

花粉中化学成分的研究现状及发展趋势

李英华¹, 吕秀阳^{1*}, 胡福良², 朱威² (1. 浙江大学制药工程研究所, 杭州 310027; 2. 浙江大学动物科学学院, 杭州 310029)

摘要:目的 介绍国内外近几年对花粉中化学成分的研究现状和发展趋势, 为今后花粉产品开发提供参考。方法 查阅国内外近几年关于花粉化学成分的研究情况, 分析花粉中的化学成分存在特点和研究中常用的分析手段。结果和结论 花粉中的矿物元素与黄酮类化合物结合态以及游离氨基酸结合态的研究以及矿物元素在结合态时的化学价位分布情况的研究亟待加强; 利用花粉中特有的化学成分, 通过红外、质谱、核磁共振等技术的联合使用对花粉化学成分分析, 建立花粉的化学成分指纹图谱是花粉研究的一个方向; 寻求快速、方便、科学的样品处理方法也是分析过程中的一个重要研究方向。

关键词:花粉; 化学成分; 分析方法; 存在状态

中图分类号: R282.710.3 文献标识码: A 文章编号: 1007-7693(2006)07-0613-03

Trend and status quo of research on pollen components

LI Ying-hua¹, LV Xiu-yang¹, HU Fu-liang², ZHU Wei² (1. Institute of Pharmaceutical engineering, Zhejiang university, Hangzhou 310027, China; 2. College of Animal Science, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE Introduce the trend and status quo of research on pollen components in order to provide the advices to the exploitation of pollen products and point put the problem exists in researching progress. **METHODS** To make a summery of article about the analysis methods and the existing characters of pollen components. **RESULTS** The mineral elements combined with flavonoids and free amino acids and the existing chemical value in pollen need further research. It is very important to find a rapid, expedient and scientific sample preparation method for the research of pollen ingredients. **CONCLUSION** To establish the chemical components fingerprint of pollen by the study of pollen special components through a combination HPLC, MS, NMR or IR technology was an important aspect.

KEY WORDS: pollen; chemical components; exist status; analyzing methods

花粉富含蛋白质、氨基酸、碳水化合物、维生素、脂类等多种营养成分以及酶、辅酶、激素、黄酮、多肽、微量元素等生理活性物质, 因此有“微型营养库”之美誉^[1-2]。具有抑制前列腺增生、预防心血管疾病、调节血糖、促进造血、调节体内代谢和内分泌等诸多功能^[3-4]。药理活性的研究受化学成分研究的限制, 花粉中化学成分研究的活跃与否直接影响其药理学应用, 因此随各种分离分析技术的进步及花粉药理活性研究范围的拓展, 花粉化学成分的研究引起众多科研工作者的兴趣, 近几年发展迅速。

1 花粉化学成分的研究现状

薄层色谱、柱色谱、气相色谱、高效液相色谱、核磁共振、红外光谱、毛细管电泳等近代分析方法在花粉的化学成分分析中均有应用。目前国外研究主要集中于花粉中的过敏成分或者用于考古方面的研究^[5-10], 国内对花粉的研究范围较广, 除对引起过敏的成分和考古方面进行研究外, 更多的是对花粉功效成分的研究。

Almeida-Muradian 等^[2]对从巴西南部地区采集的 10 种不同颜色的干燥花粉粒中水分、灰分, 脂类, 蛋白质, 类胡萝卜素, β -胡萝卜素, VC 进行了分析, 花粉的植物来源通过显

微镜进行鉴别。结果水分平均为 7.4%, 蛋白质为 20%, 脂类为 6%, 灰分为 2.2%。有类胡萝卜素存在, 但维生素 C 含量和 β -胡萝卜素未检测到。

缪平等^[11]从罂粟花粉中提取纯化得到一种寡糖成分, 经纸色谱, 气相色谱, 快速原子轰击质谱, 核磁共振和甲基化分析该寡糖为 (1 $\rightarrow$ 3, 1 $\rightarrow$ 6)- α -D 葡萄糖四糖。蒋滢等^[12]利用紫外光吸收法分析了芝麻、葵花、泡桐等 14 种蜂花粉中核酸 (DNA 和 RNA) 的含量, 并且探讨了其抗衰老作用, 发现不论那种花粉, 都含有丰富的核酸, 但种类不同, 花粉中的核酸含量也不同。各花粉中核酸含量的关系为玫瑰花粉最高 (1130mg/100g), 依次是泡桐花粉, 草木栖花粉, 山花花粉, 紫云英花粉, 榔头草花粉, 蚕豆花粉, 油菜花粉, 茶花花粉, 红豆草花粉, 芸芥花粉和柿子花粉。

尹蓉等^[13]采用 Sephadex G-25 和 Sephadex G-75 柱色谱和 SDS-PAGE 凝胶电泳的方法分离纯化法国梧桐花粉中的蛋白质。得到应变原活性较高的分子量为 43kd 和 48kd 的蛋白质和活性稍低的分子量为 20kd 和 16kd 的蛋白质。张玉顺等^[14]利用高效液相色谱法测定了松花粉和蜂花粉中的 β -胡萝卜素, 结果松花粉中 β -胡萝卜素含量为 6.5 ~ 9.0mg/100g

作者简介: 李英华, 女, 博士生, 山东茌平人; 吕秀阳, 博士生导师, 浙江东阳人, 从事天然药物研究。联系 E-mail: luxiu yang@zju.edu.cn

* 通讯作者

之间, 蜂花粉中的含量为 18.2mg/100g。潘建国等^[15]利用高效液相色谱法同步测定花粉中的维生素 C、VB₁、VB₂ 和 VB₅, 较好的分析条件为: 流动相是 pH5.01 的磷酸缓冲液-甲醇 (V: V = 75: 25), 检测波长 260nm, 流速 1mL/min。样品前处理用 3% 的偏磷酸研磨和定容。潘建国等^[16]对油菜花粉中的脂肪进行甲酯化处理, 利用 GC-MS 技术对油菜花粉中的脂肪酸进行分离鉴定, 鉴定出 10 种脂肪酸, 其中不饱和脂肪酸的相对含量高达 76.0%, 其中多不饱和脂肪酸相对含量为 53.2%。在鉴定出的脂肪酸成分中, 亚麻酸含量最高, 占 42.7%, 油酸占 17.9%, 亚油酸占 8.2%。刘剑秋等^[17]对杨梅花粉的营养成分进行了分析, 其蛋白质含量为 23.46%, 可溶性糖含量为 21.88%, 比枇杷、番石榴、香蕉、苹果、鸭梨及桃等果树蜂花粉的含量高。多不饱和脂肪酸含量为 41.748%。游离氨基酸总量为 741.317mg/100g。杨梅蜂花粉中维生素 E、A 和 C 的含量较高, 矿物元素中, 铁、硅、硒的含量高于紫云英、油菜和苹果花粉, 钙含量偏低。分析方法是脂肪酸测定采用气相色谱法, 可溶性糖和维生素测定采用高效液相色谱法, 矿物元素采用原子吸收分光光度法。张剑波等^[18]对山楂蜂花粉的成分进行了研究, 发现山楂蜂花粉中锌的含量达 52.5μg/g, 总黄酮含量达 33.755mg/g 提取物, SOD 比活性 447U/g 提取物。

龚蜜等^[19]利用氨基酸自动分析仪对玉米、荞麦、油菜、西瓜和罂粟中的牛磺酸含量, 结果花粉中牛磺酸含量的差别较大。玉米花粉中牛磺酸的含量为 202.7mg/100g, 荞麦花粉中牛磺酸含量为 198.1 mg/100g, 油菜花粉中含量为 176.8 mg/100g, 西瓜花粉中为 107.9 mg/100g, 罂粟花粉中为 48.0。苏松坤等^[20]研究了新鲜茶花粉、新鲜蚕豆花粉、商品茶花粉和蜂粮中 SOD 活性, 发现新鲜茶花粉 SOD 活性最高, 为 156.3u/g 鲜重, 其次是蜂粮中, 为 118u/g, 商品茶花粉中的 SOD 活性为 101.2 u/g, 蚕豆花粉中 SOD 活性最低为 31.6 u/g。耿越等^[21]采用 α-萘胺为衍生剂利用高效毛细管电泳对玉米和茶花粉中的多糖组分进行分析。曾志将等^[22]利用柱色谱对花粉中的矿物质的存在状态进行了一定的研究。殷建忠等^[23]用荧光法测定了云南松花粉、荞麦花粉以及油菜花粉中维生素 B₁、B₂ 及 C 的含量, 结果维生素 B₁ 含最高的是荞麦花粉 (0.39mg/100g), 维生素 B₂ 及 C 含量最高的是油菜花粉 (0.70mg/100g)。

2 花粉化学成分的存在特点

2.1 花粉中氨基酸的含量变化情况

花粉中氨基酸的含量随花粉种类的变化, 含量和特有氨基酸的种类有所变化。花粉中总氨基酸含量以雪荔、金樱子、雪荔、萝卜、番薯中较高, 均在 27mg/100g 以上; 含量较低的有泡桐、杨梅、山里红、荆条和泡桐, 含量在 15mg/100g 以下。亮氨酸含量较高的花粉有黄栀子、萝卜、荷花、田青和茶花, 在 1.8mg/100g 以上; 赖氨酸含量较高的花粉有金樱子、荷花、番薯等, 含量在 2.0mg/100g 以上; 苏氨酸含量较高的有荷花、番薯、金樱子、黄栀子和萝卜等, 含量均在 1.2mg/100g 以上; 缬氨酸含量较高的有龙眼、金樱子、萝卜、番薯和油菜等; 苯丙氨酸含量较高的有金樱子、荷花和龙眼; 蛋氨酸含量较高的是金樱子、黄栀子和荷花; 色氨酸含量较高的有雪荔、荞麦和李子花粉; 异亮氨酸含量较高的有萝卜、黄栀

子、龙眼和萝卜等^[21]。

2.2 花粉中矿物元素的存在状态及含量变化

不同的花粉中, 各种元素的含量差别较大, 而且存在状态也随着花粉种类的改变而改变。含钾较高的花粉有雪荔、茶花、疏花蔷薇和黄栀子花粉等, 含量均在 500mg/100g 以上, 含锌较高的花粉有萝卜、番薯、刺梨和疏花蔷薇花粉, 含铁较高的花粉有萝卜、荷花、龙眼、梅花、哈密瓜、杏花、荞麦、刺梨和玉米花粉等。由于花粉中有相当一部分矿物元素是以结合态存在的, 不同花粉中的结合物质以及存在状态也存在着很大的差别。矿物元素已经得到测定的是以脂肪结合态、蛋白质结合态以及可溶性糖结合态^[22]。但目前对于以游离氨基酸和黄酮类化合物结合态存在的花粉中的矿物元素测定未见报道。

2.3 花粉中维生素的含量变化

各种花粉中维生素的含量差别较大。荷花、龙眼以及杨梅等的 VA 含量较高, 龙眼、紫云英和刺槐中 VB₁ 的含量较高, 紫云英、李子和龙眼中 VB₂ 的含量较高, 荷花、龙眼和李子花粉中 VB₆ 含量较高, 荷花、萝卜、紫云英和苹果花粉中 VE 含量较高, 梅花、李子和油菜花粉中 VC 含量较高。利用花粉中维生素含量的差异开发高 VC、高 VE、高 β-胡萝卜素以及高 VB 的特性, 用以开发预防糖尿病、心血管疾病和近视的特种保健食品。

2.4 花粉中脂肪酸的组成情况

多不饱和脂肪酸具促进生长和大脑发育、预防和治疗心血管疾病等生理功能。花粉中脂肪酸的组成情况研究对于开发高含量多不饱和脂肪酸保健食品有重要的指导意义。在桂花花粉中, 亚油酸、亚麻酸和油酸等多不饱和脂肪酸的含量占脂肪酸总量的 80% 以上, 山楂、李子和梅花花粉的含量都高于 50%。荞麦花粉中仅花生四烯酸的含量就高达 45.5%, 其他不饱和脂肪酸含量较高的还有蒲黄、党参、银杏和杨梅花粉^[24]。

2.5 花粉中其他活性成分的变化

除了常规的氨基酸、维生素、矿物质和脂肪酸作为花粉的活性成分外, 另外一些酶类、核酸类等也可以作为花粉的活性成分来反应花粉的生物学活性。利用花粉中的葡萄糖氧化酶、磷脂以及生长激素作为花粉生物学活性强弱的一个指标, 可以将化学成分和生物学活性进行联合, 建立更加科学的反应花粉特种功效的标准。高磷脂、高核酸的花粉可以开发成老年保健食品, 预防老年痴呆症的发生。含有生长激素高的花粉可以开发成儿童保健食品, 预防儿童的个子矮小以及发育不良等。葡萄糖氧化酶活性较高的有山里红、向日葵和荆条花粉, 磷脂含量较高的有胡桃、紫云英、油菜和芝麻花粉, 核酸含量较高的有芝麻、紫云英、蚕豆、茶花、向日葵花粉等。生长激素含量较高的有胡桃、芝麻和蚕豆花粉等。

3 花粉化学成分的研究前景

目前国内对花粉的化学成分的研究数据繁多, 但由于没有固定的研究指标标准, 导致许多数据的可统计和可比较性不强。建立一个较为科学的成分研究标准, 是研究花粉成分组成的一个比较迫切的问题。关于花粉中共有的成分研究较多, 花粉中特有的成分研究较少。利用花粉中特有的化学成分, 建立花粉的化学成分指纹图谱是花粉研究的一个方

向。

花粉中矿物元素的研究中目前得到报道的只是其蛋白质结合态、脂肪结合态以及可溶性糖结合态,关于元素与黄酮类化合物结合态以及游离氨基酸结合态的研究未见报道,而中药中关于矿物元素和黄酮类化合物以及氨基酸的配位化学已经有报道。由于矿物元素的化学价位跟其生物学活性有着密切的联系,因此对于矿物元素在结合态时的化学价位分布情况也需要加强研究。

关于成分分析方面,目前对于蛋白质含量的测定一般采用微量或者半微量凯氏定氮法,脂肪酸测定采用气相色谱法,维生素测定采用高效液相色谱仪,氨基酸的测定采用氨基酸自动测定仪,矿物元素采用原子吸收分光光度法,也有报道用气质联用测定花粉中的脂肪酸。在仪器使用方面,红外、质谱、核磁共振等技术的联合使用分析花粉也是发展方向。在高精度测定过程中,适当的样品前处理方法是保证测定结果高精确的前提。寻求快速、方便、科学的样品处理方法也是分析过程中的一个重要的研究方向。

由于花粉中含有全面的多种人体所需营养成分从而显示出多种生物活性及药理作用,随着化学成分的深入研究,开发花粉中的多种有效成分成为必然。

参考文献

- [1] Kenneth RM, Maria C. 7-and 8-O-methylherbacet in-3-O-sophor-sides from bee pollens and some structure/activity observations [J]. *Phytochemistry*, 1996, 43(4): 763-767.
- [2] Almeida-Muradian LB, Lucila CP, Silvia C, *et al.* Chemical composition and botanical evaluation of dried bee pollen pellets [J]. *Journal of food composition and analysis*, 2005, 18: 105-111.
- [3] Takeshi N, Reiji I, Hachiro I, *et al.* Scavenging capacities of pollen extracts from *cistus ladaniferus* on autoxidation, superoxide radicals, hydroxyl radicals and DPPH radicals [J]. *Nutrition research*, 2002, 22: 519-526.
- [4] 翟凤国, 周福波, 付惠. 蜂花粉抗疲劳作用的实验研究 [J]. *牡丹江医学院学报*, 2004, 23(5): 8-10.
- [5] Tsuyoshi N, Etsuo Y, Teruo S. Purification of an Actin-binding protein composed of 115-kDa polypeptide from pollen tubes of lily [J]. *Biochemical and biophysical research communications*, 1998, 249: 61-65.
- [6] Gonzalez ML, Gallego MT, Berrens L. Extraordinary stability of IgE-binding *parietaria* pollen allergens in relation to chemically

bound flavonoids [J]. *Molecular Immunology*, 1996, 33: 1287-1293.

- [7] Berrens L, Cuadra B, Gallego MT. Complement inactivation by allergenic plant pollen extracts [J]. *Life Sciences*, 1997, 60(17): 1497-1503.
- [8] Loader NJ, Hemming DL. Preparation of pollen for stable carbon isotope analyses. *Chemical Geology*, 2000, 165: 339-344.
- [9] Petra S, Václav K, DuSan K *et al.* Analysis of liquid extracts from tree and grass pollens by capillary electromigration methods [J]. *Journal of Chromatography B*, 2004, 808: 117-123.
- [10] Brendon MH, Larson, Spencer CH. A comparative analysis of pollen limitation in flowering plants [J]. *Biological journal of the linnean society*, 2000, 69: 503-520.
- [11] 缪平, 毛望, 贺峰等. 罂粟花粉中一种寡糖成分的研究 [J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 1995, 31(4): 422-425.
- [12] 蒋滢, 黄美英, 于嘉. 14 种蜂花粉的 DNA 和 RNA 分析 [J]. *氨基酸和生物资源*, 1997, 19(1): 25-27.
- [13] 尹蓉, 郑艳, 龙如章. 法国梧桐花粉的部分纯化分析 [J]. *华西医学*, 1997, 18(8): 212-213.
- [14] 张玉顺, 古昆, 陈静波. 高效液相色谱法测定几种花粉中的 β -胡萝卜素 [J]. *光谱实验室*, 2000, 17(6): 653-655.
- [15] 潘建国, 王开发等. 高效液相色谱法同步测定花粉中的水溶性维生素 [J]. *同济大学学报*, 2001, 29(5): 581-583.
- [16] 潘建国, 段怡, 吴惠勤等. 油菜蜂花粉中脂肪酸的 GC-MS 分析 [J]. *分析测试学报*, 2003, 22(1): 74-76.
- [17] 刘剑秋, 张清其, 吴文珊等. 杨梅蜂花粉营养成分分析 [J]. *西南农业大学学报*, 1998, 20(3): 231-234.
- [18] 张剑波, 王维敏, 李改玲. 山楂蜂花粉的成分研究 [J]. *中国药杂志*, 34(11): 730-732.
- [19] 龚蜜, 张永贵, 吴珍红. 蜂花粉中牛磺酸含量分析初报 [J]. *蜜蜂杂志*, 1999(1): 3-4.
- [20] 苏松坤, 陈盛禄, 林雪珍等. 蜂花粉中延衰因子 SOD 的研究 [J]. *中国养蜂*, 1999, 50(1): 7-9.
- [21] 耿越, 王开发, 张玉兰等. 40 种常见花粉相对营养价值评价 [J]. *天然产物研究与开发*, 2000, 12(6): 40-45.
- [22] 曾志将, 颜伟玉. 花粉中矿物质研究 [J]. *中国养蜂*, 2002, 53(4): 9-11.
- [23] 殷建忠, 周玲仙. 云南三种花粉中维生素 B₁、B₂ 及 C 含量的测定 [J]. *昆明医学院学报*, 2001, (1): 47-48.
- [24] 高艳华, 耿越, 李延娜等. 8 种蜜源植物花粉中脂肪酸组成的分析 [J]. *陕西科技大学学报*, 2003, 21(3): 40-42.

收稿日期: 2005-01-05