

巴西绿蜂胶乙醇提取前后挥发性成分的分析比较

黄 帅, 卢媛媛, 张翠平, 胡福良*

(浙江大学 动物科学学院, 浙江 杭州 310058)

摘要: 将巴西绿蜂胶原胶制备出乙醇提取液及蜂胶渣,采用超声波辅助萃取对巴西绿蜂胶原胶、乙醇提取液及醇提后蜂胶渣中的挥发性成分进行提取,GC-MS分析,比较其在化学组成及含量上的差异。分析鉴定出蜂胶原胶挥发性成分中主要活性物质14种,主要是芳香酸及烯萜类化合物;蜂胶乙醇提取液及蜂胶渣挥发性成分中主要活性物质分别为14种和11种,主要为烯萜类化合物和有机酸酯类,蜂胶乙醇提取物中主要挥发性物质还含有烷烃类化合物。结果表明,蜂胶原胶、蜂胶乙醇提取液及蜂胶渣中的挥发性成分的化学组成有一定的相同性也存在一定的差异,但其含量明显不同并且存在一定的转化关系。

关键词: 巴西绿蜂胶;蜂胶乙醇提取液;蜂胶渣;挥发性成分;超声波萃取

中图分类号:TS 201.2;R 284 文献标志码:A 文章编号:1673—1689(2013)07—0680—06

Analysis Chemical Composition of Volatile Components before and after Ethanol Extracting of Brazilian Green Propolis

HUANG Shuai, LU Yuan-yuan, ZHANG Cui-ping, HU Fu-liang*

(College of Animal Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: In this study, ethanol extract and dregs were prepared by ethanol extracting of Brazilian green propolis. Then ultrasonic assistant extraction technology was used to obtain volatile components from raw material, PEES and DPEES. The chemical components were separated and identified by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). 14 active ingredients were identified from Brazilian propolis volatile components and the major components were aromatic compound and ene terpenoids, 14 and 11 active ingredients were identified from PEES and DPEES volatile components, the major components were ene terpenoids and organic acid esters, but the main volatile substances in the PEES also contains alkanes. The results revealed that there are some same volatile components as well as some different ones among raw material PEES and DPEES, but their contents is obviously different, meanwhile some active ingredients can transformed between each other.

Keywords: Brazilian propolis, propolis ethanol extracting solution (PEES), dregs of propolis ethanol extracting solution (DPEES), volatiles, ultrasonic assisted extraction

收稿日期: 2012-12-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(31272512); 国家蜂产业技术体系专项(CARS-45)。

* 通信作者: 胡福良(1964—), 男, 浙江东阳人, 理学博士, 教授, 博士研究生导师, 主要从事养蜂及蜂产品加工研究。

E-mail: flhu@zju.edu.cn

蜂胶是工蜂采集植物树脂等分泌物与其上颚腺、蜡腺等分泌物混合形成的一种粘稠物质^[1]。蜂胶的基本成分包括大约 50% 的树脂和树香、30% 左右的蜂蜡、10% 的芳香挥发油、5% 的花粉以及 5% 杂质。蜂胶的化学成分十分复杂,主要包含黄酮类化合物、酚酸类化合物、醛酮类化合物及萜类化合物、维生素、多种氨基酸、木脂素类及脂肪酸类等,至今为止已经从蜂胶中检测出 300 多种物质,它们的存在与协同作用对蜂胶生物活性的发挥有积极意义^[4-7]。随着研究的不断深入,众多学者证实了蜂胶具有抗真菌、抗病毒、抗细菌、抗氧化、抗炎症、抗肿瘤以及增强免疫力等诸多药理活性^[10],越来越受到人们的关注,被誉为“紫色黄金”的美称^[11]。

蜂胶中的挥发性成分(精油)主要由醇、醛、酮、醚、酯、羧酸等含氧基团的化合物组成,其主要活性成分是萜烯类及其含氧衍生物。它们与蜂胶中的其它生物学活性物质协同,共同体现蜂胶的生物学及药理学活性^[12-13]。目前很多文献对蜂胶中功效成分的研究主要集中在其非挥发性成分方面,尤其是蜂胶中的黄酮类化合物,通常被作为蜂胶品质及生物学活性高低的一大指标进行评价,而对蜂胶中的挥发性成分研究较少^[14-16]。

作者利用超声波辅助提取技术对巴西绿蜂胶原胶、乙醇提取液及蜂胶渣中的挥发性成分进行提取,并利用 GC-MS 技术对其进行分析,比较其在含量及化学组成上的差异,以为蜂胶的综合利用提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料

巴西绿蜂胶原胶采自巴西;蜂胶乙醇提取液由巴西绿蜂胶原胶溶解于体积分数 75% 的乙醇溶液制得;蜂胶渣为巴西绿蜂胶经乙醇浸提过滤后剩余残渣干燥后所得。

1.2 主要试剂

石油醚、无水乙醇、正己烷等,均为国产分析纯试剂。

1.3 主要仪器与设备

旋转蒸发仪 RE-52AA:上海亚荣生化仪器厂产品;循环水式多用真空泵 SHB-III:郑州长城科工贸有限公司产品;NJL07-3 型实验专用微波炉:南京杰全微波设备有限公司产品;EQ-500E 型超声波清

洗器:昆山市超声仪器有限公司产品;GC-MS 联用仪 6890N/5975B:安捷伦科技有限公司产品;HP-5MS 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)。

1.4 实验方法

1.4.1 蜂胶醇溶液的制备 将巴西绿蜂胶原胶放入-18℃冷冻 12 h 后,粉碎成粉末,过 20 目筛备用。准确称取 83.5 g 蜂胶粉末,溶解于体积分数 75% 的乙醇溶液中(料液质量体积比为 1 g:10 mL),70℃震荡提取 30 min。提取两次,过滤,然后用 50 mL 体积分数 75% 的乙醇洗涤残渣,合并滤液并且定容至 500 mL 制得蜂胶醇溶液。

1.4.2 蜂胶渣的制备 蜂胶醇溶液转移出后,将剩下的固体转移到蒸发皿中,并用体积分数 75% 的醇洗涤干净试管。连同洗涤液一起倒入蒸发皿中,把蒸发皿放入烘干箱中进行烘干,制得蜂胶杂质。

1.4.3 原胶挥发性成分的制备 准确称取过筛蜂胶原料 10 g,置于 250 mL 圆底烧瓶中,加入 150 mL 石油醚,59℃超声提取 62 min,提取 2 次,过滤,再用 20 mL 石油醚洗涤残渣,合并滤液减压浓缩至 100 mL 左右,置于-18℃冰柜中反复冷冻过滤,达到无蜡质析出为止。滤液于 45℃旋转蒸发脱溶,得到蜂胶挥发性成分粗提物,将蜂胶挥发性成分粗提物与无水乙醇按质量体积比 1 g:15 mL 充分混匀,于-20℃反复冷析过滤,达到无蜡质析出为止。采用旋转蒸发仪去除滤液中的溶剂得到蜂胶挥发性成分。计算得率,同一条件重复 3 次取平均值。4℃冰箱保存。

1.4.4 蜂胶乙醇提取液中挥发性成分的制备 准确称取 100 mL 蜂胶乙醇提取液,减压浓缩至无水乙醇析出,浓缩液置于 250 mL 圆底烧瓶中,以石油醚为溶剂,料液质量体积比为 1 g:15 mL,59℃超声提取 62 min,提取 2 次,提取液经分液后取醚相,置于-18℃冰柜中反复冷冻、过滤去除析出蜡质。将脱蜡处理的滤液于 40℃旋转蒸发脱溶,得到蜂胶挥发性成分,计算得率。同一条件重复 3 次取平均值。4℃冰箱保存。

1.4.5 蜂胶渣中挥发性成分的制备 准确称取 10 g 蜂胶渣干燥粉末,置于 250 mL 圆底烧瓶中,加入 150 mL 石油醚,59℃超声提取 62 min,提取 2 次,过滤,再用 20 mL 石油醚洗涤残渣,合并滤液减压浓缩至 100 mL 左右,置于-18℃冰柜中反复冷冻、过滤去除析出蜡质。将脱蜡处理的滤液于 40℃旋

转蒸发脱溶,得到蜂胶渣挥发性成分粗提物。将蜂胶渣挥发性成分粗提物与无水乙醇按质量体积比 1 g:15 mL 充分混匀,于 -20 °C 反复冷析过滤,达到无蜡质析出为止。采用旋转蒸发器去除滤液中的溶剂得到蜂胶挥发性成分,计算得率。同一条件重复 3 次取平均值。4 °C 冰箱保存。

1.4.6 GC-MS 分析条件 样品溶于正己烷中过 0.45 μm 滤膜后进行 GC-MS 分析。GC 条件:色谱柱为 HP-5MS 毛细管柱(30 m×0.25 mm);载气:氦气;流量:1 mL/min;进样口温度 250 °C;分流进样量:1.0 μL;分流比 20:1;柱温升温程序:初始 80 °C,保持 5 min,以 5 °C/min 速度升温至 185 °C,保持 5 min。MS 条件:电离方式为 EI;离子源温度 230 °C;四极杆温度 150 °C;接口温度 280 °C;电子能量 70 eV;质量扫描范围为 30~500。

2 结果与分析

用超声波辅助有机溶剂提取法对蜂胶原胶、蜂

胶乙醇提取液及蜂胶渣中挥发性成分进行提取,得到挥发性成分的得率及色泽、性状、气味情况见表 1。由表 1 可见,采用超声波辅助提取的方法,蜂胶原胶、蜂胶乙醇提取液及蜂胶渣中挥发性成分得率分别为 5.43%、0.28% 和 3.63%,挥发性成分在蜂胶原胶中最多而在蜂胶乙醇提取液中最少。以上结果说明,蜂胶通过乙醇浸提法制备蜂胶酊这一加工过程中,损失了一定量的挥发性物质,在乙醇提取后所得蜂胶残渣中还含有大量的挥发性成分。对比蜂胶原胶、蜂胶乙醇提取液及蜂胶渣中提取得到挥发性成分的物理性状可见,蜂胶原胶和蜂胶渣的挥发性成分为深绿色,蜂胶乙醇提取液的挥发性成分为绿色。在气味上,三者均具有浓郁的蜂胶特有香味,其中蜂胶原胶中提取得到的挥发性成分香味略带辛辣。

对巴西绿蜂胶原胶、乙醇提取液及蜂胶渣超声波辅助提取所得挥发性成分进行 GC-MS 分析,结果如图 1~3 所示。来源于三者的蜂胶挥发性成分化学组成复杂,在化合物组成及丰度上存在差异。

表 1 蜂胶原胶、蜂胶乙醇提取液及蜂胶渣中挥发性成分得率 ($\bar{x} \pm s, n=3$)

Table 1 Yield of volatile components in raw material, PEES and DPEES respectively ($\bar{x} \pm s, n=3$)

样品	挥发性成分得率/%	色泽	性状	气味
蜂胶原胶	5.43±0.21	深绿色	油状,35℃以下凝固为脂质物	浓郁的蜂胶味,微辛辣
蜂胶乙醇提取液	0.28±0.02	绿色	油状,35℃以下凝固为脂质物	浓郁的蜂胶味
蜂胶渣	3.63±0.15	深绿色	油状,35℃以下凝固为脂质物	浓郁的蜂胶味

在确定各组分质谱数据和扫描峰号后,经 NIST/WILEY 检索数据库进行检索并根据文献进行谱图解析,采用峰面积归一化法计算解析组分的百分含量。经分析得到蜂胶原胶、蜂胶乙醇提取液、蜂胶渣挥发性成分中的主要物质如表 2 所示。由表 2 可见,蜂胶原胶中鉴定出的挥发性成分中主要物质包括芳香酸及烯萜类含氧衍生物等有机化合物(质量分数),如:氢化肉桂酸(14.933%)、反式-橙花叔醇(14.744%)、3-苯丙酸乙酯(3.889%)、(+)-d-杜松烯(3.516%)、石竹烯(2.948%)等 14 种,占总挥发性组分含量的 63.533%;蜂胶乙醇提取液中鉴定出的挥发性成分中主要物质包括烯萜类化合物、烷烃化合物以及有机酸酯类物质,如:氢化肉桂酸(20.799%)、反式-橙花叔醇(10.432%)、3-苯丙酸乙酯(9.929%)、正二十三烷(3.514%)、正三十烷

(2.232%) 等 14 种,占总挥发性组分含量的 63.271%;蜂胶渣中鉴定出的挥发性成分中主要物质包括烯萜类和有机酸酯类化合物,如:3-苯丙酸乙酯(16.752%)、反式-橙花叔醇(9.798%)、(+)-d-杜松烯(4.390%)、(-)-a-芹子烯(2.949%)等 11 种,占总挥发性组分含量的 52.53%。分析比较后发现三者挥发性成分中含有一定量的相同物质同时也含有一定量的不同物质,但是各物质的含量差异较大。3 种物质挥发性成分中共有 3-苯丙酸乙酯、石竹烯、反式-橙花叔醇、(+)-d-杜松烯等 5 种成分,占蜂胶原胶、蜂胶乙醇提取液、蜂胶渣总挥发性组分含量相对较高,分别为 32.993%、29.177% 和 41.355%。共有组分可能是蜂胶特有香味的主要来源。

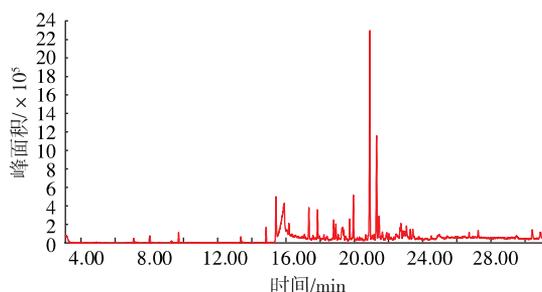


图 1 蜂胶原胶中挥发性成分的气相色谱-质谱图谱

Fig. 1 GC-MS spectrum of volatile components in raw material

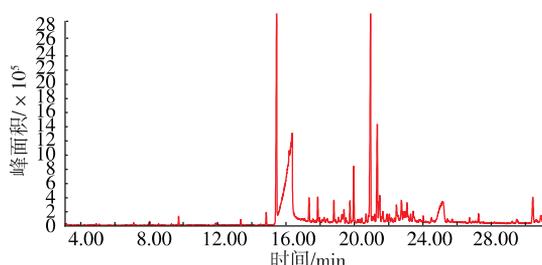


图 2 蜂胶乙醇提取液中挥发性成分的气相色谱-质谱图谱

Fig. 2 GC-MS spectrum of volatile components in PEES

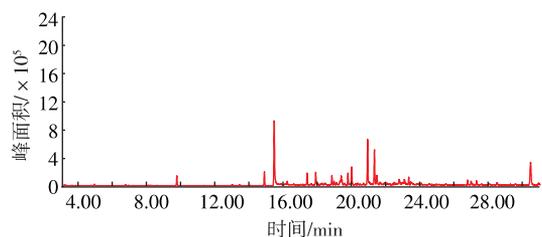


图 3 蜂胶渣中挥发性成分的气相色谱-质谱图谱

Fig. 3 GC-MS spectrum of volatile components in DPEES

对蜂胶原胶、蜂胶乙醇提取液及蜂胶渣挥发性成分中的主要物质分析比较后发现,巴西绿蜂胶原胶挥发性成分中的主要物质为有机酸酯、烷烃类化合物、醇类化合物及大量的萜烯类化合物,而在蜂胶乙醇提取液挥发性成分中除了含有有机酸酯、烷烃类化合物、醇类化合物、萜烯类化合物外,还含有 16 碳以上的机酸酯类化合物(即邻苯二甲酸二丁酯),这主要是由于经乙醇提取,蜂胶原胶挥发性成分中的一些酸类与乙醇起酯化反应生成了酯类化合物,如蜂胶原胶挥发性成分中的氢化肉桂酸易与醇起酯化反应生成氢化肉桂酸乙酯(即 3-苯丙酸乙酯);蜂胶渣挥发性成分中活性物质主要为有机醇、烷烃及萜烯类化合物,还含有少量的酯类化合物,这是由于经乙醇提取,蜂胶原胶挥发性成分中的一些酸类与乙醇起酯化反应生成了酯类化合物,残留到蜂胶渣中。如:蜂胶原胶挥发性成分中的氢化肉桂酸易与醇起酯化反应生成氢化肉桂酸乙酯(即 3-苯丙酸乙酯),这种物质溶于醇、醚,不溶于水,实验所用的醇是体积分数 75% 的乙醇,所以含有一定的水,一部分的氢化肉桂酸乙酯就析出残留到蜂胶渣中。且蜂胶渣挥发性成分中不含有酸类化合物,是由于经过乙醇提取后,大量的酸与醇类化合物发生酯化反应。

3 结 语

通过对蜂胶原胶、蜂胶乙醇提取液及蜂胶渣中挥发性成分的分析与比较发现,利用乙醇浸提法制备蜂胶酊的加工工艺中,经乙醇提取后剩余的蜂胶

表 2 蜂胶原胶、蜂胶乙醇提取液及蜂胶渣中的主要挥发性物质

Tab. 2 Main volatile substances in the raw material, PEES and DPEES

序号	保留时间/min	化合物	分子式	质量分数/%		
				蜂胶原胶	蜂胶乙醇提取液	蜂胶渣
1	15.411	3-苯丙酸乙酯(Benzenepropanoic acid,ethyl ester)	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	3.889	9.929	16.752
2	16.178	α-萜澄茄油萜(α-Cubebene)	C ₁₅ H ₂₄	2.308	-	0.744
3	16.179	氢化肉桂酸(Benzenepropanoic acid)	C ₉ H ₁₀ O ₂	14.933	20.799	-
4	17.331	石竹烯(Caryophyllene)	C ₁₄ H ₂₂	2.948	1.483	2.511
5	17.839	(-)-α-芹子烯((-)-α-Selinene)	C ₁₅ H ₂₄	-	-	2.949
6	17.853	(+)-香橙烯(Aromadendrene)	C ₁₅ H ₂₄	2.486	-	-
7	18.782	喇叭茶醇(1H-Cycloprop)	C ₁₅ H ₂₆ O	-	-	2.235
8	18.797	α-衣兰油烯(α-murolene)	C ₁₅ H ₂₄	1.885	1.072	-
9	19.280	巴伦西亚橘烯(Naphthalene,1,2,3,5,6,7,8,8a-octahydro-1,8a-dimethyl-7-(1-methylethenyl)-, [1R-(1.alpha.,7.beta.,8.alpha.)]-)	C ₁₅ H ₂₄	1.169	-	-

续表 1

序号	保留时间/min	化合物	分子式	质量分数/%		
				蜂胶原胶	蜂胶乙醇提取液	蜂胶渣
10	19.721	(+)表二倍半水芹烯 (+)-Epi-bicyclosesquiphellandrene	-	-	-	2.583
11	19.737	(-)-g-杜松烯 (-)-g-Cadinene	C ₁₅ H ₂₄	1.587	-	0.512
12	19.937	(+)-d-杜松烯 (+)-d-Cadinene	C ₁₅ H ₂₄	3.516	2.306	4.390
13	20.869	反式-橙花叔醇(Nerolidol)	C ₁₅ H ₂₆ O	14.744	10.432	9.798
14	21.267	(1H-Cycloprop [e]azulen-7-ol,decahydro-1,1,7-trimethyl-4-methylene-[1ar-(1a.alpha.,4a.alpha.,7.beta.,7a.beta, 7b.alpha.)]-)	C ₁₅ H ₂₄ O	7.896	5.027	7.904
15	21.459	古芸烯(+)-gamma-gurjunene	C ₁₅ H ₂₄	2.920	-	-
16	21.475	蓝桉醇(Globulol)	C ₁₅ H ₂₆ O	-	1.204	-
17	22.718	巴伦西亚橘烯(Naphthalene,1,2,3,5,6,7,8,8a-octahydro-1,8a-dimethyl-7-(1-methylethenyl)-, [1R-(1.alpha.,7.beta.,8a.alpha.)]-)	C ₁₅ H ₂₄	-	0.564	2.152
18	22.744	t-杜松醇(t-Cadinol)	C ₁₅ H ₂₆ O	1.544	1.571	-
19	23.060	(+)-蒜头烯(+)-Sativene	C ₁₅ H ₂₄	1.708	-	-
20	23.065	α-杜松醇(α-Cadinol)	C ₁₅ H ₂₆ O	-	1.497	-
21	25.021	正三十烷(Triacontane)	C ₃₀ H ₆₂	-	2.232	-
22	25.116	正二十三烷(Tricosane)	C ₂₃ H ₄₈	-	3.514	-
23	30.430	邻苯二甲酸二丁酯(Dibutyl phthalate)	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	-	1.587	-
占总挥发性组分				63.533	63.271	52.53

渣中还有一部分残留的挥发性物质，且它们的色泽、性质与蜂胶原胶中的挥发性物质相同。经分析得知，蜂胶渣中的挥发性物质中含有大量与原胶挥发性物质相同物质如萜烯类化合物。可以考虑在以下方面提高蜂胶的利用价值：(1) 利用蜂胶渣提取具有功能效益的蜂胶精油；(2) 蜂胶渣乙醇提取时发生酯化反应衍生出 3-苯丙酸乙酯、这种物质可用

作医药中间体，制得生物制剂，也用于有机合成。所以可考虑利用蜂胶渣提取 3-苯丙酸乙酯；(3) 在利用蜂胶渣进行挥发性成分开发过程中可适当改善蜂胶醇提工艺，减少挥发性物质的损失，以保存更多低沸点易挥发的萜烯类化合物及萜类含氧衍生物，从而保证挥发性成分的性状。

参考文献：

- [1] Bankova V S, Castro S L, Marcucci M C. Propolis: recent advances in chemistry and plant origin[J]. *Apidologie*, 2000, 31(1): 3-15.
- [2] Kismet K, Kilicoglu B, Koru O, et al. Evaluation on scolicidal efficacy of propolis [J]. *European Surgical Research*, 2006, 38(5): 476-481.
- [3] Wollenweber E, Hausen BM, Greenaway W. Phenolic constituents and sensitizing properties of propolis, poplar balsam and balsam of Peru[J]. *Bulletin de Groupe Polyphenol*, 1990, 15: 112-120.
- [4] Sahinler N, Kaftanoglu O. Natural product propolis: chemical composition[J]. *Natural Product Research*, 2005, 19(2): 183-188.
- [5] Marcucci M C. Propolis: chemical composition, biological properties and therapeutic activity[J]. *Apidologie*, 1995, 26(2): 83-99.
- [6] Burdock G A. Review of the biological properties and toxicity of bee propolis (propolis)[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 1998, 36(4): 347-363.
- [7] Stefano C, Francesco C. Propolis, an old remedy used in modern medicine[J]. *Fitoterapia*, 2002, 73(Suppl): S1-S6.
- [8] ZHOU Jin-hui, LI Yi, ZHAO Jing. Geographical traceability of propolis by high-performance liquid-chromatography fingerprints

- [J]. **Food Chemistry**, 2008, 108(2): 749–759.
- [9] Feng Li, Suresh Awale, Yasuhiro Tezuka. Study on the constituents of Mexican propolis and their cytotoxic activity against PANC-1 human pancreatic cancer cells[J]. **J Nat Prod**, 2010, 73(4): 623–627.
- [10] Chen Y J, Huang A C, Chang H H, et al. Caffeic acid phenethyl ester, an antioxidant from propolis, protects peripheral blood mononuclear cells of competitive cyclists against hyperthermal stress[J]. **Journal of Food Science**, 2009, 74(6): 162–167.
- [11] Arjun H, Banskota, Yasuhiro T, et al. Recent progress in pharmacological research of propolis [J]. **Phytotherapy Research**, 2001, 15(7): 561–571.
- [12] Gómez-Caravaca A M, Gómez-Romero M, Arrúez-Román D, et al. Advances in the analysis of phenolic compounds in products derived from bees[J]. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, 2006, 41(4): 1220–1234.
- [13] Sahinler N, Kaftanoglu O. Natural product propolis: chemical composition[J]. **Natural Product Research**, 2005, 19(2): 183–188.
- [14] Viuda-Martos M, Ruiz-Navajas Y, Fernández López J, et al. Functional properties of honey, propolis, and royal jelly [J]. **Journal of Food Science**, 2008, 73(9): 117–124.
- [15] Popova M, Bankova V, Butovska D, et al. Validated methods for quantification of biologically active constituents of poplar-type-propolis[J]. **Phytochemical Analysis**, 2004, 15(4): 235–240.
- [16] 吴立军, 吴继洲. 天然药物化[M]. 北京: 人民医药出版社, 2004.
- [17] Melliou E, Stratis E, Chinou I. Volatile constituents of propolis from various regions of Greece—antimicrobial activity [J]. **Food Chemistry**, 2007, 103(2): 375–380.
- [18] 李雅洁, 凌建亚, 邓永. 蒙山蜂胶超临界二氧化碳萃取挥发性组分的气相色谱-质谱联用分析 [J]. 时珍国医国药, 2006, 7(10): 1975–1976.
LI Ya-jie, LING Jian-ya, DENG Yong. Supercritical carbon dioxide extraction of essential oil from propolis of mount Meng and analysis by GC-MS[J]. **Lishizhen Medicine and Materia Medica Research**, 2006, 7(10): 1975–1976. (in Chinese)
- [19] 胡福良. 蜂胶药理作用研究[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2005.
- [20] 吕泽田. 蜂胶市场: 2010年的基本情况与2011年的初步预测[J]. 蜜蜂杂志, 2011, 31(4): 12–14.
LV Ze-tian. The propolis market: the basic information in 2010 and preliminary forecasting in 2011 [J]. **Journal of Bee**, 2011, 31(4): 12–14. (in Chinese)
- [21] 滑艳, 邓雁如, 汪汉卿. 精油的药理活性及医学用途[J]. 天然产物研究与开发, 2003, 14: 467–470.
HUA Yan, DENG Yan-ru, WANG Han-qin. Pharmacological activity and uses in medical science of essential oils [J]. **Natural Product Research and Development**, 2003, 14: 467–470. (in Chinese)
- [22] Santosh K. Katiyar, Rajesh Agarwal, Hasan Mukhtar. Inhibition of tumor promotion in SENCAR mouse skin by ethanol extract of Zingiber officinale rhizome[J]. **Cancer Res**, 1996, 56: 1023–1030.
- [23] 张翠平, 胡福良. 蜂胶中的黄酮类化合物[J]. 天然产物研究与开发, 2009, 21(6): 1084–1090.
ZHANG Cui-ping, HU Fu-liang. Flavonoids in propolis[J]. **Natural Product Research and Development**, 2009, 21(6): 1084–1090. (in Chinese)
- [24] 李文, 谷镇, 杨焱, 等. 黄牛肝菌中挥发性成分的GC-MS分析[J]. 食品与生物技术学报, 2012, 31(8): 871–878.
LI Wen, GU Zhen, YANG Yan, et al. Analysis of volatile components of boletus auripes PK. by GC-MS [J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2012, 31(8): 871–878. (in Chinese)