



我国不同地区蜂胶乙醇提取物化学成分的分析

高振中, 降升平

(天津科技大学现代分析技术研究中心, 天津 300457)

摘要: 采用气质联用仪对我国安徽、河南、江苏、山东、山西、四川、新疆 7 省区蜂胶中的主要成分进行分离鉴定, 分离鉴定出黄酮、酚、醌、萜、甾类等 14 类 79 种物质. 其中黄酮、酚、醌、萜类物质含量较高. 实验表明, 不同产地蜂胶中挥发性物质的种类基本相似, 但各种单一成分的相对含量存在较大差异; 不同地区的蜂胶具有代表性的组分, 可通过 GC-MS 方法检测不同蜂胶中的挥发物相对含量和不同地区蜂胶的特征代表物来鉴别蜂胶的产地.

关键词: 蜂胶; 黄酮; 化学成分; 气质联用

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2010)03-0043-04

Analysis on Chemical Constituents from the Ethanol Extracted Propolis in Different Areas of China

GAO Zhen-zhong, JIANG Sheng-ping

(Research Center of Modern Analysis Technology, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: GC-MS was used to identify the chemical constituents from the ethanol extracted propolis collected by local beekeepers of anhui, henan, jiangsu, shandong, shanxi, sichuan and xinjiang. 79 chemical constituents of 14 category including flavonoids, phenol, quinone, terpene, steroid, etc were identified. The quantity of flavonoids, phenol, quinone and terpene were abundant. The volatile component are approximately similar, but the relative contents of each component are different. There are representational components in the propolis collected from in different areas of China. The producing area of propolis can be identify by means of GC-MS to identify their relative contents of each volatile component and their representational components.

Keywords: propolis; flavonoids; chemical constituents; GC-MS

蜂胶(propolis)是蜜蜂从植物幼芽与树干上采集的树脂与其上腺分泌物和蜂蜡等混合加工而成的一种具有芳香气味的胶状固体物^[1]. 蜂胶成分复杂, 已知成分包括多酚类(黄酮、酚酸及其酯类)、萜类、甾类、氨基酸及挥发性物质, 这些物质具有抗细菌、抗病毒、抗炎、抗癌、清除自由基等功效, 吴平谷等^[2]用不同有机溶剂对蜂胶进行分离, 得到蜂胶的香气(挥发油)成分主要是醇、醛、酮及少量酚, 这些物质具有止咳、平喘、镇痛等效果. 本文通过 GC-MS 方法对我国 7 个不同产地的蜂胶进行了挥发性成分初探, 为蜂胶真伪鉴别提供科学依据.

中国幅员辽阔, 植被资源和气候条件差异很大, 从而导致不同产地蜂胶的化学成分差异显著^[3-5]. 而蜂胶中的黄酮类化合物存在苯环、羰基等强紫外吸收的化学结构, 用高效液相色谱和紫外检测器可对蜂胶中的黄酮类化合物进行测定^[6]. 而液质联用集分析鉴定于一体, HPLC 对黄酮类化合物进行分离后, 质谱仪即对分离出的物质进行鉴定, 是一种高效的分离鉴定方法. 但由于产地不同而造成的化学成分差异较大, 很难归纳出一个统一的标准.

本文借助 GC-MS 强大的谱库资源, 采用 GC-MS 技术对蜂胶中挥发性物质进行分离鉴定^[7], 利用蜂胶

收稿日期: 2009-11-02; 修回日期: 2009-12-09

基金项目: 天津科技大学科学研究基金资助项目(20050230)

作者简介: 高振中(1956—), 男(回族), 天津人, 讲师, gaozhz@tust.edu.cn.

中的挥发组分与产地的相应关系,探讨了一种鉴别蜂胶产地的方法.为研究不同产地蜂胶的保健作用提供新的技术手段.

1 材料与方

1.1 材料

安徽桐城、河南许昌、江苏溧阳、山东无棣、山西运城、四川成都、新疆天山 7 种不同产地的蜂胶;乙醇,分析纯;正己烷,色谱纯.

3800GC-4000MS 型气相色谱质谱联用仪,美国 Varian 公司.

1.2 实验方法

1.2.1 样品处理

取安徽、河南、江苏、山东、山西、四川、新疆 7 省区粗蜂胶样品各 10 g,分别加入质量分数 95%的乙醇 50 mL,充分搅拌均匀后在超声波中提取 30 min,然后离心分离除去固体物质.将分离出的液体通过旋转蒸发仪蒸出溶剂,得到纯品蜂胶.取此纯品蜂胶 0.1 g,用 10 mL 正己烷溶解,摇匀后取 1 μ L 液体进行

GC-MS 分析.

1.2.2 色谱条件

VF-5ht 毛细管柱,30 m \times 0.25 mm \times 0.10 μ m;初始柱温 60 $^{\circ}$ C(保持 2 min),以 8 $^{\circ}$ C/min 升至 300 $^{\circ}$ C(保持 3 min);分流比 20 : 1;进样量 1 μ L;载气为氦气,载气流量 1 mL/min;进样口温度 300 $^{\circ}$ C;传输线温度 280 $^{\circ}$ C;

1.2.3 质谱条件

离子源为 EI 源;离子阱温度 220 $^{\circ}$ C;扫描方式为全扫描;扫描相对原子质量范围 50 ~ 1 000;检索谱库名称:NIST05.

2 结果与讨论

2.1 不同产地蜂胶中主要化合物含量的分析

蜂胶产地的温度、湿度、土壤和水质酸碱度等环境因素,对蜂胶中风味成分的组成有显著的影响.利用峰面积归一化法,对 7 省区蜂胶进行 GC-MS 分析,其各化学成分的相对含量见表 1.

表 1 我国不同省区蜂胶 GC-MS 成分含量

Tab.1 Contents of chemical constituents from the GC-MS in different areas of China

序号	种类	化合物名称	保留时间/min	相对含量/%						
				安徽	河南	江苏	山东	山西	四川	新疆
01	烯	1-甲基-1-环己烯	2.12	0.08	0.12	0.12	0.06	0.48	0.15	0.05
02	苯	乙基苯	2.77	0.08	0.11	0.20	0.06	0.05	0.19	0.21
03	苯	邻二甲苯	2.87	0.15	0.34	0.41	0.12	0.13	0.37	0.41
04	酮	苯基丙醇水合物	4.16	0.01	0.05	0.02	0.01	0.08	0.04	0.05
05	烯	双戊烯	5.06	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
06	烯	反- β -甲基苯乙烯	5.07	0.00	0.66	0.03	0.00	0.04	0.03	0.02
07	醇	苯甲醇	5.26	0.06	0.43	0.09	0.23	0.57	0.41	0.06
08	酸	硫代苯甲酸	5.78	0.17	0.00	0.14	0.24	0.24	0.12	0.27
09	酚	愈创木酚	6.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
10	醇	1-甲基苯乙醇	6.59	0.22	0.55	0.47	0.62	0.48	0.27	0.35
11	烯	环庚三烯	6.82	0.07	0.08	0.12	0.05	0.03	0.09	0.09
12	酸	苯甲酸	7.47	0.00	0.00	0.00	0.18	0.00	0.00	0.00
13	酯	苯甲酸乙酯	7.58	0.02	0.65	0.12	0.01	1.03	0.05	0.03
14	烯	奥苷菊环	7.79	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00
15	苯	2,3-二氢苯并呋喃	8.44	0.50	0.97	0.16	0.94	0.71	0.38	0.64
16	苯	1,3-二氢异苯并呋喃	8.66	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02
17	醇	4-甲基-5-噻唑乙醇	9.49	0.00	0.00	0.00	0.28	0.00	0.00	0.00
18	酮	4-羟基-3-甲基苯乙酮	10.00	0.44	1.96	0.22	1.16	1.17	0.44	0.08
19	酮	4'-羟基-2'-甲基苯乙酮	10.33	0.01	0.07	0.02	0.01	0.04	0.03	0.02
20	酚	2-叔丁基对甲苯酚	10.65	0.02	0.08	0.03	0.02	0.03	0.05	0.01
21	醛	香草醛	11.52	0.01	0.30	0.01	0.03	0.20	0.05	0.02
22	酸	肉桂酸	11.93	0.00	0.00	0.00	0.16	0.00	0.00	0.00
23	醛	2-羟基-4-甲基苯甲醛	12.13	0.21	1.47	0.74	0.73	1.98	0.15	0.64
24	醚	3-叔丁基-4-羟基茴香醚	12.32	0.02	0.00	0.10	0.04	0.17	0.00	0.08
25	烯	α -姜黄烯	12.65	0.06	0.00	0.00	0.19	0.07	0.00	0.05
26	烯	异喇叭烯	13.17	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00
27	酚	夫拉美诺	13.60	0.02	0.05	0.36	0.00	0.00	0.00	0.01

续表

序号	种类	化合物名称	保留时间/min	相对含量/%						
				安徽	河南	江苏	山东	山西	四川	新疆
28	醇	愈创木醇	14.39	0.45	1.65	0.28	0.00	0.48	0.09	0.59
29	醇	柏木脑	14.58	0.06	0.02	0.17	0.05	0.02	0.00	0.09
30	萜	凡伦橘烯	14.89	0.20	1.70	2.00	1.13	0.43	0.46	0.34
31	萜	α -桉叶醇	15.22	0.56	5.40	5.45	3.63	1.42	1.48	1.87
32	萜	β -律草烯	15.37	0.44	2.57	0.31	1.87	0.63	0.17	0.60
33	萜	长叶蒎烯	15.65	0.31	0.14	0.26	0.21	0.11	0.00	0.38
34	萜	长叶醛	15.84	0.00	0.00	0.00	0.34	0.00	0.01	0.00
35	萜	L-香芹醇	15.85	0.06	0.55	0.03	0.00	0.03	0.00	0.00
36	萜	视黄醛	16.35	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
37	酯	苯甲酸苄酯	16.78	0.00	0.00	0.00	0.28	0.00	0.45	0.00
38	酯	二十碳五烯酸甲酯	17.06	0.04	0.00	0.00	0.02	0.11	0.00	0.02
39	萜	β -桉叶醇	17.41	0.53	3.37	5.61	1.29	1.43	1.73	1.53
40	酯	3-(3,4-二甲氧基苯基)-2-丙烯酸甲酯	18.24	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00
41	酚	4-烯丙基-2,6-二甲氧基苯酚	18.40	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00
42	酸	3,4-二甲氧基肉桂酸	18.57	0.02	0.72	0.13	0.18	0.67	0.15	0.05
43	酯	棕榈酸异丙酯	19.18	0.06	0.08	0.00	0.01	0.14	0.05	0.07
44	酯	棕榈酸乙酯	19.54	0.12	0.11	0.50	0.21	0.22	0.38	0.56
45	醇	7-十六-1-醇	19.61	0.17	0.10	0.23	0.14	0.04	0.03	0.35
46	醇	顺,顺-9,12-十八碳二烯醇	19.88	0.03	0.10	0.11	0.04	0.24	0.10	0.06
47	酯	(Z,Z,Z)-9,12,15-十八烷三烯酸乙酯	20.22	0.37	0.00	0.48	0.02	0.24	0.14	0.39
48	酮	1,2-联苯甲酰乙烷	20.63	0.13	0.06	0.00	0.05	0.03	0.05	0.03
49	酯	肉桂酸苄酯	20.83	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.23	0.00
50	酚酸	对羟基肉桂酸	21.04	0.04	0.36	0.21	0.34	0.25	0.12	0.14
51	酯	亚油酸乙酯	21.51	0.15	0.00	0.84	0.72	0.45	0.26	0.36
52	酚酸	对羟基苯基丙烯酸	21.58	0.00	0.00	0.00	0.17	0.00	0.00	0.00
53	酯	肉桂酸苯乙酯	21.78	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	0.01
54	酯	硬脂酸乙酯	21.80	0.00	0.22	0.02	0.03	0.03	0.01	0.25
55	酚酸	阿魏酸	22.03	0.10	1.55	0.22	1.19	1.09	0.50	0.08
56	醇	油醇	22.14	0.12	0.08	0.17	0.02	0.12	0.20	0.08
57	酚酸	姜黄素	22.53	0.09	0.52	0.20	0.46	0.37	0.13	0.05
58	酚酸	3-羟基-4-甲氧基肉桂酸	22.62	0.21	3.00	0.85	1.73	1.90	0.24	0.31
59	酯	1,3-苯二酚单苯甲酸酯	23.60	0.14	0.14	0.08	0.11	0.07	0.19	0.16
60	酚酸	咖啡酸(3,4-二羟基肉桂酸)	23.68	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00
61	酯	十七烷酸乙酯	23.91	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00
62	酚	2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)	24.03	4.58	0.00	0.00	8.49	1.57	13.57	3.26
63	酯	桂酸桂酯	24.23	1.71	0.68	0.00	2.09	0.00	0.37	1.69
64	黄酮	松属素	24.89	21.04	26.29	21.12	22.90	21.69	21.53	26.97
65	黄酮	柚木柯因	25.84	6.75	0.05	8.05	6.45	5.14	10.44	0.00
66	黄酮	柯因	26.57	26.96	20.84	26.34	16.28	15.23	17.64	25.92
67	醌	大黄酚	26.75	14.54	11.56	12.76	15.12	16.65	14.88	15.02
68	醌	大黄素甲醚	27.05	4.51	2.21	2.14	1.47	1.85	3.18	2.99
69	醌	大黄素(朱砂莲甲素)	27.17	11.20	6.01	5.37	5.97	5.99	6.31	10.91
70	酯	对叔丁基苯甲酸甲酯	29.05	0.00	1.33	0.43	0.86	2.22	0.60	0.01
71	黄酮	4',5-二羟基-7-甲氧基黄酮	29.11	0.68	0.05	0.00	0.07	0.17	0.67	0.80
72	黄酮	粗毛豚草素	30.51	0.16	0.02	0.05	0.02	0.04	0.00	0.32
73	甾	(3 β)-8,24-羊毛甾二烯-3-醇	30.68	0.17	0.02	0.07	0.01	0.08	0.19	0.02
74	甾	β -谷甾醇	31.73	0.20	0.07	0.72	0.00	1.10	0.17	0.40
75	甾	皮质(甾)酮	31.85	0.16	0.04	0.28	0.04	0.02	0.17	0.06
76	萜	香紫苏醇	32.39	0.09	0.11	0.14	0.00	4.18	0.00	0.00
77	甾	甜叶菊甙元	32.45	0.15	0.04	0.78	0.37	0.00	0.19	0.14
78	甾	醋酸羽扇烯酯	33.02	0.25	0.29	0.25	0.02	6.02	0.00	0.01
79	甾	熊去氧胆酸	34.93	0.25	0.09	0.00	0.07	0.00	0.08	0.00

7 省区中,河南、山东、山西、四川、新疆样品中松属素含量较高,分别为 26.29%、22.90%、21.69%、

21.53%和 26.97%。安徽、江苏两省的样品中柯因含量较高,松属素的含量略低,柯因含量分别为 26.96%、26.34%,松属素的含量分别为 21.04%和 21.12%。松属素和柯因同属于黄酮类化合物。从总黄酮量来看,7省区蜂胶的差别不大,但是各单一组分的含量存在差异。

7省区蜂胶的共同点是松属素、柯因、大黄酚的含量都是位居前三位,不同的是三种化合物含量的顺序有所不同。化合物松属素的含量最高,柯因含量第二,大黄酚含量第三的蜂胶产地是河南、山东、四川、新疆;化合物柯因的含量最高,松属素含量第二,大黄酚含量第三的蜂胶产地是安徽、江苏两省;只有山西的蜂胶中化合物松属素的含量最高,大黄酚含量第二而柯因含量第三。

从表 1 中可以发现,某些物质在不同产地的蜂胶中的相对含量有很大的差别,通过这些物质可以确定蜂胶的产地。

安徽蜂胶中大黄素甲醚相对含量为 4.51%,其他产地的蜂胶中含量低于 3.18%;河南蜂胶中 β -律草烯相对含量为 2.57%,其他产地的蜂胶中含量低于 1.87%;江苏蜂胶中夫拉美诺相对含量 0.36%,其他产地的蜂胶中含量低于 0.05%;四川蜂胶中 2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)相对含量 13.57%,其他产地的蜂胶中含量低于 8.49%;山西蜂胶中香紫苏醇

相对含量 4.18%,其他产地的蜂胶中含量低于 0.14%。因此,大黄素甲醚、 β -律草烯、夫拉美诺、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、香紫苏醇可以分别作为安徽、河南、江苏、四川、山西所产蜂胶的鉴别物质。

苯甲酸苄酯在山东蜂胶和四川蜂胶中的相对含量分别为 0.28%和 0.45%,在其他地区蜂胶中的含量为 0;而四川蜂胶中 2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)相对含量较高。所以,综合考虑苯甲酸苄酯和 2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)的相对含量可以将山东蜂胶从 7 种蜂胶中区分出来。

大黄素(朱砂莲甲素)在新疆蜂胶和安徽蜂胶中的相对含量分别为 10.91%和 11.20%,其他产地的蜂胶中相对含量低于 6.31%;而安徽蜂胶中大黄素甲醚的相对含量较高。所以,综合考虑大黄素和大黄素甲醚的相对含量可以将新疆蜂胶从 7 种蜂胶中区分出来。

2.2 蜂胶中有效成分的类型和相对含量

蜂胶的保健作用不是由某一两种化合物含量的高低来决定的,自古以来中药的疗效都是讲究综合作用。因此将各种化合物按黄酮、酚、醌、萜、甾等归类后,探讨各种不同类型物质含量变化对保健作用的影响更符合中国传统中药的基本理念。分类的结果和各类物质的相对含量见表 2。

表 2 我国不同省区蜂胶各类成分含量

Tab.2 Contents of chemical variety from the GC-MS in different areas of China

产地	相对含量/%													
	黄酮	醌	酚	酯	萜	甾	醇	苯	酮	酚酸	烯	醛	酸	醚
安徽	55.59	30.26	4.62	2.62	2.21	1.18	1.11	0.74	0.60	0.43	0.23	0.21	0.18	0.02
河南	47.25	19.78	0.12	3.20	13.84	0.55	2.91	1.41	2.14	5.43	0.88	1.77	0.72	0.00
江苏	55.56	20.28	13.81	2.48	2.08	1.52	1.48	0.76	0.75	0.39	0.26	0.26	0.26	0.10
山东	45.72	22.56	8.61	4.46	8.47	0.50	1.38	1.12	1.24	3.98	0.40	0.76	0.77	0.04
山西	42.27	24.49	1.59	4.53	8.22	7.23	1.94	0.90	1.31	3.62	0.62	2.19	0.91	0.17
四川	50.27	24.37	13.63	2.74	3.86	0.80	1.09	0.95	0.55	1.00	0.28	0.19	0.27	0.00
新疆	54.02	28.92	3.29	3.53	4.72	0.63	1.59	1.28	0.18	0.58	0.21	0.65	0.32	0.08

由表 2 可见,7省区蜂胶的共同点是:黄酮类物质是蜂胶的主要成分,占总出峰物质的 42.27%~55.59%,其次是醌类物质,占总量的 19.78%~30.26%。除以上两类物质以外,萜类是河南、江苏、山西、新疆蜂胶中的主要成分,而酚类是安徽、山东、四川蜂胶的主要成分。

3 结 论

(1)借助于 GC-MS 强大的谱库,可识别出蜂胶

中的大部分挥发性组分。用 GC-MS 从 7 省区蜂胶乙醇提取物中分离鉴定挥发性物质,检测出黄酮、醌、酚、酯、萜、甾、酚酸、醇等 14 大类,共 79 种物质。

(2)7省区蜂胶成分相似度极高:黄酮类中松属素或柯因相对含量最高;按化合物的类型来排序,黄酮类最多,其次是醌类、萜类和酚类成分。通过萜类和酚类成分的含量变化可以初步判断蜂胶的产地。

(3)安徽、河南、江苏、四川、山西所产蜂胶的鉴别物质分别为大黄素甲醚、 β -律草烯、夫拉美诺、2,2'-

(下转第 53 页)