

不同產地來源蜂膠原膠與市售商品萃取液之化學分析

徐泰浩^{1*}、王美月¹、張世揚²

¹大葉大學 生物產業科技學系

²行政院農業委員會 動植物防疫檢疫局

摘 要

蜂膠是蜜蜂採集植物膠質與樹脂經唾液釀製後所形成之物質，具有廣泛之生物活性。近年來蜂膠系列產品在市面上非常盛行，不同劑型或類型蜂膠市售商品種類相當多樣化。本研究主要之目的在於分析不同產地來源蜂膠原膠乙醇萃取物含量，評估分光比色法紫外線光譜區分不同產地來源蜂膠原膠乙醇萃取液之可行性；並進一步了解市售蜂膠商品中，不同產地來源或劑型中黃酮醇類及黃酮類總含量之差異。結果顯示於所分析之樣品中，台灣蜂膠原膠之平均乙醇萃取物含量（42.51%）高於九種不同產地來源蜂膠原膠之平均值（31.98%）。市售台灣蜂膠乙醇萃取液平均萃取物含量（29.14%）略高於九種不同產地來源市售樣品平均值（26.77%）。台灣蜂膠原膠乙醇萃取物中之平均黃酮醇類及黃酮類總含量（18.49%）低於九種不同產地來源原膠之平均值（22.14%）。不同劑型非乙醇類萃取液、藥錠、膠囊蜂膠產品，在不考慮樣品產地來源及樣品數之差異下，平均乙醇萃取物含量較高之劑型為粉狀膠囊之 35.75%，其次為與多種溶劑混合液之 35.07% 及藥錠之 30.35%。不同產地來源之 44 種蜂膠乙醇萃取液之紫外線吸收光譜主要波長範圍或最大吸收波長自 195 nm 至 360 nm，並未呈現產地來源之特異性。台灣蜂膠乙醇萃取液產品中黃酮醇類及黃酮類總含量（8.07%），較所有不同產地來源樣品之平均值（7.91%）為高。市售不同劑型非乙醇類萃取液、藥錠、膠囊蜂膠產品中其乙醇萃取物之黃酮醇類及黃酮類總含量中，含量較豐富之三種劑型依次分別為粉狀膠囊、丙二醇萃取液及藥錠，三者平均含量分別為 20.19%、10.37% 及 8.54%。

關鍵詞：蜂膠原膠、蜂膠商品、化學分析、黃酮醇類、黃酮類、類黃酮類。

*論文聯繫人
th4420@ms36.hinet.net

前 言

蜂膠是蜜蜂採集植物膠質與樹脂經唾液釀製後所形成之物質，具有廣泛之生物活性，包括(1)抗細菌活性(2)抗病毒活性(3)細胞毒性活性(4)抗真菌活性(5)抗原蟲活性(6)促進軟骨及骨組織再生(7)麻醉作用(8)保肝作用(9)免疫調節活性(10)肝解毒作用(11)抗潰瘍作用(12)抗氧化活性(13)抗蛀牙(14)抗輻射(15)抗錐蟲 (Marcucci,1995) 與藥用價值 (Muenstedt and Zygmunt, 2001)，亦有許多臨床之研究報告，例如抗蛀牙、促進軟骨及骨組織再生、抗潰瘍、麻醉及保肝等 (Hsu, 2002)。在使用上，雖有一些造成皮膚過敏之案例報告，其對動物安全毒理試驗之「無影響劑量 (NOEL)」為每天每公斤體重 1,400 mg，顯示其具有相當之安全性 (Burdock, 1998)。

類黃酮類 (flavonoids) 是一類廣泛存在於植物中之聚酚類，於生物體內具有許多生物活性。類黃酮類在蜂膠生物活性表現上扮演了極重要之角色，也是蜂膠乙醇萃取液中主要化學成分。蜂膠之化學組成與其植物來源有密切關係 (Greenaway *et al.*, 1990)，最近蜂膠中所富含之黃酮醇類 (flavonols) 成分之一--高良姜素 (galangin)，因具有抗遺傳毒性、抗氧化及清除自由基活性，被認為是一種具有發展潛力之癌症化學預防候選劑 (Heo *et al.*, 2001)。Banskota *et al.* (2001) 於綜合論述中特別討論蜂膠之有效化合物及其可能生物活性作用機制。最近 Hegazi *et al.* (2002) 分析埃及 Ismailia 地區蜂膠時發現所鑑定之 75 種化合物中，有 22 種為新成分；Abd *et al.* (2002) 研究埃及 East Nile Delta 蜂膠時發現所鑑定之 103 種化合物中，有 20 種為新成分。Usia *et al.* (2002) 在中國蜂膠中萃取出兩種類黃酮類新成分--6-cinnamylchrysin 及 6-cinnamylchrysin，對於癌細胞具有抗增生作用。Popova *et al.* (2002) 在保加利亞蜂膠中分離出兩種新雙帖鼠李糖甘 (diterpene glycosides) -- ent-8(17)-labden-15-O-alpha-L-rhamnoside 及 ent-8(17)-labden-15-O- (3'-O-acetyl)-alpha-L-rhamnoside，具有顯著之抗細菌活性。Popova *et al.* (2001) 在保加利亞蜂膠中分離出新成分--2',3'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxychalcone 及 2',3',4-trihydroxy-4'-methoxy-chalcone，具有抗細菌及抗真菌生物活性。

近年來蜂膠系列產品在市面上相當盛行，蜂膠市售商品種類龐雜，可概分為口服與非口服 (外用為主) 兩類，前者如由乙醇萃出物 (Ethanol Extracts of Propolis, EEP) 所製備之酊劑、膠囊或錠片、喉嚨噴劑，後者如軟膏、漱口水、鼻腔噴劑、唇油等。更有許多以蜂膠為主要訴求之複合產品，如蜂膠奶粉、蜂膠牙膏、蜂膠花粉、蜂膠防曬油、蜂膠洗面乳、蜂膠洗髮精、蜂膠沐浴乳、蜂膠口香糖、蜂膠檳榔、蜂膠喉糖、蜂膠感冒液、蜂膠咀嚼片及咳嗽特效藥等。在台灣，蜂膠主要產品類型以萃取液較普遍，一些產品並以產地來源為其商品宣傳之主要訴求。由於不同地區植物林相與蜜蜂種類之差異，蜂膠之一般化學組成比例與其中所含成分因產地或來源之不同，有相當大之變異性。本研究主要之目的在於分析不同產地來源蜂膠乙醇萃取物含量，評估分光比色法 (spectrophotometry) 光譜區分不同產地來源蜂膠乙醇萃取液之可行性；並進一步了解市售蜂膠商品中，不同產地來源或劑型中黃酮醇類及黃酮類含量之變異範圍與差異。

材料與方法

一、實驗材料

- 1、**蜂膠原膠**：由巴西、澳洲、泰國、中國大陸（華北與華南）等不同產地來源之蜂膠原膠皆由進口廠商提供；台灣（台南、花蓮、南投）蜂膠原膠則由台灣蜂農提供。
- 2、**蜂膠膏**：中國大陸廠製，由進口廠商提供。
- 3、**市售蜂膠商品**：收集市面進口與國產蜂膠商品，包括精萃液、膠囊、藥錠及噴液等，其產地包括台灣、巴西、澳洲、英國、捷克、泰國、加拿大、大陸、美國、德國及紐西蘭等。
市售蜂膠商品依劑型區分成下列種類（括弧中英文字母為代稱）

(1)乙醇萃取液(CE)

(2)非乙醇萃取液

- A、甘油萃取液(CG)
- B、丙二醇萃取液(CP)
- C、水溶液萃取液(CW)
- D、與蜂蜜之混合液(CH)
- E、與蜂蜜露之混合液(Ch)
- F、與薄荷油之混合液(Cm)
- F、與多種溶劑之混合液(CM)
- G、咳嗽糖漿(Cs)
- H、糖漿混合物(CS)

(3)藥錠(CT)

(4)膠囊

- A. 粉狀膠囊(CPC)
- B. 液態膠囊(CLC)

二、分析方法

1. 乙醇萃取物含量之測定

取 1 g (或 1 ml) 之蜂膠樣品加入 9 ml 95 % 乙醇溶液，於 200 rpm 轉速之旋轉式均質機中萃取 24 小時。將萃取液置於 -18 冷凍櫃中 24 小時後，取出解凍並去除蠟質，將萃取液過濾，所得濾液為試驗溶液。取 1 ml 試驗溶液置於已精秤其重量之樣品瓶中，於 105 烘箱中乾燥後再秤重，計算殘留乾燥物之重量容積百分比 (w/v)，即得蜂膠中乙醇萃取物含量。

2. 紫外線吸收光譜分析

取蜂膠乙醇萃取液 0.1 ml 溶於 6 ml 之 95 % 乙醇中，以分光光度計 (U-2000)，測其紫外線吸收光譜。

3. 蜂膠乙醇萃取液中黃酮醇類及黃酮類含量測定

(1) 樣品萃取

將 0.1 g 蜂膠加入 20 ml 之 80 % 乙醇溶解後，離心 (3000 rpm, 10 min) 分離取出上清液。沈澱物再以 80 % 乙醇 8 ml 重覆萃取三次，收集所有上清液，以 Advantec No. 5A 濾紙過濾後，再以 80 % 乙醇定容至 50 ml，此為試驗溶液。

(2) 藥品配製

A、Aluminum nitrate ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 溶液 (精秤 17.6 g, 以水定容至 100 ml)

B、1M Potassium acetate (CH_3COOK) 溶液 (精秤 9.815 g, 以水定容至 100 ml)

(3) 標準品檢量線之測定

A、黃酮醇類標準品檢量線之測定

以槲皮酮為標準品，精確秤取標準品 50 mg 加入 80 % 乙醇溶解定容至 50 ml 後，再分別予以稀釋，使其最後濃度分別為 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、25 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、12.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，配製成不同濃度的標準液。取標準液 0.5 ml 加入 1.5 ml 80 % 乙醇、0.1 ml 10 % $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、0.1 ml 1M CH_3COOK 、2.8ml 純水後，攪拌均勻，室溫靜置 40 分鐘後，在波長 415 nm 測吸光值。以槲皮酮標準品之吸光值為 Y 軸，濃度為 X 軸，作成檢量線並求出其線性迴歸方程式及相關係數。

B、黃酮類標準品檢量線之測定

以金黃素為標準品，精確秤取標準品 50 mg 加入 80 % 乙醇溶解定容至 50 ml 後，再分別予以稀釋，使其最後濃度分別為 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、25 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、12.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，配製成不同濃度的標準液。取標準液 0.5 ml 加入 1.5 ml 80 % 乙醇、0.1 ml 10 % $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、0.1 ml 1M CH_3COOK 、2.8ml 純水後攪拌均勻，室溫靜置 40 分鐘後，在波長 355 nm 測吸光值。以金黃素標準品之吸光值為 Y 軸，濃度為 X 軸，作成檢量線並求出其線性迴歸方程式及相關係數。

(4) 樣品中黃酮類與黃酮醇類物質之呈色反應

A、樣品中黃酮醇類物質之呈色反應

取試驗溶液 0.5 ml 加入 1.5 ml 80 % 乙醇、0.1 ml 10 % $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、0.1 ml 1M CH_3COOK 、2.8ml 純水後攪拌均勻，室溫靜置 40 分鐘後，在波長 415 nm 測吸光值。

B、樣品中黃酮類物質之呈色反應

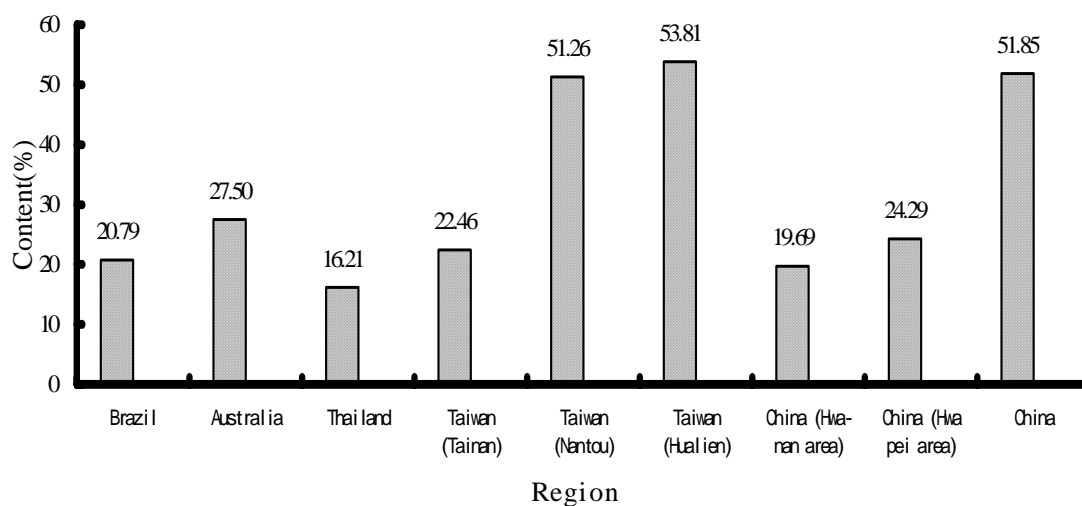
取試驗溶液 0.5 ml 加入 1.5 ml 80 % 乙醇、0.1 ml 10 % $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、0.1 ml 1M CH_3COOK 、

2.8 ml 純水後攪拌均勻，室溫靜置 40 分鐘後，在波長 355 nm 測吸光值。

結 果

一、不同產地來源蜂膠原膠乙醇萃取物含量

九種不同產地來源（巴西、澳洲、泰國、台灣台南、台灣南投、台灣花蓮、中國華南區、中國華北區及中國大陸）蜂膠原膠之乙醇萃取物含量如圖一所示。其中以台灣花蓮、中國大陸及台灣南投蜂膠原膠之乙醇萃取物含量顯著較其他樣品為高，分別為 53.81 %、51.85 % 及 51.26 %。蜂膠原膠之乙醇萃取物含量低於 20 % 為泰國及中國華南區之樣品，分別為 16.21 % 及 19.69 %。台灣三種產地來源之樣品，台南蜂膠原膠之乙醇萃取物含量（22.46 %）顯著較花蓮蜂膠原膠之乙醇萃取物含量（53.81 %）及南投蜂膠原膠之乙醇萃取物含量（51.26 %）為低。中國三種產地來源之樣品，華南地區蜂膠原膠之乙醇萃取物含量（19.69 %）及華北地區蜂膠原膠之乙醇萃取物含量（24.29 %）顯著較中國大陸蜂膠原膠之乙醇萃取物含量（51.85 %）為低。台灣蜂膠原膠三種樣品之平均乙醇萃取物含量（42.51 %）高於九種不同產地來源蜂膠原膠之平均乙醇萃取物含量（31.98 %）。

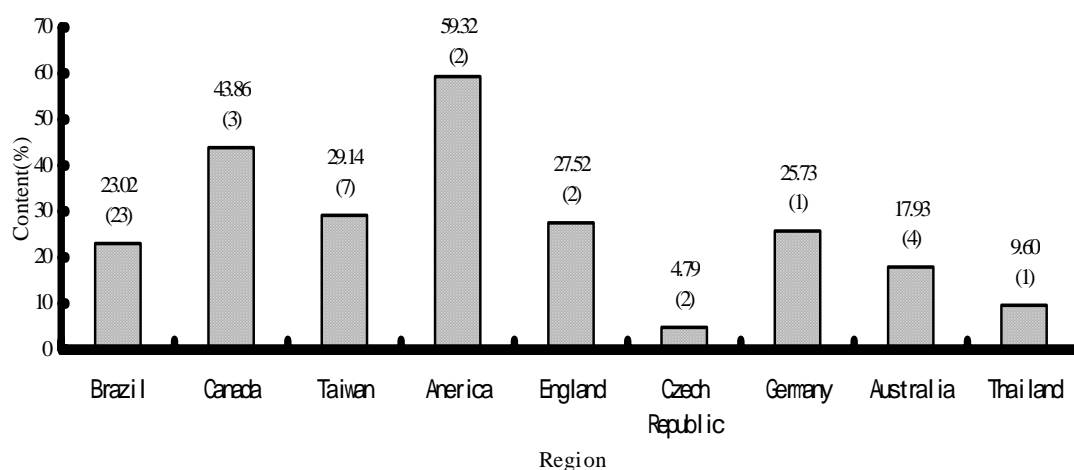


圖一、不同產地來源蜂膠原膠之乙醇萃取物含量

Fig 1. Ethanolic extracts content of crude propolis from the different regions.

二、不同產地來源市售蜂膠乙醇萃取液不同樣品數之平均乙醇萃取物含量

九種不同產地來源(巴西、加拿大、台灣、美國、英國、捷克、德國、澳洲及泰國)市售蜂膠乙醇萃取液不同樣品數之平均乙醇萃取物含量如圖二所示。在不同產地來源樣品(樣品數 45)中,以美國(樣品數 2)及加拿大(樣品數 3)之市售蜂膠乙醇萃取物含量顯著較高,分別為 59.32% 及 43.86%。捷克(樣品數 2)及泰國(樣品數 1)之市售蜂膠乙醇萃取物含量顯著較低,分別為 4.79% 及 9.60%,低於 10%。市售台灣蜂膠乙醇萃取液(樣品數 7)平均乙醇萃取物含量(29.14%)略高於九種不同產地來源市售蜂膠乙醇萃取液(樣品數 45)平均乙醇萃取物含量(26.77%)。



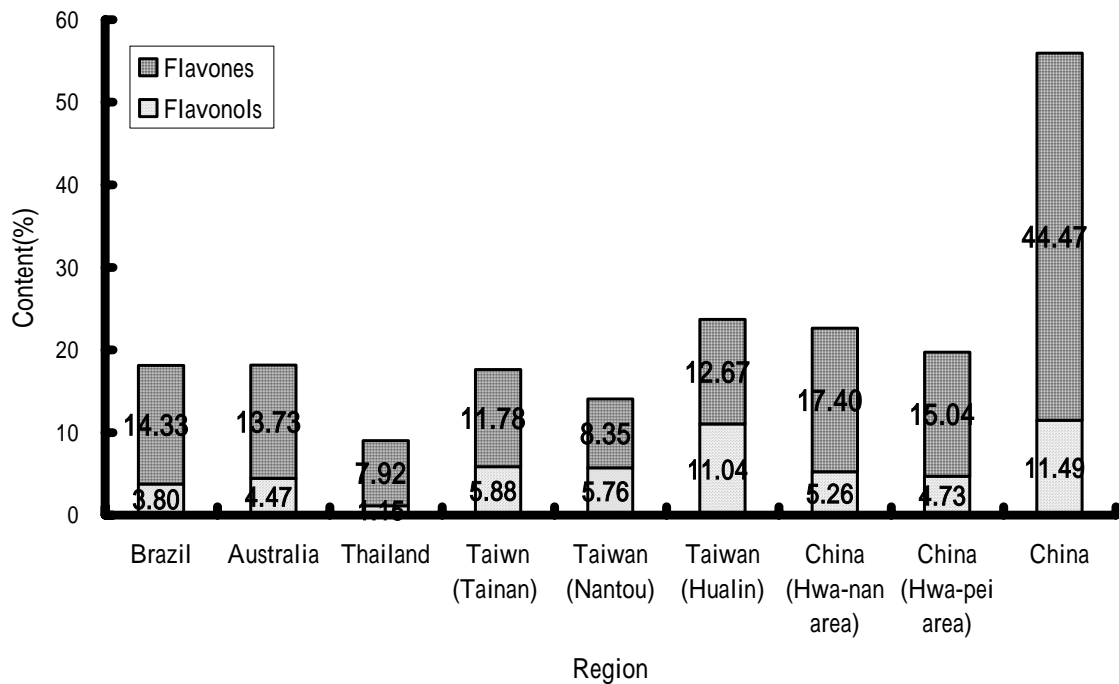
圖二、不同產地來源市售蜂膠乙醇萃取液不同樣品數之平均乙醇萃取物含量。()中數字為樣品數目

Fig 2. Average ethanolic extracts content of ethanolic extracts propolis from the different regions of commercial products with various number of samples; (): Sample number.

三、不同產地來源蜂膠原膠樣品乙醇萃取液中之黃酮醇類及黃酮類含量

九種不同產地來源(巴西、澳洲、泰國、台灣台南、台灣南投、台灣花蓮、中國華南區、中國華北區及中國大陸)蜂膠原膠樣品乙醇萃取液中之黃酮醇類及黃酮類含量如圖三所示。就黃酮醇類而言,以台灣花蓮蜂膠原膠乙醇萃取液中含量(11.04%)最高,其次分別為台灣台南(5.88%)及台灣南投(5.76%)之乙醇萃取液。就黃酮類而言,以中國大陸蜂膠原膠乙醇萃取液中含量(44.47%)最高,其次分別為中國華南地區(17.40%)及巴西(14.33%)之乙醇萃取液。就黃酮醇類及黃酮類總和而言,以中國大陸蜂膠原膠乙醇萃取液中含量(55.96%)最高,其次分別為台灣花蓮(23.70%)及中國華南地區(22.67%)之乙醇萃取液。泰國原膠乙醇萃取液中之黃酮醇類含量(1.15%)

%) 及黃酮類含量 (7.92%) 最低。台灣三種產地來源之原膠樣品乙醇萃取液中，花蓮原膠之黃酮醇類含量 (11.04%) 及黃酮類含量 (12.67%) 顯著較台南原膠之黃酮醇類含量 (5.88%) 與黃酮類含量 (11.78%) 及南投原膠之黃酮醇類含量 (5.76%) 黃酮類含量 (8.35%) 為高。中國三種產地來源之樣品，華南地區原膠之黃酮醇類及黃酮類總和含量 (22.67%) 及華北地區原膠之黃酮醇類及黃酮類總和含量 (19.77%) 顯著較中國大陸原膠之黃酮醇類及黃酮類總和含量 (55.96%) 為低。台灣蜂膠原膠三種樣品乙醇萃取液中之平均黃酮醇類及黃酮類總和含量 (18.49%) 低於於九種不同產地來源原膠之平均黃酮醇類及黃酮類總和含量 (22.14%)。



圖三、不同產地來源蜂膠原膠乙醇萃取液之黃酮醇與黃酮類含量

Fig 3. Flavonols and flavones contents existed in ethanol from curde propolis from the different regions.

四、市售不同產地來源非乙醇類萃取液、藥錠、膠囊蜂膠產品之乙醇萃取物含量

八種不同產地來源 (中國、巴西、加拿大、美國、英國、紐西蘭、德國及澳洲) 市售非乙醇類萃取液、藥錠、膠囊蜂膠產品之乙醇萃取物含量如表一所示。相同產地不同劑型蜂膠產品，乙醇萃取物含量呈現相當大之差異。中國大陸之 8 件樣品中，蜂膠與薄荷油之混合劑(Cm-22)乙醇萃取物

含量 (80.87 %) 最高，蜂膠與多種溶劑之混合劑(CM-45)乙醇萃取物含量 (12.62 %) 最低。巴西之 8 件樣品中，蜂膠藥錠(CT-66)乙醇萃取物含量 (61.82 %) 最高，蜂膠水溶液萃取液(CW-13)乙醇萃取物含量 (5.82) 最低。加拿大之 4 件樣品中，蜂膠粉狀膠囊(CPC-62)乙醇萃取物含量 (49.03 %) 最高，蜂膠粉狀膠囊(CPC-60)乙醇萃取物含量 (17.95) 最低。美國之 2 件樣品中，蜂膠粉狀膠

表一、市售不同產地來源非乙醇類萃取液、藥錠、膠囊蜂膠產品之乙醇萃取物含量
 Table 1. Ethanolic extracts in non-ethanolic extracts, tablets and capsules of commercial propolis products from the different regions.

Sample	Region	Ethanolic extracts (%)
Ch-34	China	34.55
Cm-22	China	80.87
CM-45	China	17.62
CPC-59	China	69.20
CPC-61	China	41.90
CT-67	China	17.75
CT-68	China	27.10
CT-72	China	35.20
CM-41	Brazil	30.60
Cs21	Brazil	12.05
CW-13	Brazil	5.82
CP-29	Brazil	34.90
CP-30	Brazil	9.23
CPC-57	Brazil	12.33
CT-66	Brazil	61.82
CT-70	Brazil	36.45
CT-69	Canada	41.10
CP-28	Canada	20.20
CPC-60	Canada	17.95
CPC-62	Canada	49.03
CT-75	America	34.35
CT-74	America	38.53
CM-12	England	56.98
CP-11	England	15.87
CP-53	England	18.65
CPC-58	England	54.95
CT-73	New Zealand	5.82
CH-56	New Zealand	30.93
CPC-65	Germany	4.90
CT-71	Germany	5.35
CG-46	Australia	88.03
CLC-64	Australia	11.27
CLC-63	Australia	14.48

CG : commercial glycerol extract products containing propolis ; Ch : commercial honey dew extract products containing propolis ; CH : commercial honey extract products containing propolis ; Cm : commercial menthol oil extract products containing propolis ; Cs : commercial cough drop syrup extract products containing propolis ; CW : commercial water extract products containing propolis ; CM : commercial many solution extract products containing propolis ; CP : commercial propylalcohol extract products containing propolis ; CLC commercial preparation of liquid capsule products containing propolis ; CPC : commercial preparation of powder capsule products containing propolis ; CT : commercial preparation of tablet products containing propolis.

表二、市售不同劑型非乙醇類萃取液、藥錠、膠囊蜂膠產品之乙醇萃取物含量

Table 2. Ethanolic extracts in non-ethanolic extracts, tablets and capsules of commercial propolis products with the different formulations.

Sample	Region	Ethanolic extracts (%)
CLC-63	Australia	14.48
CLC-64	Australia	11.27
CM-12	England	56.98
CM-41	Brazil	30.60
CM-45	China	17.62
CP-11	England	15.87
CP-28	Canada	20.20
CP-29	Brazil	34.90
CP-30	Brazil	9.23
CP-53	England	18.65
CPC-57	Brazil	12.33
CPC-58	England	54.95
CPC-59	China	69.20
CPC-60	Canada	17.95
CPC-61	China	41.90
CPC-62	Canada	49.03
CPC-65	Germany	4.90
CT-66	Brazil	61.82
CT-67	China	17.75
CT-68	China	27.10
CT-69	Canada	41.10
CT-70	Brazil	36.45
CT-71	Germany	5.35
CT-72	China	35.20
CT-73	New Zealand	5.82
CT-74	America	38.53
CT-75	America	34.35
CG-46	Australia	88.03
Ch-34	China	34.55
CH-56	New Zealand	30.93
Cm-22	China	80.87
Cs21	Brazil	12.05
CW-13	Brazil	5.82

CG : commercial glycerol extract products containing propolis ; Ch : commercial honey dew extract products containing propolis ; CH : commercial honey extract products containing propolis ; Cm : commercial menthol oil extract products containing propolis ; Cs : commercial cough drop syrup extract products containing propolis ; CW : commercial water extract products containing propolis ; CM : commercial many solution extract products containing propolis ; CP : commercial propylalcohol extract products containing propolis ; CLC commercial preparation of liquid capsule products containing propolis ; CPC : commercial preparation of powder capsule products containing propolis ; CT : commercial preparation of tablet products containing propolis.

囊 (CPC-74)乙醇萃取物含量(38.53 %)較高於另一件蜂膠粉狀膠囊(CPC-75)乙醇萃取物含量(34.35 %)。英國之 4 件樣品中, 蜂膠與與多種溶劑之混合液(CM-12)乙醇萃取物含量 (56.98 %) 最高, 蜂膠丙二醇萃取液(CP-11)乙醇萃取物含量 (15.87 %) 最低。紐西蘭之 2 件樣品中, 蜂膠與蜂蜜之混合液(CH-56)乙醇萃取物含量 (30.93 %) 較高於另一件蜂膠藥錠(CT-73)乙醇萃取物含量 (5.82 %) 德國之 2 件樣品中, 蜂膠藥錠(CT-71)乙醇萃取物含量(5.35 %)及另一件蜂膠粉狀膠囊(CPC-65)乙醇萃取物含量 (4.90 %) 皆甚低。澳洲之 3 件樣品中, 蜂膠甘油萃取液(CG-46)乙醇萃取物含量 (88.03 %) 最高, 蜂膠液態膠囊(CLC-63)乙醇萃取物含量 (14.48 %) 次之, 蜂膠液態膠囊(CLC-64)乙醇萃取物含量 (11.27 %) 最低。

五、市售不同劑型非乙醇類萃取液、藥錠、膠囊蜂膠產品之乙醇萃取物含量

十一種不同劑型【液態膠囊(CLC)、與多種溶劑之混合液(CM)、丙二醇萃取液(CP)、粉狀膠囊(CPC)、藥錠(CT)、甘油萃取液(CG)、與蜂蜜露之混合液(Ch)、與蜂蜜之混合液(CH)、與薄荷油之混合液(Cm)、咳嗽糖漿(Cs)及水溶液萃取液(CW)】市售非乙醇類萃取液、藥錠、膠囊蜂膠產品之乙醇萃取物含量如表二所示。相同劑型不同產地蜂膠產品, 乙醇萃取物含量亦呈現相當大之差異。液態膠囊 2 件樣品皆來自於澳洲, CLC-63 及 CLC-64 乙醇萃取物含量分別為 14.48 % 及 11.27 %。蜂膠與多種溶劑之混合液之 3 件樣品中, 來自英國之 CM-12 乙醇萃取物含量 (56.98 %) 最高, 來自中國之 CM-45 乙醇萃取物含量 (17.62 %) 最低。蜂膠丙二醇萃取液之 5 件樣品中, 來自巴西之 CP-29 乙醇萃取物含量 (34.90 %) 最高, 同樣來自巴西之 CP-30 乙醇萃取物含量 (9.23 %) 卻最低。蜂膠粉狀膠囊之 7 件樣品中, 來自中國之 CPC-59 乙醇萃取物含量 (69.20 %) 最高, 來自德國之 CPC-65 乙醇萃取物含量 (4.90 %) 最低。蜂膠藥錠之 10 件樣品中, 來自巴西之 CT-66 乙醇萃取物含量 (61.82 %) 最高, 來自德國之 CT-71 乙醇萃取物含量 (5.35 %) 最低。非乙醇類萃取液、藥錠、膠囊蜂膠產品不同劑型, 在不考慮樣品產地來源及樣品數之差異下, 平均乙醇萃取物含量較高之劑型為粉狀膠囊(CPC)之 35.75 % , 其次為與多種溶劑混合液(CM)之 35.07 % 及藥錠(CT)之 30.35 % ; 水溶液萃取液(CW)劑型乙醇萃取物含量 (5.82 %) 最低。

六、不同產地來源蜂膠原膠乙醇萃取液之紫外線最大吸收波長 (UVM)

九種不同產地來源 (巴西、澳洲、泰國、台灣台南、台灣南投、台灣花蓮、中國華南區、中國華北區及中國大陸) 蜂膠原膠乙醇萃取液之紫外線最大吸收波長 (UVM)如表三所示。結果顯示除泰國原膠外, 不同產地來源原膠乙醇萃取液之 UVM 介於 360 nm-390 nm 間, 其中以中國大陸原膠之 390 nm 為最高, 泰國原膠之 230 nm 最低。台灣不同來源原膠以台南之 380 nm 最高, 花蓮之 365 nm 其次, 南投之 360 nm 最低。中國不同來源原膠乙醇萃取液之 UVM 以大陸之 390 nm 最高, 華北之 375 nm 其次, 華南之 370 nm 最低。台灣南投原膠乙醇萃取液之 UVM 360 nm 與巴西相同。

表三、不同產地來源蜂膠乙醇萃取液之紫外線最大吸收波長

Table 3. Maximum of wave length in UV spectrum for ethanol extracts solution from crude propolis solutions from the different regions.

Region	Maximum of wave length (nm)
Brazil	360
Australia	365
Thailand	230
Taiwan (Tainan)	380
Taiwan (Nantou)	360
Taiwan (Hualien)	365
China (Hwa-nan area)	370
China (Hwa-pei area)	375
China	390

七、市售不同產地來源蜂膠乙醇萃取液之紫外線吸收光譜主要波長範圍 (UVMR) 或紫外線最大吸收波長 (UVM)

來自於不同產地 (巴西、加拿大、台灣、美國、英國、捷克、德國、澳洲及泰國) 來源之 44 種蜂膠乙醇萃取液之紫外線吸收光譜主要波長範圍 (UVMR) 或紫外線最大吸收波長 (UVM) 如表四所示。於所分析之樣品中, 美國蜂膠乙醇萃取液 (樣品數 2) 之 UVMR 最高, 介於 345-360 nm 間。不同來源巴西蜂膠乙醇萃取液 (樣品數 23) 之 UVMR 分布分別介於 195-255 nm 及 325-340 nm 間, 195 nm 波長是 44 種蜂膠乙醇萃取液中之最低 UVM。加拿大蜂膠乙醇萃取液 (樣品數 2) 之其中一個樣品 UVM (200 nm) 次低。台灣蜂膠乙醇萃取液 (樣品數 7) 之 UVMR 介於 230-240 nm 間, 與巴西蜂膠 (195-255 nm) 及澳洲蜂膠 (225-245 nm) 近似; 另一樣品之 UVM 為 315 nm 則相當獨特, 未落於其他產地來源蜂膠 UVMR 中或與其它 UVM 相同。部分蜂膠乙醇萃取液之 UVMR 或 UVM 在 300 nm 以上, 而澳洲蜂膠乙醇萃取液 (樣品數 4) 之 UVMR (225-245 nm)、捷克 (樣品數 1) 及泰國 (樣品數 1) 蜂膠乙醇萃取液之 UVM 分別為 210 nm 及 205nm 則低於 300 nm。

表四、市售不同產地來源蜂膠乙醇萃取液之紫外線吸收光譜主要波長範圍或紫外線最大吸收波長

Fig 4. Major ranges or maximum of wave length in UV spectrum for ethanol extracts solut from commercial products with ethanolic extracts propolis from the different regions.

Region	Major ranges or maximum wave lengths (nm)
Brazil (23)	195-255 , 325-340
Canada (3)	200 , 330
Taiwan (7)	230-240 , 315
England (2)	330-335
America (2)	345-360
Australia (4)	225-245
Czech Republic (1)	210
Germany (1)	335
Thailand (1)	205

(): Sample number

八、市售不同產地來源非乙醇類萃取液、藥錠、膠囊蜂膠產品乙醇萃取液之紫外線最大吸收波長 (UVM)

市售不同產地來源(美國、澳洲、巴西、加拿大、中國、英國、德國及紐西蘭)非乙醇類萃取液、藥錠、膠囊蜂膠產品乙醇萃取液之紫外線最大吸收波長(UVM)如表五所示。美國產品(樣品數2)乙醇萃取液之UVM分別為330 nm及205 nm。澳洲產品(樣品數3)乙醇萃取液之最高UVM及最低UVM分別為205 nm及195 nm。巴西產品(樣品數8)乙醇萃取液之最高UVM及最低UVM分別為340 nm及200 nm。加拿大產品(樣品數4)乙醇萃取液之最高UVM及最低UVM分別為375 nm及235 nm。中國大陸產品(樣品數8)乙醇萃取液之最高UVM及最低UVM分別為365 nm及205 nm。英國產品(樣品數4)乙醇萃取液之最高UVM及最低UVM分別為360 nm及200 nm。德國產品(樣品數2)乙醇萃取液之最高UVM及最低UVM分別為370 nm及205 nm。紐西蘭產品(樣品數2)乙醇萃取液之最高UVM及最低UVM分別為205 nm及200 nm。於所有之分析樣品中,最高UVM及最低UVM分別為德國CPC-65之205 nm及澳洲CG-46之200 nm。

表五、市售不同產地來源非乙醇類萃取液、藥錠、膠囊蜂膠產品乙醇萃取液之紫外線最大吸收波長

Table 5. Maximum of wave length in UV spectrum for ethanol extracts solution from commercial products with non-ethanolic extract, tablet and capsule propolis from the

Sample	Region	Maximum of wave length(nm)
CT-74	America	330
CT-75	America	205
CLC-63	Australia	205
CLC-64	Australia	205
CG-46	Australia	195
CP-30	Brazil	235
CP-29	Brazil	340
CPC-57	Brazil	205
CT-66	Brazil	205
CT-70	Brazil	340
CM-41	Brazil	205
Cs21	Brazil	200
CW-13	Brazil	200
CP-28	Canada	235
CPC-60	Canada	240
CPC-62	Canada	375
CT-69	Canada	345
CPC-59	China	365
CPC-61	China	360
CT-72	China	235
CT-67	China	205
CT-68	China	220
CM-45	China	225
Ch-34	China	205
Cm-22	China	310
CP-11	England	235
CP-53	England	235
CPC-58	England	360
CM-12	England	200
CPC-65	Germany	370
CT-71	Germany	205
CT-73	New Zealand	205
CH-56	New Zealand	200

九、市售不同產地來源蜂膠乙醇萃取液產品中其乙醇萃取物之黃酮醇類與黃酮類含量

市售 45 種不同產地來源（巴西、加拿大、台灣、美國、英國、捷克、德國、澳洲及泰國）蜂膠乙醇萃取液產品中，其乙醇萃取物之黃酮醇類與黃酮類含量如表六所示。就黃酮醇類而言，美國蜂膠（樣品數 2）乙醇萃取物中含量（3.73 %）最高，其次分別為德國蜂膠（樣品數 1）乙醇萃取物之 2.39 % 及英國蜂膠（樣品數 2）乙醇萃取物之 2.12 %；泰國蜂膠（樣品數 1）乙醇萃取物之 0.33 % 及捷克蜂膠（樣品數 2）乙醇萃取物之 0.37 % 則較低。就黃酮類而言，澳洲蜂膠（樣品數 4）乙醇萃取物中含量（10.50 %）最高，其次分別為英國蜂膠（樣品數 2）乙醇萃取物之 9.55 % 及美國蜂膠（樣品數 2）乙醇萃取物之 9.47 %；泰國蜂膠（樣品數 1）乙醇萃取物之 0.74 % 及捷克蜂膠（樣品數 2）乙醇萃取物之 0.87 % 則較低，與黃酮醇類之含量較低類似。就黃酮醇類及黃酮類兩類之總合而言，美國蜂膠（樣品數 2）乙醇萃取物中含量（13.20 %）最高，其次分別為澳洲蜂膠（樣品數 4）乙醇萃取物之 12.57 % 及英國蜂膠（樣品數 2）乙醇萃取物之 11.67 %。台灣蜂膠乙醇萃取液產品中其乙醇萃取物之黃酮醇類含量（1.29 %）、黃酮類含量（6.78 %）與兩類成分總和含量（8.07 %），皆較所有不同產地來源分析樣品之平均黃酮醇類含量（1.66 %）、平均黃酮類含量（6.25 %）與平均兩類成分總和含量（7.91 %）為高。

表六、市售不同產地來源蜂膠乙醇萃取液產品中其乙醇萃取物之黃酮醇類與黃酮類含量
Table 6. Flavonols and flavones contents existed in ethanol extracts with commercial products of ethanolic extracts propolis from the different regions.

Region	Flavonols (%)	Flavones (%)	Total (%)
Brazil (23)	1.40	6.93	8.33
Canada (3)	1.24	3.02	4.26
Taiwan (7)	1.29	6.78	8.07
America (2)	3.73	9.47	13.20
England (2)	2.12	9.55	11.67
Czech Republic (2)	0.37	0.87	1.24
Germany (1)	2.39	8.38	10.77
Australia (4)	2.07	10.50	12.57
Thailand (1)	0.33	0.74	1.07

(): Sample number

十、市售不同產地來源非乙醇類萃取液、藥錠、膠囊蜂膠產品中其乙醇萃取物之黃酮醇類與黃酮類含量

市售不同產地來源(中國大陸、巴西、加拿大、美國、英國、紐西蘭、德國及澳洲)非乙醇類萃取液、藥錠、膠囊蜂膠產品中其乙醇萃取物之黃酮醇類與黃酮類含量如表七所示。若不論劑型種類及樣品數之差異,德國(樣品數2)產地來源蜂膠產品乙醇萃取物之平均黃酮醇類含量(4.78%)與平均黃酮類含量(19.10%)皆為最高,其次分別為加拿大(樣品數4)之3.72%(平均黃酮醇類含量)與12.75%(平均黃酮類含量)及中國大陸(樣品數8)之2.79%(平均黃酮醇類含量)與2.79%平均黃酮類含量。

十一、市售不同劑型非乙醇類萃取液、藥錠、膠囊蜂膠產品中其乙醇萃取物之黃酮醇類與黃酮類含量

市售不同劑型【液態膠囊(CLC)、與多種溶劑之混合液(CM)、丙二醇萃取液(CP)、粉狀膠囊(CPC)、藥錠(CT)、甘油萃取液(CG)、與蜂蜜露之混合液(Ch)、與蜂蜜之混合液(CH)、與薄荷油之混合液(Cm)、咳嗽糖漿(Cs)及水溶液萃取液(CW)】非乙醇類萃取液、藥錠、膠囊蜂膠產品中其乙醇萃取物之黃酮醇類與黃酮類含量如表八所示。若不論樣品來源及樣品數之差異,就乙醇萃取物之黃酮醇類而言,含量較豐富之三種劑型依次分別為粉狀膠囊(CPC)(樣品數7)與薄荷油之混合液(Cm)(樣品數1)及藥錠(CT10)(樣品數10),三者平均黃酮醇類含量分別為4.46%、4.02%及1.95%。就乙醇萃取物之黃酮類而言,含量較豐富之三種劑型依次分別為與薄荷油之混合液(Cm)(樣品數1)粉狀膠囊(CPC)(樣品數7)及丙二醇萃取液(CP)(樣品數5),三者平均黃酮類含量分別為17.90%、15.73%及8.74%。就乙醇萃取物之黃酮醇類及黃酮類總合而言,含量較豐富之三種劑型依次分別為粉狀膠囊(CPC)(樣品數7)丙二醇萃取液(CP)(樣品數5)及藥錠(CT10)(樣品數10),三者平均含量分別為20.19%、10.37%及8.54%。

討 論

Ghisalberti(1979)於綜合論述中,提及可溶於乙醇之蜂膠萃取物部分一般稱為「樹脂(resin)」,在1900至1950年期間,不同之研究報告顯示不同來源蜂膠原膠樹脂含量差異極大,自8.7%至78.6%。本研究中,九種不同來源蜂膠原膠之乙醇萃取物含量自16.21%(產地泰國)至53.81%(產地台灣花蓮)。基於蜜蜂種類與樹種之差異,不同產地來源蜂膠原膠乙醇萃取物含量不同是可以預期的。比較相同產地來源(巴西、澳洲及台灣)蜂膠原膠與市售蜂膠乙醇萃取液不同樣品數之乙醇萃取物含量(表一與表二),彼此間亦無相關性,主要在於樣品來源差異之研究限制。

表七、市售不同產地來源非乙醇類萃取液、藥錠、膠囊蜂膠產品中其乙醇萃取物之黃酮醇類與黃酮類含量

Table 7. Flavonols and flavones contents in ethanol extracts with commercial products of non-ethanolic extract, tablet and capsule propolis from the different regions.

Sample	Region	Flavonols (%)	Flavones (%)	Total (%)
Ch-34	China	1.62	6.49	8.11
CM-45	China	1.30	4.17	5.47
Cm-22	China	4.02	17.90	21.92
CPC-61	China	4.07	15.70	19.77
CPC-59	China	6.11	19.88	25.98
CT-67	China	0.91	4.40	5.31
CT-68	China	1.37	5.66	7.03
CT-72	China	2.92	9.64	12.57
CP-30	Brazil	0.90	5.78	6.67
CP-29	Brazil	1.36	8.75	10.11
CT-66	Brazil	0.56	1.86	2.42
CT-70	Brazil	1.06	4.35	5.41
CM-41	Brazil	0.65	2.11	2.77
CPC-57	Brazil	0.75	1.75	2.50
Cs21	Brazil	0.26	0.33	0.59
CW-13	Brazil	0.58	0.00	0.58
CPC-60	Canada	2.62	9.19	11.81
CPC-62	Canada	6.39	21.34	27.73
CP-28	Canada	1.94	10.16	12.10
CT-69	Canada	3.94	10.30	14.24
CT-75	America	1.12	3.18	4.30
CT-74	America	3.18	9.65	12.83
CP-53	England	1.59	6.98	8.57
CP-11	England	2.36	12.01	14.38
CM-12	England	0.54	0.00	0.54
CPC-58	England	4.90	16.72	21.63
CH-56	New Zealand	0.30	0.90	1.20
CT-73	New Zealand	1.20	4.11	5.31
CT-71	Germany	3.20	12.70	15.90
CPC-65	Germany	6.35	25.50	31.84
CG-46	Australia	0.27	0.77	1.04
CLC-64	Australia	0.68	2.47	3.15
CLC-63	Australia	1.07	3.10	4.17

CG : commercial glycerol extract products containing propolis ; Ch : commercial honey dew extract products containing propolis ; CH : commercial honey extract products containing propolis ; Cm : commercial menthol oil extract products containing propolis ; Cs : commercial cough drop syrup extract products containing propolis ; CW : commercial water extract products containing propolis ; CM : commercial many solution extract products containing propolis ; CP : commercial propylalcohol extract products containing propolis ; CLC commercial preparation of liquid capsule products containing propolis ; CPC : commercial preparation of powder capsule products containing propolis ; CT : commercial preparation of tablet products containing propolis.

表八、市售不同劑型非乙醇類萃取液、藥錠、膠囊蜂膠產品中其乙醇萃取物之黃酮醇類與黃酮類含量

Table 8. Flavonols and flavones contents in ethanol extracts with commercial products of non-ethanolic extract, tablet and capsule propolis with the different formulations.

Sample	Region	Flavonols (%)	Flavones (%)	Total (%)
CP-29	Brazil	1.36	8.75	10.11
CP-30	Brazil	0.90	5.78	6.67
CP-28	Canada	1.94	10.16	12.10
CP-11	England	2.36	12.01	14.38
CP-53	England	1.59	6.98	8.57
CPC-59	China	6.11	19.88	25.98
CPC-61	China	4.07	15.70	19.77
CPC-57	Brazil	0.75	1.75	2.50
CPC-60	Canada	2.62	9.19	11.81
CPC-62	Canada	6.39	21.34	27.73
CPC-58	England	4.90	16.72	21.63
CPC-65	Germany	6.35	25.50	31.84
CT-67	China	0.91	4.40	5.31
CT-68	China	1.37	5.66	7.03
CT-72	China	2.92	9.64	12.57
CT-66	Brazil	0.56	1.86	2.42
CT-70	Brazil	1.06	4.35	5.41
CT-69	Canada	3.94	10.30	14.24
CT-74	America	3.18	9.65	12.83
CT-75	America	1.12	3.18	4.30
CT-73	New Zealand	1.20	4.11	5.31
CT-71	Germany	3.20	12.70	15.90
CM-12	England	0.54	0.00	0.54
CM-41	Brazil	0.65	2.11	2.77
CM-45	China	1.30	4.17	5.47
CLC-63	Australia	1.07	3.10	4.17
CLC-64	Australia	0.68	2.47	3.15
CG-46	Australia	0.27	0.77	1.04
Ch-34	China	1.62	6.49	8.11
CH-56	New Zealand	0.30	0.90	1.20
Cm-22	China	4.02	17.90	21.92
Cs21	Brazil	0.26	0.33	0.59
CW-13	Brazil	0.58	0.00	0.58

CG : commercial glycerol extract products containing propolis ; Ch : commercial honey dew extract products containing propolis ; CH : commercial honey extract products containing propolis ; Cm : commercial menthol oil extract products containing propolis ; Cs : commercial cough drop syrup extract products containing propolis ; CW : commercial water extract products containing propolis ; CM : commercial many solution extract products containing propolis ; CP : commercial propylalcohol extract products containing propolis ; CLC commercial preparation of liquid capsule products containing propolis ; CPC : commercial preparation of powder capsule products containing propolis ; CT : commercial preparation of tablet products containing propolis.

比較不同產地來源蜂膠原膠之乙醇萃取物含量與黃酮醇及黃酮類含量(表一與表三),乙醇萃取物含量較高之原膠中,黃酮醇類及黃酮類總含量未必相對較高,例如台灣南投之原膠乙醇萃取物含量達 51.26%,但黃酮醇類及黃酮類總含量僅有 14.11%,而乙醇萃取物含量(19.69%)較低之中國華南原膠,其黃酮醇類及黃酮類總含量則達 22.67%。不同產地來源蜂膠原膠乙醇萃取液之黃酮醇與黃酮類含量最高為 55.96%(中國大陸),最低為 9.06%(泰國),平均值為 22.14%,也呈現出相當大之差異性。

不同產地來源之蜂膠,在一些化學組成成分種類上有其相似性,例如來自於地中海地區(保加利亞、土耳其、希臘及阿爾及利亞)蜂膠,皆含有主要類黃酮類、咖啡酸酯類及阿魏酸(ferulic acids)(Velikova *et al.*, 2000)蜂膠之化學組成因蜜蜂所採集樹脂之樹種有其典型之化學特性,但產地來源差異對於一些特定化學組成物有所影響。Bankova *et al.*(2002)以氣相層析質譜儀分析十種來自於保加利亞、義大利及瑞士之歐洲蜂膠,發現多數屬於白楊樹種來源之蜂膠所呈現之典型化學組成,但來自於西西里(Sicily)蜂膠卻意外含有較有限之酚類及較豐富之雙帖酸(diterpenic acids)。事實上不同產地、不同植物及地理來源,蜂膠成分差異極大,例如 Bonvehi *et al.*(1994)分析 15 種不同植物及地理來源之蜂膠樣品,發現彼此間其酚類、類黃酮類及其它活性成分有顯著之差異。Tomas-Barberan *et al.*(1993)分析 38 種來自於熱帶委瑞內拉、5 種西班牙本地產、7 種來自於不同溫帶地區蜂膠,發現類黃酮類只有在一些樣品中存在,來自於熱帶之蜂膠化學組成與其採集地或蜜蜂種類並無相關性,來自於溫帶之蜂膠中主要之酚類為類黃酮類。

季節差異也是影響蜂膠化學成分之另一要素,巴西蜂膠中雙帖烯類(diterpenes)在夏天開始出現,秋天含量最高,其他季節則不存在;但產地季節差異對於巴西蜂膠中精油之化學組成之變異並非非常重要(Bankova *et al.*, 1998a, b)。即使蜂膠來自於同一產地,其中成分也可能有所差異。Negri *et al.*(1998)研究蜂膠蠟中所含之碳氫化合物、酸類及醇類,因樣品不同,即使大多數產自於巴西,其中組成也有很大之變異性;Sorkun *et al.*(2001)發現土耳其蜂膠即使採集自同一來源之不同樣品,其化學成分也有極大之差異。蜂膠原膠之新鮮度,於其中所含類黃酮類含量有一定程度之關係。利用化學組成、抗菌性及抗氧化性來決定中國及烏拉圭蜂膠之品質,尤其是新鮮及老化之蜂膠差異,結果顯示新鮮及老化之蜂膠在聚酚類、類黃酮類及其他活性物質有差異,利用類黃酮類成分及生物活性可以區分新鮮及老化之蜂膠,新鮮蜂膠中類黃酮含量最少含 18 g/100 g,老化蜂膠中類黃酮含量最多含 19.8 g/100 g,老化蜂膠中類黃酮含量大約較新鮮蜂膠少 20%(Velikova *et al.*, 2000)。

一般認為蜂膠多元化生物活性,是多種成分共同作用所致。目前世界上已知之類黃酮超過 4000 種(Hollman and Katan, 1999),蜂膠中類黃酮至少 34 種(Marcucci, 1995)。Walker and Crane(1987)在其研究中發現,蜂膠中含 38 種類黃酮類物質,是蜂膠中 149 種已知成分中最大之一類物質。Woisky 及 Salatino(1998)分析巴西不同產地與季節蜂膠中類黃酮含量約為 0.77-2.58%。在文獻中確

認具有生物活性蜂膠類黃酮成分共計 12 種，包括 (1) 槲皮素 (quercetin) - 抗病毒 (2) 柯因 (金黃素) (chrysin) - 抗氧化、抗病毒 (3) 果皮金黃素 (tectochrysin) - 抗氧化 (4) 靛紅山薑素 (isalpinin) - 抗氧化 (5) 高良薑素 (galangin) - 抗發炎、抗氧化、抗病毒 (6) 堪菲醇 (kaempferol) - 抗發炎、抗病毒 (7) 堪菲醜 (kaempfeid) - 抗發炎 (8) 蘆丁 (rutin) - 抗病毒 (9) β , 5, 7-三羧黃酮 (3, 5, 7-trihydroxyflavone) - 抗細菌 (10) 5, 7-雙氫黃酮 (5, 7-dihydroxyflavone) - 抗細菌 (11) 5, 7, 8-三甲氧黃烷酮 (5, 7, 8-trimethoxyflavanone) - 抗發炎 (12) 6-氟黃烷酮 (6-fluorflavanone) - 抗發炎 (Hsu, 2002)。

不同之化學方法可應用於蜂膠成分分析，例如利用氣相層析質譜儀 (GC-MS) 分析保加利亞及蒙古蜂膠中酚類組成之差異 (Bankova *et al.*, 1992) 利用管柱層析及薄層層析法分析蜂膠中正己烷萃取物中碳氫化合物、脂肪酸、芳香酯及蠟之成分 (Seifert and Haslinger, 1991) 利用薄層層析法可以快速分析不同地理來源之蜂膠原膠組成之差異 (Ackermann, 1991) 利用逆向高效薄層層析 (RPHTLC) 逆向高效液相層析 (RPHPLC) 及氣相層析質譜 (GC-MS) 法將巴西蜂膠依其物化特性分成 12 類 (Park *et al.*, 2002) 分光比色法 (spectrophotometry) 則是一種可用於決定蜂膠產品中總類黃酮含量之簡單且靈敏的方法 (Franco and Kurebayashi, 1986), Woisky *et al.* (1998) 在探討蜂膠化學品質管制的一些過程與因素之研究中，也是利用分光光度法測定乙醇萃取蜂膠液及原膠中總酚類及類黃酮類。本研究主要參考日本健康、營養食品協會 (Japan Association of Health and Nutrition Foods, 1995) 之健康食品規格基準公告 - 蜂膠食品及加工食品規格基準中之方法，以分光比色法定量蜂膠中類黃酮類中黃酮醇類含量，並以金黃素 (chrysin) 為標準品，定量類黃酮類中黃酮類含量。類黃酮類一般可分為六大類 (1) 黃烷酮類 (flavanones) (2) 黃酮類 (flavones) (3) 黃酮醇類 (flavonols) (4) 異黃酮類 (isoflavones) (5) 花青素類 (anthocyanins) (6) 黃烷類 (flavans)。不同之類黃酮種類或成分，其紫外線吸收光譜譜型、紫外線吸收光譜主要波長範圍或紫外線最大吸收波長並不相同，單一類黃酮成分有些並有雙波峰或涵蓋較大光譜範圍之紫外線吸收波長。未來在應用分光比色法定性或定量蜂膠中所含類黃酮類，仍有其檢討改進之空間。

蜂膠中具有生物活性之成分雖然大多數以乙醇為溶劑萃取，但水萃取物具有抗真菌活性 (Oezcan, 1999) 或保肝作用 (El-Khatib *et al.*, 2002)，甲醇萃取物中所含成分亦具有抗癌細胞增生作用 (Banskota *et al.*, 2002)。目前所知蜂膠中具有生物活性之非類黃酮類成分至少有 13 種，許多並非萃自於乙醇 (Hsu, 2002)。雖然基於已知之化學成分及生物活性，蜂膠之品質直接與其所含之酚類成分有關 (Midorikawa *et al.*, 2002)，但蜂膠中類黃酮類含量並非決定其品質之惟一因素。Woisky *et al.* (1998) 在探討蜂膠化學品質研究結論中認為：(1) 類黃酮類及酚類是蜂膠之主要生物活性成分 (2) 蠟是蜂膠中主要非活性成分之一 (3) 揮發性成分是蜂膠新鮮度之指標 (4) 灰份含量可以作為某些參偽品之指標；並且發現即使來自於鄰近之地區，蜂膠之化學組成也有相當大之差異。Menezes *et al.* (1997) 以乙醇萃取一些含蜂膠固態產品中之樹脂 (乙醇萃取物)，發現與商品所標示之樹脂含量不盡吻合，並且認為蜂膠之抗細菌活性可以考慮作為其品質管制之依據。結合蜂膠抗菌性微生物分析與化學層析法對於蜂膠品質之分析具有重要之意義 (Sawaya *et al.*, 2002)。基於蜂膠化學組成

之複雜性及其相關產品之多樣性，未來蜂膠商品品質之分析，可以就其不純物或有害物質（如重金屬與抗生素）之含量、主要生物活性物質成分含量及依據蜂膠多元化之生物活性建立相關之簡易方法，以更能全面評估蜂膠之品質。

引用文獻

- Abd, El., F. K. Hady, and A. G. Hegazi.** 2002. Egyptian propolis: 2. Chemical composition, antiviral and antimicrobial activities of East Nile Delta propolis. *Z. Naturforsch* 57: 386-394.
- Ackermann, T.** 1991. Fast chromatographic study of propolis crudes. *Food Chem.* 42: 135-138.
- Bankova, V., G. Boudourova-Krasteva, S. Popov, J. M. Sforcin, and S. R. C. Funari.** 1998. Seasonal variations of the chemical composition of Brazilian propolis. *Apidologie* 29: 361-367.
- Bankova, V., M. Popova, S. Bogdanov, and A. G. Sabatini.** 2002. Chemical composition of European propolis: expected and unexpected results. *Z. Naturforsch.* 57: 530-533.
- Bankova, V.; A. Dyulgerov, S. Popov, L. Evstatieva, L. Kuleva, O. Pureb, and Z. Zamjansan.** 1992. Propolis produced in Bulgaria and Mongolia: Phenolic compounds and plant origin. *Apidologie.* 23: 79-85.
- Bankova, V.; G. Boudourova-Krasteva, S. Popov, J. M. Sforcin, and S. R. C. Funari.** 1998. Seasonal variations in essential oil from Brazilian propolis. *J. Essent. Oil Res.* 10: 693-696.
- Banskota A. H., Y. Tezuka, and S. Kadota.** 2001. Recent progress in pharmacological research of propolis. *Phytother Res.* 15: 561-571.
- Banskota, A. H., T. Nagaoka, L. Y. Sumioka, Y. Tezuka, S. Awale, K. Midorikawa, K. Matsushige, and S. Kadota.** 2002. Antiproliferative activity of the Netherlands propolis and its active principles in cancer cell lines. *J. Ethnopharmacol.* 80: 67-73.
- Bonvehi, J S.; F. V. Coll, and R. E. Jorda.** 1994. The composition, active components and bacteriostatic activity of propolis in dietetics. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 71: 529-532.
- Bonvehi, J. S.; F. V. Coll, and R. E. Jorda.** 1994. The composition, active components and bacteriostatic activity of propolis in dietetics. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 71: 529-532.
- Burdock, G. A.** 1998. Review of the biological properties and toxicity of bee propolis. *Food Chem. Toxicol.* 36: 347-363.
- El-Khatib, A. S., A. M. Agha, L. G. Mahran, and M. T. Khayya.** 2002. Prophylactic effect of aqueous propolis extract against acute experimental hepatotoxicity *in vivo*. *Z. Naturforsch.* 57: 379-385.
- Franco, T. T., and A. K. Kurebayashi.** 1986. Isolation of active principles of propolis through bidimensional paper chromatography and spectrophotometric determination. *Rev. Inst. Adolfo lutz.* 46:

- Ghisalberti, E. L.** 1979. Propolis: a review. *Bee World*. 60: 59-84.
- Greenaway, W., T. Scaysbrook, and F. R. Whatley.** 1990. The composition and plant origins of propolis : A report of work at Oxford. *Bee World* 71: 107-118.
- Hegazi, A. G., El. Abd, and F. K. Hady.** 2002. Egyptian propolis: 3. Antioxidant, antimicrobial activities and chemical composition of propolis from reclaimed lands. *Z. Naturforsch.* 57: 395-402.
- Heo, M. Y., S. J. Sohn, and W. W. Au.** 2001. Anti-genotoxicity of galangin as a cancer chemopreventive agent candidate. *Rev. Mut. Res.* 488: 35-150.
- Hollman, P. C. H., and M. B. Katan.** 1999. Dietary flavonoids: intake, health effects and bioavailability. *Food Chem. Toxicol.* 37: 937-942.
- Hsu, T. H.** 2002. The relationship between bioactivity and bioactive ingredients of propolis. (in Chinese and in submission)
- Japan Association of Health and Nutrition Foods.** 1995. Guideline and specification for propolis as foods and processed foods. Japan Association of Health and Nutrition Foods. Japan. (in Japanese)
- Marcucci, M. C.** 1995. Propolis: Chemical composition, biological properties and therapeutic activity. *Apidologie* 26: 83-99.
- Menezes, H., M. Jr. Bacci, S. D. Oliveira, and F. C. Pagnocca.** 1997. Antibacterial properties of propolis and products containing propolis from Brazil. *Apidologie* 28: 71-76.
- Midorikawa, K., A. H. Banskota, Y. Tezuka, T. Nagaoka, K. Matsushige, D. Message, A. A. Huertas, and S. Kadota.** 2001. Liquid chromatography-mass spectrometry analysis of propolis. *Phytochem. Anal.* 12: 366-373.
- Muenstedt, K., and M. Zygmunt.** 2001. Propolis - current and future medical uses. *Am. Bee J.* 141: 507-510.
- Negri, G.; M. C. Marcucci, A. Salatino, and M. L. F. Salatino.** 1998. Hydrocarbons and monoesters of propolis waxes from Brazil. *Apidologie* 29: 305-314.
- Oezcan, M.** 1999. Antifungal properties of propolis. *Grasas. Aceites* vol. 50: 395-398.
- Park, Y. K., S. M. Alencar, and C. L. Aguiar.** 2002. Botanical origin and chemical composition of Brazilian propolis. *J Agric. Food Chem.* 50: 2502-2506.
- Popova, M., V. Bankova, I. Tsvetkova, C. Naydenski, and M. V. Silva.** 2001. The first glycosides isolated from propolis: diterpene rhamnosides. *Z. Naturforsch.* 56: 1108-1111.
- Popova, M., V. Bankova, S. Spassov, I. Tsvetkova, C. Naydenski, M. V. Silva, and M. Tsartsarova.** 2001. New bioactive chalcones in propolis from El Salvador. *Z. Naturforsch.* 56: 593-596.
- Sawaya, A. C., A. M. Palma, F. M. Caetano, M. C. Marcucci, I. B. da Silva Cunha, C. E. Araujo,**

- and M. T. Shimizu.** 2002. Comparative study of in vitro methods used to analyse the activity of propolis extracts with different compositions against species of *Candida*. Lett. Appl. Microbiol. 35: 203-207.
- Seifert, M., and E. Haslinger.** 1991. Constituents of the propolis. Liebigs. Ann. Chem. 2: 93-97.
- Sorkun, K., B. Suer, and B. Salih.** 2001. Determination of chemical composition of Turkish propolis. Z. Naturforsch. 56: 666-668.
- Tomas-Barberan, F. A.; C. Garcia-Viguera, P. Vit-Olivier, F. Ferreres, and F. Tomas-Lorente.** 1993. Phytochemical evidence for the botanical origin of tropical propolis from Venezuela. Phytochem. 34: 191-196.
- Usia, T., A. H. Banskota, Y. Tezuka, K. Midorikawa, K. Matsushige, and S. Kadota.** 2002. Constituents of Chinese propolis and their antiproliferative activities. J. Nat. Prod. 65: 673-676.
- Velikova, M., V. Bankova, K. Sorkun, S. Houcine, I. Tsvetkova, and A. Kujumgiev.** 2000. Propolis from the Mediterranean region: chemical composition and antimicrobial activity. Z. Naturforsch 55: 790-793.
- Velikova, M., V. Bankova, M. C. Marcucci, I. Tsvetkova, and A. Kujumgiev.** 2000. Chemical composition and biological activity of propolis from Brazilian meliponinae. Z. Naturforsch. 55: 785-789.
- Walker, P., and E. Crane.** 1987. Constituents of propolis. Apidologie. 18: 327-334.
- Woisky, R. G., and A. Salatino.** 1998. Analysis of propolis : some parameters and procedures for chemical quality control. J. Apic. Res. 37: 99-105.

Chemical Analysis of Tinctures from Commercial Products and Crude Propolis with Different Sources

Tai-Hao Hsu^{1*}, Mei-Yueh Wang¹, and Shu-Young Chang²

¹Department of Bioindustry Technology, Da-Yeh University

²Bureau of Animal and Plant Health Inspection and Quarantine Council of Agriculture, Executive Yuan, Taiwan, ROC

ABSTRACT

Propolis is a resinous mixture with plant secretions and saliva produced by honeybee. It is well known for broadly bioactivity. Recently, the commercial products with different formulations and types containing propolis are popular in Taiwan. This study involved in determination of the content of ethanolic extracts, flavonols and flavones in the commercial product and crude propolis with different sources and formulations. In addition, the UV spectrum of tinctures from the related propolis by spectrophotometry evaluated for the possibility of differentiation from different sources. In the analyzed samples, the content average (42.51%) of ethanolic extracts from the crude Taiwan propolis was higher than the average (31.98%) of all nine different sources. The content average (29.14%) of ethanolic extracts from the Taiwan propolis tinctures of commercial products was higher than the average (26.77%) of all commercial products with the nine different sources. The content average (18.94%) of flavonols and flavones from the ethanolic extracts of crude Taiwan propolis was lower than the average (22.14%) of the all nine different sources. For the non-ethanolic commercial products, ignoring of the sample size and production source, the highest content average (35.75%) of ethanolic extracts was from the powder capsule, the second was from the solvent mixture (35.07%), and the third was from the tablet (30.35%). The major or maximum UV length of wave range of 44 propolis ethanolic tinctures was from 195-360 nm. There was no specific type in the major or maximum UV length of wave range among them. The content average (8.07%) of flavonols and flavones from the Taiwan propolis tinctures of commercial products was higher than the average (7.91%) of all different sources. For the non-ethanolic commercial products, the highest content average (20.19%) of flavonols and flavones was from the powder capsule, the second was from the propylalcohol extracts (10.37%), and the third was from the tablet (8.54%).

Key words: crude propolis, commercial propolis, chemical analysis, flavonols, flavones, flavonoids.