

# 菜籽油中内源性香兰素的形成及含量研究

刘建国<sup>1,2</sup>, 张琪<sup>1,2</sup>, 王盛宇<sup>1,2</sup>, 代立刚<sup>1,2</sup>, 刘昌树<sup>1,2</sup>, 迟华忠<sup>1,2</sup>, 刘玉兰<sup>3</sup>

(1. 佳格投资(中国)有限公司, 上海 201103; 2. 佳格食品(中国)有限公司, 江苏 苏州 215400;

3. 河南工业大学粮油食品学院, 郑州 450001)

**摘要:**为探究菜籽油中是否存在内源性香兰素, 对不同产地、加工工段、炒制温度的油菜籽及菜籽油中香兰素、甲基香兰素和乙基香兰素进行了检测。结果表明: 所有样本中均未检出甲基香兰素和乙基香兰素; 不同产地油菜籽中香兰素含量差异较大, 含量范围为 123.55 ~ 1 669.25  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ; 加工过程中, 炒制油菜籽中香兰素含量较炒制前大幅增加, 且其压榨菜籽饼中的香兰素含量高于压榨菜籽原油中的; 随着炒制温度的上升, 炒制油菜籽、压榨菜籽原油、压榨菜籽饼中香兰素含量增加, 含量范围为 189.93 ~ 5 080.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。综上, 油菜籽中存在内源性香兰素, 不能将菜籽油及其调和油中检测出香兰素作为判定添加了外来香兰素的标准。

**关键词:** 油菜籽; 菜籽油; 内源性香兰素

中图分类号: TS225.1; TS227 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2024)11-0055-04

## Formation and content of endogenous vanillin in rapeseed oil

LIU Jianguo<sup>1,2</sup>, ZHANG Qi<sup>1,2</sup>, WANG Shengyu<sup>1,2</sup>, DAI Ligang<sup>1,2</sup>,  
LIU Changshu<sup>1,2</sup>, CHI Huazhong<sup>1,2</sup>, LIU Yulan<sup>3</sup>

(1. Standard Investment (China) Co., Ltd., Shanghai 201103, China; 2. Standard Foods (China) Co., Ltd., Suzhou 215400, Jiangsu, China; 3. College of Food Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** In order to explore the presence of endogenous vanillin in rapeseed oil, vanillin, methyl vanillin and ethyl vanillin in rapeseed and rapeseed oil from different origins, processing sections and roasting temperatures were detected. The results showed that methyl vanillin and ethyl vanillin were not detected in all samples. The content of vanillin in rapeseed from different origins varied greatly, ranging from 123.55  $\mu\text{g}/\text{kg}$  to 1 669.25  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . During processing, the content of vanillin in roasted rapeseed was higher than that before roasting, and the content of vanillin in pressed rapeseed cake was higher than that in the crude pressed rapeseed oil. With the increase of roasting temperature, the content of vanillin in roasted rapeseed, crude pressed rapeseed oil, and pressed rapeseed cake increased, ranging from 189.93  $\mu\text{g}/\text{kg}$  to 5 080.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . In summary, there are endogenous vanillin in the rapeseed, and the detection of vanillin in rapeseed oil and its blended oil cannot be used as a criterion to determine the addition of exogenous vanillin.

**Key words:** rapeseed; rapeseed oil; endogenous vanillin

菜籽油是世界三大植物油之一, 也是我国主要食用植物油之一<sup>[1]</sup>, 因其具有独特的香气而深受消

费者的喜爱<sup>[2]</sup>, 在我国消费市场的认可度和需求量持续增加<sup>[3-4]</sup>。菜籽油营养价值较高, 其含有油酸、亚油酸和亚麻酸等不饱和脂肪酸, 且油酸含量还在不断提高, 尤其是近年来产量逐年增大的双低菜籽油和高油酸菜籽油, 其亚油酸和亚麻酸等脂肪酸组成比例也不断被优化。此外菜籽油还含有丰富的植物甾醇、维生素 E、多酚等营养伴随物<sup>[5-6]</sup>, 菜籽油

收稿日期: 2024-04-15; 修回日期: 2024-09-03

作者简介: 刘建国(1987), 男, 工程师, 研究方向为食用油生产工艺创新及营养物质研究 (E-mail) jayliu@sfworldwide.com.cn。

产品市场逐年增大。但近年来出现食用植物油中检测出香兰素、乙基香兰素等合成香精香料<sup>[7]</sup>的报道,对菜籽油产业产生一定的负面影响。

香兰素是一种天然植物香料,因其能使食品中原有香味得到调和、改良,在食品行业中常被用作香味改良剂和增味剂,是 GB 2760—2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》中被允许在蛋糕、冰淇淋、饮料、巧克力、烤糖果和酒类等食品中应用的食物添加剂<sup>[8]</sup>,但也明确规定了不得应用于食用植物油中。但油菜籽和菜籽油中是否存在内源性香兰素目前尚未明确,以菜籽油中检测出香兰素作为菜籽油中食品添加剂超标的评判依据并不准确。为此,本文采集了不同产地的油菜籽以及不同生产厂商生产的不同工段的菜籽油加工物料,对其香兰素含量进行测定,在确定未有外来香兰素添加的情况下,分析油菜籽及菜籽油中是否有内源性香兰素,以期为菜籽油中香兰素的来源判定提供依据,为相关市场监管部门对香兰素的鉴别工作提供参考,进一步推动菜籽油品质控制技术发展。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

#### 1.1.1 原料与试剂

油菜籽,购于湖南、湖北、云南、四川、江苏、浙江、内蒙古、陕西等地的市场,共计 8 批,品种分别为泮油 823 号、华双 5 号、云油杂 51 号、川油 36 号、秦优 10 号、浙油 50 号、油菜籽二代 3 号、陕油 8 号。

甲醇、甲酸,色谱纯,德国默克集团;乙腈,色谱纯,北京迪马科技有限公司;氯化钠、正己烷,化学纯,中国医药集团;香兰素标准品(纯度为 99.4%)、甲基香兰素标准品(纯度为 99.6%)、乙基香兰素标准品(纯度为 99.9%),上海安谱实验科技有限公司。

#### 1.1.2 仪器与设备

Waters TQS - micro 高效液相色谱 - 串联质谱仪,美国沃特世科技有限公司;Milli - Q 型超纯水仪,德国默克集团;ME204 型分析天平,瑞士梅特勒 - 托利多集团;高速冷冻离心机,美国 Beckman Coulters 公司。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 标准曲线的绘制

标准储备液配制:分别称取 10 mg 香兰素、甲基香兰素和乙基香兰素标准品,加乙腈溶解并定容至 10 mL,摇匀,于 -18 °C 下避光保存,保存期为 6 个月。

混合标准工作溶液配制:分别准确吸取适量标准储备液于容量瓶中,用乙腈稀释成质量浓度分别为 2.5、10、20、40、80 ng/mL 的系列混合标准工作溶

液,现配现用。

将系列混合标准工作溶液进高效液相色谱 - 串联质谱(HPLC - MS)仪分析,以峰面积为纵坐标,标准品质量浓度为横坐标绘制标准曲线。

#### 1.2.2 样品前处理

油菜籽前处理:将油菜籽破碎,称取 1 g 破碎油菜籽样品(精确至 0.01 g)于 50 mL 聚丙烯离心管中,加入 3 mL 水,涡旋振荡 30 s,加入 7 mL 乙腈,涡旋振荡 30 s,超声处理 25 min,10 000 r/min 离心 5 min 后,取上层清液过 0.22 μm 有机相滤膜,待 HPLC - MS 分析。

菜籽油前处理:称取 1 g 样品(精确至 0.01 g)于 50 mL 聚丙烯离心管中,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,5 000 r/min 离心 3 min 后,取下层清液,过 0.22 μm 有机相滤膜,待 HPLC - MS 分析。

#### 1.2.3 HPLC - MS 分析条件

HPLC 条件:安捷伦 Eclipse C18 色谱柱(4.6 mm × 50 mm,1.8 μm),柱温 30 °C;流速 0.3 mL/min;进样量 2 μL;流动相 A 为 0.1% 甲酸水溶液,流动相 B 为甲醇;梯度洗脱条件见表 1。

表 1 梯度洗脱条件

Table 1 Gradient elution conditions

时间/min	A/%	B/%
0.0	85	15
1.0	85	15
4.0	50	50
7.0	50	50
8.1	85	15
10.0	85	15

MS 条件:电喷雾离子源,正离子扫描方式(ESI+);多反应监测(MRM)方式;香兰素、甲基香兰素和乙基香兰素的质谱参数见表 2。

表 2 香兰素、甲基香兰素和乙基香兰素的质谱参数

Table 2 Mass spectrum parameters of vanillin, methyl vanillin and ethyl vanillin

化合物	离子对( <i>m/z</i> )	去簇电压/V	碰撞能量/eV
香兰素	153.1/93.1 *	90	19
	153.1/125.0	90	14
甲基香兰素	167.2/139.0 *	100	17
	167.2/124.0	100	25
乙基香兰素	167.2/111.0 *	90	17
	167.2/93.0	90	23

注: \* 表示定量离子

Note: \*. Quantitative ion

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同产地油菜籽中香兰素含量

本次试验样品涵盖了我国油菜籽主产区,具有一定的代表性。不同产地油菜籽中香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素含量见表3。

表3 不同产地油菜籽中3种香兰素类物质含量

产地	from different origins		
	香兰素	甲基香兰素	乙基香兰素
湖南	1 016.00 ± 126.29	ND	ND
湖北	597.45 ± 0.21	ND	ND
云南	123.55 ± 29.20	ND	ND
四川	851.60 ± 76.51	ND	ND
江苏	854.37 ± 35.37	ND	ND
浙江	869.00 ± 129.26	ND	ND
内蒙古	1 669.25 ± 102.04	ND	ND
陕西	821.50 ± 55.15	ND	ND

注:ND表示未检出

Note: ND. Not detected

由表3可知,8个不同产地的油菜籽中均有香兰素检出,但均未检出甲基香兰素和乙基香兰素,由此可知香兰素为油菜籽中的内源性物质。8个产地油菜籽中香兰素含量范围为123.55~1 669.25 μg/kg,平均值是850.34 μg/kg,香兰素含量最大值是最小值的13.5倍,可见不同产地的油菜籽中香兰素含量差别极大。

### 2.2 菜籽油中香兰素含量在生产过程中的变化

为进一步确认油菜籽中香兰素是否能够迁移至菜籽油中,对某菜籽油生产商在菜籽油生产过程中部分工段的物料进行取样并检测其香兰素含量,结果如图1所示。

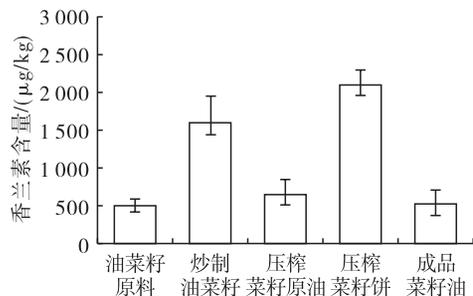


图1 菜籽油生产过程中香兰素含量变化

Fig. 1 Changes of vanillin content in rapeseed oil during production

由图1可知,油菜籽原料、炒制油菜籽、压榨菜籽原油、压榨菜籽饼、成品菜籽油中均检出香兰素,含量为506.50~2 150.00 μg/kg,但均未检出甲基香兰素和乙基香兰素。与油菜籽原料相比,炒制后

油菜籽中香兰素含量大幅增加,约为炒制前的3倍,这与刘川等<sup>[9]</sup>的带皮芝麻在炒制后出现香兰素含量大幅增加的研究结果一致,说明油菜籽原料本身除含有香兰素之外,可能还存在香兰素的前体物质,其在炒制过程中转化为香兰素。有研究表明,木质素的热降解可产生香兰素<sup>[10]</sup>,而油菜籽种皮中有一定含量的木质素<sup>[11]</sup>,因此推测木质素的热降解是炒制油菜籽中香兰素含量大幅增加的原因。油菜籽经压榨后,部分香兰素留在原油中,且原油中含量与其经过滤后所得成品油中香兰素含量接近,而压榨饼中保留了更多的香兰素,这可能是因为木质素热降解反应产生的香兰素随油菜籽种皮留在了压榨菜籽饼中。

### 2.3 炒制温度对菜籽油中香兰素含量的影响

为进一步研究炒制温度对菜籽油中香兰素含量的影响,检测了分别在120、160、200℃下炒制30 min所得油菜籽、压榨菜籽原油、压榨菜籽饼中的香兰素含量,结果如图2所示。

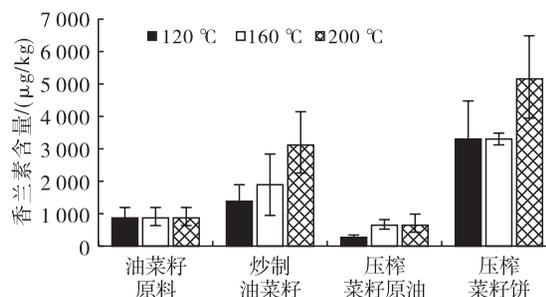


图2 不同炒制温度下油菜籽、压榨菜籽原油和压榨菜籽饼的香兰素含量变化

Fig. 2 Changes of vanillin content in rapeseed, crude rapeseed oil and pressed rapeseed cake at different roasting temperatures

由图2可知,不同炒制温度下油菜籽、压榨菜籽原油和压榨菜籽饼中均检出香兰素,含量为189.93~5 080.00 μg/kg,但均未检出甲基香兰素和乙基香兰素。随着炒制温度的上升,炒制油菜籽、压榨菜籽原油、压榨菜籽饼中香兰素含量总体呈增加趋势,120、160、200℃炒制后油菜籽中香兰素含量分别是炒制前的1.7、2.2、4.3倍,说明炒制温度越高,油菜籽中香兰素含量增加幅度越大,这与刘川等<sup>[9]</sup>研究的白芝麻经170、180、190℃炒制20~30 min后香兰素含量分别是炒制前的3~4倍的结果相似。Qin等<sup>[10]</sup>也发现木质素降解程度随着焙炒温度的升高而增加,且降解产生如香兰素等一些低分子质量酚类物质的种类和数量随焙炒温度的升高而增加。

## 3 结论

不同产地油菜籽原料中均检出香兰素,但未检出甲基香兰素和乙基香兰素,表明油菜籽中存在香

兰素本底。焙炒会造成油菜籽中香兰素含量大幅升高,并随制油过程进入菜籽油和压榨饼中,成品菜籽油中的香兰素含量低于压榨饼的,但高于油菜籽原料的,因此市售菜籽油及含有菜籽油的调和油中检测到的香兰素很可能是内源性的香兰素本底存在。不同炒制温度所得的油菜籽、压榨菜籽原油和压榨菜籽饼中均检出香兰素,其中炒制油菜籽中香兰素含量随炒制温度升高而明显增大,且压榨菜籽饼中含量显著高于压榨菜籽原油的,分析认为油菜籽种皮中木质素在焙炒过程的热降解可能是香兰素增加的重要原因。综上,油菜籽中存在内源性香兰素,以菜籽油及其调和油中检测出香兰素作为添加了外来香兰素的评判依据存在瑕疵。未来持续开展菜籽油生产过程中香兰素形成机制的研究,探讨不同工艺条件对其含量的影响,为菜籽油的市场监管提供更科学的理论支持。

#### 参考文献:

- [1] 姚英政, 梁强, 熊伟, 等. 菜籽油营养与健康[J]. 四川农业科技, 2022(9): 101-103.
- [2] XU Y J, JIANG F, SONG J, et al. Understanding of the role of pretreatment methods on rapeseed oil from the perspective of phenolic compounds [J]. J Agric Food Chem, 2020, 68(33): 8847-8854.
- [3] KRALJI Ć K, STJEPANOVI Ć T, OBRANOVI Ć M, et al. Influence of conditioning temperature on the quality, nutritional properties and volatile profile of virgin rapeseed oil[J]. Food Technol Biotechnol, 2018, 56(4): 562-572.
- [4] 蒋黎艳, 邓志薇, 李佳灵, 等. 浓香菜籽油挥发性风味物质的研究进展[J/OL]. 中国油脂; 1-11 [2024-04-15]. <https://doi.org/10.19902/j.cnki.zgyz.1003-7969.230309>.
- [5] WU Y, ZHOU R, WANG Z, et al. The effect of refining process on the physicochemical properties and micronutrients of rapeseed oils [J/OL]. PLoS One, 2019, 14(3): e0212879 [2024-04-15]. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0212879>.
- [6] 李颜, 姜敏杰, 梁强, 等. 菜籽油植物甾醇生理功能及影响因素[J]. 四川农业科技, 2023(7): 90-93.
- [7] “福建旺家喜”食用植物调和油再曝违规添加禁用香料 [EB/OL]. (2021-03-22) [2024-04-15]. [https://www.cqn.com.cn/pp/content/2021-03/22/content\\_8675180.htm](https://www.cqn.com.cn/pp/content/2021-03/22/content_8675180.htm).
- [8] 国家食品药品监督管理总局. 关于香兰素的科学解读 [J]. 饮料工业, 2016, 19(2): 80.
- [9] 刘川, 林浩, 肖全伟, 等. 芝麻油中含有内源性香兰素的佐证研究[J]. 中国油脂, 2023, 48(1): 110-119.
- [10] QIN Z, HE M K, GAO X, et al. Degradation of the lignin in roasted sesame seed hull improves the oxidation stability of sesame oil[J/OL]. LWT - Food Sci Technol, 2023, 188: 115479 [2024-04-15]. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2023.115479>.
- [11] ZHANG Y, ZHANG H, ZHAO H, et al. Multi-omics analysis dissects the genetic architecture of seed coat content in *Brassica napus* [J/OL]. Genome Biol, 2022, 23(1): 86 [2024-04-15]. <https://doi.org/10.1186/s13059-022-02647-5>.
- (上接第 32 页)
- [18] KOSTERS H A, WIERENGA P A, VRIES R D, et al. Characteristics and effects of specific peptides on heat-induced aggregation of  $\beta$ -lactoglobulin [J]. Biomacromolecules, 2011, 12(6): 2159-2170.
- [19] 陈力扬, 华欲飞, 孔祥珍, 等. 预热变性程度对大豆蛋白凝胶性质的影响[J]. 中国油脂, 2019, 44(11): 56-62.
- [20] LAEMMLI U K. Cleavage of structural proteins during the assembly of the head of bacteriophage T4 [J]. Nature, 1970, 227(5259): 680-685.
- [21] 吴超. 大豆蛋白凝胶结构与非网络蛋白扩散行为或网络蛋白性质关系的研究[D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2018.
- [22] WANG X, KONG X, ZHANG C, et al. Comparison of physicochemical properties and volatile flavor compounds of plant-based yoghurt and dairy yoghurt[J/OL]. Food Res Int, 2023, 164: 112375 [2023-11-15]. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2022.112375>.
- [23] 王旭峰. CaSO<sub>4</sub>诱导大豆分离蛋白乳液凝胶性质影响因素的研究[D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2018.
- [24] 郑环宇, 赵晓明, 张梦, 等. 不同酶切方式引发大豆蛋白构象变化及功能特性评价[J]. 中国粮油学报, 2022, 37(6): 103-111.
- [25] LI C, WU X, MU D, et al. Effect of partial hydrolysis with papain on the characteristics of transglutaminase-crosslinked tofu gel [J]. J Food Sci, 2018, 83(12): 3092-3098.
- [26] 陈海敏, 华欲飞. 大豆蛋白组成与功能关系研究[J]. 西部粮油科技, 2001, 26(3): 36-38.
- [27] PHUONG T M N, BHESH B, SANGEETA P. Tribological method to measure lubricating properties of dairy products[J]. J Food Eng, 2016, 168: 27-34.
- [28] WIJK R A D, PRINZ J F. The role of friction in perceived oral texture [J]. Food Qual Prefer, 2005, 16(2): 121-129.
- [29] KRZEMINSKI A, TOMASCHUNAS M, KÖHN E, et al. Relating creamy perception of whey protein enriched yogurt systems to instrumental data by means of multivariate data analysis [J]. J Food Sci, 2013, 78(2): S314-S319.