

市售芝麻油中香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素的含量水平研究

王梦颖^{1,2}, 杨永^{1,2}, 卢跃鹏^{1,2*}, 张良晓³, 管卓龙^{1,2}, 邱肖依^{1,2}, 陈哲^{1,2}

(1. 武汉食品化妆品检验所, 湖北 武汉, 430040;

2. 国家市场监督管理总局重点实验室(食用油质量与安全), 湖北 武汉, 430040;

3. 中国农业科学院油料作物研究所, 湖北 武汉, 430062)

摘要:为检测芝麻油中的香兰素类物质的含量, 以为食用油品质监控提供依据, 对42份市售芝麻油及调和油产品中的香兰素、乙基香兰素、甲基香兰素进行了检测。研究结果显示在42个样品中有22个样品中检出香兰素, 检出率为52.4%, 检测值在103~839 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 范围内, 其中芝麻油及含芝麻油的调和油中香兰素的检出率为100%, 42个样品中均无乙基香兰素和甲基香兰素的检出。为了进一步研究芝麻油中香兰素的来源, 对12份初榨芝麻油中的三种香兰素类物质进行了检测, 结果均检出香兰素, 测定值在210~640 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 范围内, 甲基香兰素和乙基香兰素均未检出。以上结果说明芝麻油中存在香兰素的天然本底。

关键词:芝麻油; 调和油; 增香剂; 香兰素; 甲基香兰素; 乙基香兰素

中图分类号: S565.3

文献标识码: A

文章编号: 1007-9084(2023)02-0413-06

Content level of vanillin, methyl vanillin and ethyl vanillin in commercial sesame oil

WANG Meng-ying^{1,2}, YANG Yong^{1,2}, LU Yue-peng^{1,2*}, ZHANG Liang-xiao³, GUAN Zhuo-long^{1,2},
QIU Xiao-yi^{1,2}, Chen Zhe^{1,2}

(1. Wuhan Institute for Food and Cosmetic Control, Wuhan 430040, China; 2. Key Laboratory of Edible Oil Quality and Safety for State Market Regulation, Wuhan 430040, China; 3. Oil Crops Research Institute of the Chinese Academy of Agricultural Science, Wuhan 430062, China)

Abstract: To better understand natural flavor in sesame oil, content of vanillin, ethyl vanillin and methyl vanillin in 42 commercial sesame oil and blend oil products were investigated, thus to provide reference for quality monitoring of edible oil. Results showed that vanillin was detected in 22 samples (52.4%) with a content ranging from 103 to 839 $\mu\text{g}/\text{kg}$. At the same time, the detection rates of vanillin in sesame oil and blended oil were both 100%, while ethyl vanillin and methyl vanillin were not detected in any sample. To exploring the source of vanillin in sesame oil, the content of 3 vanillin compounds in 12 freshly squeezed sesame oils were detected. The results showed that vanillin was detected in all samples with a content ranging from 210 to 640 $\mu\text{g}/\text{kg}$, while methyl vanillin and ethyl vanillin were not detected. In summary, it could be concluded that the background of vanillin found in sesame oil was natural.

Key words: sesame oil; blend oil; flavor enhancer; vanillin; methyl vanillin; ethyl vanillin

香兰素类的增香剂包括香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素, 三者都属于广谱型香料, 能赋予产品浓郁的香草味和奶香味, 具有弥补食品本身味道缺

陷、赋予或者加强原有风味的功能, 可作为增香剂用于化妆品、烟草、糕点、糖果以及烘烤食品等行业^[1,2]。但是研究表明过大剂量的香兰素摄入可能

收稿日期: 2021-12-21

基金项目: 国家市场监督管理总局科技计划项目(2019MK094)

作者简介: 王梦颖(1991-), 女, 助理工程师, 硕士, 研究方向为食品质量检测, E-mail: wangmy3270@163.com

* 通讯作者: 卢跃鹏(1982-), 女, 高级工程师, 硕士, 研究方向为食品质量检测, E-mail: yuepenglu@163.com

会导致人产生头晕、恶心、呕吐等不良症状,严重的甚至会引起人体肝、肾等器官的损伤^[3]。香兰素、甲基香兰素和乙基香兰素是GB 2760-2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》中允许使用的食品用合成香料,但是标准规定其不得在油脂中添加使用^[4]。

我国作为食用植物油消费大国,一直以来十分重视对食用油产品的质量监测和管理,但是仍有一些不法分子在食用油中违法添加香精香料,以次充好、谋取利益^[5-7]。2021年4月国家市场监管总局公布了“河北省邢台市市场监管局查处河北厨友食用油有限公司生产销售伪劣香油案”,涉案人员将价格较低的玉米油、大豆油、棉籽油混合,形成与芝麻油颜色一致的“红油”,并勾兑乙基香兰素、乙基麦芽酚等香精香料,冒充纯芝麻油销售^[8]。涉案人员的做法严重损害了消费者的利益,也引起了社会的广泛关注及监管部门的重视。深入开展芝麻油中香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素含量水平研究,将为食用油的品质评价提供技术支撑,因此具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 调查样品 42份不同品牌的定型包装食用油均购于网上大型超市,包含芝麻油及食用植物调和油,所有样品均在保质期内,购买后存放于阴凉干燥处待测。10份压榨芝麻油样品由中国农业科学院油料作物研究所提供,2份经水代法加工得到的小磨香油由河南一芝麻油加工企业提供,上述样品均保存于离心管中,采用封膜密封,于4℃冰箱保存备用。

压榨芝麻油采用贝尔斯顿榨油机制作,炒制温度为130℃,炒籽时间10 min。水代法加工工艺如下:芝麻→浸泡清洗→炒制(180℃, 20 min)→磨碎→加热水→搅拌→取上清→小磨香油。

1.1.2 实验试剂 香兰素、乙基香兰素标准品,纯度高于99.9%,购于上海安谱科学仪器有限公司;甲基香兰素标准品,纯度为98%,购于加拿大多伦多研究化学公司(TRC);乙腈、甲酸均为色谱纯,购于美国默克集团;正己烷、氯化钠为化学纯,购于中国医药集团有限公司;实验用水为经Milli-Q净化处理后的超纯水。

1.1.3 仪器与设备 包含API 4500 Q-Trap高效液相色谱-串联质谱仪,美国AB SCIEX公司;Milli-Q

超纯水机,德国Merck公司;Eclipse Plus C18色谱柱,美国Agilent(安捷伦)公司;ME204分析天平、XA205分析天平,瑞士Mettler Toledo公司;Allegra X-15R冷冻离心机,美国Beckman coulter公司;Vortex-Genie 2涡旋振荡仪,美国Scientific industries公司;超声波清洗器,美国Prima公司;X-500R高效液相色谱-四级杆-飞行时间质谱仪,美国AB SCIEX公司。

1.2 香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素的测定

1.2.1 前处理 前处理方法按照国家补充检验方法《食品中香兰素、甲基香兰素和乙基香兰素的测定 BJS201705》进行,具体步骤为:称取油脂样品1g,置于50 mL离心管中,加入1 mL水和10 mL乙腈,涡旋振荡30 s,超声处理25 min,加入1 g氯化钠,10 000 r/min离心5 min后,取上层清液2 mL于10 mL玻璃离心管中,加入1 mL正己烷,涡旋混合30 s,5000 r/min离心3 min后,取下层清液,过0.22 μm有机尼龙滤膜,待分析^[9]。每个样品进行两次平行测定,结果以两次平行实验结果的算术平均值表示。

1.2.2 标准溶液配制 分别称取香兰素、甲基香兰素和乙基香兰素标准物质10.00 mg于10 mL容量瓶中,用乙腈溶解,定容至刻度,避光于-18℃下保存备用。分别吸取上述三种标准储备液1.00 mL于100 mL容量瓶中,用乙腈稀释到刻度配制浓度为10 μg/mL的混合标准储备溶液。按照1.2.1的前处理方法制备空白基质溶液,使用该溶液对10 μg/mL的混合标准储备溶液进行稀释,得到浓度分别为5 ng/mL、10 ng/mL、20 ng/mL、40 ng/mL、80 ng/mL、160 ng/mL的标准系列工作溶液,临用时配制。

1.2.3 LC-MS测定条件 色谱条件:采用安捷伦Eclipse Plus C18色谱柱,1.8 μm粒径,150 mm×3 mm;流动相为0.1%甲酸水溶液(A相)和乙腈(B相),梯度洗脱程序为:0 min, 10% B; 1 min, 10% B; 4.5 min, 90% B; 8 min, 90% B; 8.01 min, 10% B; 10 min, 10% B;流动相流速为0.3 mL/min;柱温设置为40℃;进样体积为2 μL。

质谱条件:离子监测方式为多反应监测MRM;电离模式为电喷雾正离子ESI+;喷雾电压4500 V,辅助加热器温度400℃,气帘气为35 L/min,GS1 50 L/min,GS2 50 L/min;香兰素、甲基香兰素和乙基香兰素的定性定量离子对及碰撞条件见表1。在上述条件下的加标样品的典型提取离子谱图见图1,图中可以看到三种物质的提取离子色谱峰能够完全分离,且具有良好峰型。

表1 香兰素、甲基香兰素和乙基香兰素的质谱参数

Table 1 Mass spectrometric parameters of vanillin, methyl vanillin and ethyl vanillin

化合物名称 Compound	定性离子对 Qualitative ion	去簇电压 Declustering potential /V	碰撞电压 Collision voltage / V
香兰素 Vanillin	153.2/93.0*	70	19
	153.2/124.9	70	14
甲基香兰素 Methyl vanillin	167.2/139.1*	58	17
	167.2/124.1	58	23
乙基香兰素 Ethyl vanillin	167.2/111*	58	17
	167.2/93.0	58	23

注:* 表示定量离子对

Note: * Represent quantitative ion

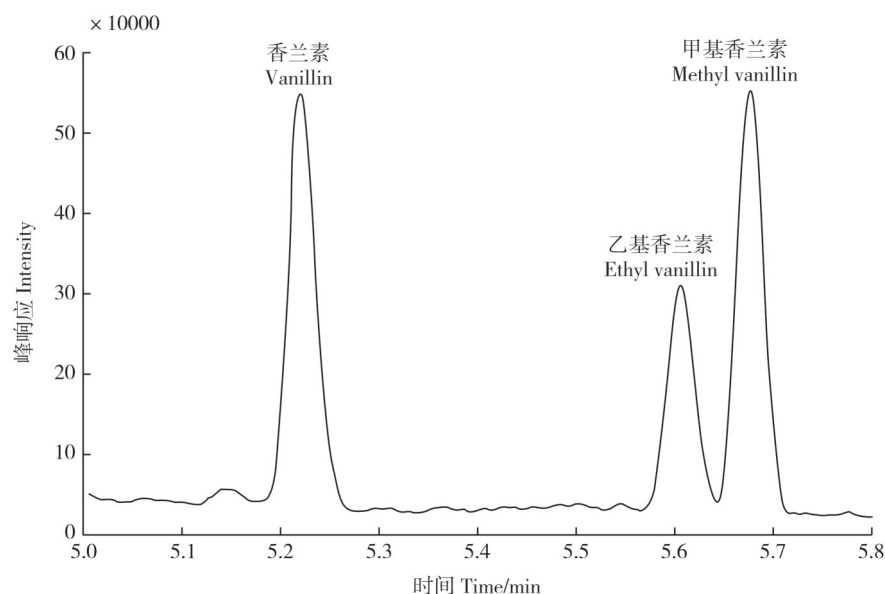


图1 香兰素、甲基香兰素和乙基香兰素的质量色谱图

Fig. 1 Mass chromatogram of vanillin, methyl vanillin and ethyl vanillin

在以上实验条件下对食用油中的香兰素、甲基香兰素和乙基香兰素进行测定,评价实验有效性的指标见表2,由表中数据可知标准溶液在0~160 ng/mL 浓度范围内具有良好线性关系,加标回收率在80%~100%之间,说明检测方法可靠。

1.3 基于高分辨质谱技术的食用油中香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素的定性确证

由于国家标准中规定食用油脂中不得添加香

兰素、甲基香兰素和乙基香兰素,且目前尚无相关文献报道芝麻油中存在香兰素,为了保证检测结果准确性,本研究拟采用高效液相色谱-高分辨质谱仪对阳性样品进行定性确证。经三重四级杆检验为阳性的样品采用高分辨质谱仪进行分析,采用信息依赖性采集模式IDA进行数据采集,得到全时间段内化合物的一级母离子和二级子离子碎片信息^[10]。表3中展示了标准品与香兰素阳性食用油样

表2 食用油中香兰素类物质检测方法标准曲线、加标回收及定量限

Table 2 Standard curve, recovery and limit of quantitation of three vanillin compounds detection in edible oil

化合物名称 Compound	标准曲线方程及回归系数 Standard curve equation and regression coefficient	加标回收率* / % Recovery	定量限 Limit of quantitation / ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
香兰素 Vanillin	$Y=40500X+63100, r=0.9997$	90.5	100.0
甲基香兰素 Methyl vanillin	$Y=162000X+123000, r=0.9999$	86.3	100.0
乙基香兰素 Ethyl vanillin	$Y=71800X+56200, r=0.9999$	94.2	100.0

注:*加标回收率以两次平行试验的平均值计

Note: * Recoveries are calculated as the average value of two parallel tests

品相关定性参数,表中数据显示在IDA模式下,阳性样品提取质量色谱图中出现了与标准品保留时间一致(偏差小于0.5%)的色谱峰,精确质量数偏差为1.96 ppm,样品中含有与标准物质相同的特征子离子,二级子离子谱图与标准谱图比对得分高于80分,可以确定该阳性样品中含有香兰素。

2 结果与分析

2.1 总体检测结果

此次调查结果数据显示香兰素普遍存在于芝

麻油中,详细数据见表4,在检测的42个样品中,22个样品中含有香兰素,其测定值在103~839 μg/kg的范围内,检出率为52.4%;42个样品中均无乙基香兰素和甲基香兰素的检出情况。

2.2 不同种类食用油中香兰素的检测结果

从油脂种类来看,香兰素的检出情况呈现一定的规律,从表5中数据可以看出,在所有的检测样本中,芝麻油及含芝麻油的调和油中香兰素的检出率为100%,其中12个纯芝麻油产品中香兰素的检测值为139~839 μg/kg,平均值为391 μg/kg;10个含芝

表3 香兰素阳性食用油样品的定性参数
Table 3 Qualitative parameters of vanillin positive edible oil samples

样品类型 Sample type	保留时间 Retention time /min	精确分子量 Precise molecular weight	特征二级子离子 Characteristic daughter ions	谱库比对分数 Library comparison score
香兰素标准品 Vanillin standard	5.57	153.0552	65.0393,93.0345,110.0379	100
香兰素阳性样品 Vanillin positive oil sample	5.57	153.0549	65.0391,93.0343,110.0371	95.8

表4 食用油样品中的三种香兰素类物质检测结果
Table 4 Detection results of three vanillin compounds in edible oil samples

编号 Number	样品名称 Sample name	检测结果 Detection result /(μg/kg)		
		香兰素 Vanillin	乙基香兰素 Ethyl vanillin	甲基香兰素 Methyl vanillin
1~20	食用植物调和油 Edible vegetable blend oil	ND	ND	ND
21	小磨香油 Ground sesame seed oil	426	ND	ND
22	芝麻油 Sesame oil	351	ND	ND
23	小磨香油 Ground sesame seed oil	525	ND	ND
24	小磨香油 Ground sesame seed oil	196	ND	ND
25	小磨香油 Ground sesame seed oil	310	ND	ND
26	芝麻油 Sesame oil	839	ND	ND
27	芝麻油 Sesame oil	139	ND	ND
28	芝麻油 Sesame oil	572	ND	ND
29	芝麻油 Sesame oil	300	ND	ND
30	芝麻油 Sesame oil	320	ND	ND
31	小磨香油 Ground sesame seed oil	320	ND	ND
32	芝麻油 Sesame oil	396	ND	ND
33	食用植物调和油(含芝麻油) Blend oil (contain sesame oil)	106	ND	ND
34	食用植物调和油(含芝麻油) Blend oil (contain sesame oil)	103	ND	ND
35	芝麻香调和油 Sesame blend oil	216	ND	ND
36	芝麻调和油 Sesame blend oil	108	ND	ND
37	香芝麻调味油 Sesame blend oil	273	ND	ND
38	食用植物调和油(含芝麻油) Blend oil (contain sesame oil)	114	ND	ND
39	芝麻调和油 Sesame blend oil	180	ND	ND
40	香芝麻调味油 Sesame blend oil	468	ND	ND
41	香芝麻调味油 Sesame blend oil	396	ND	ND
42	食用植物调和油(含芝麻油) Blend oil (contain sesame oil)	234	ND	ND

注:ND表示未检出,低于定量限
Note: ND represents not detected for under quantitative limit

麻油的食用植物调和油中香兰素的检测值为103~468 μg/kg,平均值为220 μg/kg;20个不含芝麻油的食用植物调和油中均未检出香兰素。

2.3 食用油中香兰素检出原因分析

为了探究芝麻油及含芝麻油的调和油中香兰素的检出原因,研究人员对12份芝麻油中的香兰素进行了检测,其中包括10份压榨芝麻油和2份由水代法生产的小磨香油样品,结果见表6,由表中数据可知12份样品中均检出香兰素,测定值为210~640 μg/kg,平均值为388 μg/kg,甲基香兰素和乙基香兰素均未检出。同时,两种常见工艺条件下生产的芝麻油中均检测出香兰素,说明常规的加工方式不能去除香兰素。该结果说明芝麻油中存在天然香兰素本底,市售的含芝麻油的食用植物油中的香兰素可能是天然存在。以往的研究发现,在其他非芸香科植物中也存在天然香兰素的情况,例如Tsubaki等^[11]采用微波辅助提取茶叶内的酚类化合物时,发现茶叶中存在较高含量的香兰素,其含量占有所有酚

类化合物总量的8.1%,推测其可能为赋予茶叶独特香味做出了贡献;Franco^[12]等人对不同品种初榨橄榄油进行成分分析时发现其中香兰素含量在170~470 μg/kg范围内;Herchi等^[13]在对亚麻籽油中的酚类化合物进行分析时,也发现了天然香兰素的存在。

3 讨论与结论

通过对芝麻油及调和油中香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素的检测,获得了其中三种香兰素类物质含量的数据,对芝麻油及调和油中的香兰素类物质含量有了初步的了解。自制芝麻油中香兰素的检测结果揭示了香兰素天然存在于芝麻油中,市售芝麻油及含芝麻的调和油中的香兰素可能来源于芝麻本身,这为芝麻油的质量评价提供了理论数据,具有重要的现实意义。

同时,本研究在检测数量及覆盖品种上存在一些不足,在以后的研究中还需增加检测样本量,扩

表5 不同种类食用油中香兰素检测结果

Table 5 Detection results of vanillin in different kinds of edible oil

油脂类型 Oil type	检测数量 Detection sample size	检出率 Detection rate / %	检测平均值 Detection average / (μg/kg)
芝麻油 Sesame oil	12	100	391
食用调和油(含芝麻油) Blend oil (contain sesame oil)	10	100	220
食用调和油(不含芝麻油) Blend oil (sesame oil free)	20	0	0

表6 初榨芝麻油中三种香兰素类物质的含量

Table 6 Contents of three vanillin compounds in freshly squeezed sesame oil samples

样品编号 Sample code	芝麻原料 Sesame materials	加工方式 Processing methods	检测结果 Detection result / (μg/kg)		
			香兰素 Vanillin	甲基香兰素 Methyl vanillin	乙基香兰素 Ethyl vanillin
芝麻油1 Sesame oil 1	黑芝麻1 Black sesame 1	压榨法 Pressing method	290	ND	ND
芝麻油2 Sesame oil 2	黑芝麻2 Black sesame 2		610	ND	ND
芝麻油3 Sesame oil 3	黑芝麻3 Black sesame 3		640	ND	ND
芝麻油4 Sesame oil 4	黑芝麻4 Black sesame 4		310	ND	ND
芝麻油5 Sesame oil 5	黑芝麻5 Black sesame 5		560	ND	ND
芝麻油6 Sesame oil 6	黑芝麻6 Black sesame 6		210	ND	ND
芝麻油7 Sesame oil 7	黑芝麻7 Black sesame 7		250	ND	ND
芝麻油8 Sesame oil 8	白芝麻1 White sesame 1	水代法 Aqueous extraction method	400	ND	ND
芝麻油9 Sesame oil 9	白芝麻2 White sesame 2		210	ND	ND
芝麻油10 Sesame oil 10	白芝麻3 White sesame 3		340	ND	ND
芝麻油11 Sesame oil 11	白芝麻4 White sesame 4		402	ND	ND
芝麻油12 Sesame oil 12	白芝麻5 White sesame 5		435	ND	ND

大食用油检测范围,对来自不同产区、不同品种原料生产的植物油中香兰素类物质本底调查,后期还可开展相关油料中香兰素类物质的含量水平分析,以及不同加工工艺对植物油中香兰素含量的影响研究,积累更全面的数据。

参考文献:

- [1] Brochado A R, Matos C, Møller B L, et al. Improved vanillin production in baker's yeast through *in silico* design[J]. Microb Cell Fact, 2010, 9: 84. DOI: 10.1186/1475-2859-9-84.
- [2] 张建斌. 香兰素制备技术研究进展及前景展望[J]. 广东化工, 2018, 45(12): 163-166. DOI: 10.3969/j.issn.1007-1865.2018.12.069.
- [3] 刘祥萍, 黄薇. 高效液相色谱法同时测定食品中的甲基香兰素和乙基香兰素[J]. 中华预防医学杂志, 2006, 40(4): 296-297. DOI: 10.3760/j.issn: 0253-9624.2006.04.019.
- [4] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品添加剂使用标准: GB 2760—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- [5] 田洪芸, 陆垣宏, 李恒, 等. 我国食用植物油质量安全状况及监管现状分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(16): 5271-5275. DOI: 10.3969/j.issn.2095-0381.2019.16.008.
- [6] 李书国, 李雪梅, 陈辉. 我国食用油质量安全现状、存在问题及对策研究[J]. 粮食与油脂, 2005, 18(12): 3-6. DOI: 10.3969/j.issn.1008-9578.2005.12.001.
- [7] 方晓璞, 田淑梅, 张小勇, 等. 食用植物油质量安全溯源体系的建立[J]. 中国油脂, 2016, 41(5): 50-52. DOI: 10.3969/j.issn.1003-7969.2016.05.013.
- [8] 芝麻油消费提示[J]. 福建质量技术监督, 2021(5): 43. DOI: 10.3969/j.issn.1005-3263.2021.05.026.
- [9] 食品中香兰素、甲基香兰素和乙基香兰素的测定: BJS 201705[S]. 2017.
- [10] 周熙, 吴惠勤, 黄芳, 等. 高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱测定塑料中短链氯化石蜡[J]. 分析化学, 2019, 47(4): 519-526. DOI: 10.19756/j.issn.0253-3820.181646.
- [11] Tsubaki S, Sakamoto M, Azuma J I. Microwave-assisted extraction of phenolic compounds from tea residues under autohydrolytic conditions[J]. Food Chem, 2010, 123(4): 1255-1258. DOI: 10.1016/j.foodchem.2010.05.088.
- [12] Franco M N, Galeano-Díaz T, López O, et al. Phenolic compounds and antioxidant capacity of virgin olive oil [J]. Food Chem, 2014, 163: 289-298. DOI: 10.1016/j.foodchem.2014.04.091.
- [13] Herchi W, Sawalha S, Arráez-Román D, et al. Determination of phenolic and other polar compounds in flaxseed oil using liquid chromatography coupled with time-of-flight mass spectrometry [J]. Food Chem, 2011, 126(1): 332-338. DOI: 10.1016/j.foodchem.2010.10.070.

(责任编辑:郭学兰)