

牛德芳,王波,殷玲,等.油菜蜂花粉及其蜂粮的挥发性成分研究[J].江苏农业科学,2019,47(3):164-169.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2019.03.041

# 油菜蜂花粉及其蜂粮的挥发性成分研究

牛德芳,王波,殷玲,陈玉勇,王一峰

(江苏农牧科技职业学院,江苏泰州 225300)

**摘要:**采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用法(HS-SPME-GC-MS)对油菜蜂花粉及其蜂粮的挥发性成分进行分析。结果显示,油菜蜂花粉和蜂粮中共分离鉴定出108种挥发性成分,主要包括烃类60种、酯类15种、醛类10种、胺类5种、酮类5种、醚类5种、酸类4种、醇类1种和杂环类化合物3种。油菜蜂花粉和蜂粮中分离鉴定出29种共有挥发性成分,分别占各自总挥发性成分的71.33%、59.60%,特有挥发性成分分别为40、39种。与油菜蜂花粉相比,蜂粮中酯类、芳香烃类、酮类和杂环类化合物的种类数明显增加;烷烃类、酯类、醛类、酮类以及杂环类化合物的相对含量明显增加。

**关键词:**蜂花粉;蜂粮;挥发性成分;顶空固相微萃取;气相色谱-质谱联用

**中图分类号:** S896.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2019)03-0164-05

蜂花粉是指蜜蜂从有花植物的雄蕊采集的花粉粒,经过加入少量的花蜜、腺体分泌物混合而成的花粉团状物<sup>[1-2]</sup>。蜂粮是蜜蜂将采集的蜂花粉与少量的蜂蜜和腺体分泌物混合后储存在巢房内,经过微生物发酵而来,是蜂群主要的蛋白质来源,供大幼虫食用和青年工蜂生产蜂王浆用<sup>[3-4]</sup>。蜂花粉富含蛋白质、脂类、维生素、矿物质、微量元素、酚类、类黄酮等多种生物活性物质,被誉为“微型营养库”<sup>[5-6]</sup>。蜂花粉具有抗氧化、抗癌、抗衰老、降低胆固醇和增强机体免疫力等功能,对心脑血管疾病、癌症、肝病、胃肠系统疾病等有很好的预防和改善作用<sup>[7-9]</sup>。尽管蜂花粉营养如此丰富,功效如此之多,但是在正常蜂群中蜜蜂一般不直接食用蜂花粉,而是将蜂粮作为主要的营养源,说明蜂粮在某些方面可能更具有优越性<sup>[10]</sup>。

国内外关于蜂粮的研究主要是营养成分和酿制过程中微生物的变化规律。国外学者对不同粉源植物和地域分布蜂粮的营养成分进行测定,包括水分、水分活度、碳水化合物、蛋白质、脂肪、脂肪酸、氨基酸、糖、矿物质元素、膳食纤维、淀粉等的含量<sup>[11-13]</sup>。苏松坤等对我国茶的手采花粉、蜂花粉、不同酿制时间蜂粮中的营养成分和菌落变化进行测定,证实了茶蜂粮比茶蜂花粉更易于消化<sup>[14-16]</sup>。关于蜂粮的功能性成分和化学组成成分的研究也有开展。不同产地蜂粮的黄酮类化合物种类和含量存在差异<sup>[7,17]</sup>。格鲁吉亚新鲜蜂粮的类黄酮(包括芦丁、槲皮素和柚皮苷)含量高于蜂花粉,随着储存时间的延长,总含量降低5.03~6.17 g/kg<sup>[18]</sup>。Isidorov等从波罗的海蜂粮中获得200多种化学成分,并测定香豆酸、山奈酚、异鼠李素等具有抗氧化性能的酚类化合物的含量<sup>[19]</sup>。蜂

粮的生物活性研究表明,它具有明显的抑菌<sup>[20-21]</sup>、抗氧化<sup>[3]</sup>和抗肿瘤等功效<sup>[22-23]</sup>。

花粉的挥发性成分可能是吸引蜜蜂采集花蜜、花粉的诱导物质<sup>[24]</sup>。蜂花粉中的挥发性成分是其品质的重要组成部分,它的种类和含量具有蜜粉源植物的特异性<sup>[25]</sup>。蜂花粉挥发性成分的研究已有报道,杨开等从12种常见蜂花粉中共鉴定出74种挥发性化学成分,主要由烷烃类、烯炔烃类、醛酮类、醇类、脂类、芳香烃类、酚类、羧酸类等物质组成,且具有蜂花粉的品种特异性<sup>[26]</sup>。徐响等分析新鲜油菜花粉油脂特殊风味物质的主要成分为D-柠檬烯、3-萜烯、二甲基富烯、 $\beta$ -水芹烯、苯甲醛、氧化石竹烯、苯乙醇、 $\beta$ -蒎烯等化合物;常温贮藏半年油脂的主要挥发性成分为醛类和酯类化合物<sup>[27]</sup>。蜂粮作为一种重要的天然药物和功能性食品的原料来源,目前,关于其挥发性成分的研究尚未见报道。

本试验以油菜蜂花粉及其蜂粮为研究对象,采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用(HS-SPME-GC-MS)技术对其挥发性成分进行比较研究,这对深入了解油菜蜂花粉和蜂粮的化学成分和生物活性物质组成具有重要意义,以期为它们在食品、化妆品和制药等领域的开发利用提供科学依据,将大大提高蜂粮的综合利用率。

## 1 材料与与方法

### 1.1 材料与仪器

油菜蜂花粉、油菜蜂粮均购自云南蜂知道蜂业科技有限公司,于-20℃保藏。

AL204电子天平,购自瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司;DFY高速粉碎机,购自温岭市林大机械有限公司;固相微萃取装置(PA、DVB/CAR、PDMS),购自美国Supelco公司;7980A/5975C气相色谱-质谱联用仪,购自安捷伦科技有限公司。

### 1.2 试验方法

样品预处理及挥发性成分的提取:将油菜蜂花粉和蜂粮样品研磨成粉末状于-20℃保存待用。分别称取0.5 g低温

收稿日期:2018-09-04

基金项目:江苏农牧科技职业学院科研课题(编号:NSF201506);

2017年江苏省大学生创新创业训练计划项目(编号:201712806020X)。

作者简介:牛德芳(1983—),女,江苏徐州人,博士,讲师,主要从事蜜蜂科学及蜂产品加工研究。E-mail: defangniu45@163.com。

保存的样品于 20 mL 顶空瓶中,60 °C 水浴条件下顶空吸附 30 min 后,将固相萃取装置插入 GC 汽化室,在 250 °C 条件下解吸 10 min。

色谱条件:色谱柱为 DB-5MS (30 mm × 250 μm × 0.25 μm);进样口温度为 250 °C;升温程序:40 °C 保持 5 min,以 8 °C/min 升至 250 °C 保持 10 min;载气为氦气;流速为 9.0 mL/min,压力为 48.745 2 kPa;分流比为 5:1。

质谱条件:电子轰击离子源(EI);电子能量为 70 eV;离子源温度为 230 °C;质量分析器温度为 150 °C;质量扫描范围:质荷比为 40.0~400.0。

定性和定量分析方法:依据标准谱库检索进行定性分析,用它的峰面积的百分比来表示单个化合物的相对含量。

1.3 数据分析

本试验采用 SPSS 25.0 软件对数据进行显著性分析(P < 0.05),分析图表绘制均采用 Excel 2003 软件。

2 结果与分析

采用顶空固相萃取法对油菜蜂花粉及其蜂粮萃取后,经过 GC-MS 检测获得的总离子色谱图见图 1 和图 2。各色谱峰的质谱图经 NIST 11 质谱数据库检索,并结合相对保留时间,确定各化学组分,利用峰面积归一化法分别从总离子色谱图中计算各组分的相对含量,结果见表 1。

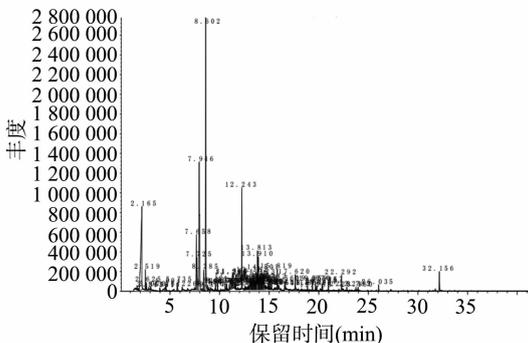


图1 HS-SPME 提取油菜蜂花粉挥发性成分的总离子色谱

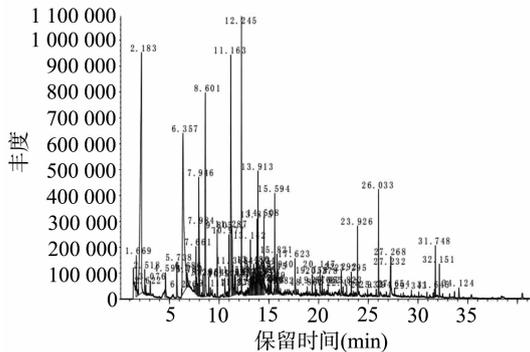


图2 HS-SPME 提取油菜蜂粮挥发性成分的总离子色谱

由表 1 可知,从油菜蜂花粉与蜂粮中共分离鉴定出 108 种挥发性成分,主要包括烃类 60 种、酯类 15 种、醛类 10 种、胺类 5 种、酮类 5 种、醚类 5 种、酸类 4 种、醇类 1 种和杂环类化合物 3 种。油菜蜂花粉中共鉴定出 69 种挥发性成分,主要是烷烃类、烯烃类、醛类、酯类等化合物,其中相对含量较高(> 2.00%)的是苯并环丁烯、乙酸、间二甲苯、(+)-柠檬烯、乙苯、己酸、十一烷、5-氰基-1-戊烯等;油菜蜂粮中共鉴定出 68 种挥发性成分,主要是烷烃类、酯类、醛类、芳香烃类等化合物,其中相对含量较高的是乙酸、六甲基环三硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、苯并环丁烯、1,5-二甲基-1,5-环辛二烯、间二甲苯、壬醛、萘等。

进一步比较油菜蜂花粉和蜂粮的挥发性成分(表 1)可知,油菜蜂花粉和蜂粮的共有挥发性成分有 29 种,分别占各自总挥发性成分的 71.79%、59.10%,包括乙酸丁酯、草酸异丁基酯、己二酸二异辛酯、苯并环丁烯、蒎烯、八甲基环四硅氧烷、癸烷、3-甲基十一烷、十一烷、十甲基环五硅氧烷、5-甲基-十一烷、4-甲基-十三烷、硅氧烷、十四烷、正十六烷、十五烷、乙苯、间二甲苯、苯乙酮、(E,E)-3,5-辛二烯-2-酮、异戊醛、正己醛、庚醛、苯甲醛、正辛醛、壬醛、乙酸、O-癸基-羟胺和二丁醚。油菜蜂花粉特有挥发性成分有 40 种,含量较多的有(+)-柠檬烯(4.73%)、己酸(3.61%)、5-己腈(2.73%)等;蜂粮特有挥发性成分有 39 种,含量较多的有

表 1 油菜蜂花粉与蜂粮中挥发性成分组成

分类	保留时间 (min)	成分名称	匹配度 (%)	相对含量 (%)	
				蜂花粉	蜂粮
酯类	6.227	乙酸丁酯	78	0.19	0.11
	8.794	丙烯酸正丁酯	45	0.38	—
	9.116	γ-丁内酯	80	—	0.18
	9.585	己酸甲酯	90	0.39	—
	12.739	草酸异丁基酯	58	0.35	1.11
	14.350	亚硫酸丁酯	64	0.94	—
	20.148	邻苯二甲酸二甲酯	95	—	0.74
	22.292	邻苯二甲酸二乙酯	90	—	0.53
	23.924	富马酸二乙酯	25	—	1.24
	26.034	邻苯二甲酸二异丁酯	83	—	1.75
	26.034	辛基邻苯二甲酸正丁酯	78	0.33	—
	31.646	1-萘基异氰酸酯	27	—	0.16
	32.157	己二酸二异辛酯	94	1.22	0.70
	27.231	邻苯二甲酸二丁酯	97	—	0.13
	34.124	邻苯二甲酸单(2-乙基己基)酯	90	—	0.26
醛类	2.519	异戊醛	59	1.07	0.41

续表 1

分类	保留时间 (min)	成分名称	匹配度 (%)	相对含量(%)	
				蜂花粉	蜂粮
	2.624	2-甲基丁醛	58	0.43	—
	5.737	正己醛	64	0.66	0.99
	8.950	庚醛	64	0.23	0.41
	10.570	苯甲醛	91	0.57	0.67
	11.631	正辛醛	59	0.27	0.39
	11.835	庚二烯醛	55	—	0.18
	12.570	苯乙醛	87	0.27	—
	13.911	壬醛	72	1.79	2.23
	15.941	癸醛	64	—	0.45
醇类	2.861	环丁-1-烯基甲醇	12	0.15	—
酸类	2.164	乙酸	90	15.08	17.53
	4.515	异丁酸	49	0.43	—
	11.285	己酸	64	3.61	—
	27.269	棕榈酸	99	—	0.58
胺类	9.115	甲基乙烯基亚硝胺	64	0.20	—
	13.382	<i>N</i> -丙基-1,3-丙二胺	25	1.26	—
	13.999	<i>O</i> -癸基-羟胺	64	0.57	0.93
	22.292	<i>D</i> -氨基葡萄糖盐酸盐(盐酸葡萄糖胺)	95	0.83	—
	23.294	<i>N</i> -羟基丁二酰亚胺	52	—	0.40
芳香烃	4.595	甲苯	94	—	0.75
	7.657	乙苯	95	3.70	1.21
	7.944	间二甲苯	97	13.12	4.19
	13.479	1-乙烯基-3-乙基-苯	90	—	1.07
	13.687	1-乙基-4-乙烯基苯	25	—	0.37
	14.228	1,3-二甲基-4-乙基苯	86	—	0.22
	15.594	萘	91	—	2.06
	23.734	1,1'-(2-甲基-2-亚丙烯基)-苯	70	0.19	—
烯烃	4.603	环庚三烯	45	0.71	—
	7.724	5-己腈	70	2.73	—
	8.604	苯并环丁烯	97	20.02	5.83
	9.800	蒎烯	97	0.43	1.45
	10.972	罗勒烯	91	0.29	—
	10.976	$\beta$ -蒎烯	94	—	1.16
	12.245	1,5-二甲基-1,5-环辛二烯	91	—	4.50
	12.245	(+)-柠檬烯	94	4.73	—
	19.670	长叶烯	93	—	0.17
	19.670	香树烯	93	0.41	—
	19.767	$\alpha$ -柏木烯	93	0.13	—
	19.801	(-)-异丁香烯	74	0.22	—
	烷烃	6.358	六甲基环三硅氧烷	91	—
7.729		己基环硫乙烷	59	—	0.49
11.166		八甲基环四硅氧烷	53	1.37	12.26
11.555		癸烷	83	0.30	1.27
12.866		2,2,3,4-四甲基戊烷	38	—	0.22
12.942		3-乙基-2,7-二甲基-辛烷	59	0.26	—
13.209		6-甲基-十八烷	64	—	0.42
13.209		3-甲基十一烷	64	0.58	0.32
13.323		2,6-二甲基癸烷	64	—	0.47
13.323		3,4,5,6-四甲基-辛烷	72	0.66	—
13.522		2,4-二甲基庚烷	86	1.28	—
13.581		6-甲基-十三烷	53	—	0.54
13.581		3,9-二甲基-十一烷	59	0.41	—
13.653		4,5-二甲基-十一烷	53	0.59	—
13.682		2,3,4-三甲基-庚烷	53	0.40	—
13.780		2,6,11,15-四甲基-十六烷	72	—	0.34
13.813		十一烷	95	3.25	1.33

续表 1

分类	保留时间 (min)	成分名称	匹配度 (%)	相对含量(%)	
				蜂花粉	蜂粮
	13.957	2,7-二甲基-十一烷	72	0.30	—
	14.122	3,6-二甲基-癸烷	62	1.42	—
	14.228	2,3-二甲基-癸烷	80	0.18	—
	14.274	5-甲基-十一烷	72	0.52	0.25
	14.507	十甲基环五硅氧烷	87	1.84	1.34
	14.676	4-甲基-十三烷	27	0.23	0.51
	15.014	4-甲基-十一烷	87	0.25	—
	15.124	碘代十八烷	59	0.29	—
	15.129	6-丙基-十三烷	46	—	0.29
	15.243	3,8-二甲基-癸烷	86	0.41	—
	15.818	正十二烷	95	0.85	—
	15.822	十二烷	95	—	0.72
	15.940	1,2-环氧十二烷	47	0.10	—
	16.558	苯代丙腈	90	0.92	—
	17.619	硅氧烷	43	0.88	1.06
	18.862	3-甲基十三烷	78	0.21	—
	18.863	2-甲基十八(碳)烷	58	—	0.14
	19.357	十四烷	97	0.45	0.37
	20.326	正十六烷	72	0.27	0.14
	20.376	四(三甲基硅氧基)硅烷	35	—	0.37
	20.956	十五烷	93	0.35	0.15
	22.820	二甲甲基五硅氧烷	35	0.52	—
	24.931	十四甲基七硅氧烷	38	—	0.11
酮类	13.061	苯乙酮	91	0.66	0.31
	13.141	(E,E)-3,5-辛二烯-2-酮	87	0.67	1.22
	13.661	3,5-辛二烯-2-酮	38	—	0.57
	15.983	1-(2,2-二甲基环戊基)-乙酮	43	—	0.15
	25.793	植酮	38	—	0.21
醚类	1.669	二甲基硫醚	90	—	1.05
	2.620	烯丙基羟乙基醚	38	—	0.18
	3.982	二甲基二硫醚	94	0.21	—
	8.384	二丁醚	78	1.15	0.41
	10.727	甲基三硫醚	60	0.47	—
杂环类	3.073	2-甲基哌嗪	32	0.31	—
	3.077	2-乙基咪唑	81	—	0.44
	31.747	2-甲基咪唑	38	—	0.93

注：“—”表示未检测到挥发性成分。

六甲基环三硅氧烷(15.86%)、1,5-二甲基-1,5-环辛二烯(4.50%)、萘(2.06%)等。油菜蜂粮中新增的特有挥发性成分主要是烷烃、酯类、芳香烃、烯炔、酮类、醛类、醚类和杂环类化合物。

对油菜蜂花粉与蜂粮中挥发性成分的种类进行比较分析,结果如图3所示。由图3可知,油菜蜂花粉与蜂粮中挥发性成分的种类差异明显,与油菜蜂花粉相比,蜂粮经过微生物发酵后,酯类、芳香烃类、酮类和杂环类化合物种类数增加,醇类、酸类、胺类、烯炔类和烷烃类化合物种类数减少,醛类和醚类化合物种类数没有发生明显变化。因此,油菜蜂粮的特殊风味可能主要来自于酯类、芳香烃类、酮类和杂环类化合物。

对油菜蜂花粉及其蜂粮中各类挥发性成分的相对含量进行比较分析,结果见图4。由图4可知,油菜蜂花粉中烯炔类化合物的相对含量最高,为29.67%,其次是酸类(19.12%)、烷烃类(19.09%)、芳香烃类(17.01%)、酯类(3.80%)以及

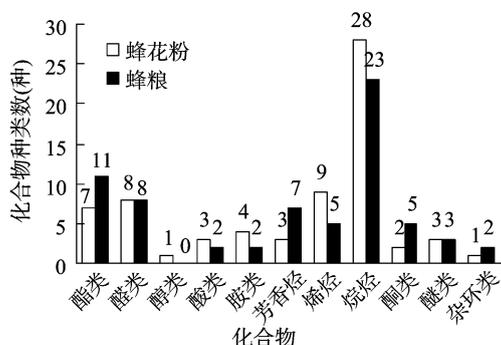


图3 油菜蜂花粉与蜂粮中挥发性成分种类比较

醚类化合物(5.29%)。蜂粮中烷烃类化合物的相对含量明显高于其他种类化合物,其次是酸类(18.11%)、烯炔类(13.11%)、芳香烃类(9.87%)、酯类(6.91%)以及醛类化合物(5.73%)。蜂粮中烷烃类、酯类、醛类、酮类以及杂环类化

化合物的相对含量较蜂花粉中明显增加,芳香烃类化合物虽然相对含量没有增高,但新增了4种特有化合物。结合表1、图3的分析结果,进一步推测酯类、芳香烃类、酮类和杂环类化合物可能是蜂粮风味的主要贡献物质。

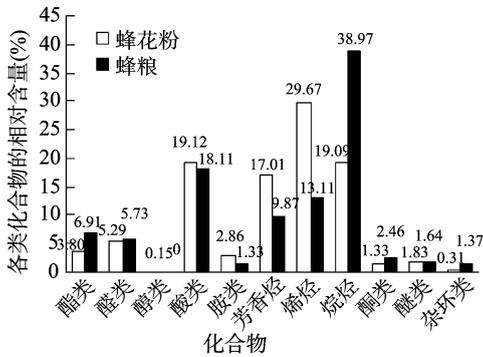


图4 油菜蜂花粉与蜂粮挥发性成分含量比较

### 3 结论与讨论

本试验采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用法(HS-SPME-GC-MS)对油菜蜂花粉及其蜂粮的挥发性成分进行比较。结果显示,油菜蜂花粉与蜂粮中共分离鉴定出108种挥发性成分,主要包括烃类60种、酯类15种、醛类10种、胺类5种、酮类5种、醚类5种、酸类4种、醇类1种和杂环类化合物3种。已有研究表明,常见蜂花粉的挥发性成分主要由烷炔类、烯炔类、醛酮类、醇类、酯类、芳香烃类、酚类和羧酸类等物质组成,且具有品种特异性<sup>[26-28]</sup>,本试验的研究结果与之基本一致,也进一步说明蜂花粉的挥发性成分受粉源植物种类和地域的影响。油菜蜂花粉与蜂粮的共有挥发性成分有29种,特有挥发性成分分别为40、39种。花粉的挥发性成分可能是吸引蜜蜂采集花蜜、花粉的诱导物质<sup>[24]</sup>。油菜蜂花粉中特有挥发性成分可能与其成为最主要的粉源植物密切相关。油菜蜂粮中特有挥发性成分由烷炔、酯类、芳香烃、烯炔、酮类、醛类、醚类和杂环类化合物组成。与油菜蜂花粉相比,蜂粮中酯类、芳香烃类、酮类和杂环类化合物的种类数增加,并且差异明显,蜂粮中烷炔类、酯类、醛类、酮类以及杂环类化合物的相对含量明显增加。综上推测,酯类、芳香烃类、酮类和杂环类化合物可能在油菜蜂粮的特殊风味中发挥重要作用。

蜂粮是蜜蜂将采集的花粉储存在巢房内,通过混入腺体分泌物、少量的花蜜或蜂蜜后,经过发酵而成,并且蜂粮在某些方面较蜂花粉可能更具有优越性。本试验首次探讨了油菜蜂粮的挥发性成分组成,对深入了解其化学组成和生物活性物质具有重要意义,也丰富了蜂粮风味化学的研究内容,为它在食品、化妆品和制药等领域的开发利用提供了科学依据。

#### 参考文献:

[1] Carpes S T, Cabral I S R, Luz C F P, et al. Palynological and physicochemical characterization of *Apis mellifera* L. bee pollen in the Southern region of Brazil [J]. Journal of Food Agriculture and Environment, 2009, 7(3/4): 667-673.

[2] 平 舜, 张翠平, 郑火青, 等. 蜂花粉新鲜度指标的研究进展[J]. 中国蜂业, 2012, 63(增刊3): 36-39.

[3] Nagai T, Nagashima T, Myoda T, et al. Preparation and functional properties of extracts from bee bread [J]. Die Nahrung, 2004, 48(3): 226-229.

[4] Sobral F, Calhella R C, Barros L, et al. Flavonoid composition and antitumor activity of bee bread collected in northeast Portugal [J]. Molecules, 2017, 22(2): 248.

[5] 达热卓玛. 油菜蜂花粉抗前列腺炎及增生活性成分的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2016.

[6] Estevinho L M, Rodrigues S, Pereira A P, et al. Portuguese bee pollen: palynological study, nutritional and microbiological evaluation [J]. International Journal of Food Science and Technology, 2012, 47(2): 429-435.

[7] 张红城, 董 捷, 李 慧, 等. 六种蜂花粉多酚和黄酮类物质含量测定及抗氧化性的研究[J]. 食品科学, 2007, 28(9): 500-504.

[8] 何 伟, 徐 响, 孙丽萍, 等. 4种蜂花粉油脂抗氧化活性研究[J]. 食品科学, 2011, 32(17): 114-117.

[9] Xue X F, Zhao J, Chen L Z, et al. Analysis of coenzyme Q10 in bee pollen using online cleanup by accelerated solvent extraction and high performance liquid chromatography [J]. Food Chemistry, 2012, 133(2): 573-578.

[10] 黄文诚. 养蜂手册[M]. 2版. 北京: 中国农业出版社, 1996: 516-517.

[11] Bonvehí J S. Nutrient composition and microbiological quality of honeybee-collected pollen in Spain [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1997, 45(3): 725-732.

[12] Loper G M, Standifer L N, Thompson M J. Biochemistry and microbiology of bee-collected almond (*Prunus dulcis*) pollen and bee bread [J]. Apidologie, 1980(11): 63-73.

[13] Human H, Nicolson S W. Nutritional content of fresh, bee-collected and stored pollen of *Aloe greatheadii* var. *davyana* (Asphodelaceae) [J]. Phytochemistry, 2006, 67(14): 1486-1492.

[14] 苏松坤, 陈盛禄, 林雪珍, 等. 茶蜂花粉与蜂粮中花粉形态和营养成分的比较[J]. 中国养蜂, 2000, 51(6): 3-6.

[15] 苏松坤. 蜂粮的酿制机理和营养价值的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2000.

[16] 苏松坤, 陈盛禄. 茶(*Camellia sinensis*)蜂花粉及其蜂粮的营养成分研究[J]. 上海交通大学学报(农业科学版), 2002, 20(2): 95-99.

[17] Durán X A, Mardones I Q, Gutiérrez M M, et al. Total polyphenols in bee bread (*Apis mellifera* L.) from hives in the Araucanía Region [J]. Idesia (Arica), 2014, 32(1): 107-111.

[18] Tavdidishvili D, Khutsidze T, Pkhakadze M, et al. Flavonoids in Georgian bee bread and bee pollen [J]. Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 2014(8): 676-681.

[19] Isidorov V A, Isidorova A G, Szczepaniak L, et al. Gas chromatographic-mass spectrometric investigation of the chemical composition of beebread [J]. Food Chemistry, 2009, 115(3): 1056-1063.

[20] Baltrusaityte V, Venskutonis P R, Ceksteryte V. Antibacterial activity of honey and beebread of different origin against *S. aureus* and *S. epidermidis* [J]. Food Technology and Biotechnology, 2007, 45(2): 201-208.

[21] Abouda Z, Zerdani I, Kalalou I, et al. The antibacterial activity of Moroccan bee bread and bee-pollen (fresh and dried) against

张倩,李书启.不同提取方法对枸杞多糖提取率及抗氧化活性的影响[J].江苏农业科学,2019,47(3):169-173.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2019.03.042

# 不同提取方法对枸杞多糖提取率及抗氧化活性的影响

张倩,李书启

(天津天狮学院生物与食品工程学院,天津武清 307100)

**摘要:**采用热水浸提法和微波-超声协同萃取法分别提取枸杞多糖,并对其提取率和抗氧化能力进行比较。结果表明,热水浸提法提取的最佳工艺:料液比为1 g:40 mL,提取时间为40 min,温度为80 ℃,在此条件下,枸杞多糖的提取率为6.71%。微波-超声协同萃取法的最佳工艺参数:提取时间为20 min,提取温度为70 ℃,料液比为1 g:40 mL,微波功率为300 W,超声波功率为50 W,枸杞多糖的提取率为9.62%。2种提取方法所得多糖体外抗氧化活性的研究表明,二苯代苦味酰基自由基(DPPH·)的清除率随多糖浓度的增加而增加,最高清除率分别为58.9%和89.2%;羟基自由基的清除率随多糖浓度的增加而增加,最高清除率为60.1%和77.3%;超氧阴离子自由基的清除率随多糖浓度的增加而增加,最高清除率分别为55.7%和75.7%,说明枸杞多糖具有良好的抗氧化活性。

**关键词:**枸杞多糖;微波-超声协同萃取;条件优化;体外抗氧化活性

**中图分类号:**S132;R284.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2019)03-0169-05

枸杞子为宁夏枸杞(*Lycium barbarum* L.)的成熟果实,主要产于河北与宁夏。枸杞子中含有丰富的营养物质,属于药食同源类食物<sup>[1]</sup>,其中最主要的功效成分即枸杞多糖,研究表明,枸杞多糖具有抗癌、抗脂肪肝和降血糖等作用<sup>[2-3]</sup>。枸杞多糖是从枸杞子中提取得到的一种水溶性多糖蛋白复合物,传统提取方法多为水浸提法<sup>[4]</sup>。有研究表明,将样品颗粒度降到40~60目,采用微波辅助提取法,枸杞多糖提取率相对于热水浸提法有明显提高<sup>[5-6]</sup>。陈亮等利用超声辅助法提取黑枸杞中多糖,提取率达到12.91%<sup>[7]</sup>。超声微波提取的最大优点在于提取速度快、能耗小、时间短,有利于极性和热不稳定性组分的萃取<sup>[8]</sup>且已被广泛地应用在天然产物的有效成分提取中<sup>[9-10]</sup>。本研究通过对枸杞多糖在各种条件下的提取,筛选出最优的条件以使枸杞多糖提取率达到最高,同时研究其清除自由基的能力以充分了解枸杞多糖的抗氧化活性,为今后枸杞多糖作为一种新型抗氧化剂在保健食品中

的应用与开发提供理论基础。

## 1 材料与与方法

### 1.1 材料和试剂

宁夏枸杞,市售;1,1-二苯基-2-三硝基苯基, Sigma 化学公司产品;苯酚、硫酸、乙醇等,北京化学试剂公司产品。

### 1.2 主要仪器

CW-2000 超声-微波协同萃取仪,上海新拓分析仪器科技有限公司;UV1000 紫外可见分光光度计,上海天美科学仪器有限公司。

### 1.3 试验方法

1.3.1 枸杞原料预处理 将枸杞子放置于烘箱中干燥24 h,随后将枸杞子经粉碎机粉碎成粗颗粒状置于干燥器中备用。

1.3.2 枸杞多糖提取工艺 采用不同方法(热水浸提法、微波-超声协同萃取法)提取,流程如下:提取→提取液浓缩→乙醇沉淀→4 ℃静置过夜→离心→再次乙醇沉淀→离心→冷冻干燥→枸杞粗多糖。

1.3.3 枸杞多糖热水浸提法优化 准确称取5.0 g干燥枸杞子于250 mL锥形瓶中,分别考察料液比(1 g:10 mL、1 g:20 mL、1 g:30 mL、1 g:40 mL、1 g:50 mL)、提取温度

收稿日期:2018-06-07

基金项目:天津天狮学院校级教科研项目(编号:K15004)。

作者简介:张倩(1986—),女,山西榆次人,博士,讲师,主要从事天然活性物质的研究。E-mail:380787704@qq.com。

pathogenic bacteria[J]. Research journal of microbiology, 2011, 6(4):376-384.

[22] Renata M, Sylwia K N, Emilia B, et al. Chemical composition and antioxidant activity of beebread, and its influence on the glioblastoma cell line(U87MG)[J]. Journal of Apicultural Science, 2013, 57(2):147-157.

[23] Borawska M H, Markiewicz - Żukowska R, Naliwajko S K, et al. The interaction of bee products with temozolomide in human diffuse astrocytoma, glioblastoma multiforme and astroglia cell lines[J]. Nutrition and Cancer, 2014, 66(7):1247-1256.

[24] Piskorski R, Kroder S, Dorn S. Can pollen headspace volatiles and pollenkitt lipids serve as reliable chemical cues for bee pollinators?

[J]. Chemistry and Biodiversity, 2011, 8(4):577-586.

[25] Bertoli A, Fambrini M, Doveri S, et al. Pollen aroma fingerprint of two sunflower (*Helianthus annuus* L.) genotypes characterized by different pollen colors[J]. Chemistry and Biodiversity, 2011, 8(9):1766-1775.

[26] 杨开,邢辰,胡荣荣,等.同时蒸馏萃取/气质联用分析12种常见蜂花粉的挥发性成分[J].中国食品学报,2012,12(6):183-190.

[27] 徐响,董捷,孙丽萍,等.油菜花粉油脂贮藏过程中挥发性成分变化研究[J].食品工业科技,2011,32(2):88-91.

[28] 王丽,贾安,黄涛,等.油菜花粉中挥发性成分的GC-MS分析[J].安徽农业科学,2016,44(34):119-120,122.