

# 胭脂虫蜡的提取分离及初步精制

郑 华, 张 弘\*, 甘 瑾, 唐莉英, 赵 虹, 卢艳民, 马李一, 张忠和

(中国林业科学研究院资源昆虫研究所, 国家林业局资源昆虫培育与利用重点实验室, 云南 昆明 650224)

**摘 要:** 为提高胭脂虫全虫利用价值, 开发昆虫蜡新资源, 用几种常见有机溶剂对胭脂虫蜡进行加热回流提取和精制。结果表明, 胭脂虫蜡提取宜选择二甲苯或四氯化碳为溶剂, 提取率可达 2.95%~2.97%; 二甲苯提取物经无水乙醇(单级)精制处理, 可得到熔点 85.0℃、白度 80.4% 的胭脂虫蜡; 四氯化碳提取物经二甲苯-石油醚-无水乙醇(三级)精制处理, 可得到熔点 84.3℃、白度 82.2% 的胭脂虫蜡; 上述精制产品的熔点和白度同其他常见昆虫蜡精制品接近或一致。

**关键词:** 胭脂虫; 蜡; 提取; 分离; 精制

## Extraction and Preliminary Purification of Cochineal Wax

ZHENG Hua, ZHANG Hong\*, GAN Jin, TANG Li-ying, ZHAO Hong, LU Yan-min, MA Li-yi, ZHANG Zhong-he  
(Key Laboratory of Cultivation and Utilization of Resource Insects, State Forestry Administration, Research Institute of Resources Insects, Chinese Academy of Forestry, Kunming 650224, China)

**Abstract:** For the comprehensive utilization of cochineal and the development of new insect wax resource, several common organic solvents were taken to extract cochineal wax. Xylene and carbon tetrachloride were two efficient solvents for the extraction of cochineal wax with a yield of 2.95% — 2.97%. A cochineal wax product with 85.0 °C melting point and 80.4% whiteness could be obtained from the xylene extract by the single-stage treatment with absolute ethanol, while the three-stage treatment with xylene, petroleum ether and ethanol yielded a product with 84.3 °C melting point and 82.2% whiteness. The melting point and the whiteness of the two products both were similar to those of other common insect wax products.

**Key words:** cochineal; wax; extraction; isolation; purification

中图分类号: TS202.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2009)16-0162-04

生物蜡是一类重要的天然食品添加剂, 主要来自植物和昆虫, 也有源于哺乳动物者。

昆虫是地球上最丰富的生物资源, 种群数量极其庞大, 远多于植物<sup>[1]</sup>。许多昆虫体具有蜡腺, 例如蚱虫, 其“最大特点是虫体具有多种蜡腺, 能分泌大量蜡质”<sup>[2]</sup>。蚱虫类群中有紫胶虫、白蜡虫等著名的资源昆虫, “它们的蜡分泌物在我国早就被人工开发应用, 成为工业、医药的宝贵生物原料”, 其化学研究具有十分重要的意义<sup>[2]</sup>。从食品科学意义上看, 昆虫蜡安全无毒, 可供涂釉、上光等, 是高级的被膜剂<sup>[3]</sup>, 广泛应用于水果涂膜保鲜、焙烤制品上光增色、食品香料和色素的载体及稀释剂等, 具有维持水果原有风味及营养成分、阻止因微生物侵袭而劣化变质、保持色泽悦目、保证人

体食用健康等功效。

胭脂虫也是经济价值极高的蚱虫, 我国无自然分布。中国林业科学研究院资源昆虫研究所自 2000 年起陆续从墨西哥、秘鲁等地引进良种胭脂虫, 在国内繁育成功<sup>[4-9]</sup>, 并对其虫体主要化学组成物质进行了分析测定<sup>[10]</sup>, 初步探索了虫体中甲壳素的提取工艺<sup>[11]</sup>, 对其虫体蜡分泌物中的聚酮萘醌型色素<sup>[2]</sup>进行了提取、精制、测定及稳定性研究<sup>[12-15]</sup>。国内亦有其他文献用不同方法研究了有关该色素的性质、检测和提取加工条件<sup>[16-26]</sup>, 但有关胭脂虫蜡的报道仅限于中国林业科学研究院资源昆虫研究所郑华等<sup>[10]</sup>测定的 2 个不同虫种中的蜡质含量, 以及张建云等<sup>[27]</sup>测定的同一虫种在 3 种不同气候类型及养殖方式下的胭脂虫蜡差异。大力开发利用昆虫蜡分泌物中的蜡

收稿日期: 2009-03-12

基金项目: “十一五” 国家科技支撑计划项目(2006BAD06B07)

作者简介: 郑华(1971—), 男, 副研究员, 博士后, 主要从事天然生物资源化学加工及可持续综合开发利用研究。

E-mail: hua-zheng@sohu.com

\* 通讯作者: 张弘(1963—), 男, 研究员, 主要从事林产生物资源化学开发利用研究。E-mail: kmzhong@163.com

质,对于进一步提高昆虫资源的全虫综合利用效率,拓展昆虫产业方向,具有积极意义,前景广阔。但直到2004年,我国“除了紫胶虫和白蜡虫的研究之外,在其他蛭虫类群蜡泌物的研究上一直处于空白”<sup>[2]</sup>,对非蛭虫类昆虫蜡的研究利用则以黄蜡(即蜂蜡或蜜蜡,相对于“白蜡”而言<sup>[28]</sup>)为主。为此,本研究对胭脂虫蜡的提取分离工艺进行初步探索,期望对胭脂虫提取红色素时原料前处理脱蜡以及食品添加剂用昆虫蜡产品的开发研究提供新资源、新思路。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

胭脂虫雌成虫干体,引自秘鲁,由中国林业科学研究院资源昆虫研究所滇中高原试验站提供。虫白蜡、紫胶蜡、蜂蜡样品由本研究课题组进行其他研究时通过粗蜡精制而得。

无水乙醇、石油醚、二甲苯、四氯化碳均为国产分析纯。

### 1.2 仪器与设备

PL203型电子分析天平、HR83P型快速水分测定仪 梅特勒-托利多(中国)有限公司;250ml索氏提取器;DZKW型电热恒温水浴锅 北京市永光明医疗仪器厂;101A-I型电热鼓风干燥箱 上海实验仪器厂有限公司;DZF-IB型真空干燥箱 上海精胜科学仪器有限公司;SGW X-4型显微熔点测定仪 上海精密科学仪器有限公司;SBDY-1型数显白度仪 上海悦丰仪器仪表有限公司;WSL-2A型比较测色仪 上海现科仪器有限公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 胭脂虫蜡提取溶剂的选择

称取约2g胭脂虫干体,测定水分含量。选同批次原料再称取16份胭脂虫干体,每份约100g,扣除其中水分,以每份原料的干基质量作为后续计算基准。分别以无水乙醇、石油醚、二甲苯、四氯化碳等4种常用有机溶剂在索氏提取器中加热并充分回流提取(16份试样分4个组别编号,无水乙醇提取组为A<sub>1</sub>~A<sub>4</sub>,石油醚提取组为B<sub>1</sub>~B<sub>4</sub>,二甲苯提取组为C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>,四氯化碳提取组为D<sub>1</sub>~D<sub>4</sub>),将提取物完全移出并干燥,计算提取率,各组别4份试样的提取率取算术平均值。测定16份提取物的主要物性指标(熔点、白度和色度)。选择其中提取率、白度和熔点都较高者进行溶剂法精制处理。

#### 1.3.2 胭脂虫蜡的溶剂法精制

将1.3.1节中筛选出的溶剂提取物按同组别分别混合均匀,每组重新均分为3份,二甲苯提取组编号为C<sub>r</sub>、C<sub>s</sub>、C<sub>t</sub>,四氯化碳提取组编号为D<sub>r</sub>、D<sub>s</sub>、D<sub>u</sub>,编号中的下标r表示无水乙醇(单级)精制,s表示石油醚-无水乙醇(二级)精制,t表示四氯化碳-石油醚-无水乙醇(三级)精制,u表示二甲苯-石油醚-无水乙醇(三级)精制,精制级数即先后使用了几种溶剂,每级精制完毕均进行干燥。精制时采用直接加热回流装置,试样与溶剂的质量体积比为1:4,用所选溶剂按上述不同精制级数和溶剂先后顺序分别溶解C<sub>r</sub>、C<sub>s</sub>、C<sub>t</sub>、D<sub>r</sub>、D<sub>s</sub>、D<sub>u</sub>中的蜡,趁热过滤,将蜡与杂质分离,精制完毕后测定物性指标(熔点、白度和色度),并根据上述物性指标比较不同精制级数和溶剂先后顺序的处理效果。同时测定虫白蜡、紫胶蜡、蜂蜡样品的白度,以便进行对比。

## 2 结果与分析

表1 不同溶剂对胭脂虫体的提取率  
Table 1 Extraction yields of cochineal wax by various organic solvents

项目	无水乙醇				石油醚				二甲苯				四氯化碳			
	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>	B <sub>4</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>
原料质量(干基, g)	88.9433	89.7138	88.9485	88.9476	89.8667	89.8650	89.8619	89.8672	91.2321	91.9319	91.2334	91.2355	90.4634	90.4623	90.4638	90.4626
提取物质量(g)	5.4789	5.4636	5.7639	5.6393	1.0425	1.0334	0.9795	1.0784	2.5636	3.1533	2.6366	2.5090	2.6144	2.6053	2.8587	2.5963
提取率(%)	6.16	6.09	6.48	6.34	1.16	1.15	1.09	1.20	2.81	3.43	2.89	2.75	2.89	2.88	3.16	2.87
提取率平均值(%)	6.26				1.15				2.97				2.95			

表2 不同溶剂提取物的熔点、白度和色度  
Table 2 Melting point, whiteness and Lovibond color of cochineal wax extracts by various solvents

项目	无水乙醇				石油醚				二甲苯				四氯化碳			
	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>	B <sub>4</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>
熔点(℃)	49.3	44.8	46.4	47.6	81.2	70.5	79.2	79.1	80.6	78.8	79.9	79.2	78.8	78.3	79.5	81.4
白度(%)	0.1	0.3	0.4	0.6	72.4	65.4	67.9	61.3	71.3	60.7	60.4	61.4	60.4	60.9	60.2	73.5
色度(Lovibond单位)	4.2R/8.6Y	2.6R/1.8Y	2.1R/1.6Y	1.2R/1.2Y	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

注:测色度值时B/N(蓝/中性灰度)均为0.1B/0.0N,数据用R/Y(红/黄)表示;“—”表示无读数。

## 2.1 胭脂虫蜡提取溶剂的选择

分别采用无水乙醇、石油醚、二甲苯、四氯化碳对胭脂虫干虫体进行回流提取的提取率如表1所示。

由表1可见,用4种溶剂分别提取胭脂虫蜡时,石油醚的提取率最低,因此不选择其提取物用于后续精制处理。无水乙醇的提取率最高,用肉眼观察,其提取物外观及颜色明显带有较深的胭脂虫色素红色,且根据表2~4评价其熔点、白度和色度,可知其熔点与白度明显低于其他常见昆虫蜡和植物蜡,而色度值较高,表明其以非蜡成分为主;此外,结合相关文献报道<sup>[17]</sup>可初步确定,无水乙醇提取物主要成分为色素,因此,其提取物含蜡少而杂质多,也不宜作为后续精制处理试样。二甲苯和四氯化碳的提取率均为中等,熔点、白度接近或高于其他常见昆虫蜡和植物蜡,色度则难以测出,因此选用其提取物进行后续精制。

表3 一些常见天然昆虫蜡和植物蜡的熔点质量指标<sup>[3]</sup>

Table 3 Melting point of waxes from common insects and plants<sup>[3]</sup>

天然蜡	虫白蜡			紫胶蜡	蜂蜡	巴西棕榈蜡	甘蔗蜡	小蜡烛树蜡
名称	头蜡	二蜡	三蜡					
熔点(°C)	82~85	81~83.5	≥80	75~86	62~65	80~86	65~80	68~73

表4 本研究测定的部分昆虫蜡白度

Table 4 Whiteness of some insect waxes determined in this study

天然蜡名称	虫白蜡	紫胶蜡	蜂蜡(白)	蜂蜡(黄)
白度(%)	51.8~56.3	5.9~8.5	15.9~8.2	4.0~5.9

## 2.2 胭脂虫蜡的溶剂法精制

二甲苯提取物和四氯化碳提取物按1.3.2节方法进行精制,其熔点和白度测定值见表5。由表5可见,C组试样中熔点、白度最高者均为C<sub>r</sub>,D组试样中熔点、白度最高者均为D<sub>a</sub>。即较佳提取分离与精制工艺为:采用二甲苯提取粗蜡后,经无水乙醇(单级)精制处理,可得到熔点85.0℃、白度80.4%的胭脂虫蜡;或采用四氯化碳提取粗蜡后,经二甲苯-石油醚-无水乙醇(三级)精制处理,可得到熔点84.3℃、白度82.2%的胭脂虫蜡。而比较C<sub>r</sub>和D<sub>a</sub>,前者熔点略高于后者,后者白度又略高于前者,表明两种工艺条件各有所长,但样品C<sub>r</sub>采用无水乙醇(单级)精制方式的操作环节相对较少。

表5 溶剂精制后的胭脂虫蜡熔点与白度

Table 5 Melting point and whiteness of cochineal wax purified by selected solvents

试样号	C <sub>r</sub>	C <sub>s</sub>	C <sub>t</sub>	D <sub>r</sub>	D <sub>s</sub>	D <sub>a</sub>
熔点(°C)	85.0	83.5	83.4	82.6	82.1	84.3
白度(%)	80.4	75.0	67.5	64.2	71.0	82.2

C、D组试样精制后的胭脂虫蜡得率如表6所示。

表6 溶剂精制后的胭脂虫蜡得率

Table 6 Yields of cochineal wax purified by selected solvents

试样号	C <sub>r</sub>	C <sub>s</sub>	C <sub>t</sub>	D <sub>r</sub>	D <sub>s</sub>	D <sub>a</sub>
对粗蜡得率(%)	95.1	93.4	93.4	92.7	92.1	91.3
对干虫体得率(干基, %)	2.82	2.77	2.77	2.74	2.72	2.77

由表6可见,精制后胭脂虫蜡的损失较少,在确保熔点、白度等物性指标较粗蜡有所提升的基础上,初步研究表明上述精制工艺条件适宜。而针对所选溶剂的环保性问题,鉴于胭脂虫蜡在全虫化学成分中所占总量较低,目前在实验室(具备溶剂回收、通风橱等设施)处理即可完成,且精制工艺的最后溶剂环节均采用乙醇浸提,不会造成严重环境安全事故,但后续研究尚需深入改善工艺条件,使之更加清洁、绿色化。

## 3 结 论

3.1 以二甲苯、四氯化碳为溶剂,均可充分有效地从胭脂虫体中提取出含蜡组分,提取率平均达2.95%~2.97%。而采用石油醚对胭脂虫蜡进行提取,其提取率较低,平均为1.15%。乙醇主要溶出色素类成分,不宜用于粗蜡的提取分离。

3.2 二甲苯提取的粗蜡经无水乙醇(单级)精制处理,可得到熔点85.0℃、白度80.4%的胭脂虫蜡;四氯化碳提制的粗蜡经二甲苯-石油醚-无水乙醇(三级)精制处理,可得到熔点84.3℃、白度82.2%的胭脂虫蜡。

3.3 利用上述两种较佳精制工艺得到的胭脂虫蜡产品在熔点、白度等物性指标方面不低于虫白蜡、紫胶蜡、蜂蜡等其他常见昆虫蜡精制品。

## 参考文献:

- [1] 陈晓鸣. 资源昆虫学研究进展[M]. 昆明: 云南科技出版社, 1999.
- [2] 谢映平, 薛皎亮, 张艳峰, 等. 蛱蝶蜡分泌物的化学研究进展[J]. 昆虫知识, 2004, 41(6): 512-518.
- [3] 凌关庭. 天然食品添加剂手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [4] 张忠和, 石雷, 徐珑峰, 等. 世界胭脂虫的研究和利用概况[J]. 林业科学研究, 2002, 15(6): 719-726.
- [5] 张忠和, 石雷, 徐珑峰. 胭脂虫的形态分类及生物学特性概述[J]. 西南林学院学报, 2002, 22(4): 67-71.
- [6] 李志国, 赵杰军, 张建云, 等. 胭脂虫与胭脂虫色素的利用[J]. 食品工业科技, 2007, 28(7): 225-228.
- [7] 李志国, 张建云, 赵杰军, 等. 胭脂虫及其加工利用概述[J]. 中国食品添加剂, 2008(5): 54-60.
- [8] 张建云, 李志国, 赵杰军, 等. 中国胭脂虫发展现状概述[J]. 西南农业学报, 2007, 20(3): 560-564.
- [9] 张建云, 李志国, 赵杰军, 等. 胭脂虫质量的研究[J]. 天然产物研究与开发, 2007, 19(3): 484-490.
- [10] 郑华, 唐莉英, 卢艳民, 等. 胭脂虫虫体主要化学组成分析[J]. 食品科学, 2008, 29(11): 510-513.
- [11] 郑华, 张弘, 陈晓鸣. 胭脂虫甲壳素的提取工艺研究[J]. 食品科学,

- 2009, 30(2): 107-109.
- [12] 卢艳民. 胭脂虫红色素提取与精制研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2009.
- [13] 卢艳民, 周梅村, 郑华, 等. 超滤膜精制胭脂虫红色素的研究[J]. 食品科学, 2008, 29(9): 196-198.
- [14] 张建云, 李志国, 赵杰军, 等. 胭脂红测定方法及稳定性研究[J]. 食品科学, 2007, 28(8): 321-326.
- [15] 张弘, 郑华, 陈军, 等. 胭脂虫红色素稳定性研究[J]. 食品科学, 2008, 29(11): 59-64.
- [16] 高蓝, 李浩明. 胭脂虫红色素资源及其利用[J]. 中国食品添加剂, 2004 (4): 86-89.
- [17] 张津凤, 武彦文, 王瑞. 食用天然红色素胭脂虫红的性质研究[J]. 江苏调味副食品, 2006, 23(2): 17-19, 33.
- [18] 王素芳, 俞超, 王忠华. 天然色素: 胭脂虫红色素[J]. 药物生物技术, 2007, 14(2): 153-156.
- [19] 方晓春, 汪财生, 王忠华, 等. 高效液相色谱法测定胭脂红酸的研究[J]. 分析实验室, 2008, 27(7): 72-74.
- [20] 田君谦, 田来进, 班青. 天然食用色素胭脂红酸的提取和稳定性的研究[J]. 化学工程师, 1995(4): 52-54.
- [21] 孙锋, 杨月鹏, 曹红梅, 等. 天然染料胭脂虫色素提取工艺的探讨[J]. 印染助剂, 2005, 22 (8): 41-43.
- [22] 李浩明. 胭脂虫红酸提取工艺优化研究[J]. 中国食品添加剂, 2005 (3): 18-20.
- [23] 崔易, 李稳宏, 唐璇, 等. 胭脂虫红色素提取工艺优化研究[J]. 化学工程, 2007, 35 (6): 66-69.
- [24] 三荣源有限公司. 提纯的胭脂虫红色料和生产它的方法: 中国, ZL01802714.8[P]. 2007-08-01.
- [25] 余启洪, 吴巧玲. 胭脂虫红色素提取方法的研究进展[J]. 农产品加工: 学刊, 2008(9): 59-61.
- [26] 廖昌建, 李稳宏, 李冬, 等. 酶解法去除胭脂虫红色素提取液中蛋白工艺研究[J]. 天然产物研究与开发, 2008, 20(6): 1095-1098.
- [27] 张建云, 李志国, 赵杰军, 等. 不同气候类型及养殖方式胭脂虫蜡的相关性研究[J]. 西南农业学报, 2009, 22(1): 197-201.
- [28] 蒋三俊. 我国虫蜡的保健与应用[J]. 特种经济动植物, 2003(2): 10-11.