa hoặc omega vẫn còn trong dung dịch;

- Sử dụng cacbon dioxit (CO_2) lỏng ($31,1^\circ\text{C}$ và áp suất 72,9 atm) để làm dung môi. Tuy nhiên hiệu suất còn phụ thuộc vào kích thước phân tử của axit béo. Nhóm phương pháp này có thể triển khai công nghiệp nhưng tốn năng lượng và thiết bị đắt, phức tạp;

- Phương pháp enzym tách EPA và DHA từ dầu cá bằng este với glyxerol. Phương pháp này phải qua quá trình lên men và cho hiệu suất thấp; và

- Phương pháp kết tủa ure phức, phương pháp này là đơn giản và phù hợp nhất cho việc thu thập axit béo không bão hòa đa được cô đặc. Tuy nhiên, nó có không ít nhược điểm như việc sử dụng dung môi thông thường dễ bay hơi gây độc hại và khả năng ô nhiễm môi trường cao vì lượng ure thải ra.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Mục đích của giải pháp hữu ích là khắc phục những nhược điểm trên. Để đạt được mục đích đó, giải pháp hữu ích đề xuất quy trình tách và làm giàu axit béo dạng omega-3,6,9 từ mỡ của nguồn phế thải trong chế biến cá basa xuất khẩu bằng chất lỏng dạng DES (deep eutectic solvent) bao gồm các bước:

- thu nhận mỡ từ phụ phẩm của quá trình chế biến cá basa xuất khẩu;
- chiết axit béo từ mỡ của phụ phẩm;
- metyl este hóa;
- tổng hợp chất lỏng ion dạng DES; và

- tách và làm giàu omega-3,6,9 trong metyl este ra khỏi hỗn hợp axit béo bằng cách sử dụng chất lỏng ion dạng DES, hàm lượng omega-3,6,9 đạt 91% so với hàm lượng ban đầu trong nguyên liệu là 57%.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Hình 1 thể hiện quy trình tách và làm giàu axit béo dạng omega-3,6,9 từ mỡ của nguồn phế thải trong chế biến cá basa xuất khẩu bằng chất lỏng ion dạng DES.

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Quy trình tách và làm giàu axit béo dạng omega-3,6,9 từ mỡ của nguồn phế thải trong chế biến cá basa xuất khẩu được minh họa trong hình 1. Quy trình này được thực hiện như sau:

Thu nhận mỡ từ phụ phẩm của quá trình chế biến cá basa xuất khẩu:

Nguyên liệu cá basa được rửa sạch và để ráo nước, sau đó được tiến hành xẻ thịt theo quy trình của nhà máy sản xuất cá xuất khẩu, thu được 3 phần: phần mỡ nguyên sinh, thịt (phi lê) và các phần còn lại (da, đầu, mình, nội tạng v.v.) gộp chung là phụ phẩm như trong bảng sau:

Thành phần nguyên liệu ban đầu

STT	Thành phần	Tỷ lệ (%)
1	Mỡ nguyên chất	6,06
2	Thịt (phi lê)	35,14
3	Phụ phẩm	58,80
Tổng		100,00

Phần phụ phẩm được thêm nước và đun sôi trong 60 phút, để nguội và làm lạnh. Tách phần mỡ thu được từ phụ phẩm.

Chiết axit béo từ mỡ của phụ phẩm:

Chiết xuất phần mỡ thu được nối tiếp lần lượt với hệ dung môi n-hexan và metanol bằng bộ chiết chất béo soxhlet Model SER148/6 (VELP-ITALY). Sau khi thu hồi dung môi, phần cao đặc sau chiết bằng n-hexan và metanol được gộp chung với nhau. Phụ phẩm của cá basa thu được khối lượng mỡ chiếm 8,37%. Sau khi chiết xuất mỡ, các thành phần có tỷ lệ như sau:

STT	Mỡ sau chiết xuất	Tỷ lệ (%)
1	Cao axit béo	87,50
2	Bã thải cuối	9,32
3	Thất thoát	3,18
Tổng		100

Metyl este hóa:

Cao axit béo được tiến hành phản ứng este hóa để chuyển các axit béo thành metyl este (metanol/axit béo = 3/1, nhiệt độ 65°C, thời gian 3 giờ trong điều kiện khuấy mạnh). Mỡ của phế thải sau khi tiến hành este hóa có thành phần như sau:

STT	Axit béo	Metyl este (%)
1	Axit béo no	35,58
2	Axit béo không no	3,35
3	Omega-3,6,9	56,97
4	Không xác định được	4,12
Tổng		100,00

Tổng hợp chất lỏng ion dạng DES: chất lỏng ion dạng DES được tổng hợp bằng cách trộn cholin clorua và ure theo tỷ lệ mol là 1:1. Gia nhiệt đến 60-70°C trong 10 phút cho đến khi thu được hỗn hợp đồng nhất và trong suốt.

Chỉ số hóa lý:

STT	Chỉ số hóa lý	Giá trị
1	pH	6,65
2	Tỷ trọng (g/ml)	1,197
3	Độ nhớt (cP)	61,5
4	Hằng số điện hóa (mS)	1,64
5	Hàm lượng nước (%)	0,65

Phổ hồng ngoại (IR): (OH) 3230-3550cm⁻¹; 3445,63cm⁻¹; (N-H) 3180-3220cm⁻¹ và 3194,28cm⁻¹; (C=O) 1660-1705cm⁻¹ và 1661,19cm⁻¹; (N-H) 1590-1620cm⁻¹ và 1607,64cm⁻¹; (-NH₂) 2700-3000 cm⁻¹ và 2966,11cm⁻¹; (-NH₃⁺) 2280-3380cm⁻¹; (N≡C-O-) 2100-2225cm⁻¹ và 2158,95cm⁻¹; (NCO-) 629,28cm⁻¹; (C-N) 1150-1210cm⁻¹ và 1161,79cm⁻¹; (C-N) của cholin clorua 1135,60cm⁻¹; 1082,56cm⁻¹; 1054,91cm⁻¹.

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR): ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): 3,2(1H), 3,3(5H), 3,5(5H), 5,4(7H), 5,8(1H), 5,7(1H). ¹³C NMR (CDCl₃, 125MHz): 58,1; 59,5; 63,0; 63,0; 118; 163,5.

Tách và làm giàu hỗn hợp omega-3,6,9 ra khỏi axit béo:

- Các thành phần cho vào nồi phản ứng theo tỷ lệ trọng lượng: metyl este : DES : metanol = 1: 1: 10, gia nhiệt đến 45°C, khuấy đều cho tất cả đồng nhất. Để nguội ở nhiệt độ phòng, sau đó làm lạnh đến 4°C trong 8 giờ. Hỗn hợp sẽ tạo thành 2 lớp: lớp chất lỏng và lớp tinh thể. Tách phần lỏng ra khỏi phần tinh thể và cô quay chân không để loại metanol. Kết quả thu được dung dịch gồm 2 lớp, lớp trên là metyl este của các hợp chất omega. Lớp dưới là một phần dung dịch DES lẫn vào metanol. Thành phần của axit béo trong 2 lớp như sau:

	gam	%
Axit béo trong lớp trên (chất lỏng)	3,30	16,5
Axit béo trong lớp dưới (tinh thể)	16,60	83,0

Thất thoát	0,10	0,5
------------	------	-----

- Lớp trên được tách khỏi lớp dưới, rửa lại bằng nước sạch, sau đó rửa bằng dung dịch HCl loãng (1%) để giải phóng axit béo omega khỏi este. Rửa axit béo, thu được axit béo omega-3,6,9 với thành phần như sau

Thành phần các chất trong omega-3,6,9	Hàm lượng (%)
Axit béo no	3,30
Axit béo không no (không phải omega)	2,37
Omega-3,6,9	91,03
Các chất không xác định được	3,30
Tổng	100,00

- Thành phần và hàm lượng của omega-3,6,9 thu được theo quy trình trên như sau:

Loại	Omega-3,6,9 trong mỡ của phụ phẩm cá basa	Hàm lượng (%)
Omega-3	α -Linolenic axit (ALA) 18:3 (n-3)	1,87
	Eicosatrienoic axit (ETE) 20:3 (n-3)	3,29
	Eicosapentaenoic axit (EPA) 20:5 (n-3)	4,46
	Docosahexaenoic axit (DHA) 22:6 (n-3)	4,46
Omega -6	Linoleic axit (LA) 18:2 (n-6)	7,94
	Gammalinolenic axit (GLA) 18:3 (n-6)	7,03
	Dihomo gamma linolenic axit (DGLA) 20:3 (n-6)	0,88
	Arachidonic axit (AA) 20:4 (n-6)	0,65
Omega -9	Oleic axit 18:1 (n-9)	67,35
	Elaidic axit 8:1 (n-9)	0,52
	Gondoic axit 20:1 (n-9)	1,50
	Nervonic axit 24:1 (n-9)	0,05
	Tổng Omega-3,6,9	100,00

- Phần tinh thể được gia nhiệt (45°C), tách thành 2 lớp: metyl este của axit béo và metanol nằm trên, DES nằm dưới. Thành phần axit béo của lớp này như sau:

Thành phần các chất trong lớp kết tinh	Hàm lượng (%)
Axit béo no	65,73
Axit béo không no (không phải omega)	15,12
Omega-3,6,9 còn lại	18,57
Các chất không xác định được	0,58
Tổng	100,00

- Phần DES được xử lý để quay lại phản ứng.

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Ví dụ 1: Chuẩn bị metyl este

1750 gam cá basa được xử lý theo quy trình của nhà máy sản xuất cá xuất khẩu, thu lấy phụ phẩm bao gồm da, đầu, mình, nội tạng. Bổ sung 2 lít nước và đun sôi trong 30 phút. Hỗn hợp được để nguội và làm lạnh xuống 4°C. Phần mỡ màu trắng phía trên được tách ra và có trọng lượng 86,1 gam.

Axit béo được tách chiết từ cả hai phần với hệ dung môi n-hexan và metanol bằng bộ chiết chất béo soxhlet Model SER148/6 (VELP-ITALY). Thu được 75,175 gam axit béo, tương ứng với hiệu suất 87,3%.

Axit béo thu được được este hóa bằng metanol theo tỷ lệ metanol/axit béo = 3/1, nhiệt độ phản ứng 65°C, thời gian 3 giờ, trong điều kiện khuấy ở tốc độ 120 vòng/phút. Sau đó, hỗn hợp được làm nguội đến nhiệt độ phòng. Sản phẩm este được tách và rửa vài lần. Cuối cùng, Na₂SO₄ được sử dụng để tách nước ra khỏi metyl este của axit béo.

Ví dụ 2: Sản xuất 100kg omega-3,6,9

Chuẩn bị các thành phần:

- 667kg metyl este từ mỡ phế liệu
- 6,670kg metanol
- 667kg DES

Các thành phần này được cho vào nồi phản ứng, gia nhiệt đến 45°C, khuấy đều cho tất cả đồng nhất. Để nguội ở nhiệt độ phòng, sau đó làm lạnh đến 4°C trong 8 giờ. Hỗn hợp sẽ tạo thành 2 lớp: lớp chất lỏng và lớp tinh thể. Tách phần lỏng ra khỏi phần

tinh thể và cô quay chân không để loại metanol. Kết quả thu được dung dịch gồm 2 lớp, lớp trên là metyl este của các hợp chất omega. Lớp dưới là một phần dung dịch DES lẫn vào metanol. Lớp trên được tách khỏi lớp dưới, rửa lại bằng nước sạch, sau đó rửa bằng dung dịch HCl loãng (1%) để giải phóng axit béo omega khỏi este. Rửa axit béo, thu được 110 kg axit béo omega-3,6,9 với hàm lượng > 91%. Phần tinh thể được gia nhiệt (45°C), tách thành 2 lớp: metyl este của axit béo và metanol nằm trên, DES nằm dưới. Tách phần metyl este (553,6 kg) để làm nhiên liệu sinh học. Phần DES được xử lý để quay lại phản ứng.

Tổng hợp kết quả sản xuất 100 kg omega-3,6,9

Nguyên liệu (kg)		Sản phẩm		
		Sản phẩm và thu hồi (kg)		Thất thoát (kg)
Metyl este	667	Omega 3,6,9 (> 90%)	110	-
		Metyl este của axit béo	553,6	3,34
Metanol	6670	Metanol	6000	670
DES	667	DES	600	67

Hiệu quả của giải pháp hữu ích

a/ Đối với những cơ sở chưa sử dụng mỡ cá từ phụ phẩm có thể thu được một lượng lớn các sản phẩm có giá trị kinh tế cao như:

- Axit béo giàu omega-3,6,9,
- Nhiên liệu sinh học,
- Bột cá chất lượng cao.

b/ Đối với những cơ sở đã sử dụng mỡ cá phế thải để sản xuất nhiên liệu sinh học

- Chất lượng nhiên liệu sinh học tốt hơn, độ nhớt giảm rõ rệt,
- Thu được một lượng omega-3,6,9 trước khi sử dụng làm nhiên liệu sinh học.

c/ Đối với ngành chế biến thủy sản, tăng thêm giá trị của cá, giảm thiểu ô nhiễm do tàng trữ và phơi phụ phẩm. Hơn nữa, doanh nghiệp không quá bị động vào thị trường vì giá trị mang lại của omega-3,6,9 cao hơn giá phi lê xuất khẩu.

d/ Đối với người nuôi cá, do hiệu quả kinh tế của quy trình này mang lại nên giá thu mua cá có thể ổn định hoặc cao hơn (tùy thuộc vào doanh nghiệp) tạo sự yên tâm cho họ.

e/ Đối với ngành dược phẩm, mỹ phẩm trong nước, sẽ có một lượng lớn nguyên liệu omega-3,6,9 trong nước để sản xuất, không phải nhập, có thể tiết kiệm ngoại tệ và chi phí.

f/ Đối với người tiêu dùng (trẻ em suy dinh dưỡng, người già, người bệnh, nhu cầu làm đẹp, v.v.) sẽ có cơ hội mua được viên dầu cá omega-3,6,9 giá rẻ (hiện tại giá omega-3,6,9 nhập khẩu nước ngoài biến thiên từ 169.000 VND đến 280.000 VND/100 viên nang)

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình tách và làm giàu axit béo dạng omega-3,6,9 từ mỡ của nguồn phế thải trong chế biến cá basa xuất khẩu bằng chất lỏng dạng DES bao gồm các bước:

- thu nhận mỡ từ nguồn phụ phẩm trong quá trình chế biến cá basa xuất khẩu: phụ phẩm của quá trình chế biến cá basa xuất khẩu bao gồm da, đầu, mình, nội tạng được thêm nước và đun sôi trong 60 phút, để nguội và làm lạnh, tách phần mỡ thu được từ phụ phẩm này;

- tách axit béo từ mỡ nguồn phụ phẩm: chiết xuất phần mỡ thu được ở trên nối tiếp lần lượt với hệ dung môi n-hexan và metanol bằng bộ chiết chất béo soxhlet Model SER148/6 (VELP-ITALY), sau khi thu hồi dung môi, phần cao đặc sau chiết bằng n-hexan và metanol được gộp chung với nhau;

- metyl este hóa: phần cao axit béo được tiến hành phản ứng este hóa để chuyển các axit béo thành metyl este, trong đó tỷ lệ metanol/axit béo = 3/1, nhiệt độ phản ứng 65°C, thời gian 3 giờ trong điều kiện khuấy mạnh;

- tổng hợp chất lỏng ion dạng DES: trộn cholin clorua và ure theo tỷ lệ mol là 1:1, gia nhiệt đến 60-70°C trong 10 phút cho đến khi thu được hỗn hợp đồng nhất và trong suốt; và

- tách và làm giàu omega-3,6,9 trong metyl este ra khỏi hỗn hợp axit béo bằng cách sử dụng chất lỏng ion dạng DES: cho các thành phần vào nồi phản ứng theo tỷ lệ trọng lượng: metyl este : DES : metanol = 1: 1: 10, gia nhiệt đến 45°C, khuấy đều cho tất cả đồng nhất; để nguội ở nhiệt độ phòng, sau đó làm lạnh đến 4°C trong 8 giờ, hỗn hợp sẽ tạo thành 2 lớp: lớp chất lỏng và lớp tinh thể, tách phần lỏng ra khỏi phần tinh thể và cô quay chân không để loại metanol thu được dung dịch gồm 2 lớp, lớp trên là methy leste của các hợp chất omega và lớp dưới là một phần dung dịch DES lẫn vào metanol; sau đó, lớp trên được tách khỏi lớp dưới, rửa lại bằng nước sạch, sau đó rửa bằng dung dịch HCl loãng 1% để giải phóng axit béo omega khỏi este, rửa axit béo, thu được axit béo omega-3,6,9; bên cạnh đó, phần tinh thể được gia nhiệt ở 45°C, tách thành 2 lớp: metyl este của axit béo và metanol nằm trên, DES nằm dưới, thu được lượng axit béo no, axit béo không no và axit béo omega-3,6,9 còn lại.

HÌNH 1

