

分子蒸馏在提取天然VE中的应用

白群安

我国是一个油脂生产量和消费量都很大的国家，年消费油脂量约800万t左右。随着我国人民生活水平的提高，人们对油脂品质的要求也逐步提高，油脂加工中的副产物，如油脚、皂脚、脱臭馏出物等也越来越多。同时，随着国内外对天然VE保健功能的日益了解和应用的不断深入，市场上对天然VE的需求量增长。据介绍，在出口的VE中，75%~80%用于饲料添加剂。因此，充分利用有限的资源，合理地油脂加工副产物中（如油脚、皂脚、脱臭馏出物等）提取天然VE，具有广泛的意义。

分子蒸馏是一种在高真空度下进行液液分离操作的连续蒸馏过程。其分离原理是：基于在一定的温度和真空度下不同物质的分子平均自由程差异，在远低于其沸点的温度下将其分离。分子蒸馏技术特别适应于高沸点、热敏性以及易氧化物料的分选纯化，可降低高沸点物料的分选成本，保护热敏物料的特点品质。该技术已经广泛应用于石油化工、食品香料等领域，特别是天然物质的提取与分离。

1 分子蒸馏的基本原理

分子蒸馏不同于一般的蒸馏技术，它是运用不同物质分子运动自由程的差别来实现物质的分离。所谓自由程，即是一个分子在相邻两次分子碰撞之间所经过的路程。任一分子在运动过程中都在不断变化自由程，而在一定的外界条件下，不同物质的分子其自由程各不相同。在某时间间隔内自由程的平均值，叫做平均自由程。根据分子运动理论，液体混合物的分子受热后运动加剧，会从液面逸出成为气体分子，随着液面上气体分子的增加，有一部分其他分子就会返回液体，在外界温度保持恒定的情况下，最终达到液气的动态平衡。Jumi Lutisan和Jan Cvengros运用理想气体动力学理论导出分子平均自由程公式，提出分子蒸馏的分选作用是利用液体分子受热会从液面逸出，而且不同种类分子逸出后其平均自由程不同来实现的。

分子平均自由程的公式：

$$\lambda_m = v_m / f$$

式中： λ_m ——分子的平均自由程；

v_m ——某一分子的平均速度；

f ——碰撞频率

由分子平均自由程的公式可知，不同的分子由于其运动速度和有效分子直径不同，它们的平均自由程是不相同的，轻分子的平均自由程大，重分子的平均自由程小，分子蒸馏的分选作用就是利用不同分子的平均自由程不同来实现的。

2 分子蒸馏的特点

分子蒸馏在低氧惰性条件下蒸馏具有如下特点：

2.1 蒸馏温度低

普通蒸馏在沸点温度进行，分子蒸馏是在低于蒸馏物质沸点的任何温度下进行，被分

离物质只要在着温度差，就能达到分离目的。

2.2 蒸馏真空度高

整个物料系统均在真空下，其最低蒸馏压力必须保证低于0.5~1 Pa，因此物料不易氧化受损。

2.3 受热时间短

分子蒸馏装置加热面与冷凝面的距离小于轻分子的平均自由程，液面逸出的轻分子几乎未经碰撞就达到冷凝面，所以受热时间很短，在蒸馏温度下停留时间一般在几秒至几十秒之间。由于分子蒸馏温度低、受热时间短，因此特别适合对高沸点、热敏性物料进行有效的分离。

2.4 高效、安全

分离程度及产率高，产品质量高，其成分在蒸馏前后不会有太大变化。分离后的产品无毒、无害、无污染、无残留，纯净安全，且操作工艺简单、设备少。

由以上特点可以看出，分子蒸馏技术能分离常规蒸馏不易分离的物质，特别适宜于高沸点、高黏度、热敏性物质的分离，因此，它为工业生产的各个领域中高纯物质的提取开辟了广阔的前景。

3 分子蒸馏技术在提取天然VE中的应用

3.1 天然VE在植物油中的存在

VE又名生育酚，是一种油溶性维生素，基本功能是抑制组织膜内围绕着细胞颗粒及红细胞的膜内多不饱和脂肪酸的氧化，并能与过氧化物反应，使其变成对细胞无害的物质。VE作为饲料添加剂，不仅是一种抗氧化剂，也是畜禽生长必需的生物催化剂。

VE有化学合成品和天然产品两大类。天然VE在生理活性、营养生理作用和安全性上都优于化学合成的VE，天然VE主要存在于油料作物种子及植物油脂中，以植物油精炼副产品——脱臭馏出物中含量最多。因此，合理地从油脂脱臭馏出物中提取VE是获得天然VE的一个最为有效的途径。

天然VE在植物油中含量与油料油脂的种类有关，大豆油、玉米胚芽油、棉籽油、菜籽油、葵花籽油、米糠油等含不饱和脂肪酸较多的油脂，其VE含量较大，而棕榈油、椰子油等含不饱和脂肪酸较少的油脂，其VE含量较低。

脱臭馏出物的量和组成与原料油种类、植物油精炼工艺、脱臭时操作条件、脱臭装置构造及回收方法有关，随脱臭条件及回收方法的不同，其组成有较大的变化。一般，化学精炼得到的脱臭馏出物约占脱臭油的0.2%~0.3% (V/V)，其中VE含量较高，物理精炼得到的脱臭馏出物约占脱臭油的1%~3%(V/V)，其中VE含量较低。部分植物油及其脱臭馏出物中天然VE的含量见表1。

表1 部分植物油及其脱臭馏出物中天然VE含量

植物油	毛油/(mg/100g)	精炼油/(mg/100g)	脱臭馏出物/%
大豆油	87~113	72~117	8~20
玉米胚芽油	84~148	68~77	7~11
棉籽油	84~96	24~69	6~15
菜籽油	52~57	34~52	7~10
葵花籽油	51~74	32~52	7~15
米糠油	41~54	23~35	2~5
棕榈油	13~19	8~15	0.3~0.5
椰子油	0.3~2.5	0.2~0.9	

3.2 脱臭馏出物的成分

脱臭馏出物主要包括游离脂肪酸、甘油三酯、甘油二酯、甘油一酯、甾醇、VE和氧化副产物等。其主要挥发组分分子量与相对挥发度见表2。

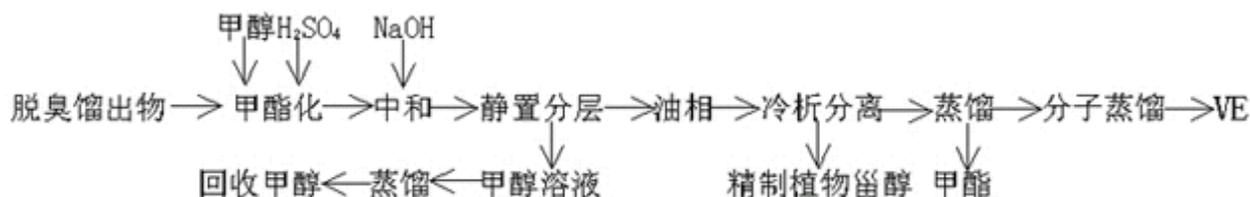
表2 几种主要挥发组分、分子量与相对挥发度

挥发组分	分子量	相对挥发度
游离脂肪酸	280	2.5
VE	415	1.0
甾醇	410	0.6
甾醇酯	675	0.038

从脱臭馏出物中提取VE，就是要将馏出物中非VE成分分离出来，以提高馏出物中VE的含量。目前，提取天然VE的方法主要有萃取法、蒸馏法、吸附法和化学处理法。其中利用化学处理和分子蒸馏相结合可提取高纯度和高浓度的天然VE。

3.3 分子蒸馏在提取天然VE中的应用

为了得到较高纯度的天然VE浓缩物，常采用酯化—分子蒸馏组合工艺来提取。首先，通过化学处理（即将脱臭馏出物中的脂肪酸和中性油用低级醇进行酯化反应），把植物油脱臭馏出物中的游离脂肪酸、甘油酯转化为沸点及分子量与天然VE的沸点和分子量相差较大的脂肪酸酯。然后，将馏出物中的甾醇冷析分离。最后，通过蒸馏的方法将脂肪酸多元醇酯或脂肪酸甲酯与VE进行分离，获取一定纯度的天然VE浓缩物。蒸馏后浓缩物中还含有较多的非VE成分，为此在温度为220~240℃、压力为 10^{-3} ~ 10^{-5} mmHg的高真空条件下，再进行分子蒸馏，将沸点与VE的沸点接近的组分分离，进一步提高浓缩物VE的含量。经过上述浓缩和精制后，可得到浓度为50~70的天然VE。如果需要得到浓度更高的VE，可采用其他提纯方法，如色谱法、离子交换、溶剂萃取等再进一步精制。工艺流程如下：



4 展望

我国的植物油资源丰富，从植物油精炼副产物中提取天然VE，是对资源的综合利用。每年我国油厂都剩下数量惊人的油脚，这一资源并未开发利用，而是白白浪费掉了。从中提取天然VE，可以变废为宝，进而创造经济价值。

分子蒸馏在低氧惰性条件下蒸馏，其蒸馏温度低、物料受热时间短、操作压力低（真空度高）、分离程度及产率高、产品质量高，其成分在蒸馏前后不会有太大变化，在分离后的产品可避免有机溶剂残留等优点，采用分子蒸馏法制备天然VE是理想的工业化生产方式。我们相信，随着分子蒸馏技术研究的不断深入和发展，它在饲料工业中的应用将更有效、更广泛。

（参考文献略）