

高效液相色谱法分析沙棘中类胡萝卜素的含量

严 华¹, 别 玮², 崔凤云², 冯 鑫², 齐鹤鸣², 李子译², 张朝晖^{2*}

(1. 中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 北京 100081; 2. 中国海关科学技术研究中心, 北京 100026)

摘 要: **目的** 建立沙棘中 β -胡萝卜素、玉米黄质、 β -隐黄质、叶黄素等 4 种类胡萝卜素的高效液相色谱分析方法, 并分析我国不同产地和不同品种沙棘中 4 种类胡萝卜素的赋存状态及含量差异, 以及不同采摘时期类胡萝卜素的变化规律。**方法** 沙棘鲜果经冷冻干燥预处理, 取适量沙棘粉进行皂化, 再用正己烷提取, 二氯甲烷-乙腈-甲醇(2:3:5, $V:V:V$)复溶, 经 YMC Carotenoid 色谱柱(150 mm $\times$ 4.6 mm, 3.0 μ m)分离, 以二氯甲烷-乙腈-甲醇(2:3:5, $V:V:V$)为流动相, 等度洗脱, DAD 检测器检测, 外标法定量。采集新疆、四川、吉林、山西和河北等地的 19 个沙棘样本, 并以新疆阿勒泰地区深秋红品种为代表, 从 9 月初至 12 月底分 9 期采样, 对样本中 4 种类胡萝卜素的含量进行分析。**结果** β -胡萝卜素、玉米黄质、 β -隐黄质、叶黄素等 4 种类胡萝卜素在 1.0~200 μ g/mL 的浓度范围内具有良好的线性关系, 相关系数(r^2)大于 0.999, 方法检出限为 2.0 mg/kg, 定量限为 6.0 mg/kg。加标回收率为 88.1%~92.7%, RSD 为 3.44%~6.45% ($n=6$)。19 个沙棘样品中类胡萝卜素的总含量介于 1468.4~6999.1 mg/kg 之间, 平均含量为 3287.9 mg/kg。 β -胡萝卜素、玉米黄质、 β -隐黄质、叶黄素的平均含量分别为 581.3、1789.4、102.0、815.3 mg/kg。**结论** 本研究建立的分析方法准确、可靠, 对 19 个沙棘样本进行分析, 结果表明不同品种沙棘中 4 种类胡萝卜素的含量差异较大, 对不同采摘时期的样本进行分析, 结果表明 11 月中旬采摘的沙棘果类胡萝卜素的含量最高。

关键词: 沙棘; β -胡萝卜素; 玉米黄质; β -隐黄质; 叶黄素; 高效液相色谱法

Analysis of carotenoids content in sea buckthorn by high performance liquid chromatography

YAN Hua¹, BIE Wei², CUI Feng-Yun², FENG Xin², QI He-Ming², LI Zi-Yi², ZHANG Zhao-Hui^{2*}

(1. Institute of Quality Standard and Testing Technology for Agro-Products, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China; 2. Science and Technology Research Center of China Customs, Beijing 100026, China)

ABSTRACT: Objective To establish a high performance liquid chromatography (HPLC) method for simultaneous determination of 4 kinds of carotenoids (β -carotene, zeaxanthin, β -cryptoxanthin and lutein) in sea buckthorn, and to analyze the content difference of 4 kinds of carotenoids in different producing areas and different varieties of sea buckthorn in China, and to analyze the change rule of carotenoids in sea buckthorn at different picking periods. **Methods** The fresh berries of sea buckthorn were freeze-dried firstly. And then the sea buckthorn powder was extracted with hexane and reconstituted with dichloromethane acetonitrile methanol (2:3:5, $V:V:V$) after saponification. Then the sample was separated on a YMC Carotenoid column (150 mm $\times$ 4.6 mm, 3.0 μ m) with

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFF0211000)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Project (2017YFF0211000)

*通信作者: 张朝晖, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: zhangzhaohuibiqtc@163.com

*Corresponding author: ZHANG Zhao-Hui, Ph.D, Professor, Science and Technology Research Center of China Customs, No.6, Tianshuiyuan Street, Chaoyang District, Beijing 100026, China. E-mail: zhangzhaohuibiqtc@163.com

dichloromethane acetonitrile methanol (2:3:5, *V:V:V*) as mobile phase by isocratic elution. 4 kinds of carotenoids were detected by DAD detector and quantificated by external standard method. 19 samples were collected from Xinjiang, Sichuan, Jilin, Shanxi and Hebei Provinces. 9 samples of *Shenquihong* (from Xinjiang Autonomous Region) were collected from early September to the end of December. 4 carotenoids in these samples were analyzed by HPLC. **Results** β -carotene, zeaxanthin, β -cryptoxanthin and lutein had good linear relationships in the concentration range of 1.0-200 $\mu\text{g/mL}$, with correlation coefficients (r^2) above 0.999. The limits of detection and limits of quantitation were 2.0 mg/kg and 6.0 mg/kg, respectively. The recoveries of 4 carotenoids ranged from 88.1%-92.7%, with relative standard deviations (RSD, $n=6$) of 3.44%-6.45%. The content of total carotenoids in 19 sea buckthorn samples were ranged from 1468.4 mg/kg to 6999.1 mg/kg, with an average content of 3287.9 mg/kg. The average content of β -carotene, zeaxanthin, β -cryptoxanthin and lutein was 581.3, 1789.4, 102.0, 815.3 mg/kg, respectively. **Conclusion** The established method of this study is accurate and reliable, it is found that the content of carotenoids in different subspecies of sea buckthorn is significantly different and the content of carotenoids in *Shenquihong* is highest in the mid of November.

KEY WORDS: sea buckthorn; β -carotene; zeaxanthin; β -cryptoxanthin; lutein; high performance liquid chromatography

0 引言

沙棘是一种药食同源的植物,常用于生产多种保健食品、饮品和治疗多种疾病^[1]。研究发现,沙棘中含有较高含量的类胡萝卜素,是沙棘中一类重要的功能性物质^[2]。类胡萝卜素是人体维生素 A 的重要来源,具有抗氧化、免疫调节、抗癌、延缓衰老等作用^[3],研究表明,植物果实所含的类胡萝卜素的种类和含量与果实的颜色、营养品质密切相关^[4-5]。沙棘中的类胡萝卜素主要是 β -胡萝卜素、 γ -胡萝卜素、隐黄质、 β -玉米黄质等^[6-8]。类胡萝卜素最常用的分析方法为高效液相色谱法^[9-12]及超高效液相色谱法^[13-16],另外还可采用分光光度法^[17]、超临界流体色谱法^[18]、拉曼光谱法^[19]、液相色谱串联质谱法^[20]等进行分析。

我国沙棘种植资源丰富,种植面积占全球沙棘种植面积的 95%以上。自 20 世纪 90 年代,我国通过引进俄罗斯等地的沙棘品种,已培育了多个良种沙棘。虽然我国沙棘产业在近年来发展迅速,但缺乏对沙棘品质的评价标准。采用现代分析手段,更深入的对不同品种沙棘中的有效活性成分进行评价和分析,以及对不同成熟期的沙棘品质进行分析,对促进我国沙棘产业的可持续性发展具有重要意义。

本研究采用高效液相色谱法同时检测沙棘中 4 种主要类胡萝卜素成分(β -胡萝卜素、叶黄素、玉米黄质、隐黄质),对我国沙棘主产区新疆、四川、吉林、山西和河北等地的沙棘中类胡萝卜素进行定性和定量分析,对品种为深秋红的沙棘在不同采摘时期的类胡萝卜素含量进行分析,以期对评价我国沙棘的品质提供实验依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Thermo U3000 高效液相色谱仪系统(配备 DAD-3000、WPS-3000SL 自动进样器、TCC-3000RS 柱温箱)(美国赛默飞世尔公司); WPE45 恒温振荡器(德国 Memmert 公司); 3K15 高速冷冻离心机(德国 Sigma 公司); Milli-Q 纯水器(美国 Millipore 公司); MS3 涡旋混匀器(德国 IKA 公司); TF-FD-1L 冷冻干燥器(上海田枫实业有限公司)。

β -胡萝卜素(纯度 97%)、叶黄素(纯度 95.3%)、玉米黄质(纯度 95%)(德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司); β -隐黄质(纯度 97%,加拿大 TRC 公司)。甲醇、乙腈、正己烷、醋酸铵(色谱纯,美国 Fisher Chemical 公司)。

1.2 样品来源

19 个沙棘鲜果样品分别来自新疆、四川、山西、河北等地,每份样品约采集新鲜沙棘果 2000 g 左右,经冷链运输到实验室进行后续处理,具体样品信息见表 1。

1.3 实验方法

1.3.1 溶液的配制

叶黄素用 3 mL 三氯甲烷溶解后,用甲醇定容至 10 mL。

β -隐黄质用甲醇-二甲亚砜(1:1, *V:V*)配制成相应储备溶液,使用时用甲醇稀释成合适浓度的混合工作液。

准确吸取适量上述 β -胡萝卜素、玉米黄质、 β -隐黄质、叶黄素标准储备液,配制成混合标准中间液,吸取适量混合标准中间液,配置成不同浓度梯度的混合标准工作液,具体浓度见表 2。

表 1 沙棘样品信息
Table 1 Information of sea buckthorn samples

编号	品种信息	产地	经度	纬度	海拔高度/m	采摘时间
1	状元黄	新疆阿勒泰	86.21	48.08	477	2019 年 8 月
2	巨人	新疆阿勒泰	86.21	48.08	477	2019 年 8 月
3	阿尔泰新闻	新疆阿勒泰	86.21	48.08	477	2019 年 8 月
4	蒙古沙棘	新疆阿勒泰	86.21	48.08	477	2019 年 8 月
5	浑金	新疆阿勒泰	86.21	48.08	477	2019 年 8 月
6	中亚沙棘亚种	新疆阿勒泰	86.21	48.08	477	2019 年 8 月
7	康元红	新疆阿勒泰	86.21	48.08	477	2019 年 8 月
8	无刺丰	新疆阿勒泰	86.21	48.08	477	2019 年 8 月
9	橙色	新疆阿勒泰	86.21	48.08	477	2019 年 8 月
10	深秋红	新疆阿勒泰	86.21	48.08	477	2019 年 8 月
11	深秋红	新疆阿勒泰	86.21	48.08	477	2019 年 9 月
12	阿勒泰大果沙棘 I	新疆阿勒泰	86.21	48.08	477	2019 年 9 月
13	阿勒泰大果沙棘 II	新疆阿勒泰	86.21	48.08	477	2019 年 9 月
14	阿勒泰大果沙棘 III	新疆阿勒泰	86.21	48.08	477	2019 年 9 月
15	深秋红	新疆阿克苏	79.39	39.32	1000	2019 年 9 月
16	野生沙棘	四川阿坝	102.96	33.58	3500	2019 年 11 月
17	深秋红	吉林白城	122.76	45.63	140	2019 年 8 月
18	野生沙棘	山西吕梁	112.03	37.43	750	2019 年 11 月
19	野生沙棘	河北张家口	115.15	40.77	1005	2019 年 11 月

表 2 混合标准工作液浓度(μg/mL)
Table 2 Concentration levels of standard calibration curve (μg/mL)

维生素名称	浓度水平 1	浓度水平 2	浓度水平 3	浓度水平 4	浓度水平 5	浓度水平 6	浓度水平 7	浓度水平 8
β-胡萝卜素	1.0	5.0	10.0	20.0	40.0	80.0	100	200
玉米黄质	1.0	5.0	10.0	20.0	40.0	80.0	100	200
β-隐黄质	1.0	5.0	10.0	20.0	40.0	80.0	100	200
叶黄素	1.0	5.0	10.0	20.0	40.0	80.0	100	200

1.3.2 样品前处理

沙棘鲜果经组织匀浆机匀浆后,经真空冷冻干燥机冻干,弃去沙棘籽,研磨成粉,避光冷藏保存。精密称取 1.00 g 沙棘冻干粉于 50 mL 具盖离心管中,加入 0.5 g 抗坏血酸,10 mL 无水乙醇以及 2 mL 60% KOH 溶液,置于 80 ℃恒温振荡器中皂化 30 min,后取出离心管冷却至室温;加入 10 mL 正己烷,振荡 15 min,加水至 50 mL,振荡 5 min,5000 r/min 离心 5 min,取 5 mL 上清层于 10 mL 玻璃试管中,氮吹至干,用 1 mL 流动相复溶,涡旋使充分溶解,过 0.2 μm 微孔滤膜过滤,用流动相稀释 10 倍后上机测定。整个前处理过程应注意避光。

1.3.3 液相色谱条件

色谱柱: YMC Carotenoid 色谱柱(150 mm×4.6 mm, 3.0 μm);流动相: 二氯甲烷-乙腈-甲醇(2:3:5, V/V/V);流速: 1 mL/min, 等度洗脱;柱温: 30 ℃,进样量: 20 μL。DAD 检测器,检测波长: 455 nm。

2 结果与分析

2.1 前处理条件优化

类胡萝卜素的前处理通常包括提取、皂化、液液萃取等步骤。类胡萝卜素特征的共轭双键结构对光、热、氧等

都不稳定,因此前处理应避光进行,并加入抗坏血酸防止氧化。部分类胡萝卜素主要以脂肪酸酯的形式存在,难以定性,因此需进行皂化处理。本研究比较了皂化对实验结果的影响,见图1。由图1可知,不皂化直接用正己烷提取所得色谱图基线较高,玉米黄质和隐黄质均有杂质干扰,影响峰面积积分,而先皂化再用正己烷提取所得色谱图基线较平,杂质干扰少,4种化合物均可实现基线分离,且峰面积显著增加,说明通过皂化反应既可去除脂类物质的干扰,使基线降低,又可以使类胡萝卜素的脂肪酸酯转化成游离态的形式。

GB 5009.83—2016《食品安全国家标准 食品中胡萝卜素的测定》规定皂化后采用石油醚进行液液萃取。本研究比较了石油醚和正己烷的萃取结果,发现正己烷萃取效率较好,因此采用正己烷进行液液萃取。由于正己烷与乙醇部分互溶,因此在正己烷提取后需加水定容至50 mL,可使正己烷完全分层。同时,为避免发生乳化现象,需要加入正己烷振荡提取1次,加水至50 mL后再振荡1次,后离心。

2.2 沙棘中类胡萝卜素的定性分析

类胡萝卜素的分子存在大量共轭双键,在分子链的末端具有线性或环形基团。共轭双键结构在400~500 nm处具有强吸收带,因此采用高效液相色谱法-DAD检测器是目前使用最广泛的对类胡萝卜素进行定量分析的检测方法。采用二极管阵列检测器对 β -胡萝卜素、玉米黄质、 β -隐黄质、叶黄素的紫外可见光谱进行扫描,选择最大吸收波长455 nm为检测波长。

类胡萝卜素的分子不易在电喷雾离子源下产生电离,不适合采用质谱检测器进行检测,因此给类胡萝卜素的准确定性分析带来了一定的难度,通常需要采用分离度较高的色谱柱进行分离,提高色谱分离度,以达到准确定性的目的^[11]。YMC Carotenoid 色谱柱的色谱填料在硅胶基质上键合了C₃₀烷基,相比常规C₁₈液相色谱柱,其烷基链更长,使

长链结构的类胡萝卜素分子与固定相的相互作用增强,可达到较好的分离效果。本研究比较了二氯甲烷-乙腈-甲醇(2:3:5, V:V:V)、甲醇-二甲基叔丁基醚(17:3, V:V)和三氯甲烷-乙腈-甲醇(3:12:85, V:V:V)等流动相组成对分离效果的影响,结果表明,流动相体系为二氯甲烷-乙腈-甲醇(2:3:5, V:V:V)时, β -胡萝卜素、玉米黄质、 β -隐黄质、叶黄素4种目标化合物得到了有效分离(见图2),且干扰少,峰形好,另外考虑到该流动相挥发性小、毒性较小,最终选择流动相体系为二氯甲烷-乙腈-甲醇(2:3:5, V:V:V)。

2.3 方法评价

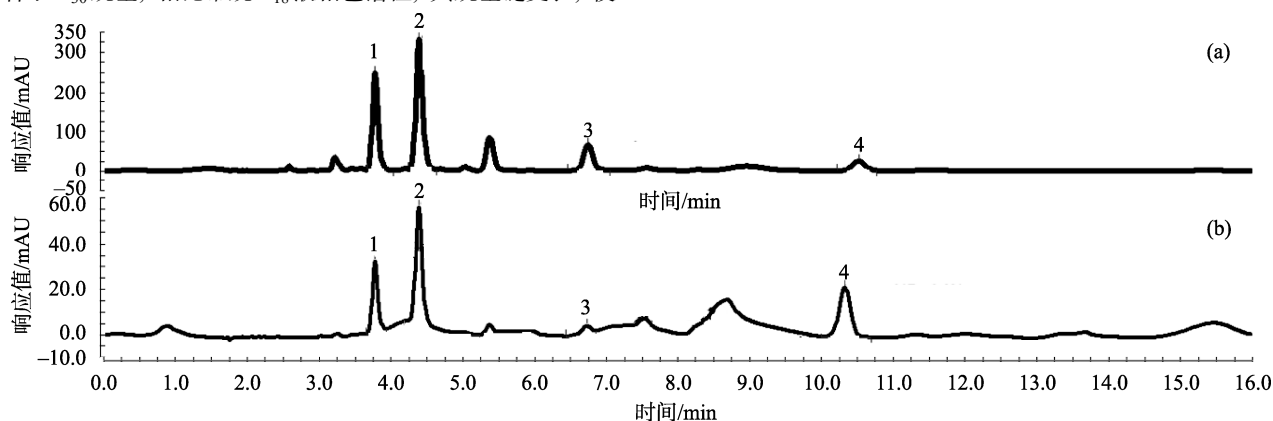
4种类胡萝卜素的线性方程及相关系数见表3,4种类胡萝卜素在1.0~200 $\mu\text{g/mL}$ 范围内线性良好($r^2 > 0.999$)。在1.0 $\mu\text{g/mL}$ 的浓度水平上,4种类胡萝卜素的信噪比均大于3,本研究根据曲线最低点折算方法的检出限(limit of detection, LOD)为2.0 mg/kg,定量限(limit of quantitation, LOQ)为6.0 mg/kg。

β -胡萝卜素、玉米黄质、 β -隐黄质和叶黄素的含量及相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)值,结果见表4,表明方法的重复性良好,仪器精密度良好。

取同一批沙棘样品,加入适量标准对照品溶液,分别添加3个浓度水平,计算4种类胡萝卜素的含量及回收率,结果见表5,表明方法的准确度高,精密度好。

2.4 沙棘中类胡萝卜素含量分析

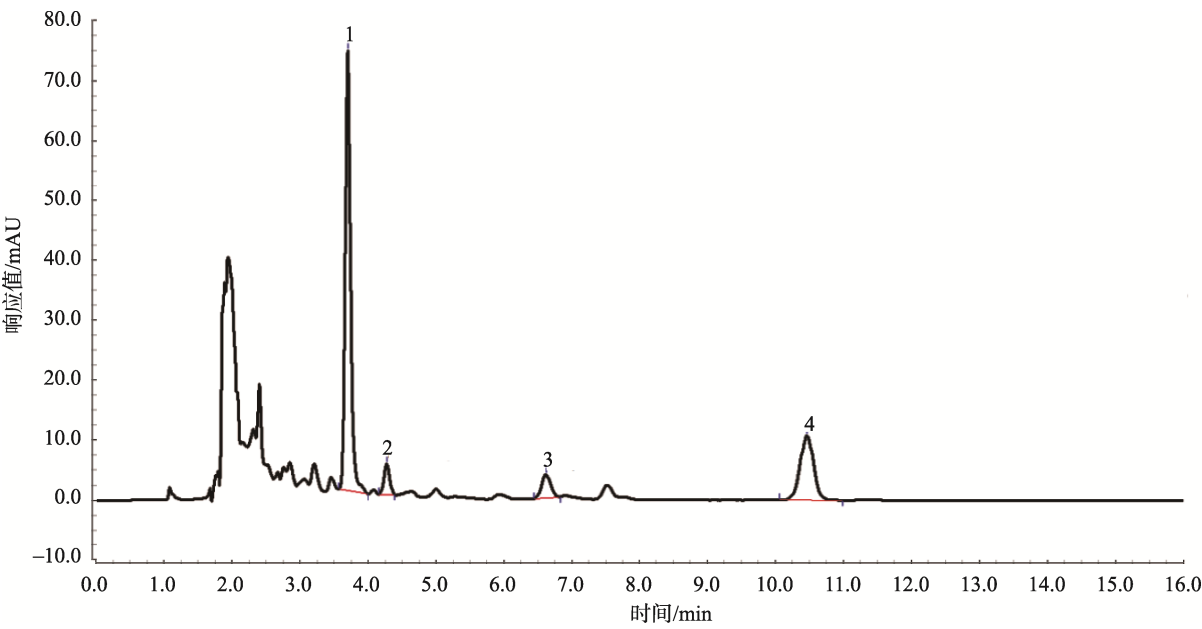
目前我国各地种植的沙棘在品种上有较大差别,如新疆和东北地区的沙棘主要是大果沙棘,这些沙棘是以俄罗斯和蒙古国品种为母本,中国沙棘为父本,通过人工杂交,在其子代群体中选育出的生态适应性好、果实产量较高的生态经济型杂交品系,如目前在新疆和东北等地广泛种植的深秋红品种。山西、陕西、四川、云南、西藏等地的沙棘主要还是以野生沙棘为主。



注:(a)皂化后的色谱图;(b)未经皂化的色谱图。1. 叶黄素;2. 玉米黄质;3. β -隐黄质;4. β -胡萝卜素。

图1 皂化对色谱分离的影响

Fig.1 Effects of saponification on chromatographic separation



注: 1. 叶黄素; 2. 玉米黄质; 3. β -隐黄质; 4. β -胡萝卜素。
图 2 β -胡萝卜素、玉米黄质、 β -隐黄质和叶黄素的标准品色谱图
Fig.2 Chromatogram of β -carotene, zeaxanthin, β -cryptoxanthin and lutein standard solution

表 3 4 种类胡萝卜素的检出限、定量限、线性范围及相关系数 Table 3 LODs, LOQs, linear ranges, the linear equations, correlation coefficients of the 4 kinds of carotenoids					
样品	线性范围/($\mu\text{g/mL}$)	线性方程	r^2	LOD/(mg/kg)	LOQ/(mg/kg)
β -胡萝卜素	1.0~200	$Y=0.099X-0.0278$	0.9993	2.0	6.0
玉米黄质	1.0~200	$Y=0.0239X-0.0064$	0.9996	2.0	6.0
β -隐黄质	1.0~200	$Y=0.1116X-0.0387$	0.9990	2.0	6.0
叶黄素	1.0~200	$Y=0.1138X-0.6001$	0.9998	2.0	6.0

表 4 重复性实验结果($n=6$) Table 4 Results of precision ($n=6$)								
样品	1/(mg/kg)	2/(mg/kg)	3/(mg/kg)	4/(mg/kg)	5/(mg/kg)	6/(mg/kg)	平均值/(mg/kg)	RSD/%
β -胡萝卜素	906.7	969.9	901.6	903.1	907.3	909.1	916.3	2.88
玉米黄质	1307.6	1081.7	1160.1	1162.2	1184.2	1131.7	1171.3	6.45
β -隐黄质	152.3	143.7	133.9	152.4	150.3	138.7	145.2	5.34
叶黄素	1684.0	1673.1	1674.7	1682.2	1689.6	1657.6	1680.7	0.67

本研究对来自新疆、四川、吉林、山西和河北等地共 19 个沙棘样品进行了类胡萝卜素含量分析, 结果见表 6。19 个沙棘样品类胡萝卜素的总含量介于 1468.4~6999.1 mg/kg 之间, 平均含量为 3287.9 mg/kg 。含量最低的是新疆阿勒泰地区的无刺丰, 含量最高的是新疆阿克苏地区的深秋红。

对不同样品中 4 种类胡萝卜素的占比进行分析, 不同样品之间类胡萝卜素的分布存在较大差异。1 号、2 号、3 号、6 号、11 号、12 号、13 号样品符合玉米黄质> β -

胡萝卜素>叶黄素> β -隐黄质的分布规律, 8 号、9 号、14 号、15 号、16 号样品符合玉米黄质>叶黄素> β -胡萝卜素> β -隐黄质的分布规律, 18 号、19 号样品符合中叶黄素>玉米黄质> β -胡萝卜素> β -隐黄质的分布规律, 4 号样品中叶黄素> β -胡萝卜素>玉米黄质> β -隐黄质, 5 号样品(新疆阿勒泰浑金)中 β -胡萝卜素>玉米黄质>叶黄素> β -隐黄质, 7 号样品(康元红)中 β -胡萝卜素>叶黄素>玉米黄质> β -隐黄质, 10 号、17 号样品中玉米黄质>叶黄素> β -隐黄质> β -胡萝卜素。

表 5 沙棘中 4 种类胡萝卜素的加标回收率及精密度($n=6$)
Table 5 Spiking recoveries and RSDs of 4 kinds of carotenoids in sea buckthorn ($n=6$)

样品	本底值/(mg/kg)	加标量/(mg/kg)	测定量/(mg/kg)	回收率/%	平均回收率/%	相对标准偏差/%
β -胡萝卜素	903.9	42.2	939.9	85.4	90.0	6.45
		84.3	978.1	88.0		
		168.6	1066.7	96.5		
玉米黄质	1077.2	256.2	1307.6	89.9	92.7	3.44
		768.6	1785.3	92.1		
		1537.1	2556.5	96.2		
β -隐黄质	133.8	20.0	150.3	82.5	88.1	6.00
		59.9	187.0	88.8		
		119.8	245.2	93.0		
叶黄素	1580.7	264.4	1803.8	84.4	88.5	4.75
		661.0	2165.1	88.4		
		1322.0	2807.4	92.8		

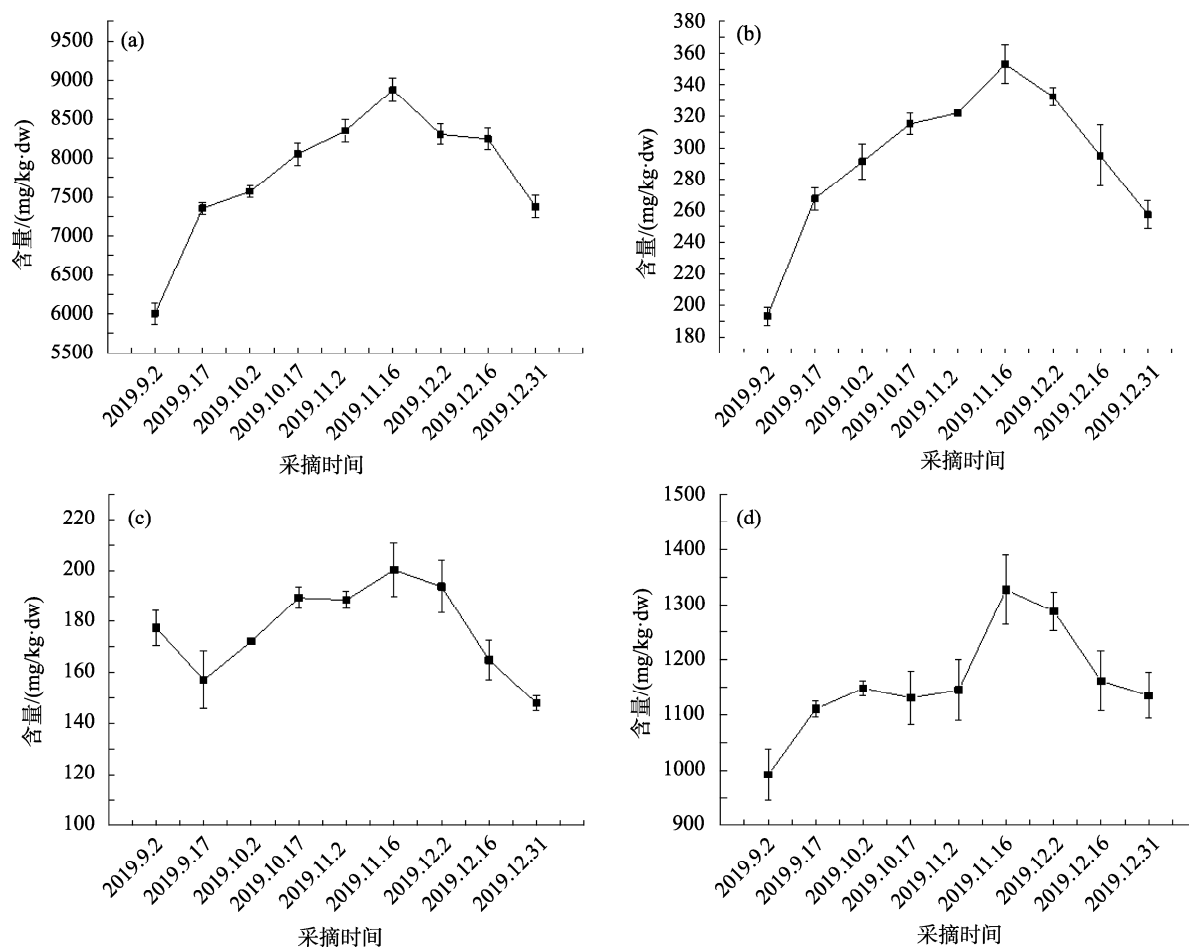
表 6 不同沙棘样品中 4 种类胡萝卜素的含量及占比
Table 6 Content and proportion of 4 carotenoids in different sea buckthorn samples

编号	品种信息	产地	玉米黄质 /(mg/kg)	玉米黄质 占比/%	β -隐黄质 /(mg/kg)	β -隐黄质 占比/%	β -胡萝卜 素/(mg/kg)	β -胡萝卜 素占比/%	叶黄素 /(mg/kg)	叶黄素 占比/%	总和/ (mg/kg)
1	状元黄	新疆阿勒泰	1139.5	51.8	93.3	4.24	647.4	29.4	320.3	14.6	2200.5
2	巨人	新疆阿勒泰	1181.4	52.5	72.5	3.22	562.1	25.0	435.8	19.4	2251.7
3	阿尔泰 新闻	新疆阿勒泰	1707.9	60.6	88.6	3.15	624.6	22.2	395.1	14.0	2816.2
4	蒙古沙棘	新疆阿勒泰	413.2	21.7	27.0	1.42	594.8	31.2	871.7	45.7	1906.7
5	浑金	新疆阿勒泰	1050.3	35.7	48.9	1.66	1142.9	38.9	698.5	23.8	2940.6
6	中亚沙 棘亚种	新疆阿勒泰	864.8	52.8	102.5	6.26	365.3	22.3	305.1	18.6	1637.7
7	康元红	新疆阿勒泰	407.0	16.5	29.4	1.20	1589.6	64.6	436.7	17.7	2462.7
8	无刺丰	新疆阿勒泰	801.9	54.6	73.9	5.03	173.4	11.8	419.2	28.5	1468.4
9	橙色	新疆阿勒泰	1523.2	57.4	50.1	1.89	312.4	11.8	766.6	28.9	2652.4
10	深秋红	新疆阿勒泰	4269.2	78.5	201.7	3.71	196.8	3.62	773.9	14.2	5441.5
11	深秋红	新疆阿勒泰	1769.0	53.9	127.2	3.87	768.2	23.4	618.6	18.8	3283.0
12	阿勒泰大 果沙棘 I	新疆阿勒泰	1503.2	52.7	101.9	3.57	776.3	27.2	473.0	16.6	2854.4
13	阿勒泰大 果沙棘 II	新疆阿勒泰	2413.2	45.1	165.8	3.10	1387.3	25.9	1386.6	25.9	5352.9
14	阿勒泰大 果沙棘 III	新疆阿勒泰	1543.1	43.6	106.0	2.99	684.7	19.3	1207.3	34.1	3541.1
15	深秋红	新疆阿克苏	4776.4	68.2	156.8	2.24	258.4	3.69	1807.5	25.8	6999.1
16	野生沙棘	四川阿坝	1314.1	67.9	73.2	3.78	133.3	6.89	414.7	21.4	1935.3
17	深秋红	吉林白城	5216.7	81.2	253.6	3.95	116.6	1.82	835.2	13.0	6422.2
18	野生沙棘	山西吕梁	839.1	32.7	67.4	2.63	452.2	17.6	1204.6	47.0	2563.4
19	野生沙棘	河北张家口	1264.5	33.8	97.5	2.61	259.1	6.93	2119.5	56.7	3740.7
最小值			407.0	27.7	27.0	1.84	116.6	7.94	305.1	20.8	1468.4
最大值			5216.7	74.5	253.6	6.26	1589.6	64.6	2119.5	56.7	6999.1
平均值			1789.4	54.4	102.0	3.10	581.3	17.7	815.3	24.8	3287.9

以新疆阿勒泰地区的种植较为广泛的深秋红品种为研究对象, 从 9 月初开始采集样品, 每隔半个月采集一次, 对其 4 种类胡萝卜素的含量进行分析, 结果见图 3。4 种类胡萝卜素的含量均呈先升高后降低的趋势, 且在 11 月中旬到达峰值, 说明随着沙棘果的逐渐成熟, 其类胡萝卜素的含量逐渐增高, 到 12 月份以后, 沙棘中的类胡萝卜素含量呈明显下降趋势, 因此在 11 月中旬采摘的沙棘果, 质量最优。

3 结 论

本研究建立了高效液相色谱检测法同时测定沙棘中 4 种类胡萝卜素(β -胡萝卜素、玉米黄质、 β -隐黄质、叶黄素)的分析方法, 并对来自新疆、吉林、四川、山西和河北的沙棘样本中类胡萝卜素的赋存状态进行分析, 结果表明不同品种沙棘样品中 4 种类胡萝卜素的含量差异较大, 11 月中旬采摘的沙棘果类胡萝卜素的含量最高。



注: (a)玉米黄质; (b) β -隐黄质; (c) β -胡萝卜素; (d)叶黄素。

图 3 深秋红中 4 种类胡萝卜素含量随采摘时间的变化趋势图($n=3$)

Fig.3 Variation of 4 carotenoids content in Shenqihong at different harvesting times ($n=3$)

参考文献

- [1] 周浩楠, 胡娜, 董琦, 等. 沙棘化学成分及药理作用的研究进展[J]. 华西药理学杂志, 2020, 35(2): 211–217.
ZHOU HN, HU N, DONG Q, *et al.* Research progress on the chemical composition and pharmacological action of *Hippophae rhamnoides* [J]. West China J Pharm Sci, 2020, 35(2): 211–217.
- [2] CIESAROV Z, MURKOVIC M, CEJPEK K, *et al.* Why is sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) so exceptional: A review [J]. Food Res Int, 2020, (133): 109170.
- [3] 左珊珊, 李阳, 马露, 等. β -胡萝卜素的生物活性研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(21): 7694–7699.
ZUO SS, LI Y, MA L, *et al.* Research progress on bioactivity of β -carotene [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(21): 7694–7699.
- [4] 雍正平, 陈维, 张浩, 等. 中国沙棘果实的化学成分及其体外抗氧化活性研究[J]. 华西药理学杂志, 2010, 25(6): 633–636.
YONG ZP, ZHOU C, ZHANG H, *et al.* Study on chemical constituents of the berries from *Hippophae rhamnoides* subsp. *Sinensis rousi* and their antioxidant *in vitro* [J]. West China J Pharm Sci, 2010, 25(6): 633–636.
- [5] 闫见敏, 曹克梅, 李云洲, 等. 不同樱桃番茄品种果实发育过程中类胡

- 萝卜素的变化规律[J]. 安徽农业科学, 2021, 49(4): 46–49.
- YAN JM, CAO KM, LI YZ, *et al.* Law of changes of carotenoid content in different cultivars of cherry tomato during fruit development [J]. J Anhui Agric Sci, 2021, 49(4): 46–49.
- [6] RAFFO A, PAOLETTI F, ANTONELLI M. Changes in sugar, organic acid, flavonol and carotenoid composition during ripening of berries of three seabuckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) cultivars [J]. Eur Food Res Technol, 2004, (219): 360–368.
- [7] 包文芳, 孙一楠. 沙棘属植物化学成分研究进展[J]. 沙棘, 1999, 12(2): 39–44.
- BAO WF, SUN YN. Research progress of the chemical composition of *Hippophae rhamnoides* [J]. Hippophae, 1999, 12(2): 39–44.
- [8] 王启林, 袁木荣. 沙棘类胡萝卜素研究进展[J]. 中国野生植物资源, 2016, 35(1): 36–39, 45.
- WANG QL, YUAN MR. The study progress of carotenoids in sea-buckthorn [J]. Chin Wild Plant Res, 2016, 35(1): 36–39, 45.
- [9] 孔凡华, 张一凡, 郭倩, 等. 食品中叶黄素、玉米黄质和 β -隐黄质同时检测方法的建立[J]. 食品工业科技, 2019, 40(11): 229–233, 240.
- KONG FH, ZHANG YF, GUO Q, *et al.* The establishment of a simultaneous detection method for lutein, zeaxanthin and β -cryptoxanthin in food [J]. Sci Tech Food Ind, 2019, 40(11): 229–233, 240.
- [10] 卢红梅, 梁逸曾. 高效液相色谱法测定食品中的类胡萝卜素[J]. 色谱, 2005, 23(1): 57–62.
- LU HM, LIANG YZ. Determination of carotenoids in foods by high performance liquid chromatography [J]. Chin J Chromatogr, 2005, 23(1): 57–62.
- [11] SALOMON MV, PICCOLI P, FONTANA A. Simultaneous determination of carotenoids with different polarities in tomato products using a C-30 core-shell column based approach [J]. Microchem J, 2020, (159): 105390.
- [12] 冯鑫, 王珮玥, 齐鹤鸣, 等. 高效液相色谱法测定食品中 β -阿朴-8'-胡萝卜素醛的含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 12(2): 795–799.
- FENG X, WANG PY, QI HM, *et al.* Determination of β -apo-8'-carotenal in food by high performance liquid chromatography [J]. J Food Saf Qual, 2020, 12(2): 795–799.
- [13] FIGUEIRA JA, PEREIRA JAM, PORTO-FIGUEIRA P, *et al.* Ultrasound-assisted liquid-liquid extraction followed by ultrahigh pressure liquid chromatography for the quantification of major carotenoids in tomato [J]. J Food Compos Anal, 2017, (57): 87–93.
- [14] DELPINO-RIUS A, ERAS J, MARSOL-VALL A, *et al.* Ultra performance liquid chromatography analysis to study the changes in the carotenoid profile of commercial monovarietal fruit juices [J]. J Chromatogr A, 2014, (1331): 90–99.
- [15] MAURER MM, MEIN JR, CHAUDHURI SK, *et al.* An improved UHPLC-UV method for separation and quantification of carotenoids in vegetable crops [J]. Food Chem, 2014, (165): 475–482.
- [16] 徐响, 刘光敏, 王琦, 等. 反相 HPLC 法测定沙棘全果油中类胡萝卜素[J]. 食品工业科技, 2007, 28(12): 206–207, 215.
- XU X, LIU GM, WANG Q, *et al.* Determination of carotenoids in sea buckthorn oil by reversed phase high performance liquid chromatography [J]. Sci Tech Food Ind, 2007, 28(12): 206–207, 215.
- [17] 邹德喜, 严彪, 李贺. 不同品种沙棘果实的 β -胡萝卜素测定与分析[J]. 辽宁农业科学, 2013, (3): 22–24.
- ZOU DX, YAN B, LI H. Determination and analysis of β -carotene in berries of different sea buckthorn cultivars by spectrophotometry [J]. Liaoning Agric Sci, 2013, (3): 22–24.
- [18] LI B, ZHAO H, LIU J, *et al.* Application of ultra-high performance supercritical fluid chromatography for the determination of carotenoids in dietary supplements [J]. J Chromatogr A, 2015, 1425: 287–292.
- [19] 杨宇, 翟晨, 彭彦昆, 等. 基于拉曼光谱的胡萝卜中 β -胡萝卜素的快速无损检测[J]. 食品质量安全检测学报, 2016, 7(10): 4016–4020.
- YANG Y, ZHAI C, PENG YK, *et al.* Rapid nondestructive detection of β -carotene in carrots based on Raman spectroscopy [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(10): 4016–4020.
- [20] RIVERA SM, CHRISTOU P, CANELA-GARAYOA R. Identification of carotenoids using mass spectrometry [J]. Mass Spectr Rev, 2014, 33(5): 353–372.

(责任编辑: 王 欣)

作者简介



严 华, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。
E-mail: 56431978@QQ.com



张朝晖, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品安全检测。
E-mail: zhangzhaohuibiqtc@163.com