

蜂胶的化学成分和植物来源的研究进展

胡福良 玄红专 李英华(杭州 310029 浙江大学动物科学学院)

蜂胶是西方蜜蜂采集植物的芽苞分泌物或伤口处流出的树叶油脂、黏液、树脂、橡胶,并混入蜂蜡和其它分泌物经咀嚼加工而成的一种黏稠物质。有抗菌、抗真菌、抗病毒、抗炎、抗溃疡、抗肿瘤、保肝、局部麻醉、免疫调节、清除自由基等生理作用^[1-3]。和传统的中草药不同,由于受生态系统和气候条件的影响,植物渗出物和分泌物的不同造成不同地区采集的蜂胶化学成分相差很大,生物学活性也因此有所变化。为此,有必要对蜂胶的化学成分和植物来源研究进行综述,为蜂胶化学标准化提供依据。

1 蜂胶的植物来源

蜂胶的来源和形成机制一直是个有争论的问题。1956年, Meyev 通过照相详细记录了蜜蜂采集和加工蜂胶的过程,为蜂胶的来源和形成机制问题研究提供了依据。蜂胶的植物来源主要分为以下几大类:欧洲、北美和北非地区,西方蜜蜂的地理分布与杨树基本一致,所以蜂胶的植物来源主要

以弗里芒氏杨树属(*Populus*)及其杂交属的芽苞分泌物为主;新西兰地区,蜂胶主要的植物来源是引入的杨树;澳大利亚, *Xanthorrhoea spp.* 为蜂胶的植物来源;非洲和南美洲热带地区,西方蜜蜂遍及整个大陆,大克鲁西(*Clusia major*)和小克鲁西(*Clusia minor*)为该地区蜂胶的主要来源;在亚洲,蜂胶的植物来源主要是杨属、桦属、松属等。世界各地蜂胶主要的植物来源见表 1^[2]。

2 蜂胶化学成分的研究历史

蜂胶化学成分的研究始于德国,1910年, Kustenmacher 从蜂胶中鉴定出肉桂醇与肉桂酸。由于蜂胶的化学成分特别复杂,成分鉴定与分离的技术相当落后,在相当长的一段时间里,蜂胶化学成分的研究一直处于停滞状态。20世纪50年代以来,随着 TLC, HPLC, GC 等化学分析技术的出现,蜂胶化学成分研究再次活跃并迅速发展。1978年, Ghisalberti 发表了第一篇关于蜂胶的综述,介绍了过去70年蜂胶

第一作者简介:胡福良,男,1964年生,副教授, E-mail: chenhu@mail.hz.zj.cn

表 1 世界各地蜂胶主要的植物来源表

植物来源种属	国家或地区
黑杨属, <i>Populus tremula</i> , <i>P. italica</i>	比利时
黑杨属	阿尔巴尼亚
<i>Populus suaveolens</i>	蒙古
佛里蒙杨树, <i>Plumieria cuminata</i> , <i>Plumieria acutifolia</i>	美国(大陆, 夏威夷)
<i>Populus euramericana</i>	英国
桦树、杨树、松属、李属和阿拉伯树胶属、七叶树属	匈牙利
桦树、赤杨属	波兰
<i>Delchampia spp.</i> , 克鲁西属	热带地区
克鲁西属	委内瑞拉
<i>Xanthorrhoea</i>	澳大利亚
杨、桦、榆、松、针叶树	北温带地区

的研究状况^[1]。迄今为止, 已经得到鉴定的化学成分有 180 多种, 几乎每年都有几种新的蜂胶化学成分被分离鉴定出来。下面介绍近几年新发现的蜂胶中的化学成分。

表 2 热带地区蜂胶中的化学成分表

蜂胶来源	蜂胶成分	分离鉴定时间
	3-氯原酸; 4-氯原酸; 5-氯原酸; 3, 5-二氯原酸; 3, 4-二氯原酸; 4, 5-二氯原酸甲基酯; 3, 4-二氯原酸甲基酯; 3-[4-羟基-3-(3-氧代-1-烯基)-苯基]丙烯酸; (+)-treo-1-C-quayacylglycerol	Tatefuji 等 ^[7]
巴西蜂胶	黄酮类化合物: 山奈甲黄素、5, 6, 7-三羟基-3, 4'-二羟基黄酮、香橙素-4'-甲基醚、3, 5, 7-三羟基-6, 4'-二甲氧基黄酮 苯乙酮衍生物: 2-[1-甲基]-乙炔基-5-乙酰基香豆素、2-[1-羟基甲基]-乙炔基-6-乙酰基-5-羟基香豆素、2-[1-乙酰氧基甲基]-乙炔基-6-乙酰基-5-羟基香豆素 二萜类衍生物: 8(17), 13E-labdadien-15, 19-二羧酸、8(17), 13E-labdadien-15, 19-二羧酸-15-甲基酯、19-氧代-8(17), 13E-labdadien-15-羧酸、13-羟基-8(17), 14-labdadien-19-羧酸	Bankova 等 ^[8]
索拉那沙漠蜂胶	异戊二烯-对-香豆酸; 3, 5-二异戊二烯基-4-羟基肉桂酸; 3-异戊二烯基-4-二氢肉桂酰氧基肉桂酸; 2, 2-二甲基-6-羧乙炔基-4-二氢-1-苯并吡喃; 9-E-2-二甲基-6-羧乙炔基-8-异戊二烯-二氢-1-苯并吡喃; 3-异戊二烯-4-(2-甲氧基丙酰基)-肉桂酸; (E)-3-[2, 3-二氢-2-(1-羟基-1-甲乙基)-异戊二烯-苯并吡喃-5-烯基]-2-丙烯酸	Boudourova-Krasteva G 等 ^[9]
突尼斯蜂胶	类黄酮糖苷配基; 5, 7, 4'-三羟基-6, 8-二甲氧基黄酮; sideritiflavon 杨梅黄酮 3, 7, 4', 5'-四甲基醚和栎皮黄酮 3, 7, 3'-三甲基醚	Wollenweber 等 ^[10]
智利蜂胶	1-(4-羟基-3-甲氧基苯基)1, 2-联[4-(E)-3-乙酰氧基丙-1-烯基]-2-甲氧基苯甲氧基]-3-丙醇乙酸; 1-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-2-[4-(E)-3-乙酰氧基丙-1-烯基]-2-甲氧基苯甲氧基]-1, 3-二丙醇-3-乙酸; 3-乙酰氧基甲基-5-(E)-2-甲酰基乙-1-烯基]-2-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-7-甲氧基-2, 3-二氢苯并吡喃。	Valcic 等 ^[11]
Canary 岛蜂胶	Ent-17-羟基-3, 13Z-clerodadien-15-羧酸; 欧洲刺柏酸; 15-氧代-3, 13Z-kolavadiene-17-羧酸及其异构体; imbricatolic acid; isocupressic acid; acetylisocupressic acid furofuran 型木脂体: 芝麻明; aschantin; Sesarthenin; Yangambin 倍半萜烯类: 喇叭茶萜醇、spatulanol、大根香叶烯 糖和糖醇: 蜜二糖; 麦芽糖; 乳糖; 葡萄糖醛酸; 半乳糖; 木糖; 甘露糖; 赤藓糖; 木糖醇; 肌醇	Bankova V ^[8, 12]

4 蜂胶化学标准化的建议

由于蜂胶中的特定的化学成分具有特定的生理作用, 为了便于医药和化工上的应用方便, 有必要在对蜂胶化学成分和生物学活性物质分离的基础之上, 建立一系列“地方”蜂胶类型, 如“欧洲型”, “北俄罗斯型”, “巴西型”等。在蜂胶的质量控制上, 必须基于当地蜂胶的植物来源和生物学活性基础之上, 采取化学实验、生物学实验(特别是抗病原微生物活性实验)、纯度检测(如蜂蜡的百分比、不溶性残渣的比例)等一系列的配套质量控制措施。

3 蜂胶化学成分的地域差异

欧洲、北美洲、南美洲、亚洲和非洲的蜂胶化学成分各不相同, 主要是跟其气候及植物分布有关。

3.1 温带地区蜂胶中的化学成分

北温带地区, 蜂胶化学成分相差不大, 其化学成分主要为酚类、类黄酮糖苷配基, 芳香酸及其酯^[4]。Markham 等从新西兰蜂胶中鉴定出“杨树”型酚类, 同时鉴定出两种新物质: 5-苯基-反, 反-2, 4-戊二烯酸和 5-苯基-反-3-戊烯酸。埃及的蜂胶样品中鉴定出咖啡酸酯和长链脂肪醇(十二烷醇, 十四烷醇, 十四烯醇, 十六烷醇)^[5]。Marcucci 等^[6]从埃及蜂胶中鉴定出三萜烯醇: β -香树素、香树素三萜烯醇、环阿屯醇。

3.2 热带地区蜂胶中新的化学成分

南美洲热带地区, 蜂胶化学成分相差很大。但由于近几年发现的许多新化学成分具有重要的生物活性, 热带地区尤其是巴西蜂胶的化学成分已成为国外蜂胶研究热点, 鉴定出的主要化学成分见表 2。

参考文献

- Ghisalberti EL. Propolis: a review. Bee World, 1978, 60: 59.
- Burdock G A. Review of the biological properties and toxicity of bee propolis(propolis). Food Chem Toxicol, 1998, 36: 347.
- Marcucci M C. Propolis: chemical composition, biological properties and therapeutic activity. Apidologie, 1995, 26: 83.
- Markham K R, Mitchell K A, Wilkins A L, et al. HPLC and GC-MS identification of the major organic constituents in New

- Zealand propolis. *Phytochem*, 1996, 42: 205.
- 5 Christov R, Bankova V, Hegazi A, *et al.* Chemical composition of Egyptian propolis. *Z Naturforsch*, 1998, 53:97.
- 6 Marcucci M. C, Rodriguez J, Ferreres F, *et al.* Chemical composition of Brazilian propolis from Sao Paulo state. *Z Naturforsch*, 1998, 53:117.
- 7 Tatefuji T, Izumi N, Ohta T, *et al.* Isolation and identification of compounds from Brazilian propolis which enhance macrophage spreading and mobility. *Biol Pharm Bull*, 1996, 19: 966.
- 8 Banskota A. H, Tezuka Y, Prasain J K, *et al.* Chemical constituents of Brazilian propolis and their cytotoxic activities. *J Nat Prod*, 1998, 61: 896.
- 9 Boudourova-Krasteva G, Bankova V, Sforcin J M, *et al.* Phenolics from Brazilian propolis. *Z Naturforsch*, 1997, 52: 676.
- 10 Wollenweber E, Buchmann S L. Feral honey bees in the Sonoran Desert: propolis sources other than poplar (*Populus spp.*). *Z. Naturforsch*, 1997, 52: 530.
- 11 Valcic S, Montenegro G, Timmermann B. Liganans from Chilean propolis. *J Nat Prod*, 1998, 61: 771.
- 12 Bankova V, Nikolova N, Marcucci M. A new ligand from Brazilian propolis. *Z. Naturforsch*, 1996, 51: 735.

收稿日期: 2001-08-29