

文章编号: 1000-2286(2006)05-0769-03

蜂胶 CO_2 超临界萃取研究

曾志将, 樊兆斌, 谢国秀, 颜伟玉

(江西农业大学 动物科学技术学院, 江西 南昌 330045)

摘要: 以正交试验方法, 取得了蜂胶 CO_2 超临界萃取最佳提取条件: 即萃取温度为 $46\text{ }^\circ\text{C}$ 、萃取压力为 25 MPa 、分离 1 温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 、分离 1 压力为 7 MPa 、萃取时间为 3 h 。发现加入 $5\% \sim 10\%$ 乙醇作为萃取的携带剂, 有利于提高蜂胶超临界萃取率; 同时发现 CO_2 超临界萃取是一种去除蜂胶原料中铅的有效方法, 但不能富集蜂胶中黄酮类化合物。

关键词: 蜂胶; CO_2 超临界萃取; 黄酮类; 铅

中图分类号: S896.6 文献标识码: A

Study on the CO_2 Supercritical Extraction of Propolis

ZENG Zhi-Jiang, FAN Zhao-Bin, XIE Guo-xiu, YAN Wei-Yu

(College of Animal Science and Technology, JAU, Nanchang 330045, China)

Abstract: By using method of statistics, the best factors of CO_2 supercritical extraction have been got. The result shows: the temperature and pressure of extraction are $46\text{ }^\circ\text{C}$ and 25 MPa , the temperature and pressure of separation 1 are $50\text{ }^\circ\text{C}$ and 7 MPa , the time of extraction is 3 h . We found when the $5\% \sim 10\%$ alcohol as reagent was put in propolis, it can increase the rate of CO_2 supercritical extraction of propolis. Simultaneously, the method of CO_2 supercritical extraction can eliminate plumbum in propolis, but it can not enrich flavonoid in propolis.

Key words: propolis; CO_2 supercritical extraction; flavonoid; plumbum

蜂胶是工蜂从植物幼芽或树干破伤部位采集来的树脂, 并混入上颚腺分泌物和蜂蜡等加工而成的一种具有芳香气味的胶状固体物^[1]。蜂胶的化学成分相当复杂, 它与所采集的植物种类有密切关系, 蜂胶的主要有效成分是黄酮类化合物, 蜂胶具有很强的抗菌性。蜂胶与其它蜂产品一样, 已在农业、医药、食品等方面广泛应用^[2~6]。

天然蜂胶中由于含有蜂蜡、蜂尸、木屑和泥沙等杂质, 在使用前, 应先进行去杂提取精制。传统方法是用乙醇浸出提取, 笔者系统研究了应用 CO_2 超临界萃取技术萃取蜂胶相关问题, 现报道如下。

1 材料与方 法

1.1 蜂胶

蜂胶由南京九蜂堂蜂业有限公司提供。

1.2 主要仪器

南通市华安超临界萃取有限公司生产的 HA120-50-01 型超临界萃取仪。

收稿日期: 2006-02-15 修回日期: 2006-06-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (30560114)

作者简介: 曾志将 (1965-) 男, 教授, 博士, 主要从事蜜蜂教学与研究工作; E-mail: bees1965@sina.com

1.3 实验方法

1.3.1 蜂胶萃取方案 选取萃取温度、萃取压力、分离 1 温度、分离 1 压力和萃取时间 5 个因素, 3 个水平进行正交实验, 具体见表 1。分离 2 压力: 5~6 MPa; 分离 2 温度为: 35 °C。

1.3.2 不同含量乙醇作为携带剂进行萃取试验 依据以上最佳萃取条件, 分别以蜂胶原料质量占 0 5%, 10%, 15% 的 95% 乙醇作为携带剂, 进行萃取试验。

1.3.3 蜂胶中黄酮类化合物含量测定 以芦丁为标准物, 测定蜂胶中黄酮类化合物含量。

1.3.4 蜂胶中铅含量测定 应用原子吸收分光光度计测定蜂胶中铅含量。

表 1 蜂胶正交试验因素

Tab 1 The factors of statistics in Propolis

因素	A	B	C	D	E
水平	萃取温度 / °C	萃取压力 / MPa	分离 1 温度 / °C	分离 1 压力 / MPa	萃取时间 / h
1	38	20	35	6	2.5
2	42	25	40	7	3.0
3	46	30	45	8	3.5
4	50	35	50	9	4.0

2 实验结果

2.1 蜂胶正交萃取试验结果

蜂胶正交萃取试验结果和分析见表 2 和表 3。

表 2 蜂胶 CO₂ 超临界萃取结果

Tab 2 The result of CO₂ supercritical extraction of Propolis

实验号	A	B	C	D	E	分离 1 萃取率 / %	分离 1 黄酮含量 / %	黄酮总萃取率 / %
1	1	1	1	1	1	6.96	3.07	0.2137
2	1	2	2	2	2	17.12	3.15	0.5394
3	1	3	3	3	3	20.04	3.85	0.7721
4	1	4	4	4	4	10.12	3.73	0.3773
5	2	1	2	3	4	0	0	0
6	2	2	1	4	3	0	0	0
7	2	3	4	1	2	21.25	3.24	0.6875
8	2	4	3	2	1	10.04	4.85	0.6812
9	3	1	3	4	2	9	3.56	0.3206
10	3	2	4	3	1	21.75	4.01	0.8726
11	3	3	1	2	4	0	0	0
12	3	4	2	1	3	0	0	0
13	4	1	4	2	3	23.20	4.76	1.1040
14	4	2	3	1	4	10.32	4.06	0.4188
15	4	3	2	4	1	0	0	0
16	4	4	1	3	2	0	0	0
T ₁	1.9025	1.6383	0.2137	1.3200	1.7675			5.9872
T ₂	1.3687	1.8308	0.5394	2.3246	1.5475			
T ₃	1.1932	1.4596	2.1927	1.6447	1.8761			
T ₄	1.5228	0.0585	3.0414	0.6979	0.7961			
X ₁	0.4756	0.4096	0.05342	0.33	0.4419			
X ₂	0.3420	0.4577	0.1348	0.5811	0.38687			
X ₃	0.2983	0.3649	0.5482	0.4712	0.4690			
X ₄	0.3807	0.2646	0.7603	0.1745	0.1990			
R	0.1773	0.1937	0.70975	0.4066	0.27			

注: 原料蜂胶 1 用 75% 酒精提取, 提取率为 48.30%; 原料蜂胶黄酮含量 8.05%。

从表 2 可知: 蜂胶 CO₂ 超临界萃取率最高达 23.20%, 但提取蜂胶中黄酮含量最高只有 4.85%, 都低于原料蜂胶黄酮含量 (8.05%)。这说明 CO₂ 超临界萃取技术, 在萃取蜂胶时, 不能富集蜂胶中黄酮类化合物。

从表 3 可知: 各因素之间差异不显著, 所以我们根据直观分析法中的 R 值来制定最佳方案, 根据正交试验表可知 R_c > R_b > R_e > R_d > R_a, 故 C 和 D 因素对试验结果影响较大, 其他几个因素可以根据实际情况制定合理的数值, 最后我们选择 A₃ B₃ C₄ D₂ E₃, 即萃取温度: 46 °C; 萃取压力: 25 MPa; 分离 1 温度: 50 °C; 分离 1 压力: 7 MPa; 萃取时间: 3 h

表 3 方差分析

Tab 3 The analysis of variance

方差来源	差方和 S	自由度 f	离均差 MS	F 值	显著性
A	0.068 47	3	0.022 8	0.76	不显著
B	0.081 28	3	0.027 1	0.90 2	不显著
C	0.157 0	3	0.052 3	1.74 2	不显著
D	0.344 2	3	0.114 7	3.82 0	不显著
E	0.177 7	3	0.059 23	1.97 2	不显著
e	1.201 15	4	0.300 29		
总合	2.029 8	19			

表 4 乙醇对 CO₂ 超临界萃取结果的影响

Tab 4 The alcohol effect the result of CO₂ supercritical extraction

实验号	加入乙醇含量 %	分离 1 萃取率 %	分离 1 黄酮含量 %	黄酮总萃取率 %
1	0	17.40	2.73	0.475 7
2	5	22.15	3.09	0.684 7
3	10	24.15	2.95	0.713
4	15	24.85	2.80	0.695 8

注: 原料蜂胶 2 用 75% 酒精提取, 提取率为 44.38%; 原料蜂胶黄酮含量 5.88%。

2.2 不同含量乙醇作为携带剂萃取结果

不同含量乙醇作为携带剂萃取结果见表 4。

从表 4 可知: 随着加入乙醇含量提高, 蜂胶 CO₂ 超临界萃取率也随之增大, 但萃取蜂胶中黄酮含量以 5% 乙醇时最高 (3.09%)。在应用 CO₂ 超临界萃取技术萃取蜂胶时, 为

为了提高萃取率和尽量多萃取蜂胶中黄酮, 建议加入 5% ~ 10% 乙醇作为萃取的携带剂。

另外从表 2 和表 4 可见, 不同原料蜂胶, 由于含纯胶量和所含黄酮含量不同, 也会影响蜂胶 CO₂ 超临界萃取率和黄酮提取率。因此, 在选购蜂胶时, 要严把蜂胶质量关。

2.3 蜂胶 CO₂ 超临界萃取除铅效果

蜂胶 CO₂ 超临界萃取除铅效果见表 5。

从表 5 可见, 尽管蜂胶原料中含铅达 0.090 78 mg/kg, 但 CO₂ 超临界提取的蜂胶中由于含量低, 原子吸收分光光度计检测不出, 这说明应用 CO₂ 超临界萃取技术去除蜂胶原料中的铅, 是一种有效方法。

表 5 蜂胶 CO₂ 超临界提取除铅结果

Tab 5 The result of eliminating plumbum of CO₂ supercritical extraction of propolis

蜂胶样品	铅含量 /mg·kg ⁻¹
蜂胶原料	0.090 78
超临界提取的蜂胶	铅含量检测不出

3 讨论

(1) 不同含量乙醇作为萃取的携带剂, 对蜂胶中黄酮提取率的影响, 还需进一步深入研究。

(2) 我们所得到的 CO₂ 超临界萃取最佳条件与以往的研究结果有所差异^[7, 8], 这可能是超临界萃取设备型号和生产厂家不同造成的。

参考文献:

[1] 陈盛禄. 中国蜜蜂学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2001.
 [2] 李英华, 胡福良. 蜂胶抗癌功效成分及功能性食品开发[J]. 中国养蜂, 2001(6): 26—28.
 [3] 柴家前, 王玲, 庞昕. 纳米蜂胶颗粒对鸡免疫器官功能的影响[J]. 畜牧兽医学报, 2002(4): 412—416.
 [4] 曾志将, 汪礼国, 谢国秀, 等. 蜂花粉多糖对大鼠降血脂效果研究[J]. 江西农业大学学报, 2004, 26(3): 406—408.
 [5] 郑云林, 李琳, 曾志将, 等. 蜂花粉蜂胶复合制剂对猪肉品质及风味的影响研究[J]. 江西农业大学学报, 2004, 26(5): 778—780.
 [6] 汪礼国, 陆水明, 刘三凤, 等. 蜂花粉多糖对肉鸡生产性能及免疫性能的影响[J]. 江西农业大学学报, 2005, 27(3): 450—453.
 [7] 韩玉谦, 隋晓, 冯晓梅, 等. 超临界 CO₂ 萃取蜂胶有效成分的研究[J]. 精细化工, 2003(7): 422—424.
 [8] 吴晓闻. 神奇蜂胶[J]. 养蜂科技, 2004(增刊): 8—22.