

分子蒸馏技术及其在食品工业中的应用

王磊, 袁芳, 高彦祥* (中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083)

摘要 分子蒸馏是在高真空下对轻重组分进行分离的一种连续蒸馏过程。详细描述了分子蒸馏技术的概念及其原理, 并重点介绍了目前分子蒸馏技术在食品工业中的应用及发展情况。

关键词 分子蒸馏; 食品工业; 应用

中图分类号 S609.9 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2013)14-06477-03

Development and Application of Molecular Distillation in Food Industry

WANG Lei et al (College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083)

Abstract Molecular distillation is a new technique appropriate for the separation of the light and heavy components. The definition, principle and characteristic of molecular distillation were described in detail, the development and application of this technology in food industry were introduced.

Key words Molecular distillation; Food industry; Application

分子蒸馏技术是当前国际上使用较广泛的一种新型分离技术, 此技术解决了热敏性、高沸点物料较难分离纯化的问题。目前分子蒸馏已广泛应用于色素提取、油脂深加工、医药、食品、石油化工等工业中^[1-7], 具有广阔的应用前景。

1 分子蒸馏技术相关概念

分子蒸馏 (Molecular Distillation), 又称短程蒸馏 (Short-Path Distillation), 是根据混合物中不同组分之间分子运动平均自由程差异为主体的分离过程, 是在高真空度下进行的连续蒸馏过程, 具有特殊的传质传热机理。与传统的蒸馏方式相比, 分子蒸馏过程中待分离组分可在远低于常压沸点的温度下挥发, 并且各组分在蒸发器中受热时间更短, 因此特别适用于分离高沸点、热敏性和易氧化的物质, 能解决常规蒸馏技术所不能解决的问题。

2 分子蒸馏技术的原理

分子蒸馏技术突破了常规蒸馏依靠沸点差分离物质的原理, 依靠不同的物质分子逸出后的运动平均自由程的差别来实现物质的分离。一个分子在相邻 2 次碰撞之间所经过的路程叫分子运动的自由程。在某特定时间间隔内, 分子自由程的平均值称为平均自由程。在一定条件下, 某一分子的平均自由程与该分子所处体系的温度成正比, 而与体系的压力和该分子的有效直径成反比。

从理想气体的分子动力学理论可推导出分子平均自由程的定义式:

$$\lambda = \frac{RT}{\sqrt{2}\pi d^2 N_A P}$$

式中, λ , 分子平均自由程 (m); d , 分子直径 (m); T 蒸发温度 (K); P , 真空度 (Pa); R , 气体常数 8.314; N_A , 阿佛加德罗常数 6.02×10^{23} 。

混合液体在高真空度下加热, 某些分子在获得足够能量后可在低于常压沸点的温度下逸出液面。因为轻、重分子运动的平均自由程不同, 因此不同物质的分子从液面逸出后移动距离不同。若能在恰当的位置设置一块冷凝板, 则轻分子可在到达冷凝板后被冷凝排出, 而重分子达不到冷凝板沿混合液排出, 从而可实现轻重分子分离的目的。分离过程如图 1 所示。

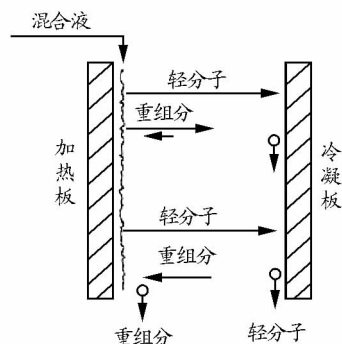


图 1 分子蒸馏过程

3 分子蒸馏在食品工业上的应用

分子蒸馏作为一种全新的高效热分离技术, 其诸多优点已被国内外科研工作者所认可。由于分子蒸馏技术不仅能够保持食品的原有风味, 而且具有物料受热时间短、产物纯净安全可靠、分离程度更高等特点, 特别适用于热敏性物料的提取和纯化, 在食品领域中得到了广泛的应用。

3.1 天然维生素 E 的提取 维生素 E 是一种脂溶性维生素, 又名生育酚, 是体内最重要的抗氧化剂之一。维生素 E 可抑制眼睛晶状体内的过氧化脂反应, 使末梢血管循环, 预防近视发生和发展, 同时可抑制脂肪和含油食品的褐变, 保持食品的纯天然性。目前, 天然维生素 E 的提取方法有多种, 利用有机试剂萃取法操作简单, 但产品得率及提取纯度较低; 超临界萃取技术提取效率较高, 无溶剂残留, 但设备较昂贵, 一次性投资大。与传统方法相比, 分子蒸馏技术操作简单, 分离效率高, 保持食品原有风味, 具有更加广阔的应用前景。Jiang 等采用分子蒸馏法从菜籽油脱臭馏出物中提取

基金项目 “十二五”湖南省科技重大专项 (2011FJ1047); 博士后科研启动基金 (2013BH029)。

作者简介 王磊 (1982 -), 男, 河北唐山人, 博士后, 从事功能配料与食品添加剂研究, E-mail: wanglei3730217@163.com。* 通讯作者, 教授, 博士, 从事食品添加剂及食品高新技术研究, E-mail: gyxcau@126.com。

收稿日期 2013-04-29

维生素 E,在蒸馏温度 200 ℃,刮膜速率 150 r/min,进料流速 90 ml/h,压力 2.66 Pa 条件下,可把维生素 E 含量提纯到 50% 以上^[8]。宋志华等采用刮膜式分子蒸馏设备对大豆油脱臭馏出物进行提纯,经过 3 次分子蒸馏,产品维生素 E 含量可达 74.55%^[9]。Posada 等经过 3 次连续分子蒸馏对棕榈油脂脂肪酸馏出物进行精制,所得产品维生素 E 含量高达 6.63%^[10]。Shao 等利用分子蒸馏技术纯化菜籽油脱臭馏出物,维生素 E 回收率可接近 90%^[11]。

3.2 天然精油分离、纯化 天然精油的主要成分是醛、酮和醇类。且大部分为萜烯类,此类化合物沸点较高,属热敏性物质,受热时不稳定,易分解。因此,在传统水蒸气法蒸馏过程中,因受热时间长易使分子结构发生改变从而影响精油的品质。利用分子蒸馏在高真空度和较低温度下进行操作,可将不同沸点的组分浓缩纯化并除去异味和带色杂质,因此保证了天然精油的质量。刘克海等采用分子蒸馏技术对甜橙油特征香气进行分离纯化,得到的馏出物中巴伦西亚桔烯、芳樟醇、葵醛和辛醛 4 种主要成分的含量分别比甜橙原油提高了 33.2、8.2、3.4 和 15.4 倍^[12]。Chen 等利用分子蒸馏技术对茴香油分离提纯枯茗醛工艺技术条件进行了研究,试验表明,在蒸馏温度 30 ℃、压力 19 Pa 条件下,枯茗醛质量分数从原料的 22.02% 提高到 38.93%^[13]。王文渊等采用分子蒸馏法从橘皮油中提取高品质柠檬烯,通过 2 次蒸馏分离可获得纯度高达 99%,得率达到 86.54% 的柠檬烯^[14]。

3.3 高浓度甘油酯的制备 单甘脂是重要的食品乳化剂,可起到乳化、起酥、蓬松、保鲜等作用,可作为饼干、面包、糕点、糖果等专用食品添加剂。Fregolente 等利用分子蒸馏技术提纯单甘脂粗品,得到的产品纯度可达 80% 以上,回收率 50%~60%^[15]。梁振明利用分子蒸馏技术,在较低的温度下将单甘脂从中间产物中分离提纯,单甘脂质量分数从原料的 40% 提高到 90%^[16]。

甘油二酯是天然植物油脂的微量成分及体内脂肪代谢的内源中间产物,具有减少内脏脂肪、抑制体重增加、降低血脂的作用,因而受到广泛的关注。Wang 等采用分子蒸馏法从豆油水解馏出物中提取甘油二酯,通过 2 次蒸馏分离可获得纯度高达 80% 以上的甘油二酯^[17]。

3.4 天然色素的提取和分离 天然色素因安全无毒、色泽自然、营养价值高、药理功效好等优点,而得到广泛应用和快速发展。Batistella 等利用分子蒸馏技术从棕榈油中分离出类胡萝卜素,产量高达 3 000 mg/kg^[18]。王芳芳等运用分子蒸馏技术对溶剂提取法获得的辣椒红色素粗制品进行精制处理的同时,还兼有脱辣、脱臭、脱溶剂等效果,这不仅提高了产品质量,还大大降低了生产成本^[19]。

3.5 不饱和脂肪酸的分离纯化 不饱和脂肪酸对人体具有重要的生理功效,可以降低血液中的胆固醇、改善血液循环、增强记忆力及免疫力等重要作用。神经酸为顺-15-二十四碳烯酸,是一种 ω -9 型长链单不饱和脂肪酸,是大脑神经纤维和神经细胞的核心天然成分,是大脑发育的必需营养物,对提高神经的活跃,防止脑神经衰老有显著作用。目前,神经

酸的分离方法主要有:金属盐沉淀法、结晶法、低温冷冻法、尿素包合法、薄层层析法等。这些分离方法虽各有优势,但都难以实现工业化。呼晓姝等采用四级分子蒸馏法从元宝枫种籽油中提取神经酸,其含量由最初的 6.07% 提纯浓缩至 39.02%^[20]。

α -亚麻酸为多元不饱和脂肪酸,是一种 ω -3 必需脂肪酸,研究表明, α -亚麻酸是构成细胞膜和生物酶的基础物质,对人体健康起决定性作用。李婷婷等利用分子蒸馏技术富集猕猴桃籽油中的 α -亚麻酸,四级分子蒸馏后 α -亚麻酸的质量分数达到 86.27%^[21]。邱英华等采用多级分子蒸馏技术从尿素包合预处理的蚕蛹毛油 α -亚麻酸作进一步提纯, α -亚麻酸纯度从 71.3% 提高到 91.2%^[22]。

海狗油中拥有丰富的顺式高度不饱和脂肪酸,典型的代表物是 ω -3 型不饱和脂肪酸中的二十二碳六烯酸(DHA)和二十碳五烯酸(EPA),DHA 是神经系统细胞生长及维持的一种重要元素,是大脑和视网膜的重要构成成分。EPA 具有帮助降低胆固醇和甘油三酯的含量,促进体内饱和脂肪酸代谢,从而起到降低血液黏稠度,增加血液循环,提高组织供氧而消除疲劳,被认为是很有潜力的功能食品和天然药物。另外,海狗油中还含有一种其特有的多烯不饱和脂肪酸,即二十二碳五烯酸(DPA),被认为对心血管系统具有特殊的保健功效。徐世民等研究了分子蒸馏法富集海狗油中多不饱和脂肪酸的工艺方法,通过对物料流速、刮膜速率、真空度和蒸馏温度的有效控制,获得多种含有多不饱和脂肪酸的各级鱼油产品,海狗油产品中 EPA、DHA 和 DPA 的总含量为 54.86%,得率为 92.7%^[23]。

3.6 高碳醇的纯化 高碳脂肪醇是指 6 个碳原子以上的直链饱和醇,是合成表面活性剂、增塑剂及其他多种食品添加剂的基础原料。当前最受关注的是三十烷醇和二十八烷醇。它们具有增进耐力和精力、降血脂、改善心肌功能、减轻肌肉疼痛等功效,某些国家也将其作为营养保健剂,发展前景良好。Chen 等对米糠蜡中二十八烷醇和三十烷醇精制工艺进行了研究,试验表明,在蒸馏温度 150 ℃、压力 0.5 Torr 条件下,二十八烷醇和三十烷醇含量从原料的 25.4%、51.5% 分别提高到 37.6% (蒸馏物)和 72.6% (残留物)^[24]。

3.7 油脂脱酸 在油脂的深加工过程中,尚未精炼的各种粗油中,均含有一定数量的游离脂肪酸,从而影响油脂的风味和色泽以及保质期。传统脱酸方法中碱炼法和物理蒸馏法均具有一定的局限性。由于油脂酸值较高,碱炼法工艺中添加的碱量大,碱液与中性油的接触时间较长,增加了中性油的损害;物理蒸馏法气提脱酸,油脂较长时间处在高温状态下,降低了油脂的品质,而且某些有效成分也会伴随蒸气溢出,从而降低了油脂营养保健功能。姜绍通等利用分子蒸馏技术对酸值为 30.95 mg/gKOH 高酸值稻米油进行脱酸后,油脂的酸值下降到 1.01 mg/gKOH^[25]。Martinello 等利用分子蒸馏技术对葡萄籽油进行脱酸处理,研究表明,在物料流速 1.5 ml/min,蒸馏温度 220 ℃ 条件下,原料中游离脂肪酸含量由最初的 3% 降低到 0.1%^[26]。

4 发展前景

分子蒸馏技术是一项全新的现代化高新分离技术,已经在食品工业中得到广泛的应用和推广。在传统分离纯化技术应用中,天然食品原料往往受到高温的作用或由于加入其他添加物而发生物理化学反应,引起热敏性有效成分的破坏或残留其他有害物质,导致食品天然性的丧失。分子蒸馏技术的特点就是受热时间短、分离程度高、无有害物质残留,尽量保持食品的纯天然性,特别适用于高沸点、热敏性、易氧化物质的分离和保持天然提取物的原有品质。

在提倡崇尚自然、回归自然,天然绿色食品越来越受青睐的当今社会,分子蒸馏技术在食品工业上的应用会不断拓展和发展,特别是食品油脂、食品添加剂、保健食品方面的应用也将有更广阔的发展前景。

参考文献

- [1] CERMAK S C, JOHN A L, EVANGELISTA R L. Enrichment of decanoic acid in cuphea fatty acids by molecular distillation [J]. *Industrial Crops and Products*, 2007, 26: 93 - 99.
- [2] TOVAR L P T, MACIEL M R W, PINTO G M F, et al. Factorial design applied to concentrate bioactive component of cymbopogon citratus essential oil using short path distillation [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2010, 88: 239 - 244.
- [3] MARTINS P F, ITO V M, BATISTELLA C B, et al. Free fatty acid separation from vegetable oil deodorizer distillate using molecular distillation process [J]. *Separation and Purification Technology*, 2006, 48: 78 - 84.
- [4] AZCAN N, YILMAZ O. Microwave assisted transesterification of waste frying oil and concentrate methyl ester content of biodiesel by molecular distillation [J]. *Fuel*, 2013, 104: 614 - 619.
- [5] 普义鑫, 周文化, 任费燕, 等. 分子蒸馏精制槟榔油加工技术研究[J]. *粮食与油脂*, 2010(11): 14 - 16.
- [6] WU W L, WANG C, ZHENG J X. Optimization of deacidification of low-calorie cocoa butter by molecular distillation [J]. *LWT - Food Science and Technology*, 2012, 46: 563 - 570.
- [7] GUO Z G, WANG S R, GU Y L, et al. Separation characteristics of biomass pyrolysis oil in molecular distillation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2010, 76: 52 - 57.
- [8] JIANG S T, SHAO P, PAN L J, et al. Molecular distillation for recovering tocopherol and fatty acid methyl esters from rapeseed oil deodoriser distillate [J]. *Biosystems Engineering*, 2006, 93(4): 383 - 391.
- [9] 宋志华, 王兴国, 金青哲, 等. 分子蒸馏从大豆脱臭馏出物中提取维生素 E 的研究[J]. *粮油加工*, 2009(1): 79 - 81.

- [10] POSADA L R, SHI J, KAKUDA Y, et al. Extraction of tocotrienols from palm fatty acid distillates using molecular distillation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, 57(2): 220 - 229.
- [11] SHAO P, JIANG S T, YING Y J. Optimization of molecular distillation for recovery of tocopherol from rapeseed oil deodorizer distillate using response surface and artificial neural network models [J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2007, 85: 85 - 92.
- [12] 刘克海, 陈秋林, 谢晶, 等. 分子蒸馏法富集甜橙油特征香气成分[J]. *食品科学*, 2012, 33(10): 200 - 203.
- [13] CHEN Q Q, HU X F, WANG Y, et al. Enrichment of cuminaldehyde and p-menthe-1,4-dien-7-al in cumin (*Cuminum cyminum* L.) oil by molecular distillation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, 31(17): 23 - 29.
- [14] 王文渊, 张芸兰, 龙红萍, 等. 分子蒸馏技术分离纯化橘皮油中萜烯的研究[J]. *香料香精化妆品*, 2010(3): 9 - 12.
- [15] FREGOLENTE L V, FREGOLENTE P B L, CHICUTA A M, et al. Effect of operating conditions on the concentration of monoglycerides using molecular distillation [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2007, 85: 1524 - 1528.
- [16] 梁振明. 分子蒸馏单甘酯生产工艺[J]. *现代食品科技*, 2005, 21(1): 97 - 102.
- [17] WANG Y, ZHAO M, SONG K, et al. Separation of diacylglycerols from enzymatically hydrolyzed soybean oil by molecular distillation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2010, 75: 114 - 120.
- [18] BATISTELLA C B, MORASE E B, MACIEL F R, et al. Molecular distillation process for recovering and carotenoids from palm oil [J]. *Applied Biochemistry Biotechnology*, 2002, 98: 1149 - 1159.
- [19] 王芳芳, 江英, 苏丽娜. 应用分子蒸馏技术分离提纯辣椒红色素[J]. *食品科技*, 2009, 34(2): 196 - 199.
- [20] 呼晓妹, 王建中. 响应面法优化分子蒸馏提纯神经酸工艺的研究[J]. *中国粮油学报*, 2009, 24(6): 123 - 128.
- [21] 李婷婷, 吴彩娥, 许克勇, 等. 分子蒸馏技术富集猕猴桃籽油中 α -亚麻酸的研究[J]. *农业机械学报*, 2007, 38(5): 96 - 99.
- [22] 邱英华, 王玉海, 秦志喧, 等. 分子蒸馏法提纯蚕蛹 α -亚麻酸[J]. *粮油与油脂*, 2012(2): 23 - 25.
- [23] 徐世民, 刘颖, 胡晖. 分子蒸馏富集海狗油中多不饱和脂肪酸[J]. *化学工业与工程*, 2006, 23(6): 495 - 498.
- [24] CHEN F, WANG Z F, ZHAO G H, et al. Purification process of octacosanol extracts from rice bran wax by molecular distillation [J]. *Journal of Food Engineering*, 2007, 79: 63 - 68.
- [25] 姜绍通, 牛春祥, 庞敏, 等. 稻米油分子蒸馏脱酸工艺优化[J]. *食品科学*, 2012, 33(18): 1 - 5.
- [26] MARTINELLO M, HECKER G, PRAMPARO M D C. Grape seed oil deacidification by molecular distillation: Analysis of operative variables influence using the response surface methodology [J]. *Journal of Food Engineering*, 2007, 81(1): 60 - 64.

(上接第 6476 页)

- [10] 张淑贞, 卢朝军, 靳志丽, 等. 硼对烤烟生长及烟叶、烟种产质量影响的研究[J]. *作物研究*, 2007(4): 442 - 444.
- [11] 胡清源, 李力, 石杰, 等. 微波消解电感耦合等离子体质谱法同时测定烟草中 27 种元素[J]. *光谱学与光谱分析*, 2007, 27(6): 1021 - 1023.
- [12] 李明德, 肖汉乾, 余崇祥, 等. 湖南烟区土壤中微量元素状况及施肥效应研究[J]. *中国烟草学*, 2005(1): 25 - 27.

- [13] 朱列书, 阳正林, 邓正平. 南方稻田土植烟土壤 pH 值对烟叶质量的影响[C]//中国烟草学会 2006 年学术年会论文集. 广州: [出版者不详], 2007.
- [14] 郭培国, 陈建军, 李荣华. pH 值对烤烟根系活力及烤后烟叶化学成分的影响[J]. *中国农业科学*, 2000, 33(1): 39 - 45.
- [15] 胡国松, 郑伟, 王震东, 等. 烤烟营养原理[M]. 北京: 科学出版社, 1999.