

## 研究报告

辅酶 Q<sub>10</sub>天然维生素 E 软胶囊的稳定性研究

陈延蕾,陈志霞,俞斐,梁颖臻

(安利(中国)日用品有限公司,广东广州 510730)

**摘要:**目的 研究以辅酶 Q<sub>10</sub>天然维生素 E 为主要原料的软胶囊产品的稳定性。方法 不同配方的样品,经过加速试验后,用高效液相色谱法和气相色谱方法分别测定辅酶 Q<sub>10</sub>和天然维生素 E 的含量,并检测辅酶 Q<sub>10</sub>的存在形态。结果 辅酶 Q<sub>10</sub>单独使用或者与维生素 E(*d*- $\alpha$ -醋酸生育酚)配伍使用时,辅酶 Q<sub>10</sub>存在形态为氧化型,其含量经加速试验前后无明显差别。辅酶 Q<sub>10</sub>与维生素 E(*d*- $\alpha$ -生育酚)配伍使用时,氧化型和还原型辅酶 Q<sub>10</sub>共同存在,氧化型含量逐渐降低,还原型含量逐渐升高,两者的含量之和在加速试验前后无明显差别,*d*- $\alpha$ -生育酚的含量略有降低。结论 辅酶 Q<sub>10</sub>单独使用或者与维生素 E(*d*- $\alpha$ -醋酸生育酚)配伍使用时,配方稳定。辅酶 Q<sub>10</sub>与维生素 E(*d*- $\alpha$ -生育酚)配伍使用时,辅酶 Q<sub>10</sub>会逐渐转化为还原型辅酶 Q<sub>10</sub>,*d*- $\alpha$ -生育酚的含量降低。

**关键词:**辅酶 Q<sub>10</sub>; 还原型辅酶 Q<sub>10</sub>; 天然维生素 E; *d*- $\alpha$ -生育酚; *d*- $\alpha$ -醋酸生育酚; 存在形态

中图分类号:R155;Q93<sup>-3</sup> 文献标志码:A 文章编号:1004-8456(2015)01-0015-04

DOI:10.13590/j.cjfh.2015.01.004

The stability study on coenzyme Q<sub>10</sub> natural vitamin E soft capsules

CHEN Yan-lei, CHEN Zhi-xia, YU Fei, LIANG Ying-zhen

(Amway (China) Co., Limited, Guangdong Guangzhou 510730, China)

**Abstract: Objective** To investigate the stability of natural vitamin E coenzyme Q<sub>10</sub> soft capsules with different formula.

**Methods** The content of coenzyme Q<sub>10</sub> and vitamin E of coenzyme Q<sub>10</sub> soft capsule samples with different formulas were analyzed quantitatively with high performance liquid chromatogram (HPLC) and gas chromatogram (GC) respectively. At the same time, the existing forms of coenzyme Q<sub>10</sub> were also determined. **Results** In the formulas with only coenzyme Q<sub>10</sub> or coenzyme Q<sub>10</sub> combined with vitamin E (*d*- $\alpha$ -tocopherol acetate) as active ingredients, the existing form of coenzyme Q<sub>10</sub> was oxidized form (CoQ<sub>10</sub>), both coenzyme Q<sub>10</sub> and *d*- $\alpha$ -tocopherol acetate were stable during the accelerated stability test. In the formula with coenzyme Q<sub>10</sub> combined with vitamin E (*d*- $\alpha$ -tocopherol) as active ingredients, both oxidized coenzyme Q<sub>10</sub> (CoQ<sub>10</sub>) and reduced coenzyme Q<sub>10</sub> (CoQ<sub>10</sub>H<sub>2</sub>) existed, CoQ<sub>10</sub> content decreased and CoQ<sub>10</sub>H<sub>2</sub> content increased, the total amount showed no significant difference before and after the accelerated stability test, while the *d*- $\alpha$ -tocopherol amount reduced to a certain degree. **Conclusion** The formulas with only coenzyme Q<sub>10</sub> or coenzyme Q<sub>10</sub> combined with vitamin E (*d*- $\alpha$ -tocopherol acetate) were stable. In the formula with coenzyme Q<sub>10</sub> combined with vitamin E (*d*- $\alpha$ -tocopherol), CoQ<sub>10</sub> would be converted into CoQ<sub>10</sub>H<sub>2</sub> and the *d*- $\alpha$ -tocopherol content decrease.

**Key words:** CoQ<sub>10</sub>; CoQ<sub>10</sub>H<sub>2</sub>; natural vitamin E; *d*- $\alpha$ -tocopherol; *d*- $\alpha$ -tocopherol acetate; existing forms

辅酶 Q<sub>10</sub>是人类生命不可缺少的重要元素之一,能启动人体细胞和细胞能量的营养,具有增强抗氧化,延缓衰老,提高人体免疫力和增强人体活力等功能<sup>[1]</sup>。辅酶 Q<sub>10</sub>有氧化型(CoQ<sub>10</sub>)和还原型(CoQ<sub>10</sub>H<sub>2</sub>)两种存在状态,在氧化条件下以醌的形式存在,在无氧条件下还原为苯二酚,具有可逆的氧化还原特性<sup>[2-3]</sup>。参照文献[4],只有还原型的辅酶 Q<sub>10</sub>(CoQ<sub>10</sub>H<sub>2</sub>)具有抗氧化作用;参照文献[5-6],氧化型和还原型辅酶 Q<sub>10</sub>均有强大的自由基清除作用,其还原型作用比氧化型

强 3 倍。我们通常所说的辅酶 Q<sub>10</sub>和目前中国市场上出售的均为氧化型(CoQ<sub>10</sub>)。

国内外将辅酶 Q<sub>10</sub>用于营养保健品和食品添加剂时,常与天然维生素 E 配伍使用<sup>[7]</sup>。天然维生素 E 根据取代基的不同主要有四种同系物及相应的酯类:*d*- $\alpha$ -生育酚,*d*- $\beta$ -生育酚,*d*- $\gamma$ -生育酚和 *d*- $\delta$ -生育酚以及相应的醋酸酯、琥珀酸酯,酯类包括 *d*- $\alpha$ -生育酚,*d*- $\alpha$ -醋酸生育酚或 *d*- $\alpha$ -琥珀酸生育酚<sup>[8]</sup>。目前,市场上常见的以辅酶 Q<sub>10</sub>为原料的保健食品按照其配方的标志性成分大体可以分为:辅酶 Q<sub>10</sub>软胶囊、辅酶 Q<sub>10</sub>天然维生素 E(*d*- $\alpha$ -生育酚)软胶囊和辅酶 Q<sub>10</sub>天然维生素 E(*d*- $\alpha$ -醋酸生育酚)软胶囊三种类型。

收稿日期:2014-05-27

作者简介:陈延蕾 女 硕士 研究方向为应用化学

E-mail:18928666393@163.com

本文对上述以辅酶 Q<sub>10</sub> 为主要原料的三种类型软胶囊进行加速试验, 分别用高效液相色谱和气相色谱对辅酶 Q<sub>10</sub> 和天然维生素 E 的含量进行测定, 并检测辅酶 Q<sub>10</sub> 的存在形态, 从而考察其稳定性。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

#### 1.1.1 样品

样品 A: 某品牌辅酶 Q<sub>10</sub> 营养软胶囊, 标志性成分为辅酶 Q<sub>10</sub>, 标示量为 50 mg/粒, 生产日期为 2012 年 7 月 26 日; 样品 B: 标志性成分为辅酶 Q<sub>10</sub> 和天然维生素 E (*d*- $\alpha$ -生育酚), 理论添加量分别为 48 和 14 mg/粒, 生产日期为: 2013 年 5 月 8 日; 样品 C: 某品牌辅酶 Q<sub>10</sub> 维生素 E 软胶囊, 标志性成分为辅酶 Q<sub>10</sub> 和天然维生素 E (*d*- $\alpha$ -生育酚), 标示量分别为 40 和 49 mg/粒, 生产日期为 2012 年 6 月 11 日; 样品 D: 某品牌辅酶 Q<sub>10</sub> 天然维生素 E 软胶囊, 标志性成分为辅酶 Q<sub>10</sub> 和天然维生素 E (*d*- $\alpha$ -醋酸生育酚), 标示量分别为 29.8 和 16.08 mg/粒, 生产日期为: 2012 年 8 月 1 日; 样品 E: 某品牌天然维生素 E 辅酶 Q<sub>10</sub> 软胶囊, 标志性成分为辅酶 Q<sub>10</sub> 和天然维生素 E (*d*- $\alpha$ -醋酸生育酚), 标示量分别为 40 和 40 mg/粒, 生产日期为 2012 年 9 月 7 日。以上样品, 除样品 B 自行制备供研究外, 其余均采购自市场。

#### 1.1.2 主要仪器与试剂

Waters 2695—2487 高效液相色谱仪 (美国 Waters)、Agilent 6890 气相色谱仪 (美国 Agilent)、超纯水发生器、分析天平、恒温恒湿试剂箱。

CoQ<sub>10</sub> 对照品 (140611, 中国药品生物制品检定所), CoQ<sub>10</sub>H<sub>2</sub> 对照品 (日本 KANEKA NUTRIENTS L. P.), 天然维生素 E (*d*- $\alpha$ -生育酚) 对照品 (1667600, 美国药典), 天然维生素 E (*d*- $\alpha$ -醋酸生育酚) 对照品 (编号: 1667701, 美国药典), 乙腈、甲醇、无水乙醇、四氢呋喃均为色谱纯, 正己烷和十六醇均为分析纯。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 样品处理

对照品 CoQ<sub>10</sub>H<sub>2</sub> 极易被氧化, 储存时应采用氮气保护, 其工作溶液应新鲜配置; 将试验所需样品置于温度为 (37 ± 2) °C, 湿度 (75 ± 5) % 的恒温恒湿箱中保存, 以便进行加速试验。

#### 1.2.2 仪器条件

CoQ<sub>10</sub> 含量的液相色谱测定条件: Nova-Pak C<sub>18</sub> 色谱柱 (3.9 mm × 150 mm, 4 μm), 柱温 25 °C, 流动相: 乙腈-四氢呋喃-水 (55 : 40 : 5, V/V), 流速 1.0 ml/min, 进样量 5 μl。

天然维生素 E 的气相色谱测定条件: DB-1 色谱柱 (30 m × 0.25 mm, 1 μm), 载气 N<sub>2</sub>, 载气流速 4.5 ml/min, 进样口温度 300 °C, 柱温箱初始温度 200 °C, 升温速率 10 °C/min, 终止温度 300 °C, 保持 20 min, 检测器温度 300 °C, 进样量 1 μl, 分流比 10:1。

#### 1.2.3 样品测定

样品分别在 0 时, 加速试验 1、2、3 个月后进行标志性成分的含量测定。CoQ<sub>10</sub> 的含量测定采用 GB/T 22252—2008《保健食品中辅酶 Q<sub>10</sub> 的测定》<sup>[9]</sup> 中的方法。CoQ<sub>10</sub>H<sub>2</sub> 的含量测定也采用该国标方法的色谱条件, 检测波长由 280 nm 改为 300 nm, CoQ<sub>10</sub>H<sub>2</sub> 对照品溶液和样品溶液的配制浓度根据样品含量进行适当调整。天然维生素 E (*d*- $\alpha$ -生育酚) 和天然维生素 E (*d*- $\alpha$ -醋酸生育酚) 的含量测定均采用 GB 19191—2003《食品添加剂 天然维生素 E》<sup>[8]</sup> 中附录 1 的检测方法。

## 2 结果与分析

对上述辅酶 Q<sub>10</sub> 软胶囊 (样品 A), 辅酶 Q<sub>10</sub> 和天然维生素 E (*d*- $\alpha$ -生育酚) 软胶囊 (样品 B 和样品 C), 辅酶 Q<sub>10</sub> 和天然维生素 E (*d*- $\alpha$ -醋酸生育酚) 软胶囊 (样品 D 和样品 E) 三种类型共 5 份样品进行加速试验后的测定结果如下。

### 2.1 主要成分为辅酶 Q<sub>10</sub> 的软胶囊测定结果

辅酶 Q<sub>10</sub> 软胶囊样品 A 的液相色谱图如图 1 所示。

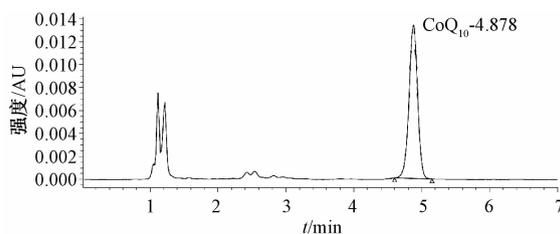


图 1 样品 A 辅酶 Q<sub>10</sub> 液相色谱图

Figure 1 HPLC chromatogram of sample A

辅酶 Q<sub>10</sub> 的存在形态为氧化型, 其含量在加速试验前后无明显变化, 辅酶 Q<sub>10</sub> 软胶囊含量测试结果如表 1 所示。

表 1 辅酶 Q<sub>10</sub> 软胶囊含量测定结果 (n = 4, mg/粒)

Table 1 Test results of CoQ <sub>10</sub> soft capsule						
标志性成分	标示量	0 时	1 个月	2 个月	3 个月	RSD/%
CoQ <sub>10</sub>	50.00	50.15	49.06	50.86	49.49	1.6

### 2.2 主要成分为辅酶 Q<sub>10</sub> 和天然维生素 E (*d*- $\alpha$ -生育酚) 的软胶囊测定结果

辅酶 Q<sub>10</sub> 天然维生素 E (*d*- $\alpha$ -生育酚) 软胶囊样品 B 和 C 的辅酶 Q<sub>10</sub> 液相色谱结果显示, 加速试验后氧化型和还原型辅酶 Q<sub>10</sub> 共同存在, 即在加速试

验过程中部分 CoQ<sub>10</sub> 转化为 CoQ<sub>10</sub>H<sub>2</sub>, 图 2 以样品 C 的色谱图为例, 样品 B 的色谱图与之类似。

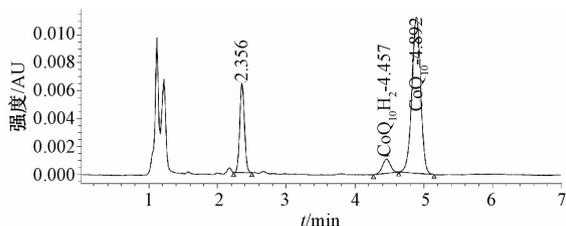


图 2 样品 C 辅酶 Q<sub>10</sub> 液相色谱图

Figure 2 HPLC chromatogram of sample C

*d*-α-生育酚的气相色谱结果表明, 加速试验前后色谱峰没有发生变化, 没有新的色谱峰出现, 但其含量在加速破坏前后呈缓慢下降趋势, 其谱图如图 3 所示。

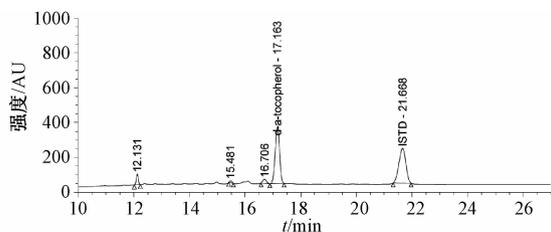


图 3 样品 C 维生素 E 气相色谱图

Figure 3 GC chromatogram of sample C

样品 C 生产日期为 2012 年 6 月 11 日, 而我们的加速试验开始于 2013 年 5 月 14 日, 故该样品 0 时的检测结果已经显示氧化型和还原型辅酶 Q<sub>10</sub> 共同存在。分别对 CoQ<sub>10</sub> 和 CoQ<sub>10</sub>H<sub>2</sub> 进行含量测定的结果表明, CoQ<sub>10</sub> 含量逐渐降低, CoQ<sub>10</sub>H<sub>2</sub> 逐渐升高, 两者之和在检测误差范围内, 无明显变化, 见表 2。

表 2 辅酶 Q<sub>10</sub> *d*-α-生育酚含量测定结果 (n = 4, mg/粒)

Table 2 Test results of CoQ<sub>10</sub> *d*-α-tocopherol soft capsule

样品	标志性成分	标示量	0 h	1 个月	2 个月	3 个月	RSD/%
B	CoQ <sub>10</sub>	48.00	48.63	42.86	41.60	38.81	9.6
	CoQ <sub>10</sub> H <sub>2</sub>	0.00	0.00	4.63	6.16	8.25	73.0
	CoQ <sub>10</sub> + CoQ <sub>10</sub> H <sub>2</sub>	48.00	48.63	47.49	47.76	47.06	1.4
	<i>d</i> -α-生育酚	14.00	13.90	13.01	12.70	12.60	4.5
C	CoQ <sub>10</sub>	40.00	32.36	30.21	28.64	27.87	6.6
	CoQ <sub>10</sub> H <sub>2</sub>	0.00	6.55	7.26	9.07	9.76	18.0
	CoQ <sub>10</sub> + CoQ <sub>10</sub> H <sub>2</sub>	40.00	38.91	37.86	37.71	37.63	1.5
	<i>d</i> -α-生育酚	49.00	43.67	41.53	40.24	39.96	4.1

### 2.3 主要成分为辅酶 Q<sub>10</sub>天然维生素 E (*d*-α-醋酸生育酚) 的软胶囊测定结果

辅酶 Q<sub>10</sub> 的存在形态全部为氧化型, 辅酶 Q<sub>10</sub> 天然维生素 E (*d*-α-醋酸生育酚) 软胶囊样品 D 和样品 E 的辅酶 Q<sub>10</sub> 液相色谱图, 见图 4。样品 D 天然维生素 E 的气相色谱图, 见图 5。CoQ<sub>10</sub> 和的 *d*-α-醋酸生育酚含量测定结果显示两者均无明显变化, 见表 3。

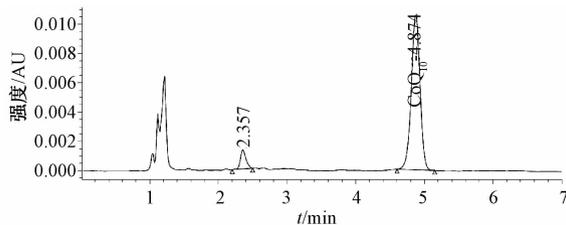


图 4 样品 D 辅酶 Q<sub>10</sub> 液相色谱图

Figure 4 HPLC chromatogram of sample D

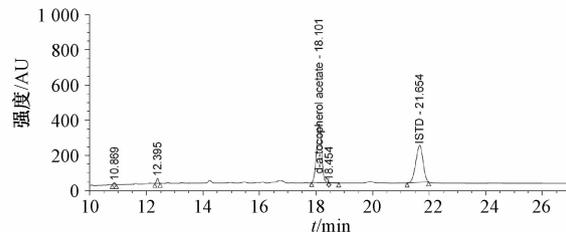


图 5 样品 D 维生素 E 气相色谱图

Figure 5 GC chromatogram of sample D

表 3 辅酶 Q<sub>10</sub> *d*-α-醋酸生育酚含量测定结果 (n = 4, mg/粒)

Table 3 Test results of CoQ<sub>10</sub> *d*-α-tocopherol acetate soft capsule

样品	标志性成分	标示量	0 h	1 个月	2 个月	3 个月	RSD/%
D	CoQ <sub>10</sub>	29.80	32.20	31.81	32.45	31.62	1.17
	<i>d</i> -α-醋酸生育酚	16.08	17.03	16.98	17.65	16.93	1.96
E	CoQ <sub>10</sub>	40.00	40.35	38.95	38.88	39.88	1.82
	<i>d</i> -α-醋酸生育酚	40.00	45.93	44.65	43.89	45.34	1.96

### 3 讨论

维生素 E 具有抗氧化性, 易被氧化, 它起抗氧化作用的机制是由于维生素 E 首先代替其他物质被氧化。其被氧化的机理已有广泛报道, 维生素 E 自身被氧化为自由基, 而有些物质可以使维生素 E 自由基还原为维生素 E<sup>[10]</sup>。天然存在的 α-生育酚构型具有最高的抗氧化活性<sup>[11]</sup>, 一般认为是因为它是属于酚类化合物, 其氧杂萘满环上第六位的羟基是活性基团<sup>[12]</sup>。而 *d*-α-醋酸生育酚由于其位于氧杂萘满环上第六位的羟基被乙酯基保护, 从而大大抑制了其活性。

本试验结果表明, 辅酶 Q<sub>10</sub> 单独使用或者与 *d*-α-醋酸生育酚配伍使用时, 其存在形态为氧化型, 辅酶 Q<sub>10</sub> 和 *d*-α-醋酸生育酚的含量经 3 个月加速试验后均无明显变化, 是稳定的。

而辅酶 Q<sub>10</sub> 与 *d*-α-生育酚配伍使用时, 由于 *d*-α-生育酚的抗氧化活性高, 即易被氧化, 具有强还原性, 会把部分氧化型的辅酶 Q<sub>10</sub> 还原为还原型的辅酶 Q<sub>10</sub>, 其反应机理是否与维生素 E 作为抗氧化剂的机理相同还有待研究。因此, 在本试验中可以观察到, CoQ<sub>10</sub> 和 CoQ<sub>10</sub>H<sub>2</sub> 共同存在, 而且

CoQ<sub>10</sub>和维生素E的含量均呈下降趋势,但CoQ<sub>10</sub>和CoQ<sub>10</sub>H<sub>2</sub>的含量之和在加速试验前后无明显变化。根据文献[4-6],还原型的辅酶Q<sub>10</sub>(CoQ<sub>10</sub>H<sub>2</sub>)具有更好的抗氧化活性,*d*-α-生育酚作为广泛使用的抗氧化剂,其氧化产物也被时间证明是安全的,因此我们推断辅酶Q<sub>10</sub>与*d*-α-生育酚配伍使用比单独使用或者与*d*-α-醋酸生育酚配伍使用,抗氧化效果更佳。陈志霞等<sup>[13]</sup>,也通过不同的分析方法证实了当辅酶Q<sub>10</sub>与*d*-α-生育酚配伍时,CoQ<sub>10</sub>和CoQ<sub>10</sub>H<sub>2</sub>共同存在。

## 参考文献

- [1] 姜义宝,黄宏波.辅酶Q<sub>10</sub>的生物学功能及其在肉鸡腹水中的 应用进展[J].畜牧兽医科技信息,2008(11):3-6.
- [2] Dhana S M,REN J. The emerging role of coenzyme Q<sub>10</sub> in aging neurodegeneration,cardio vascular disease, cancer and diabetes mellitus[J]. Curr Neurovasc Res,2005,2(5):447-459.
- [3] 高代升,白琦,龚文,等. RP-HPLC法测定辅酶Q<sub>10</sub>含量及其透光率的日变化分析[J].安徽农业科学,2011,39(5):2527-2529.
- [4] Mohr D, Umeda Y, Radgrave T G. Redgrave, et al. Antioxidant defenses in rat intestine and mesenteric lymph [J]. Redox Report, 1999,4(3):79-87.
- [5] Aberg F, Appelkvist E L, Dallner G, et al. Distribution and redox state of ubiquinones in rat and human tissues [J]. Achieves of Biochemistry and Biophysics,1992,295(2):230-234.
- [6] 薛一雪.辅酶Q<sub>10</sub>(还原型)的抗氧化作用[J].日本医学介绍,1991,12(10):469.
- [7] 李羽,梁艺英,冯晓文.辅酶Q<sub>10</sub>与维生素E配伍的使用安全性探讨[J].现代食品科技,2012,28(1):108-114.
- [8] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. GB 19191—2003 食品添加剂 天然维生素E[S].北京:中国标准出版社,2003.
- [9] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. GB/T 22252—2008 保健食品中辅酶Q<sub>10</sub>的测定[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [10] 徐怀幼,陈晓玲.提高维生素E抗氧化效果的研究[J].中国油脂,1992,17(1):278-280.
- [11] Owen R. Fennema 著.食品化学[M].北京:中国轻工业出版社,2003(中译本).
- [12] 刘成梅,冯妹元,刘伟,等.天然维生素E及其抗氧化机理[J].食品研究与开发,2005,26(6):205-208.
- [13] 陈志霞,宋春花,陈延蕾.辅酶Q<sub>10</sub>在软胶囊中的存在形态和相应含量测定研究[J].中国食品卫生杂志,2014,26(1):27-29.

## · 请示批复 ·

# 国家卫生计生委办公厅关于“华西银腊梅(药王茶)”有关问题的复函

国卫办食品函[2014]1075号

陕西省卫生计生委:

你委《关于将华西银腊梅(药王茶)列为普通食品管理的请示》(陕卫监督函[2014]273号)收悉。经研究,现回复如下:

一、“华西银腊梅”是蔷薇科委陵菜属植物,规范名称应当为“白毛银露梅(*Potentilla glabra* Lodd. var. *mandshurica* (Maxim.) Hand. -Mazz)”。

二、根据《食品安全法》和《新食品原料安全性审查管理办法》的规定,同意你委将白毛银露梅作为有传统食用习惯的普通食品管理的意见。

生产经营上述食品应当符合有关法律、法规和标准的规定,并按照规定名称进行标注。

专此函复。

(相关链接:<http://www.nhfpc.gov.cn/sps/s3585/201412/c526c1d8e8cd4c2b9ee6d2a1a135dbc2.shtml>)

国家卫生计生委办公厅  
二〇一四年十一月十九日