# 蜂胶醇提物的挥发性成分分析

田文礼, 赵亚周, 方小明, 高凌宇, 彭文君

(中国农业科学院蜜蜂研究所,农业部授粉昆虫生物学重点开放实验室,国家蜂产品加工技术研发中心,北京 10093)

摘要:本研究采用顶空-固相微萃取法(HS-SPME)和气相色谱-质谱(GC-MS)比较分析了中国和马来西亚醇提蜂胶(EEP)的挥发性成分。结果显示,中国醇提蜂胶的挥发性成分中检测到 60 种物质,其中姜黄烯、雪松烯、苯乙醇、乙酸苯乙酯和柏木烯含量较高;马来西亚醇提蜂胶挥发性成分中检测到 29 种物质,其中苯甲醛、萘、2-戊基呋喃、2-甲基萘和可巴烯含量较高;中国醇提蜂胶的挥发性成分含量较之马来西亚醇提蜂胶高出约 10 倍;二者挥发性成分之间的共有物质为乙醇、苯乙烯、柏木烯、苯甲醇和 4-乙基-2-甲氧基苯酚,但含量明显不同。

关键词: 醇提蜂胶; 挥发性成分; 差异比较 文章篇号: 1673-9078(2012)4-456-461

## **Analysis of Volatile Components in Ethanolic Extract of Propolis**

TIAN Wen-li, ZHAO Ya-zhou, FANG Xiao-ming, GAO Ling-yu, PENG Wen-jun

(Key Laboratory for Insect-Pollinator Biology, Ministry of Agriculture; Institute of Apiculture, Chinese Academy of Agricultural Sciences; National R&D Center for Bee Product Processing, Beijing 100093, China)

**Abstract:** The volatile components in ethanolic extract of propolis (EEP) from China and Malaysia were compared by head space solid-phase microextraction (HS-SPME) and gas chromatography-mass spectrum (GC-MS). As the results, 60 components were found in EEP from China. Curcumene, himachalene, phenylethyl alcohol, phenethyl acetate and cedrene were the major components of EEP from China. 29 components were found in EEP from Malaysia. Benzaldehyde, naphthalene, 2-pentyl furan, 2-methyl naphthalene and copaene were the major components in EEP from Malaysia. The content of volatile components in EEP from China were 10 times than that in EEP from Malaysia. In 2 types of EEP, common components, including ethanol, styrene, cedrene, benzyl alcohol and 4-ethyl-2-methoxy phenol, were found with different concentration.

Key words: ethanolic extract of propolis (EEP); volatile components; difference comparison

天然的蜂胶具有一种令人身心愉悦的独特香味,这种香味主要来自蜂胶中的萜烯类物质,可以达到使人镇静、安神的效果,此外,蜂胶的特殊香味还具有杀菌和清洁空气的作用。蜂胶在燃烧或加热时会散发出乳香气味,一般这种乳香味越浓烈,其质量越好<sup>[1]</sup>。蜂胶的类型多以该地区某个季节主要胶源植物的名字区分,如杨树型、桦树型、桦树杨树混合型等<sup>[2]</sup>。有时也因胶源植物分布的地区而划分类型,如欧洲产的蜂胶多来自杨树,从中分离的黄酮类化合物与杨树胶烟精日期:2012-02-02

基金项目: 国家现代蜜蜂产业技术体系项目(NYCYTI-43-KXJ17); 科研院所技术开发专项(2009EG134274); 农业科技成果转化资金项目(2010GB23260588)

作者简介:田文礼(1980-),男,助理研究员,研究方向:功能食品与生物活性物质研究

通讯作者: 彭文君(1970-),男,研究员,研究方向: 功能食品与生物活性物质研究

芽树脂内含物一致,称杨树型蜂胶,此型蜂胶以含有白杨素、杨芽黄素、高良姜素、良姜素和乔松素等为特征<sup>[3]</sup>。在俄罗斯境内采集的蜂胶多来自桦树,称桦树型蜂胶,其中含有疣枝桦(*Betula pendula* Roth)幼芽中的 10 余种黄酮类化合物和乙酰氧基-α-桦树烯醇等<sup>[4]</sup>。我国常见的胶源植物主要有杨柳科、松科、桦树科、柏科和槭树科中的多种树种,以及桃、李、杏、栗、橡胶、桉树和向日葵等<sup>[4,5]</sup>。

固相微萃取(solid-phase microextraction,SPME)技术是一项新颖的样品前处理与富集技术,属于非溶剂型选择性萃取法。将纤维头浸入样品溶液中或顶空气体中一段时间,同时搅拌溶液以加速两相间达到平衡的速度,待平衡后将纤维头取出插入气相色谱室,热解吸涂层上吸附的物质。被萃取物在汽化室内解吸后,靠流动相将其导入色谱柱,完成提取、分离、浓缩的全过程<sup>[6]</sup>。气相色谱-质谱(GC-MS)技术首先利用气相色谱仪将样品中复杂成分分离为单一化合物,

然后质谱仪将分离出的化合物打成碎片,经谱库比对,鉴定化合物。这一技术可以鉴定食品中气味活性化合物,揭示食品风味的化学本质,为食品加工储藏的标准化、现代化打下基础<sup>[7]</sup>。一直以来,利用上述 2 种技术进行相关物质的挥发性成分及风味的研究较多,例如刘秀华等利用顶空固相微萃取技术(HS-SPME)及色谱-质谱(GC-MS)联用技术对某品牌风油精的挥发性成分进行了分析。Clark 等(1997)采用HS-SPME和 GC-MS 技术分析了烤烟、白肋烟和马里兰烟的顶空挥发物,认为 SPME 适用于香精香料成分的分析,且其灵敏度高,定性效果好<sup>[8]</sup>。Olivares 等(2009)通过 SPME和 GC-MS 技术分析了发酵香肠加工过程中的挥发性成分<sup>[9]</sup>。Miekisch等(2008)利用HS-SPME和GC-MS技术分析了人类呼吸过程中及血液中的异丙酸含量<sup>[10]</sup>。

近年来关于蜂胶生物活性成分及挥发性成分的研究均较多,所采用的方法有 GC-MS 技术和高效液相色谱(HPLC)技术等,二者皆不失为一种有效的研究方法,但是针对我国本土蜂胶与马来西亚蜂胶成分的比较研究,尤其是挥发性成分的分析鲜见报道。在此背景下,本实验采用顶空固相微萃取技术(HS-SPME)对不同产地的醇提蜂胶(来自中国和马来西亚)的挥发性成分进行采集,再利用 GC-MS 技术对挥发性成分进行分析鉴定。希望找到对蜂胶整体风味有重要贡献的挥发性化合物,应用于产品质量与稳定性的评测,为其生产工艺的控制,风味的优化方面提供实验基础。

## 1 材料与方法

## 1.1 材料与试剂

蜂胶的毛胶样品分别来自中国山东临沂和马来西亚沙捞越州,利用 95%乙醇,固液比为 1:10,提取时间为 24 h 的条件进行提纯,再将其中乙醇挥发,而得到醇提蜂胶;系列烷烃(C7-C22,色谱纯)购自北京化学试剂公司;2-甲基-3-庚酮(内标化合物)购自Sigma-aldrish公司。

## 1.2 仪器与设备

6890N-5975C 气质联机(配有 EI 离子源和 NIST2.0 数据处理系统),购自美国 Agilent 公司; TDS3/TDSA2 热脱附系统,购自德国 Gerstal 公司; Tenax 柱,填料为 2,6-二苯基-p-苯烯基氧化物,购自德国 Gerstal 公司; 恒温水浴锅 HH-1,购自金坛市至翔科教仪器厂; 毛细管柱(DB-WAX,30 m×0.25 mm×0.25 μm),购自美国 J&W 公司。

## 1.3 试验方法

#### 1.3.1 HS-SPME 条件

称取粉碎的醇提蜂胶样品 8 g 置于顶空瓶中,用 微量进样器加入 1  $\mu$ L 内标化合物(正丁烷溶解的 2-甲基-3-庚酮,1.632  $\mu$ g/mL),50 ℃密封平衡 30 min。将 SPME 装置针头插入顶空瓶中,拔出纤维头,50 ℃ 吸附 40 min,准备进样。

1.3.2 热脱附自动进样系统(thermo desorption system)条件

初始温度 35 ℃,保持 0.5 min,延迟 2 min;以 60 ℃/min 速度升温到 230 ℃,保持 1 min,热脱附系 统与进样口之间传输线温度 300 ℃。内附的冷进样系 统(CIS4)条件为:初始温度-100 ℃,平衡 0.2 min,以 10 ℃/min 升温到 280 ℃,保持 0.5 min。

## 1.3.3 GC-MS 条件

GC-MS 系统是由配有 FID 检测器的 Agilent 6890NGC 装置、质谱装置组成。样品经热脱附解析和 GC 分离后分别进入 FID 检测器和质谱检测器,分流比为 1:1。

## 1.3.4 GC 条件

色谱柱为石英 DB-WAX 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25  $\mu$ m),程序升温条件:初始温度 40  $^{\circ}$ 0,保持 3 min,以 5  $^{\circ}$ 0/min 速度升温到 200  $^{\circ}$ 0,保持 0 min,再以 10  $^{\circ}$ 0/min 速度升温到 240  $^{\circ}$ 0,保持 5 min。载气(He),恒定流速为 1.2 mL/min,进样口温度为 250  $^{\circ}$ 0,压力 14.87 psi,不分流。

## 1.3.5 MS 条件

电子轰击(EI)离子源,电子能量为 70 eV,传输线温度为 280  $\mathbb{C}$ ,离子源温度为 230  $\mathbb{C}$ ,四级杆温度为 150  $\mathbb{C}$ ,溶剂延迟 3 min,质量扫描范围 m/z 55~500。

## 1.3.6 化合物的鉴定

#### 1.3.6.1 定性

通过 2 种途径:利用仪器中 NIST2.0 数据处理系统检索进行目标化合物的定性分析;相同试验条件对正构系列烷烃(C3-C27)进行 GC-MS 分析后,利用各化合物的保留时间计算目标化合物的保留指数 LRI值,并与(www.odour.org.uk)中查询的 LRI值比对(相差在 0~100 范围内,便可对化合物进行认定),实现化合物的辅助定性。化合物 LRI值计算公式:

LRI = 
$$100 \times n + \frac{100 \times (t_a - t_n)}{t_{aut} - t_n}$$

注:  $t_a$ 为样品 a 的保留时间, $t_n$ 为正构烷烃  $C_n$ 的保留时间 (样品 a 的保留时间须在正构烷烃  $C_n$ 和  $C_{n+1}$ 之间)。

#### 1.3.6.2 定量

根据蜂胶样品中添加的内标含量、内标色谱峰面

积及目标化合物色谱峰面积,计算目标化合物的含量,计算公式为:

$$C_{X} = \frac{C_{A} \times S_{X}}{S_{A}}$$

注:  $C_X$  为目标化合物的质量浓度, $S_X$  为目标化合物的色谱峰面积, $C_A$  为内标的质量浓度, $S_A$  为内标的色谱峰面积。

#### 2 结果与分析

#### 2.1 醇提蜂胶挥发性成分总离子流图

按照萃取条件对 2 种醇提蜂胶样品进行 GC-MS 检测,其总离子流图见图 1 和图 2。

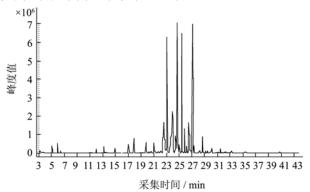


图 1 中国醇提蜂胶挥发性成分的总离子流图

Fig.1 Total ion chromatogram of volatile componets in EEP

from China

物的总离子流程图,从图可知,2 种醇提蜂胶挥发性成分的整体风味轮廓有较明显的差异。马来西亚醇提蜂胶的挥发性成分出现较早(最早于 6 min 左右出现),但是较为分散,6~27 min 均有分布;中国醇提蜂胶的挥发性成分出现较晚,且较为集中,主要在22~28 min 之间分布;二者的峰度值相差较大,中国醇提蜂胶挥发性成分的总离子流图于 10<sup>6</sup> 级进行截图,而马来西亚醇提蜂胶挥发性成分的总离子流图于 10<sup>5</sup> 级进行的截图,说明中国醇提蜂胶的挥发性成分含量较之马来西亚醇提蜂胶高约 10 倍。由此可见,2 种醇提蜂胶挥发性成分存在着明显的差异。

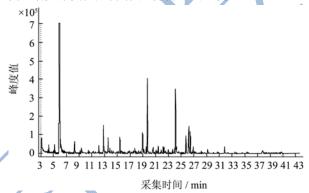


图 2 马来西亚醇提蜂胶挥发性成分的总离子流图

Fig.2 Total ion chromatogram of volatile componets in EEP from Malaysia

图 1 和图 2 分别为 2 种醇提蜂胶样品挥发性化合 2.2 醇提蜂胶挥发性成分定性与定量

表 1 中国醇提蜂胶中部分挥发性化合物

Table 1 Part of volatile components in EEP from China

分子量 保留时间/s 化合物 LRI 值(检索) 鉴定方式 含量/(μg/μL) LRI 值(计算) 2-甲基丁醛 86 4.158 0.07801814.3625 903 LRI,质谱 乙酸乙酯 5.113 88 11.77269 887.7112 888 LRI,质谱 5.892 乙醇 46 19.88569 931.858 930 LRI,质谱 丙酸乙酯 质谱 6.389 102 4.160809 957.437 7.442 壬内酯 0.249388 156 1009.613 质谱 8.109 丁酸乙酯 1037.984 116 0.81161 1028 LRI,质谱 8.456 2-甲基丁酸乙酯 130 0.089765 1052.744 LRI.质谱 1124 9.502 2-甲基-2-丁醛 84 0.459583 1097.235 1093 LRI,质谱 11.032 乙酸-4-戊烯基酯 128 0.875322 1159.48 质谱 11.984 3-甲基-3-丁烯-1-醇乙酯 128 6.2145 1198.132 质谱 12.901 己酸乙酯 1.159891 1235.992 1238 LRI,质谱 144 13.207 3-甲基-3-丁烯-1-醇 11.28905 1248.636 质谱 86 3-甲基-2-丁烯-1-醇乙酸酯 13.405 128 1.63036 1256.818 1256 LRI,质谱 苯乙烯 13.558 104 2.409488 1263.14 质谱 甲基吡嗪 94 1270.289 1260 13.731 1.860367 LRI,质谱 14.602 3-己烯酸乙酯 0.985541 1306.549 1309 LRI,质谱 142 14.908 2-甲基-2-丁烯-1-醇 86 8.001529 1319.733 1320 LRI,质谱 转下页

				<i>6v</i>		
接上页						
17.055	1-丙烯基苯	118	20.77919	1412.868	_	质谱
17.886	乙酸	60	43.11277	1450.521	1442	LRI,质谱
18.269	1-乙酰氧基-2-丙酮	116	0.6408	1467.875	_	质谱
18.841	绿叶烯	204	2.335439	1493.792	_	质谱
19.007	1-苯基-1-丁烯	132	1.760358	1501.386	_	质谱
19.779	丙酸	74	25.72699	1538.27	1531	LRI,质谱
19.983	异喇叭茶烯	204	4.753866	1548.017	_	质谱
20.905	佛手柑油烯	204	11.75197	1592.069	-	质谱
21.062	愈创烯	204	18.43269	1599.57	_	质谱
21.21	香树烯	204	2.896639	1606.971	1607	LRI,质谱
21.292	人参烯	204	6.579258	1611.083		质谱
21.639	丁酸	88	8.975521	1628.485	1630	LRI,质谱
22.441	佛手柑油烯	204	78.71011	1668.706	4	质谱
22.627	苯甲酸乙酯	150	71.0713	1678.034	1663	LRI,质谱
22.809	蛇床烯	204	31.63491	1687.161	1715	LRI,质谱
23.08	雪松烯	204	306.5235	1700.789	/ _ \	质谱
23.514	衣兰油烯	204	10.53956	1723.619	1719	LRI,质谱
24.001	柏木烯	204	104.1494	1749.237	1565	LRI,质谱
24.681	姜黄烯	202	421.7136	1785.008	_	质谱
24.884	3,7(11)-氧代桉烷	204	25.39697	1795.686	_	质谱
25.067	未知1	204	31.9336	1805.568	_	质谱
25.446	乙酸苯乙酯	164	204.2925	1826.461	1837	LRI,质谱
25.809	去氢白菖烯	202	62.16709	1846.472	1841	LRI,质谱
26.213	2-甲氧基苯酚	124	14.09317	1868.743	_	质谱
26.462	苯甲醇	108	54.01729	1882.47	1872	LRI,质谱
26.674	丙酸苯乙酯	178	37.85744	1894.157	_	质谱
27.112	苯乙醇	122	245.5232	1919.124	1903	LRI,质谱
27.334	白菖考烯	200	16.64453	1931.912	_	质谱
28.207	丁酸-2-甲基-2-苯乙酯	206	8.310937	1982.2	_	质谱
28.687	苯酚	94	30.97985	2010.276	2004	LRI,质谱
28.866	未知2	198	3.475185	2021.034	_	质谱
29.165	4-乙基-2-甲氧基苯酚	152	6.255991	2039.002	2079	LRI,质谱
29.472	3-苯基-2-丙烯醛	132	9.030037	2057.452	_	质谱
29.781	4,5,9,10-脱氢异长叶烯	200	3.433873	2076.022	_	质谱
30.25	愈创醇	222	1.273227	2104.378	_	LRI,质谱
30.886	(E)-2-丙烯酸-3-苯基乙酯	176	2.279163	2144.153	_	质谱
31.171	乙酸(肉)桂酯	176	4.841753	2161.976	2130	LRI,质谱
31.445	桉叶油醇	222	11.11779	2179.112	_	质谱
32.083	布藜醇	222	4.024721	2219.805	_	质谱
32.69	古巴烯-11 醇	220	2.84185	2259.349	_	质谱
33.177	3-苯基-2-丙烯基-1-醇	134	6.819675	2291.075	_	质谱
35.355	苯甲酸	122	10.44133	2434.941	_	质谱
40.74	邻苯二酚	110	10.36352	>2800		质谱

表 2 醇提马来西亚蜂胶中部分挥发性化合物

Table 2 Part of volatile components in EEP from Malaysia

Table 2 Fart of volatile components in EEF from Maiaysia									
保留时间/s	化合物	分子量	含量/(µg/µL)	LRI 值(计算)	LRI 值(检索)	鉴定方式			
4.283	草酸乙酯	118	5.144608	823.9631	_	质谱			
5.158	1,1-二乙氧基乙烷	118	5.496967	891.1674	_	质谱			
5.974	乙醇	46	1478.964	936.0782	930	LRI,质谱			
8.323	乙氧基环己烷	128	8.345621	1047.086	_	质谱			
9.193	己醛	100	1.146441	1084.092	1078	LRI,质谱			
10.498	1,1-二乙氧基戊烷	160	1.920988	1137.799	_	质谱			
12.121	3-甲基-2-丁烯醛	84	6.150792	1203.76	_	质谱			
12.861	2-戊基呋喃	138	29.21932	1234.339	1234	LRI,质谱			
13.565	苯乙烯	104	13.53738	1263.43	_	质谱			
13.858	异丙基苯	134	4.527589	1275.537	1263	LRI,质谱			
14.149	1,3,5-;三甲基苯	120	1.637499	1287.562	1257	LRI,质谱			
15.432	6-甲基-5-庚烯-2-酮	126	10.05937	1342.309	1339	LRI,质谱			
18.969	可巴烯	204	18.20693	1499.592	1491	LRI,质谱			
19.219	1-乙基-2,4,5-三甲基苯	148	3.608388	1511.515		质谱			
19.731	苯甲醛	106	46.51545	1535.977	1530	LRI,质谱			
20.665	柏木烯	204	4.50221	1580.602	1565	LRI,质谱			
21.428	4,7-二甲基茚满	146	5.846274	1617.904	_	质谱			
22.355	乙酰苯	120	7.273475	1664.393	1643	LRI,质谱			
23.033	衣兰油烯	204	9.117488	1698.395	1719	LRI,质谱			
24.037	金合欢烯	204	3.747918	1751.131	1725	LRI,质谱			
24.179	茶	128	44.54831	1758.601	1740	LRI,质谱			
25.795	卡拉烯	202	12.53856	1845.7	1832	LRI,质谱			
26.244	2-甲基萘	142	24.9918	1870.452	_	质谱			
26.46	苯甲醇	108	13.11345	1882.359	1872	LRI,质谱			
26.914	1-亚乙基-1H-茚	142	5.403981	1907.719	_	质谱			
28.214	1,7-二甲基萘	156	2.593033	1982.604	_	质谱			
29.166	4-乙基-2-甲氧基苯酚	152	10.05428	2039.063	_	质谱			
31.865	2-甲氧基-4-乙烯基苯酚	150	11.84325	2205.603	_	质谱			
37.82	香草醛	152	12.80397	2593.55	_	质谱			

分别经仪器所配置的NIST 2.0 数据处理系统检索目标化合物及其分子量和利用化合物保留指数 LRI 进行比对,对 2 种醇提蜂胶进行了定性分析;利用内标化合物的浓度、色谱峰面积和目标化合物色谱峰面积,计算目标化合物的浓度,实现定量分析。定性和定量分析结果见表 1 和表 2。

由表 1 可知, 2 种醇提蜂胶样品中国醇提蜂胶挥发性成分共有 60 种, 其中含量较高的为姜黄烯(421.7136  $\mu g/\mu L$ )、雪松烯(306.5235  $\mu g/\mu L$ )、苯乙醇(245.5232  $\mu g/\mu L$ )、乙酸苯乙酯(204.2925  $\mu g/\mu L$ )和柏木烯(104.1494  $\mu g/\mu L$ )。由表 2 可知,马来西亚醇提蜂胶挥发性成分共有 29 种,其中含量较高的为苯甲醛(46.51545  $\mu g/\mu L$ )、萘(44.54831  $\mu g/\mu L$ )、2-

戊基呋喃(29.21932 μg/μL)、2-甲基萘(24.9918 μg/μL)和可巴烯(18.20693 μg/μL)。2 个表格中数据说明,经 GC-MS 所检测到蜂胶中挥发性物质的分子量集中80~220之间;中国醇提蜂胶挥发性成分中含量较高的物质多为醇、萜烯和酯,且化合物含量丰富;而马来西亚醇提蜂胶挥发性成分中含量较大的物质多为芳香族化合物及杂环化合物,且化合物含量较低。另外,2种醇提蜂胶中共有的物质仅为乙醇、苯乙烯、柏木烯、苯甲醇和4-乙基-2-甲氧基苯酚,且各自浓度不同,进一步说明了2种蜂胶之间挥发性成分差异较大。

#### 2.3 醇提蜂胶挥发性成分分类

根据表 1 和表 2 数据,将 2 种醇提蜂胶挥发性成分进行分类汇总,见图 3 和图 4。中国醇提蜂胶挥发

性成分中主要含有萜烯类(17 种)、酯类(16 种)和醇类(10 种)物质,而马来西亚醇提蜂胶挥发性成分中主要含有芳香族(11 种)和萜烯类(6 种)物质。并且,仅在中国醇提蜂胶挥发性成中检测到了酸类物质(乙酸、丙酸、丁酸和苯甲酸),而仅在马来西亚醇提蜂胶挥发性成分中检测到了呋喃类物质(2-戊基呋喃),说明二者差异明显。

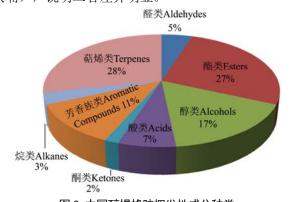


图 3 中国醇提蜂胶挥发性成分种类

Fig.3 Types of volatile components in EEP from China



图 4 马来西亚醇提蜂胶挥发性成分种类

Fig.4 Types of volatile components in EEP from Malaysia

#### 3 结论

3.1 本文采用 HS-SPME 对醇提蜂胶的挥发性化合物进行了提取,提取物经过热脱附系统自动进样,经DB-WAX 毛细管柱分离,利用 GC-MS 对其中挥发性化合物进行定性与定量分析。结果显示,中国和马来西亚醇提蜂胶经质谱分别检测到 60 和 29 种挥发性化合物,其中分别有 27 和 15 种化合物能够检索到其 LRI值,且检索值和计算值相符(相差在 0~100 范围内)。说明质谱检索和 LRI值比对 2 种方法可以实现对醇提蜂胶中部分挥发性化合物的精确定性,而未检测到LRI值的化合物,可能其 LRI值尚未见报道,或者质谱检测结果不精确,需要其他方法(如标准化合物比对、嗅闻 GC-O等)进一步确认。

3.2 通过比较2种醇提蜂胶中的挥发性化合物的种类 和数量,发现中国蜂胶样品与马来西亚醇提蜂胶样品

相比差别较大。中国醇提蜂胶中富含萜烯、酯类物质, 马来西亚醇提蜂胶中富含芳香族、萜烯类物质; 并且, 仅在中国醇提蜂胶挥发性成中检测到了酸类物质(乙 酸、丙酸、丁酸和苯甲酸),而仅在马来西亚醇提蜂胶 挥发性成分中检测到了呋喃类物质(2-戊基呋喃);对 挥发性成分的含量进行计算后发现,中国醇提蜂胶挥 发性成分含量由高到低分别为姜黄烯、雪松烯、苯乙 醇、乙酸苯乙酯和柏木烯,马来西亚醇提蜂胶挥发性 成分含量由高到低分别为苯甲醛、萘、2-戊基呋喃、 2-甲基萘和可巴烯,且前者的挥发性物质含量较后者 高出 10 倍左右; 2 种醇提蜂胶的挥发性化合物中共有 物质有乙醇、苯乙烯、柏木烯、苯甲醇和 4-乙基-2-甲氧基苯酚,且各自含量不同。造成以上蜂胶成分差 别的原因较多:如气候环境不一致[11]、胶源植物不同 [12]、蜜蜂品种差异[13]等,具体因素需要进一步的研究 确定。总体来说, 本研究首次对我国醇提蜂胶和马来 西亚醇提蜂胶的挥发性成分进行了比较分析,明确了 二者的异同,为进一步对不同来源蜂胶的标准化和加 工工艺的创新奠定一定的理论基础。

#### 参考文献:

- [1] Popova M P, Chinou I B, Marekov I N, et al. Terpenes with antimicrobial activity from Cretan propolis [J]. Phytochemistry, 2009, 70(10): 1262-1271
- [2] Popova M P, Bankova V S, Bogdanov S, et al. Chemical characteristics of poplar type propolis of different geographic origin [J]. Apidologie, 2007, 38: 306-311
- [3] Bankova V. Recent trends and important developments in propolis research [J]. eCAM, 2005, 2(1): 29-32
- [4] 王想想,周立东.蜂胶与其胶源植物的化学成分相关性综述 [J].中药材,2007,4:487-492
- [5] 赵淑云,马海燕,朱美玲,等.不同产地蜂胶超临界  $CO_2$  萃取 物 8 种黄酮比较研究[J].中国蜂业,2006,57(11):8-11
- [6] 江健,王锡昌,陈西瑶.顶空固相微萃取与 GC-MS 联用法分析淡水鱼肉气味成分[J].现代食品科技,2006,22(2):219-222
- [7] 于铁妹,王卫飞,杨博,等.GC-MS 分析天然奶味香精的致香成分[J].现代食品科技,2008,22(1):80-82
- [8] Clark T J, Bunch J E. Qualitative and quantitative analysis of flavor additives on tobacco products using SPME-GC-mass spectroscopy [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1997, 45(3): 844-849
- Olivares A, Navarro J L, Flores M. Establishment of the contribution of volatile compounds to the aroma of fermented sausages at different stages of processing and storage [J]. Food Chemistry, 2009, 115(4): 1 464-1 472

- [10] Miekisch W, Fuchs P, Kamysek S, et al. Assessment of propofol concentrations in human breath and blood by means of HS-SPME-GC-MS [J]. Clinica Chimica Acta, 2008, 395(1-2): 32-37
- [11] Munoz O, Pena R C, Ureta E, et al. Propolis from Chilean matorral hives [J]. Z Naturforsch C., 2001, 56(3-4): 269-272
- [12] Chaillou L L, Nazareno M A. Chemical variability in propolis
- from Santiago del Estero, Argentina, related to the arboreal environment as the sources of resins [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2009, 89(6): 978-983
- [13] Fernandes Jr A, Leomil L, Fernandes A A H, et al. The antibacterial activity of propolis produced by Apis mellifera L. and Brazilian stingless bees [J]. Journal of Venomous Animals and Toxins, 2001, 7(2): 173-182

