

# 食用植物油中生育酚和生育三烯酚检测方法的 研究进展

魏雪缘<sup>1,2</sup>, 沈伟健<sup>1</sup>, 张睿<sup>1</sup>, 吴斌<sup>1</sup>, 沈崇钰<sup>1</sup>, 丁涛<sup>1</sup>, 邓晓军<sup>3</sup>, 陆慧媛<sup>1</sup>,  
郭德华<sup>3</sup>, 王岁楼<sup>2\*</sup>

(1. 江苏出入境检验检疫局食品实验室, 南京 210001; 2. 中国药科大学药学院, 南京 210009;  
3. 上海出入境检验检疫局动植物与食品检验检疫技术中心, 上海 200135)

**摘要:** 维生素 E 是食用植物油中天然存在的抗氧化剂, 主要包括  $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -、 $\delta$ -生育酚和相应的生育三烯酚等 8 种化合物。食用植物油中生育酚和生育三烯酚的组成及含量信息不仅可反映食用植物油的品质, 还可用于鉴别其真伪。因此, 建立食用植物油中生育酚和生育三烯酚的检测方法具有十分重要的意义。本文对食用植物油中生育酚和生育三烯酚检测方法的研究现状进行了综述, 重点介绍了溶剂稀释、皂化和固相萃取等样品前处理技术, 以及液相色谱、气相色谱和非水毛细管电泳等分析方法在食用植物油中维生素 E 测定中的应用。

**关键词:** 生育酚; 生育三烯酚; 维生素 E; 植物油

## Research progress on the determination methods of tocopherols and tocotrienols in edible vegetable oils

WEI Xue-Yuan<sup>1,2</sup>, SHEN Wei-Jian<sup>1</sup>, ZHANG Rui<sup>1</sup>, WU Bin<sup>1</sup>, SHEN Chong-Yu<sup>1</sup>, DING Tao<sup>1</sup>,  
DENG Xiao-Jun<sup>3</sup>, LU Hui-Yuan<sup>1</sup>, GUO De-Hua<sup>3</sup>, WANG Sui-Lou<sup>2\*</sup>

(1. Laboratory of Food, Jiangsu Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Nanjing 210001, China; 2. College of Pharmacy, China Pharmaceutical University, Nanjing 210009, China; 3. Technical Center for Animal Plant and Food Inspection and Quarantine, Shanghai Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shanghai 200135, China)

**ABSTRACT:** Vitamin E, a natural antioxidant in edible vegetable oils, occurs as 8 kinds of compounds:  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - and  $\delta$ -tocopherols and their corresponding tocotrienols. The quantity and composition of vitamin E provides information about the oil's quality, and may help assess authenticity of vegetable oils. Therefore, it is essential to establish a reliable and sensitive method to measure the tocopherols and tocotrienols in vegetable oils. This paper provided a comprehensive overview of recently published methods for the assay of tocopherols and tocotrienols, and some sample preparations such as direct dilution, saponification and solid phase extraction, as well as analytical techniques like liquid chromatography, gas chromatography and non aqueous capillary electrophoresis were introduced, and the future trends of determination methods were also prospected.

基金项目: 国家质检总局科技计划项目(2015IK141)、江苏省“333工程”项目(BRA2014330)、上海长三角科技合作项目(15395810100)

**Fund:** Supported by the Science and Technology Projects of AQSIQ (2015IK141), the “333 Projects” of Jiangsu Province (BRA2014330) and the Science and Technology Projects of Shanghai Yangtze River Delta (15395810100)

\*通讯作者: 王岁楼, 教授, 主要研究方向为食品质量与安全。E-mail: cpuwsl@126.com

\*Corresponding author: WANG Sui-Lou, Professor, China Pharmaceutical University, 24 Tongjia Xiang, Nanjing 21009, China. E-mail: cpuwsl@126.com

**KEY WORDS:** tocopherol; tocotrienol; vitamin E; edible vegetable oils

## 1 引言

维生素 E, 又名生育酚、抗不育维生素等, 是一类具有 *D-α*-生育酚活性的生物物的总称<sup>[1-3]</sup>。根据色满环上甲基取代基数目和位置的不同, 维生素 E 分为  $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -、 $\delta$ -生育酚和  $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -、 $\delta$ -生育三烯酚等 8 种化合物<sup>[4,5]</sup>(见图 1)。维生素 E 是一种强有效的抗氧化剂, 具有提高机体免疫力、延缓衰老、神经保护、抑制胆固醇合成及肿瘤细胞生长、预防动脉硬化和心脑血管疾病等多种生理功能, 对生殖功能和细胞代谢也有一定的影响<sup>[6-9]</sup>。

维生素 E 属于人体必需的植物源脂溶性维生素, 机体不能合成, 必须从膳食中获取<sup>[9,10]</sup>。植物油中富含天然维生素 E, 是膳食中获取维生素 E 的主要来源<sup>[9,11]</sup>。食用植物油中的维生素 E 不仅是重要的营养物质, 还是天然存在的抗氧化剂, 可保护多不饱和脂肪酸, 延缓植物油的氧化酸败<sup>[10,12,13]</sup>。不同种类植物油中生育酚和生育三烯酚的组成及含量存在差异<sup>[3,14,15]</sup>, 因此可以将维生素 E 组成信息作为鉴别依据应用于一些高端植物油的掺伪鉴定<sup>[5,16]</sup>, 如橄榄油中主要含有  $\alpha$ -生育酚, 不含生育三烯酚, 而棕榈油中除了生育酚外还含有的一定量生育三烯酚, 尤其是  $\alpha$ -生育三烯酚和  $\gamma$ -生育三烯酚含量较高, 因此, 可将生育三烯酚作为鉴定指标用于判断橄榄油中是否掺伪棕榈油。综上所述, 建立食用植物油中生育酚和生育三烯酚的分析测定方法不仅可用于评价其营养品质, 还可用于掺伪鉴定, 因此具有十分重要的意义。

近年来, 食用植物油中生育酚和生育三烯酚的分析测定取得了很大进展, 建立了溶剂稀释法、皂化法和固相萃取等前处理技术, 及色谱法、光谱法和电化学法等分析方法<sup>[17,18]</sup>。本文从样品前处理和分析技术 2 方面对目前食用植物油中维生素 E 常用的一些检测方法进行介绍, 对各种方法的优缺点进行比较并对发展趋势进行展望。

## 2 样品前处理

目前, 食用植物油中生育酚和生育三烯酚最常用的样品前处理方法有溶剂稀释法、皂化法及固相萃取等<sup>[19-22]</sup>。

### 2.1 溶剂稀释法

溶剂稀释法中, 食用植物油样品经有机溶剂稀释后直接用于后续的分析测定。稀释溶剂的选择需满足以下 2 个条件: 一是脂溶性溶剂, 使植物油能够完全溶解; 二是应与后续的分析方法具有相匹配性。举例来说, 正相色谱(normal phase liquid chromatography, NPLC)中由于流动相为非极性或弱极性溶剂, 因此可直接选用流动相中的正己烷、异辛烷等有机溶剂稀释油样<sup>[23]</sup>。而在反相色谱(reverse phase liquid chromatography, RPLC)中, 油样在流动相中的溶解性差, 因而一般多先用正己烷、四氢呋喃等非极性溶剂溶解油样, 再用甲醇、乙醇或异丙醇进一步稀释, 有时也可直接用异丙醇稀释油样<sup>[23]</sup>, 之所以选择异丙醇作为 RPLC 中的直接稀释溶剂, 一是因为食用植物油可溶于异丙醇, 二是异丙醇与 RPLC 流动相中的水、甲醇及乙腈等极性溶剂互溶<sup>[24]</sup>。

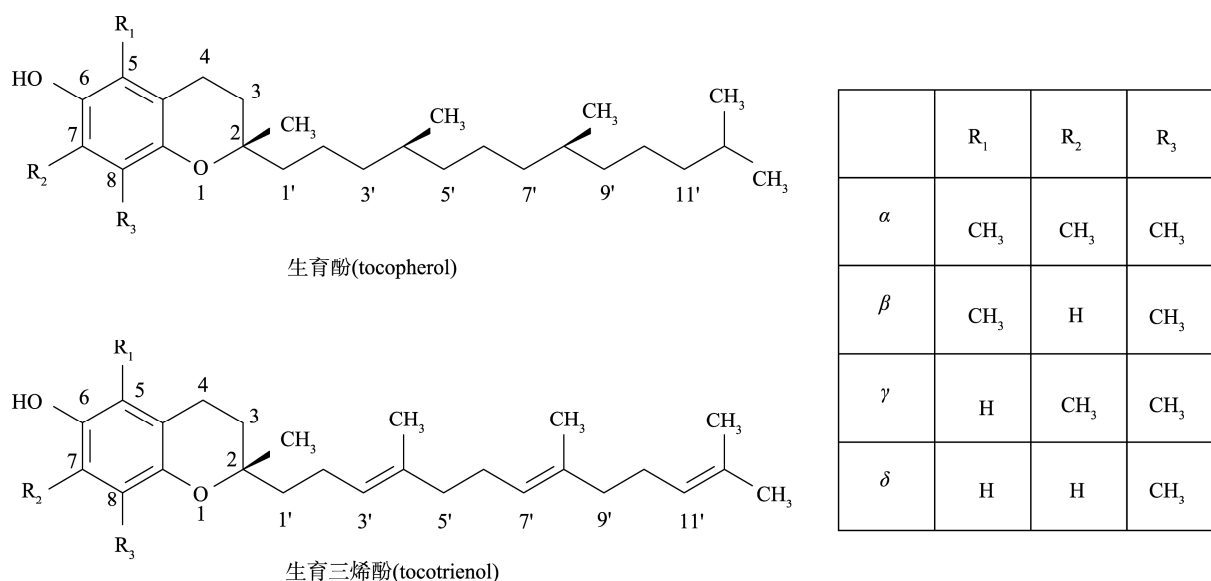


图 1 生育酚和生育三烯酚的结构

Fig. 1 Structures of tocopherols and tocotrienols

在稀释溶剂中加入一定量的抗氧化剂可减少维生素E的氧化,如Silva等<sup>[24]</sup>采用RPLC测定植物油中的 $\alpha$ -生育酚时,向稀释溶剂—正己烷中添加0.1%的2,6-二叔丁基对甲苯酚(butylated hydroxytoluene, BHT),有效减少了维生素E在前处理中的氧化损失。

溶剂稀释法具有操作简单快速、维生素E损失少、灵敏度高且重现性好等优点,是目前色谱法测定食用植物油中生育酚和生育三烯酚最常用的前处理方法。但溶剂稀释法的选择性差,稀释液中含有大量干扰物,而且植物油未经净化处理,可能会污染色谱柱及仪器的流路系统<sup>[25]</sup>。

## 2.2 皂化法

食用植物油的主要成分为可皂化的甘油三酯(triglyceride, TG)(95%~98%),其余微量组分(2%~5%)为生育酚、生育三烯酚及植物甾醇等一些不皂化物<sup>[16]</sup>,因此,可采用皂化法提取植物油中的生育酚和生育三烯酚。植物油中的甘油三酯在乙醇等反应介质中与KOH或NaOH等碱发生皂化反应,生成高级脂肪酸盐,再向其中加入乙醚、石油醚或正己烷等有机溶剂,提取生育酚和生育三烯酚等不皂化物<sup>[22,26]</sup>。

在皂化法中,甘油三酯经皂化后变为水溶性脂肪酸盐后经水洗除去,油样得到充分净化<sup>[25]</sup>,在后续的分析测定中可减少基质对测定的干扰,同时保护仪器的流路系统。但此法操作繁琐、耗时长且消耗大量试剂,同时回收率较低,结果的准确度及精密度差<sup>[22,27]</sup>。寇立娟等<sup>[27]</sup>对皂化提取法与正己烷超声提取法对花生油中 $\alpha$ -生育酚提取效果进行比较,结果显示,超声波法处理的花生油样品中 $\alpha$ -生育酚的色谱响应值明显高于皂化法处理的样品,说明皂化法的提取效果不及超声波法。研究发现在皂化前向体系中加入抗坏血酸等抗氧化剂可有效减少生育酚在皂化中的氧化损失<sup>[5]</sup>,但Sagrati等<sup>[28]</sup>发现,即使加入抗氧化剂,生育酚的回收率仍很低,说明皂化中生育酚的损失并不能通过加入抗氧化剂而得到消除。

## 2.3 固相萃取法

鉴于甘油三酯的极性较强,而生育酚和生育三烯酚的极性较弱,因而固相萃取(solid phase extraction, SPE)多采用正相SPE。目前,植物油中维生素E固相萃取常用的填料主要有硅胶和碱性氧化铝<sup>[12,21,25,29,30]</sup>。Galeano-Díaz等<sup>[12]</sup>用正己烷稀释油样,稀释液经硅胶固相萃取柱净化富集后,采用非水毛细管电泳对植物油中的4种生育酚进行测定。陈树东等<sup>[25]</sup>根据维生素E能和碱性氧化铝反应形成化学吸附这一原理,创新性提出选用碱性氧化铝作为固相萃取柱填料应用于植物油中维生素E的净化富集。油样经碱性氧化铝萃取小柱萃取和净化后,90%以上的油脂被淋洗除去,而维生素E能定量地保留下来,液相色谱测定结果显示花生油、大豆油及玉米油3种植物油中各生育酚的

回收率在88.1%~99.2%之间,变异系数为1.39%~3.95%,方法具有较好的准确性和重现性。

固相萃取法操作简便快速、准确性和重现性好,且目标化合物萃出率高,同时样液可得到充分净化,有利于色谱柱和仪器的维护,较好地弥补了溶剂稀释法和皂化法的不足,是测定植物油中维生素E有效的样品前处理方法<sup>[25]</sup>。但目前缺乏商品化的固相萃取小柱,因此其应用受到了一定的限制。

## 3 检测方法

目前,食用植物油中生育酚和生育三烯酚测定常用的检测方法为高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)、毛细管气相色谱法(capillary gas chromatography, cGC)、非水毛细管电泳法(non-aqueous capillary electrophoresis, NACE)及傅里叶变换光谱法(Fourier transform infrared spectrometry, FTIR)等。

### 3.1 气相色谱法

在液相色谱方法开发之前,GC是植物油中生育酚和生育三烯酚分析的主要方法<sup>[18]</sup>。目前,GC法分析植物油中维生素E最常用的色谱柱为毛细管色谱柱,检测器有氢火焰离子检测器(flame ionization detector, FID)和质谱检测器(mass spectrometry detector, MSD)<sup>[17,18]</sup>。维生素E的挥发性较弱,因此传统的气相色谱法在测定维生素E之前需先将酚羟基衍生化,转化为醋酸酯或三甲基硅烷化等衍生物以提高其挥发性<sup>[18,19,31]</sup>。Lechner等<sup>[29]</sup>在建立cGC测定植物油中生育酚时,选择N-甲基-N-(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺(N-methyl-N-trimethylsilyltrifluoroacetamide, MSTFA)作为衍生化试剂,生育酚三甲基硅烷化衍生物后经SPE与极性较强的甘油三酯基质分离,采用DB17HT熔融石英毛细管柱在设定的程序升温条件下于20min内成功实现了4种生育酚异构体的分离。方法的重复性及准确性良好,4种生育酚的回收率在75%~111%之间。近来有研究显示,在cGC中油样不经衍生化也可直接测定其中维生素E含量<sup>[26,32,33]</sup>。鲍忠定等<sup>[26]</sup>采用cGC,选用FID作为检测器,直接对经皂化处理后的油脂样品进行分析,测定其中的D- $\alpha$ -生育酚和L- $\alpha$ -生育酚含量。毛多斌等<sup>[32]</sup>在分析功能性植物油中角鲨烯和维生素E时,植物油样品及内标正三十二烷经正己烷稀释后,稀释液不经衍生化直接采用气相色谱-质谱联用(GC-MS)测定维生素E,回收率在97.0%~100.3%之间。

气相色谱法柱效和灵敏度高,分析速度快,但前处理中需增加一步衍生化,费时费力,且可能带来衍生化不完全或生成副产物干扰测定等问题<sup>[31]</sup>,因此,应用范围有限。

### 3.2 高效液相色谱法

高效液相色谱法因分离速度快、灵敏度高、重现性好

等优点, 成为目前食用植物油中维生素 E 测定最常用的方法, 有 NPLC 和 RPLC 两种。

### 3.2.1 NPLC

正相色谱测定植物油中的维生素 E 最常用的色谱柱为硅胶柱, 流动相以正己烷、正庚烷、异辛烷等为主, 另加少量其他有机溶剂如异丙醇、1,4-二氧六环、异丙醚等<sup>[1,19,34,35]</sup>, 其中, 正己烷-异丙醇组成的流动相系统应用最多<sup>[17,36]</sup>。硅胶柱固定相对母育酚衍生抗氧化剂不同芳香环异构体具有特异选择性, 因此 NPLC 能完全分离 4 种生育酚和 4 种生育三烯酚<sup>[17]</sup>。NPLC 中, 生育酚和生育三烯酚的洗脱顺序为:  $\alpha$ -T< $\alpha$ -T<sub>3</sub>< $\beta$ -T< $\gamma$ -T< $\beta$ -T<sub>3</sub>< $\gamma$ -T<sub>3</sub>< $\delta$ -T< $\delta$ -T<sub>3</sub><sup>[37,38]</sup>。Schwartz 等<sup>[37]</sup>以正庚烷:1,4-二氧六环(97:3, V:V)为流动相, 植物油样品经正庚烷稀释后, 采用 Varian Inertsil 5 SI 色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm)于 20 min 内实现了 8 种维生素 E 异构体的基线分离, 菜籽油基质中 4 种生育酚的回收率在 98.1%~102.5%之间, 方法的准确性良好。

NPLC 色谱图峰形良好, 可实现不同异构体的有效分离, 但存在平衡时间长, 使用有害、易挥发有机溶剂, 保留时间重现性差等缺点<sup>[5,17,31,37]</sup>。在 NPLC 中去除流动相中的痕量水, 可获得相对恒定的保留时间<sup>[36]</sup>。

### 3.2.2 RPLC

生育酚和生育三烯酚的  $\beta$  和  $\gamma$  异构体结构相似, 疏水性质差异不大, 在以 C<sub>18</sub> 柱为固定相, 乙腈+水、甲醇+乙腈或甲醇+水的极性混合溶剂为流动相的 RPLC 中,  $\beta$ -生育酚和  $\gamma$ -生育酚、 $\beta$ -生育三烯酚和  $\gamma$ -生育三烯酚的色谱峰相互重叠, 不能有效分离<sup>[18]</sup>。RPLC 中, 各维生素 E 异构体洗脱顺序为按其疏水性递增的顺序:  $\delta$ -T<sub>3</sub><( $\beta$ + $\gamma$ )-T<sub>3</sub>< $\alpha$ -T<sub>3</sub>< $\delta$ -T<( $\beta$ + $\gamma$ )-T< $\alpha$ -T<sup>[38]</sup>。

然而, 在 RPLC 中应用一些特殊固定相如三十烷基硅烷键合硅胶(C<sub>30</sub>)、ODS-2 及五氟苯基(pentafluorophenyl, PFP)色谱柱等, 同样可以分离  $\beta$  和  $\gamma$  异构体<sup>[8,23,31,38,39]</sup>。基于 C<sub>30</sub> 相比于烷基链较短的 C<sub>18</sub> 具有较高的碳含量和更强的疏水性, 对亲脂性的生育酚有更强的保留和分离能力, 于瑞祥等<sup>[8]</sup>采用反相 C<sub>30</sub> 柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm), 甲醇:水:叔丁基甲醚(60:15:25, V:V:V)为流动相等度洗脱, 实现了植物油样品中  $\beta$ -生育酚和  $\gamma$ -生育酚的基线分离。PFP 色谱柱表面键合五氟苯乙基, 有很强的几何尺寸和立体形状选择性, 因此能分离一些结构相似、用烷基固定相很难分离的位置异构体。Wong 等<sup>[31]</sup>采用超高压液相色谱法(ultra performance liquid chromatography, UPLC), 植物油样品经异丙醇稀释, Kinetex PFP 色谱柱(150 mm×2.1 mm, 2.6 μm)分离, 以甲醇-水为流动相梯度洗脱, 于 9.5 min 内实现了对 8 种维生素 E 异构体的基线分离。

采用 RPLC 测定植物油中的维生素 E, 具有色谱柱稳定性好、分析速度快、保留时间重现性好及易于平衡等优点<sup>[17,23,38]</sup>。但 RPLC 多以甲醇、水或乙腈等极性溶剂作为流动相, 易造成脂溶性大分子化合物在色谱柱内沉淀, 使

色谱峰峰形变差<sup>[17,36]</sup>。为减少脂溶性组分在色谱系统的沉积, 可在传统流动相的基础上加入一定的醚类, 如甲基叔丁基醚<sup>[8]</sup>。

### 3.2.3 检测器

HPLC 测定植物油中的维生素 E 常用的检测器有紫外(ultraviolet detector, UVD)、荧光(fluorescence detector, FLD)、电化学(electrochemical detector, ECD)、蒸发光散射(evaporative light scattering detector, ELSD)及质谱检测器(MSD)<sup>[18,19]</sup>。其中, ELSD 为通用型检测器, 一些共洗脱的组分会对维生素 E 的测定产生干扰, 选择性差, 因此其在维生素 E 检测中的应用受到一定的限制<sup>[19]</sup>。UVD、FLD 及 ECD 为选择性检测器, 其中 ECD 的灵敏度最高, FLD 次之, UVD 的灵敏度最低<sup>[19]</sup>。生育酚类化合物在 295 nm 附近有一个最大吸收峰, UVD 中检测波长选择在 295 nm 左右<sup>[40]</sup>。维生素 E 具有强荧光性, 对 FLD 有着固有的敏感和选择性, 因此 FLD 成为维生素 E 测定中最常用的检测器<sup>[41]</sup>。生育酚的激发光谱和发射光谱均呈单峰, 峰值分别为 290 nm 和 340 nm, 荧光检测中选择的激发波长( $\lambda_{ex}$ )为 290 nm 左右, 发射波长( $\lambda_{em}$ )为 340 nm 左右<sup>[27]</sup>。MSD 在维生素 E 含量测定中应用较少, 多用于维生素 E 及其氧化物的结构分析和鉴定。

## 3.3 非水毛细管电泳法

维生素 E 类物质水溶性差, 且结构相似, 在水介质毛细管电泳中难以分离。而 NACE 采用有机溶剂作为电泳缓冲溶液, 可用于植物油中维生素 E 的分离测定。 $\beta$ -和  $\gamma$ -维生素 E 极性相近, 在电场中的电泳淌度相同, 因此在谱图中呈现为重叠的单峰。Galeano-Díaz 等<sup>[12]</sup>建立了一种 NACE 法同时测定植物油中 4 种生育酚的方法, 以 12 mol/L 硼酸盐缓冲液-60 mol/L 胆酸钠-12 mol/L 氢氧化钠的无水甲醇溶液为电泳介质, 熔融石英毛细管为分离通道, 各生育酚的迁移顺序为:  $\alpha$ -生育酚<( $\beta$ + $\gamma$ )-生育酚< $\delta$ -生育酚。用本方法对玉米胚芽油、橄榄油及葵花籽油 3 种植物油中的生育酚进行测定, 并与 RPLC 测定结果进行比较, 结果显示二者的测定结果相近。

NACE 分离效率高、选择性好、消耗试剂少<sup>[12,42,43]</sup>, 但不能分离  $\beta$ -和  $\gamma$ -生育酚, 可作为 HPLC 的补充方法用于植物油中生育酚和生育三烯酚的测定。

## 3.4 电化学分析法

维生素 E 结构中的酚羟基在电极上可被不可逆氧化, 通过测定氧化峰电流可推算植物油样品中维生素 E 的含量<sup>[17,18]</sup>。维生素 E 各异构体的氧化电位差别小, 电化学图谱上各生育酚氧化峰发生重叠, 单纯的电化学分析法只能测定植物油中维生素 E 的总量<sup>[44,45]</sup>。尹淑涛等<sup>[44]</sup>以聚吡咯修饰铂电极为工作电极, 采用微分脉冲伏安法, 建立了植物油中的维生素 E 总量的测定方法。维生素 E 的氧化峰电流与其浓度在  $6 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-3}$  mol/L 范围内线性良好, 方法检

测限低至  $2 \times 10^{-6}$  mol/L。结合化学计量学工具, 可从重叠氧化峰中获取各生育酚单体的定量信息。Robledo 等<sup>[10]</sup>采用方波伏安法, 以碳纤维盘超微电极为工作电极, 在苯/乙醇 + 0.1 mol/L  $H_2SO_4$  的混合溶液体系中对植物油样品进行测定。为从重叠信号中获取各生育酚异构体的定量信息, 研究人员结合非线性的人工神经网络建立校正模型, 成功实现了对植物油中  $\alpha$ -、 $\gamma$ -和  $\delta$ -生育酚的测定。

电化学分析法测定植物油中维生素 E, 检测灵敏度和准确度高、线性范围广、分析时间短(每个样品仅需 100 s)<sup>[44]</sup>, 但只能测定维生素 E 的总量, 需与化学计量学工具结合方可获得维生素 E 各单体的含量。

### 3.5 傅里叶变换红外光谱

FTIR 在植物油的定性鉴别中应用较多, 也可用于反式脂肪酸、生育酚等化合物的定量分析<sup>[46-48]</sup>。Silva 等<sup>[24]</sup>采用 FTIR 获得了  $\alpha$ -生育酚的红外光谱图, 通过对不同特征波段的图谱信息建立偏最小二乘法(partial least squares, PLS)回归模型, 发现 1472~1078  $cm^{-1}$  波段的图谱信息建立的模型效果最佳。通过 RPLC/FLD 获得植物油中  $\alpha$ -生育酚含量数据, 用于建立和验证模型。对入射角为  $45^\circ$  和  $60^\circ$  建立的回归模型进行比较, 结果显示入射角为  $45^\circ$  时模型的预测均方根误差(root mean square error of calibration, RMSEC)较小, 因此在测定中选择入射角为  $45^\circ$ 。FTIR 中采用衰减全反射(attenuated total reflection, ATR)模式对植物油样品进行测定, 并将测定结果与 RPLC 比较,  $t$  检验结果显示混合油、菜籽油、花生油、大豆油及葵花籽油等 5 种食用植物油的 2 种方法的测定结果在 95%置信水平无显著差异。

FTIR 测定植物油中的维生素 E 时不需对样品进行复杂前处理, 可直接测定, 具有快速、高效、准确, 不破坏样品, 不消耗化学试剂等优点<sup>[24]</sup>, 但目前主要应用于成分单一、干扰少的植物油中的  $\alpha$ -生育酚的测定, 应用范围有限<sup>[18]</sup>。

## 4 结语与展望

近年来, 食用植物油中生育酚和生育三烯酚的检测技术研究取得了很大进展, 建立了溶剂稀释、皂化和固相萃取等样品前处理技术以及色谱法、非水毛细管电泳法、电化学分析法及光谱法等分析方法。溶剂稀释法操作简便快速、重现性好, 但油样未经净化处理会污染仪器; 皂化法中油样得到了充分净化, 但操作繁琐且维生素 E 损失较多; 而固相萃取法结合上述 2 种前处理方法的优点, 是一种比较理想的提取植物油中维生素 E 的方法。色谱法是目前测定植物油中生育酚和生育三烯酚最常用的方法, GC 前处理需衍生化, 应用不及 HPLC; NPLC 可实现 8 种维生素 E 异构体的完全分离, 但存在平衡时间长、保留时间重现性差等缺点; RPLC 相比于 NPLC 具有分析速度快、保留时间重现性好等优点, 但常规的 RPLC 难以分离  $\beta$ -和  $\gamma$ -维生

素 E。NACE 根据电泳淌度对维生素 E 各异构体进行分离, 同 RPLC 一样不能分离  $\beta$  和  $\gamma$  异构体, 可作为 RPLC 的补充方法应用于生育酚和生育三烯酚的测定。电化学分析法只能测定维生素 E 的总量, 需与化学计量学工具结合建立模型来获得各异构体的含量。FTIR 目前仅成功应用于  $\alpha$ -生育酚测定, 缺乏对其他维生素 E 异构体的应用研究。总体来看, 目前植物油中维生素 E 的测定研究主要集中在生育酚, 对生育三烯酚的研究涉及较少, 而且大部分检测方法不能分离  $\beta$ -和  $\gamma$ -生育酚,  $\beta$ -和  $\gamma$ -生育三烯酚。今后检测方法的研究重点将集中在如何实现  $\beta$  和  $\gamma$  异构体的有效分离, 此外, 将单一的检测方法与化学计量学工具结合获取更多信息也是未来的一大发展趋势。

### 参考文献

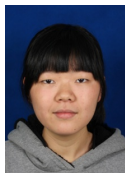
- [1] 张征, 徐春祥, 刘佳娣, 等. 正相超高压液相色谱法测定植物油中的维生素 E [J]. 中国粮油学报, 2012, 27(10): 109-112.  
Zhang Z, Xu CX, Liu JD, *et al.* Determination of vitamin E in edible plant oil by normal phase ultra performance liquid chromatography [J]. J Chin Cereals Oils Assoc, 2012, 27(10): 109-112.
- [2] 王胜南, 代志凯, 赵健, 等. 棕榈油脱臭馏出物中生育酚及生育三烯酚的测定[J]. 中国食品添加剂, 2014, (4): 144-149.  
Wang SN, Dai ZK, Zhao J, *et al.* Determination of tocopherol and tocotrienol in palm oil deodorizer distillate [J]. China Food Addit, 2014, (4): 144-149.
- [3] 黄百芬, 谭莹, 姚建花, 等. 浙江省居民常用食用植物油中 4 种生育酚异构体的含量分析[J]. 营养学报, 2013, 35(1): 78-82.  
Huang BF, Tang Y, Yao JH, *et al.* Analysis of four tocopherol isomers in commonly used edible vegetable oils in Zhengjiang province [J]. Acta Nutr Sin, 2013, 35(1): 78-82.
- [4] 孙翠, 李永涛, 王明林, 等. 核桃仁维生素 E 含量分析研究[J]. 中国粮油学报, 2011, 26(6): 45-51.  
Sun C, Li YT, Wang ML, *et al.* Analysis on the content of tocopherol in semen juglandis [J]. J Chin Cereals Oils Assoc, 2011, 26(6): 45-51.
- [5] Dionisi F, Prodoliet J, Tagliaferri E. Assessment of olive oil adulteration by reversed-phase high-performance liquid chromatography/ampereometric detection of tocopherols and tocotrienols [J]. J Am Oil Chem Soc, 1995, 72(12): 1505-1511.
- [6] 邢旭光, 王永芹, 陈德富, 等. 生育三烯酚的生理功能及合成代谢调控[J]. 生物技术通讯, 2009, 20(5): 719-722.  
Xing XG, Wang YQ, Chen DF, *et al.* Tocotrienols' role in health and its metabolic synthesis engineering [J]. Lett Biotechnol, 2009, 20(5): 719-722.
- [7] 范丽萍, 靳雅欣, 赵福永. 生育三烯酚生物合成与生理功能研究进展[J]. 长江大学学报自然科学版: 农学卷, 2012, 9(4): 41-45.  
Fang LP, Ji YX, Zhao FY. Research progress on the biosynthesis and physiology function of tocotrienols [J]. J Yangtze Univ (Nat Sci Ed), 2012, 9(4): 41-45.
- [8] 于瑞祥, 张欣, 张秀芹, 等. 反相高效液相色谱法同时测定植物油中四种生育酚[J]. 分析测试学报, 2013, 32(6): 764-767.  
Yu RX, Zhang X, Zhang XQ, *et al.* Simultaneous determination of four tocopherols in vegetable oils by reverse phase high performance liquid

- chromatograph [J]. *J Instrum Anal*, 2013, 32(6): 764–767.
- [9] Karmowski J, Hintze V, Kschonsek J, *et al.* Antioxidant activities of tocopherols/tocotrienols and lipophilic antioxidant capacity of wheat, vegetable oils, milk and milk cream by using photochemiluminescence [J]. *Food Chem*, 2015, 175: 593–600.
- [10] Robledo SN, Zachetti VGL, Zon MA, *et al.* Quantitative determination of tocopherols in edible vegetable oils using electrochemical ultra-microsensors combined with chemometric tools [J]. *Talanta*, 2013, 116(22): 964–971.
- [11] 吕培军, 薛蕾, 伍晓明, 等. HPLC 法分析油菜种子油中维生素 E 的组成与含量[J]. *植物遗传资源*, 2011, 12(4): 634–639, 645.  
Lv PJ, Xue L, Wu XM, *et al.* Vitamin E component of oilseed rape by HPLC [J]. *J Plant Genetic Res*, 2011, 12(4): 634–639, 645.
- [12] Galeano-Diaz T, Acedo-Valenzuela MI, Silva-Rodríguez A. Determination of tocopherols in vegetable oil samples by non-aqueous capillary electrophoresis (NACE) with fluorimetric detection [J]. *J Food Compos Anal*, 2012, 25(1): 24–30.
- [13] Gimeno E, Castellote AI, Lamuela-Raventos RM, *et al.* Rapid determination of vitamin E in vegetable oils by reversed phase high-performance liquid chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 2000, 881(1): 251–254.
- [14] Gruszka J, Kruk J. RP-LC for determination of plastoquinone, tocotrienols and tocopherols in plant oils [J]. *Chromatographia*, 2007, 66(11-12): 909–913.
- [15] Sanagi MM, See HH, Ibrahim WAW, *et al.* Determination of carotene, tocopherols and tocotrienols in residue oil from palm pressed fiber using pressurized liquid extraction-normal phase liquid chromatography [J]. *Anal Chim Acta*, 2005, 538(1): 71–76.
- [16] Bakre SM, Gadmale DK, Toche RB, *et al.* Rapid determination of alpha tocopherol in olive oil adulterated with sunflower oil by reversed phase high-performance liquid chromatography [J]. *J Food Sci Technol*, 2014, 52(5): 3093–3098.
- [17] 李书国, 薛文通, 陈辉, 等. 食用油维生素 E 分析检测技术研究进展 [J]. *粮食与油脂*, 2006, (10): 26–29.  
Li SG, Xue WT, Chen H, *et al.* Research progress on determination methods of vitamin E in edible oils [J]. *Cereals Oils*, 2006, (10): 26–29.
- [18] 向慧敏, 代志凯, 吴阳锋, 等. 维生素 E 检测技术的研究进展 [J]. *中国食品添加剂*, 2011, (3): 180–188.  
Xiang HM, Dai ZK, Wu YF, *et al.* Research progress on determination methods of vitamin E [J]. *China Food Addit*, 2011, (3): 180–188.
- [19] Cunha SC, Amaral JS, Fernandes JO, *et al.* Quantification of tocopherols and tocotrienols in Portuguese olive oils using HPLC with three different detection systems [J]. *J Agric Food Chem*, 2006, 54(9): 3351–3356.
- [20] Galeano Diaz T, Durán Merás I, Guiberteau Cabanillas A, *et al.* Voltammetric behavior and determination of tocopherols with partial least squares calibration: analysis in vegetable oil samples [J]. *Anal Chim Acta*, 2004, 511(2): 231–238.
- [21] Grigoriadou D, Androulaki A, Psomiadou E, *et al.* Solid phase extraction in the analysis of squalene and tocopherols in olive oil [J]. *Food Chem*, 2007, 105(2): 675–680.
- [22] 陈祎清, 莫文莲. 高效液相色谱测定玉米油生育酚含量研究 [J]. *粮食与油脂*, 2010, (9): 32–34.  
Chen YQ, Mo WL. Study on determination of tocopherol in corn oil by HPLC [J]. *Cereals Oils*, 2010, (9): 32–34.
- [23] Gliszczynska-Świgło A, Sikorska E. Simple reversed-phase liquid chromatography method for determination of tocopherols in edible plant oils [J]. *J Chromatogr A*, 2004, 1048(2): 195–198.
- [24] Silva SD, Rosa NF, Ferreira AE, *et al.* Rapid determination of  $\alpha$ -tocopherol in vegetable oils by fourier transform infrared spectroscopy [J]. *Food Anal Method*, 2009, 2(2): 120–127.
- [25] 陈树东, 林晓佳, 吴钟玲, 等. 固相萃取-高效液相色谱法测定植物油中的维生素 E [J]. *现代食品科技*, 2011, 27(6): 710–712.  
Chen SD, Lin XJ, Wu ZL, *et al.* Determination of vitamin E in vegetables oils by solid phase extraction-high performance liquid chromatography [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2011, 27(6): 710–712.
- [26] 鲍志定, 魏颖栋, 丁献荣, 等. 毛细管气相色谱法测定油脂中 d- $\alpha$ -生育酚和 l- $\alpha$ -生育酚 [J]. *粮油食品科技*, 2009, 17(5): 24–25.  
Bao ZD, Wei YD, Ding XR, *et al.* Determining d- $\alpha$ -tocopherol and l- $\alpha$ -tocopherol in oil by capillary gas chromatography [J]. *Sci Technol Cereals Oils Foods*, 2009, 17(5): 24–25.
- [27] 寇立娟, 李兰晓, 王明林, 等. 高效液相色谱-荧光检测法快速测定植物油中的  $\alpha$ -生育酚 [J]. *中国油脂*, 2007, 32(4): 76–78.  
Kou LJ, Li LX, Wang ML, *et al.* Rapid determination of  $\alpha$ -tocopherols in vegetable oils by HPLC [J]. *China Oils Fats*, 2007, 32(4): 76–78.
- [28] Sagratini G, Allegrini M, Caprioli G, *et al.* Simultaneous determination of squalene,  $\alpha$ -tocopherol and  $\beta$ -carotene in table olives by solid phase extraction and high-performance liquid chromatography with diode array detection [J]. *Food Anal Method*, 2013, 6(1): 54–60.
- [29] Lechner M, Reiter B, Lorbeer E. Determination of tocopherols and sterols in vegetable oils by solid-phase extraction and subsequent capillary gas chromatographic analysis [J]. *J Chromatogr A*, 1999, 857(1): 231–238.
- [30] 徐向华, 张欣, 于瑞祥, 等. 高效液相色谱法同时测定植物油中角鲨烯、生育酚和甾醇 [J]. *食品科学*, 2015, 36(16): 141–147.  
Xu XH, Zhang X, Yu RX, *et al.* Simultaneous determination of squalene, tocopherols and steradienes in vegetable oils by HPLC [J]. *Food Sci*, 2015, 36(16): 141–147.
- [31] Wong YF, Makahleh A, Saad B, *et al.* UPLC method for the determination of vitamin E homologues and derivatives in vegetable oils, margarines and supplement capsules using pentafluorophenyl column [J]. *Talanta*, 2014, 130(5): 299–306.
- [32] 毛多斌, 贾春晓, 孙晓丽, 等. 几种功能性植物油中角鲨烯和维生素 E 分析 [J]. *中国粮油学报*, 2007, 22(2): 79–82.  
Mao DB, Jia CX, Sun XL, *et al.* Analysis of squalene and vitamin E in functional vegetable oils [J]. *J Chin Cereals Oils Assoc*, 2007, 22(2): 79–82.
- [33] 刘俊亭, 王春媛, 高利娜, 等. 用维生素 E 异构体鉴别地沟油 [C]. *公共安全中的化学问题研究进展(第三卷)*, 2013: 373–376.  
Liu JT, Wang CY, Gao LN, *et al.* The identification of illegal cooking oil by GC-MS [C]. *Research progress on the chemical problems in public security (Volume 3)*, 2013: 373–376.
- [34] 楼建华, 吴彩娟, 杨亦文, 等. 棕榈油中生育酚和生育三烯酚的 HPLC 测定 [J]. *食品工业科技*, 2006, 27(7): 177–178.  
Lou JH, Wu CJ, Yang YW, *et al.* Determination of tocopherols and tocotrienols in palm oil by HPLC [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2006, 27(7): 177–178.
- [35] 刘玉兰, 彭团儿, 马宇翔. 米糠油及其脱臭馏出物中生育酚和生育三

- 烯酚的分析检测[J]. 中国油脂, 2010, 35(3): 70-74.
- Liu YL, Peng TE, Ma YX. Determination of tocopherols and tocotrienols in rice bran oil and the by-product deodorizer distillate [J]. *China Oils Fats*, 2010, 35(3): 70-74.
- [36] 乔海鸥, 王辛, 王敏娟. 正相高效液相色谱-荧光检测法同时测定植物油中的四种维生素 E 异构体[J]. 中国卫生检验杂志, 2012, 22(6): 1271-1274.
- Qiao HO, Wang X, Wang MJ. Simultaneous determination of four vitamin E isomers in vegetable oil by normal-phase high performance liquid chromatography with fluorescence detection [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2012, 22 (6): 1271-1274.
- [37] Schwartz H, Ollilainen V, Piironen V, *et al.* Tocopherol, tocotrienol and plant sterol contents of vegetable oils and industrial fats [J]. *J Food Compos Anal*, 2008, 21(2): 152-161.
- [38] Irakli MN, Samanidou VF, Papadopyannis IN. Optimization and validation of the reversed-phase high-performance liquid chromatography with fluorescence detection method for the separation of tocopherol and tocotrienol isomers in cereals, employing a novel sorbent material [J]. *J Agric Food Chem*, 2012, 60(9): 2076-2082.
- [39] Andrés MPS, Otero J, Vera S. High performance liquid chromatography method for the simultaneous determination of  $\alpha$ -,  $\gamma$ - and  $\delta$ -tocopherol in vegetable oils in presence of hexadecyltrimethylammonium bromide/n-propanol in mobile phase [J]. *Food Chem*, 2011, 126(3): 1470-1474.
- [40] Ortíz CML, Moya MSP, Navarro VB. A rapid chromatographic method for simultaneous determination of  $\beta$ -sitosterol and tocopherol homologues in vegetable oils [J]. *J Food Compos Anal*, 2006, 19(2): 141-149.
- [41] 李东, 顾鹏, 蒋淑梅. 高效液相色谱法测定食品中维生素 E 的研究进展[J]. 食品科学, 2000, 21(6): 57-59.
- Li D, Gu P, Jiang SM. An overview of HPLC analysis of VE in foods [J]. *Food Sci*, 2000, 21(6): 57-59.
- [42] 腾红, 袁柏青, 由天艳. 非水毛细管电泳应用新进展[J]. 分析化学, 2010, 38(11): 1670-1677.
- Teng H, Yuan BQ, You TY. Recent advances in application of nonaqueous capillary electrophoresis [J]. *Chin J Anal Chem*, 2010, 38(11): 1670-1677.
- [43] 杨秀云, 李霞, 吴占维, 等. 非水毛细管电泳检测技术及其在手性药物分析中的应用[J]. 长春理工大学学报(自然科学版), 2009, 32(1): 150-153.
- Yang XY, Li X, Wu ZW, *et al.* Detection techniques of non-aqueous capillary electrophoresis and its application in chiral pharmaceutical analysis [J]. *J Changchun Univ Sci Technol (Nat Sci Ed)*, 2009, 32(1): 150-153.
- [44] 尹淑涛, 薛文通, 张泽俊, 等. 聚吡咯修饰铂电极快速测定植物油中维生素 E 的研究[J]. 食品工业科技, 2008, 29(12): 233-235.
- Yin ST, Xue WT, Zhang ZJ, *et al.* Determination of VE in vegetable oils by polypyrrole film modified platinum electrode [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2008, 29(12): 233-235.
- [45] 许玮, 李超, 穆同娜, 等. 电化学法检测植物油中维生素 E 的不确定度分析[J]. 食品研究与开发, 2013, 34(24): 189-192.
- Xu W, Li C, Mu TN, *et al.* Uncertainty evaluation of determination of vitamin E in vegetable oil using electrochemical detection [J]. *Food Res Dev*, 2013, 34(24): 189-192.
- [46] 王志嘉, 赵延华. 傅里叶变换红外光谱法对掺假橄榄油的快速鉴别[J]. 理化检验: 化学分册, 2012, 48(7): 785-788.
- Wang ZJ, Zhao YH. Rapid discrimination of adulteration of olive oil by fourier transform infrared spectrophotometry [J]. *PTCA (Part B: Chem Anal)*, 2012, 48(7): 785-788.
- [47] 黄秀丽, 黄飞, 曾宪远, 等. 傅里叶变换红外光谱法在橄榄油掺假鉴别中的应用[J]. 中国农学通报, 2014, 30(30): 285-289.
- Huang XL, Huang F, Zeng XY, *et al.* Application of fourier transform infrared spectroscopy to olive oil adulteration identification [J]. *Chin Agric Sci Bull*, 2014, 30(30): 285-289.
- [48] 于修焯, 杜双奎, 王青林, 等. 傅里叶红外光谱法油脂定量分析研究进展[J]. 中国粮油学报, 2009, 24(1): 129-136.
- Yu XZ, Du SK, Wang QL, *et al.* Advance of research on edible oil quantitative analysis using FTIR spectroscopy [J]. *J Chin Cereals Oils Assoc*, 2009, 24(1): 129-136.

(责任编辑: 杨翠娜)

## 作者简介



魏雪缘, 硕士研究生, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: wxyweixueyuan@163.com



王岁楼, 博士, 教授, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: cpuwsl@126.com