麦饭石吸附除蜂胶中重金属铅的研究

(南昌大学生物技术系,南昌 330047) 于化泓
(无锡恒昇保健食品有限公司,无锡 214123) 李力桦

摘要:以麦饭石等为材料去除蜂胶中重金属铅,结果表明,pH在中性附近时效果最好(铅 $\leq 0.2\text{mg/kg}$),且蜂胶有效成分黄酮类化合物损失 $\leq 5\%$,因此,本研究在蜂胶生产中具有重要的应用价值。

关键词:蜂胶,重金属,铅,黄酮类化合物

中图分类号:TS201.6 文献标识码:A

文章编号:1002-0306(2004)12-0099-02

由于蜂胶中有较高的铅含量(铅 $\geq 5\text{mg/kg}$),长期服用未除铅蜂胶势必造成慢性铅中毒,因此,蜂胶生产加工中除铅是个关键控制点。

麦饭石富含人体所必需的微量元素,具有优良的保健功能;同时,其对重金属、腐殖酸等人体有害物质有很好的吸附作用^[1]。目前,麦饭石在保健食品、饲料和污水处理等方面有广泛的应用^[2],但在蜂胶除铅领域尚无研究报道。笔者根据麦饭石的特性和蜂胶中铅的存在特点等进行深入研究,旨在探讨一种有效的除铅方法,以应用于蜂胶的提纯生产中。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

麦饭石 江西产,样品经破碎过20目和60目筛,取20~60目中间筛份;蜂胶 无锡恒昇保健食品有限公司提供。

pH计 原子吸收分光光度计。

1.2 实验方法

1.2.1 蜂胶液制备 取500g蜂胶,用5倍95%乙醇浸提48h,定时搅拌。然后用200目滤网过滤,滤液在4℃冰箱中放置过夜后趁冷300目再次过滤,滤液备用,用pH计测得其pH为6.7。

1.2.2 麦饭石预处理 将麦饭石粉碎过20~60目筛,取20~60目中间筛份,用蒸馏水反复洗涤后用pH5.0~5.5的水浸泡24h,过滤、蒸馏水冲洗后烘干备用。预处理好的麦饭石装入 $d=5\text{cm}$ 、 $L=80\text{cm}$ 的玻璃

柱中,柱两端敞口,底端用100目滤网封底,底部装有阀门,顶端接圆形漏斗。

1.2.3 蜂胶液处理 取8份蜂胶液各200mL,依次标号1、2、3、4、5、6、7、8。将标号是1、2的蜂胶液经1mol/L盐酸调pH至4.5,搅拌后由漏斗分别流过麦饭石柱,由底端过滤网流出,流速控制为20mL/min左右,收集滤液,每次流出一份蜂胶液后换麦饭石。将所有滤液分别真空浓缩成固体蜂胶。将标号为3、4的蜂胶液经1mol/L盐酸调pH至6.0,搅拌后经漏斗分别流过麦饭石柱中,收集滤液,每次流出一份蜂胶液后换一次麦饭石,将所有滤液分别真空浓缩成固体蜂胶。将标号是5、6的蜂胶液不进行pH调节(原pH=6.7),由漏斗分别过麦饭石柱后真空浓缩至固体蜂胶。将标号是7、8的蜂胶液直接真空浓缩成固体蜂胶,做对照样。

分别测各标号浓缩后固体蜂胶中重金属铅含量和黄酮类化合物含量。

1.3 黄酮类化合物测定方法

精密称取芦丁12.5mg,置于25mL容量瓶中,加甲醇适量使其溶解,稀释至刻度,摇匀备用。精密吸取该标准液0.05、0.125、0.25、0.375、0.5、0.75、1.0mL,分别置于20mL刻度试管中,分别加甲醇至2.5mL,加入0.1mol/L AlCl_3 -甲醇溶液10mL,摇匀,以试剂空白对照,于420nm处测定吸光度。以吸收度(Y)对芦丁浓度X($\mu\text{g/mL}$)回归,得回归方程 $y=5.0058x+0.0464$, $r=0.9902$ 。

精密吸取上述蜂胶液2.5mL,加入0.1mol/L AlCl_3 -甲醇溶液10mL,摇匀,以试剂空白对照,于420nm处测定吸光度,代入回归方程计算蜂胶黄酮类化合物含量。

1.4 铅含量测定方法

采用火焰原子吸收光谱法。

1.4.1 标准曲线的绘制 取铅标准溶液(100mg/kg)0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、6.00、8.00mL,分别置于10mL刻度试管中,用0.5mol/L HNO_3 定容至刻度。原子吸收分光光度计预热10min后,于283.3nm左右测吸

收稿日期:2004-05-11

作者简介:于化泓(1964-),女,副教授,硕士生导师,研究方向:生物化学和食品营养保健。

光值,绘制成标准曲线。

1.4.2 蜂胶铅含量测定 准确称取样品 0.50g,经灰化后用 0.5mol/L HNO₃ 溶解,转移至 25mL 容量瓶里,并用 0.5mol/L HNO₃ 定容。用原子吸收分光光度计测吸光值,然后计算铅含量。

2 结果与讨论

2.1 蜂胶液处理方式对铅及黄酮类化合物含量的影响

结果见表 1。

标号	pH	是否流经麦饭石柱	铅(mg/kg)	黄酮类化合物(%)	平均黄酮类化合物(%)
1	4.5	是	0.62	8.28	8.33
2	4.5	是	0.56	8.41	
3	6.0	是	0.28	8.33	8.30
4	6.0	是	0.22	8.26	
5	6.7	是	0.14	8.37	8.43
6	6.7	是	0.12	8.48	
7	6.7	否	2.62	8.52	8.54
8	6.7	否	2.40	8.56	

2.2 讨论

由表 1 可发现,在 pH4.5 时,麦饭石对重金属离子的吸附率较低,而当 pH>4.5 时,其吸附率显著增大。高效江等研究表明,因为在酸性条件下,带负电

荷的麦饭石颗粒表面容易吸附溶液中的氢离子, H⁺ 占据了吸附重金属离子的位置,同时也使得麦饭石颗粒表面负电荷减少,从而降低了麦饭石与带正电荷的重金属离子间的结合能力和吸附率。当 pH>5.0 时,重金属离子发生水解变成带正电荷的 MOH⁺,而麦饭石颗粒表面带大量负电荷,从而有利于麦饭石颗粒与 MOH⁺ 的静电结合(络合吸附),同时 MOH⁺ 和 SiOH 之间也容易形成氢键^[3],因此,使得在近中性和弱酸性条件下,麦饭石对重金属离子的吸附率增加。

由表 1 黄酮类化合物含量结果可发现,在不同 pH 条件下,麦饭石对蜂胶黄酮类化合物吸附差异不明显,且麦饭石对黄酮类化合物的最大吸附量<5%。

因此,麦饭石在蜂胶除铅工艺中有重要的应用价值。

参考文献:

- [1] 王强.麦饭石对腐殖酸及重金属离子的吸附作用[J].地质科技情报,1998,17(3):59~62.
- [2] 王银叶,等.活性麦饭石孔结构的探讨及应用[J].天津化工,2003,17(2):7~9.
- [3] 高效江,等.麦饭石对重金属离子吸附作用研究[J].环境污染与防治,1997,19(4):4~7.

(上接第 98 页)

实验次序	干燥时间(s)	干燥情况	样品的颜色(偏红程度)	样品的水分含量(%)
1	150	+++	6.63	0.7
2	90	++	4.30	1.02
3	<60	+	4.16	1.24

的颜色较浅,且干燥时间<60s 和 90s 时,样品的颜色差异不大(相差 0.14),而 90s 时样品干燥的情况较好,因此,选择 90s 作为样品干燥的时间。干燥时间对样品的水分含量也有影响,由于要求固体蜂蜜的水分含量<3%,在研究时间范围内全能达到要求,因此,可以认为在此时间段中,干燥时间对样品的水分含量可忽略不计。

3 结论

固体蜂蜜的配方(干粉中):蜂蜜含量为 60%,乙酰化淀粉为 35%;交联淀粉为 3%;纤维素为 1.5%;干燥前样品的水分含量为 35%。初步确定固体蜂蜜的生产工艺条件:滚筒表面温度为 135~140℃,干燥时间(物料停留的时间)为 90s。

参考文献:

- [1] 黄伟坤.蜂产品加工[M].北京:中国轻工业出版社,2001.
- [2] Luis Cisneros-zevallos, Mikal E saltveit, John M Krochta. Hygroscopic Coatings Control Surface White Discoloration of Peeled (Minimally Processed) Carrots Durings Storage [J]. Journal Of Food Science,1997,62:363~366.
- [3] 林弘通(日)著,陶云章译.乳粉制造工程[M].北京:中国轻工业出版社,1987.
- [4] 国标 5413-85.
- [5] 无锡轻工学院,天津轻工学院合编.食品分析[M].北京:中国轻工业出版社,1994.
- [6] Bateson, et al. Methods for Drying Honey and Molasses [P]. United State Patent,1990:4919956.
- [7] Szejtli, et al. Honey Powdwer Preserving Its Natural Aroma Components[P]. United State Patent,1985:4529608.
- [8] Schanze. Method For The Preparation of Powdweized Honey Products, The Products Obtained According To The And Their Use[P]. United State Patent,1985:4504516.
- [9] 刘亚伟.淀粉生产及其深加工技术[M].北京:中国轻工业出版社,2001.
- [10] 申国其,杨芳,候建丽.滚筒干燥技术在食品加工中的应用[J].食品科学,1994(12):43~48.