

高效液相色谱法测定 食品中维生素 E 的研究进展

李东 顾鹏 蒋淑梅 北京市营养源研究所 100054

摘 要 该文综述了维生素 E 的发现、研究发展、医疗保健功效以及各种食品中维生素 E 的高压液相色谱分析方法等。

关键词 维生素 E 分析方法

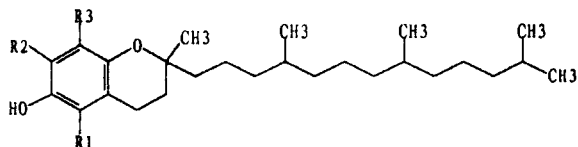
Abstract In this article, the discovery, research development, health care functions and analysis methods of Vitamin E were reviewed. The HPLC analysis methods of Vitamin E in foods were introduced.

Key words Vitamin E Analysis method

1 维生素 E 的发现和进展

1992 年 Evan、Sure 等发现了维生素 E, 1936 年 H.M. Evans 分离出维生素 E 的结晶, 并确定了其化学结构式为 $C_{29}H_{50}O_2$, 并命名为 α -生育酚 (α -Tocopherol); 维生素 E 又称抗不育维生素或生育酚, 是一种透明淡黄色粘稠油状物, 不溶于水, 溶于有机溶剂, 酸碱氢化过程及高温均不会破坏维生素 E。但它在空气中会缓慢氧化, 紫外线照射可使其分解。它可以保护其它易被氧化的物质使其不被破坏, 所以它是极有效的抗氧化剂。另外它还具有抗不育和抗衰老的作用。

维生素 E 有许多同系物, 它们具有相似的生物活性。一般分生育酚 (Toc) 和三烯生育酚 (Toc-3) 两类。自然界至少存在有 8 种维生素 E 的异构体, 即 α -生育酚, β -生育酚, γ -生育酚, δ -生育酚, α -三烯生育酚, β -三烯生育酚, γ -三烯生育酚, δ -三烯生育酚。其中 α -生育酚的生物活性最高。



化合物	R_1	R_2	R_3
α -生育酚	CH_3	CH_3	CH_3
β -生育酚	CH_3	H	CH_3
γ -生育酚	H	CH_3	CH_3
δ -生育酚	H	H	CH_3

2 维生素 E 的分析方法的研究进展

食品中维生素 E 的定量法有比色法、薄层层析法、荧光法、气相色谱法和高效液相色谱法。比色法操作

简单, 灵敏度高, 但维生素 E 没有特异反应, 需采取一些方法除去干扰。荧光法特异性强、干扰少、灵敏、快速、简单。气相色谱法虽能准确测定维生素 E, 但对型分离困难, 需进行衍生化, 同时胆固醇等硬脂类对测定有干扰, 需进行柱层析。而高效液相色谱具有简便, 分辨率高等优点, 已成为检测维生素 E 的首选方法。HPLC 对维生素 E 的分析, 所需样品制备步骤少, 因此被测物的损失也低, 这也是首选的原因这一。

3 维生素 E 的医疗保健功效

维生素 E 的功用: (1) 是人体生理的抗氧化剂, 可阻止不饱和酸的氧化, 从而促进全身细胞的新陈代谢, 由于它的抗氧化作用, 还可改善支气管喘息, 肺气肿等病的症状。(2) 与性器官的成熟及胚胎发育有关。(3) 与肌肉细胞营养有关。(4) 防止动脉硬化, 心肺梗塞, 改善血液循环, 防止脱发, 清脑, 使血压正常, 治糖尿病, 有益于肺脏, 抗癌, 从而推迟老化。(5) 可治不孕症, 习惯性流产。(6) 防止并治疗肌肉萎缩。(7) 预防关节炎。缺乏时, 易早产, 肌肉萎缩, 贫血, 疲乏, 心脏衰弱, 细胞易溃崩, 眼睛易失明, 青春期少年男女易生粉刺或青春痘。

4 维生素 E 的 HPLC 分析方法的概述

4.1 样品制备

植物油中含有非酯化形式的生育酚。对这类样品, 除混匀样品或分析前用流动相或己烷溶解外, 一般不需任何前处理就可以进行分析。但固体样品在色谱分析前必须进行提取。Thompson 和 Hatina 采用沸腾的异丙酮提取菠菜、牛肉和谷物食品中的维生素, 煮解物经均质后加入丙酮, 然后过滤, 所得残渣再用丙

表 1 用于维生素 E 分析的 HPLC 系统

被测化合物	样品	样品制备	固定相	流动相	检测器	参考文献
α, β, γ, δ-生育酚	菜籽油	溶于流动相	5 μm si Diol	二氧六环-正己烷 (4:96)	荧光检测器 ex.295nm. em.330nm	Coors 和 Montag ^[8]
α, β, γ, δ, 生育酚 α, β, γ-三烯生育酚	谷物, 菜籽, 油, 牛奶	用异丙醇-丙醇提取加入正己烷和水, 用表相进行 HPLC 纯化, 皂化为-生育酚乙酯	5 μm Li Chrosorb SI 60 (Merck)	乙醚-正己烷 (5:95) 或异丙醇-正己烷 (0.2:99.8)	荧光检测器 ex.290nm. em.330nm UV295nm	Thompson Hatina ^[11]
α, β, γ, δ-生育酚和 α-三烯生育酚	菜籽油	溶于正己烷中	5 μm Polygosil 60-5 (Machery)	二异丙醚-正己烷 (10:90) 内含 1mg/mlBHT	荧光检测器 ex.295nm. em.320nm	Speek ^[9]
α 生育酚乙酯	谷物产品	氯仿提取, 乙醇和水洗	μ - Porasil (Waters)	氯仿-正己烷 (15:85)	UV280nm	WidicusKirk ^[10]
α 生育酚和 α-生育酚乙酯	牛奶, 大豆, 婴儿食品	酶水解脂肪, 用戊烷提取	Zorbax ODA (Dupont)	甲醇-乙酸乙酯-乙腈梯度洗脱	UV265nm	Barntee ^[7]
α, β, γ, δ-生育酚, α, β, γ-三烯生育酚	玉米	皂化, 石油醚提取	5 μm Chromegas phere SI 60 (E, .S.industries)	四氢呋喃-2,2,4-三甲基戊烷 (2.5:97.5)	荧光检测器 ex.294nm. em.325nm	Cort ^[11]
α, β, γ, δ-生育酚, α, β, γ-三烯生育酚	菜籽油	溶于正己烷中	5 μm Li Chrosorb SI 60 (Merck)	二氧六环-正己烷 (4:96)	荧光检测器 ex.285nm. em.330nm	Van NickerBurger ^[6]
α-生育酚	糙米粉	皂化, 乙醚提取	μ - Bondapak C ₁₈	甲醇-水 (95:5)	UV290nm	吴红京等 ^[2]
α-生育酚	预混合饲料	皂化, 乙醚提取	NOVA-PAK 不锈钢柱	甲醇-水 (98:2)	UV292nm	李桂凤等 ^[13]
α-生育酚	沙棘油	正己烷溶解	Porasil	正己烷-异丙醇 (99.5:0.5)	UV280nm	朱靖博等 ^[14]
α, β, γ, δ-生育酚	植物油	正己烷-乙醚溶解	自装硅胶柱	正己烷-乙醚 (93:7)	荧光检测器 ex.298nm. em.3250nm	李桂华等 ^[16]
α, β, δ-生育酚	食品	皂化, 乙醚提取	C ₁₈ 柱	甲醇-水 (98:2)	UV300nm	^[15]
α-生育酚	蛋类	石油醚提取, 正己烷溶解后过 Scppak 硅胶柱净化	Mporasil	正己烷-异丙醇 (99.1:0.9)	UV292nm	李桂凤等 ^[3]

酮提取合并提取液, 加入正己烷之后加入使提取液分成两相, 水相用正己烷再萃取两次, 合并正己烷相, 再用水洗两次, 随后减压蒸发, 测得所得提取物回收率高于 97%^[7]。

最普遍使用的方法是先 用乙醇-50% 氢氧化钾溶液将样品皂化, 然后用有机溶剂萃取其中的非皂化物, 皂化法不仅可使维生素 E 酯水解, 还可从样品中提取游离维生素 E, 特别是以胶囊形式加入到样品中的维生素 E, 以及以均质喷雾干燥奶粉制得的食物中的维生素 E。

由于维生素 E 在空气中易氧化分解, 所以皂化时应十分注意这一点。为此, 皂化瓶 中要充满氮气以除去空气, 或者向皂化混合液中加入抗氧化剂, 如维生素 C 或 BHT 等以阻止氧化。非皂化成分可用乙醚, 石油醚或正己烷提取。

吴红京等用乙醇-50% 氢氧化钾, 以维生素 C 作抗氧化剂对糙米粉进行皂化。不皂化物用乙醚提取 3 次, 醚层经水洗至中性后, 滤入旋转蒸发瓶水浴旋转蒸干, 立即用无水乙醇定容, 离心后, 经 0.45 μm 滤膜过滤, 即可上色谱柱^[2]。

李桂凤等采用相同的方法测定了预混合饲料中 - E 的含量。他们还用高压液相色谱法测定了蛋类中维生素的含量,但他们此次所用样品制备方法与前有所不同^[3]。他们用石油醚提取出蛋黄油后,用正己烷稀释,混匀过滤,用Seppak硅胶柱净化后即可供测定用^[3]。

4.2 色谱条件

早在1973年,4种生育酚就用HPLC在1.5m薄膜硅胶柱(37~50um)上得以分开(Van Niekerk,1973)^[4]。Cavins和Inglett(1974)在此基础上进一步改进,用2m薄膜硅胶柱在80min内分离了全部生育酚和三烯生育酚^[5]。后来又用微粒硅胶柱使分析时间减少到10min以内^[6]。已发表的分析维生素E的各种方法和典型的色谱条件,总结在表1中。

反相系统已用于分析维生素E,特别是在同时测定其它维生素时使用^[7]。但只有正相系统才能完全分离8种天然形式的维生素E。为确保维生素E在硅胶柱上的恒定保留时间,关键是要控制流动相中水的含量,对这一性能来说,键和的正相柱不如硅胶柱对流动相中痕量水敏感,并且Coors和Montag已证明了键合二醇和硝基相确有分离生育酚和三烯生育酚的能力^[8]。生育酚具有强荧光性,同时还对荧光检测器有着固有的敏感和选择性。据此,维生素E测定时多选择荧光检测器。而生育酚酯荧光性较弱,若在色谱分析前未经水解,则一定要用UV检测器。用UV检测器检测生育酚已有许多报道,但具报道,菜籽油和食品提取物中的许多物质能干扰生育酚的峰;由于这些干扰物质无荧光性,如改用荧光检测器检测时,只有胞质色满醇-8和丁化羟基苯等极少数物质能在生育酚附近产生峰;测定生育酚的许多试剂中,以二氧六环和乙醚中的生育酚所显示的荧光最强,流动相中如含有上

述试剂,则可增加检测器的灵敏度,使生育酚的检测限达到4ng;Thompson和Hatina发现,三烯生育酚的荧光强度与相应的生育酚相当一致,因此在特定系统中,其它生育酚的荧光强度于 α -生育酚的关系一旦确定,则可只用 α -生育酚做定量标准物,以测定其它生育酚^[1]。这一切使维生素E测定的荧光检测法更加完善,直至1985年,Ueda和Igarash在反相系统中有电化学检测器检测生育酚,证明电化学检测器的灵敏度可达荧光检测器的20倍^[12]。

参考文献

- 1 Thompson.J.N.Hatina.G.In Proceedings of the 9th Materials Research Symposium National Bureau of Standards Special Publication 1979,519:279~288.
- 2 吴红京等.色谱,1996,14(2):140~141.
- 3 李桂凤等.色谱,1995,136:474~475.
- 4 Van Nickerk.P.J.Analyt Biochem,52:533~537.
- 5 Cavins,J.F. and Inglett.G.E.Cereal Chem,51:605~609.
- 6 Van Nickerk.P.J.MSc thesis University of South Africa.
- 7 Barnett,S.A.Frick,L.W. and Baine.H.M.Analyt. Chem,52:610~614.
- 8 Coors U.and Montag.A.Lebensmittelchem.Gerichtl. Chem,39:6~7.
- 9 Speek.A.J.Schrijver.J and Schreurs.W.H.P.J.Fd. Chem,19:65~74.
- 10 Widicus,W.A. and Kirk.J.R.J.Ass. off.analyt. Chem,62:637~641.
- 11 Cort.W.M.Vicente.T.S.Waysek. E.H.J.agric.Fd. Chem,31:1330~1333.
- 12 Ueda,T. and Igarashi,O.J.Micronutr.Anal,1:31~38.
- 13 李桂凤等.色谱,1995,13(6):474~475.
- 14 朱靖博等.色谱,1998,6(5):317~318.
- 15 中国预防医学科学院标准处编《食品卫生国家标准汇编(2)》.中国标准出版社,1997,222~227.
- 16 李桂华等.郑州粮食学院学报,1994,15(2):34~39.

猪肉微波保鲜探讨

吴锦铸 韩刚 罗景秀 华南农业大学食品科学系 广州 510642

摘 要 应用微波技术对真空包装新鲜猪肉进行处理,通过细菌总数和挥发性盐基氮的测定以及感官评价,探讨鲜猪肉在室温下的货架期。结果表明,微波处理对猪肉保鲜效果不明显。对微波保鲜肉类研究有一定参考价值。

关键词 猪肉 微波 保鲜

Abstract The microwave technology was applied to process vacuum-packed fresh pork.The study investigated the shelf life of pork under indoor temperature by recording the total bacterial count total volatile basic nitrogen and the appearance of the pork.However,the result showed that the effects of microwave processing for pork were not prominent.

Key words Pork Microwave Processing Shelf life

FOOD SCIENCE

2000 vol.21 No.6 (Serial No.246)

- Study on Progress of Protein Modification Methods*.....Mo Wenmin et al.(6)
- Information on US Supervision of Pesticide Residues in Foods*
.....Jing Haiqiang(10)
- Study on Air Bubbles Formation in Cryopreservation Procedure*
.....Tao Leren et al.(12)
- SDS-PAGE Patterns of Soybean, Defatted Soy bean And Soybean Prorein Isolates*.....Huang Huihua et al.(15)
- Capsaicin Degradation in Hot Pepper (Capsicum annuum L.) Fruits During Ripening Period*.....Di Yun et al.(19)
- Studies on Immunogenicity of Bifidobacterium bifidum*.....Sun Zhen et al.(23)
- Effect of different Acid Conditions on Residual Activity of L.debrueckii subsp.delbrueckii*.....Wu Ding et al.(25)
- Study on Havesting Rate Improvemeat of Living Cells of B.bifidum During Centrifugation*.....Tian Hongtao et al.(27)
- A Study On Fructo-Oligosaccharides Produc Tion By Microbial Enzymatic Reaction*.....Cao Xia et al.(31)
- Study on Concentration and Encapsulation Technology of Fish Oil*
.....Chen Yingxiang(35)
- Study on the Composed Drink Made of Wild Plants*.....Feng Xueyu et al.(38)
- Study on the Clarification of Chaenomeles Lagenaria Syrup-juice*
.....Yu Jianping et al.(40)
- Study on Processing Techology and Stability of Mangosteen and Black Sesame Beverage for Children*.....Qiu Hua et al.(42)
- Study on Mice Tests After Force Feeding of Ligan Powder*
.....Wang Yin et al.(46)
- Study on Bioenvironmental Improvement of Aspergillus Growth*
.....Peng Kai et al.(49)
- Study on Antioxidation and DNA Repair Ability of Sagittaria agittifolia in Mice*.....Wu Xiaonan et al.(51)
- Determination of Total Content of Barbaloin in Aloe Vera Gel*
.....Deng Yuqiong(54)
- An Overview of HPLC Analysis of VE in Foods*.....Li Dong et al.(57)
- Study on Effect of Shelf Life Of Fresk Pork by Microwave Processing*
.....Wu Jinzhu et al.(59)
- Study on Ventilation Technology and Equipment of Fast Food Industry*
.....Yang Mingduo et al.(62)
- Study on Desiccation Technology to Upgrade the Dried Persimmon for Export*.....You Zhongyao(64)
- Manufacture of Loach Soft Can*
.....Zhao Zhongquan et al.(66)

高新产品

慧鑫高效杀菌
消毒 剂

本产品为无色、无味、无毒性的透明液体。使用时释放出新生态原子氧(O)，对微生物快速氧化杀灭，生成物为水、氧、氯化钠等无毒物质，目前已被欧、美、日、韩等国推崇为第四代高效强力杀菌消毒剂。是国际上公认并得到世界卫生组织(WHO)确认的A1级广谱、安全、高效的杀菌消毒剂。其突出特点：杀菌广谱、速效、无毒、无残留、用量少、药效长，使用浓度无气味等优点。

广泛应用于：

- 果蔬残留农药的去除和快速杀菌保鲜
- 肉类、水产品、饮料等杀菌保鲜
- 食品用水、纯净水、矿泉水的杀菌消毒
- 食品加工设备、管道、容器循环冲洗或浸泡杀菌
- 食品、酒类、饮料等包装袋、瓶浸泡杀菌
- 环境喷雾杀菌

山东省莱州市

慧鑫化工有限公司

联系电话：(0535) 2307208 (昼夜)
013805408610

联系人：王顺平 张延军

邮编：261417