

# 芝麻香油中内源性香兰素形成机制研究进展

赵天培, 贺孟轲, 高会会, 刘华敏, 秦 召, 汪学德

(河南工业大学 粮油食品学院, 特色油料加工研究所, 郑州 450001)

**摘要:**随着芝麻香油中添加香兰素造假事件的公布, 芝麻香油中是否存在内源性香兰素成为了行业关注的热点。为给芝麻香油的日常监管工作和芝麻香油高质量发展提供理论参考, 对香兰素进行简要介绍, 并从香兰素的合成出发, 结合国内外及作者团队现有研究, 剖析了芝麻香油中内源性香兰素的形成机制, 同时展望了芝麻香油中香兰素的研究方向。芝麻自身含有少量的香兰素, 同时芝麻皮中的木质素是香兰素的重要前体物质, 在芝麻经高温焙烤后其会降解产生大量香兰素, 这些香兰素进一步随制油工艺大量迁移至芝麻香油中, 从而使得芝麻香油中存在内源性香兰素, 因此将芝麻香油中检出香兰素作为“假香油”的判定标准是不准确的。未来应关注芝麻香油中内源性香兰素上限量的研究。

**关键词:**芝麻香油; 香兰素; 木质素; 形成机制

**中图分类号:**TS221; TS222+.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-7969(2024)12-0035-09

## Research progress on the formation mechanism of endogenous vanillin in pressed fragrant sesame seed oil

ZHAO Tianpei, HE Mengke, GAO Huihui, LIU Huamin, QIN Zhao, WANG Xuede

(Institute of Special Oilseed Processing and Technology, College of Food Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** With the recent announcement of the falsification of vanillin added in pressed fragrant sesame seed oil, whether endogenous vanillin exists in pressed fragrant sesame seed oil has become a hot spot in the industry. In order to provide theoretical reference for the daily supervision and high-quality development of pressed fragrant sesame seed oil, vanillin was briefly introduced, and from the synthesis of vanillin, combined with the domestic and international and the existing research of the author's team, the formation mechanism of the endogenous vanillin in pressed fragrant sesame seed oil was analyzed. In addition, the direction of the research on the vanillin in pressed fragrant sesame seed oil was prospected. Sesame seeds themselves contain a small amount of vanillin, and the lignin in sesame hull is an important precursor of vanillin, which will produce a large amount of vanillin after roasting at high temperatures. These vanillin are further transferred to pressed fragrant sesame seed oil in large quantities with the oil production process, thus making the presence of endogenous vanillin in pressed fragrant sesame seed oil. Therefore, it is inaccurate to use the detection of vanillin in pressed fragrant sesame seed oil as a criterion for "fake pressed fragrant sesame seed oil". In the future, more attention should be paid to the research on the upper limit of endogenous vanillin in pressed fragrant sesame seed oil.

**Key words:** pressed fragrant sesame seed oil; vanillin; lignin; formation mechanism

收稿日期: 2023-06-14; 修回日期: 2024-07-15

基金项目: 国家特色油料产业技术体系(CARS-14-1-29)

作者简介: 赵天培(1995), 女, 博士研究生, 研究方向为油脂化学与油料精深加工(E-mail) zhaotianpei1995@163.com。

通信作者: 刘华敏, 教授, 博士(E-mail) liuhuamin5108@163.com。

2021年4月21日国家市场监督管理总局公布了一起关于生产销售伪劣香油的案件, 这起案件中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<sup>[1]</sup>。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,全国掀起了检测芝麻香油中香兰素的风潮。然而,遗憾的是,检测结果表明香兰素在众多芝麻香油中都存在,从而给企业与社会带来众多负面影响。芝麻加工与检测行业从事人员与科研人员也都掀起了对芝麻香油中香兰素的重新认识与研究。

香兰素是一种天然植物香料,具有香荚兰豆香气及浓郁奶香,且香气稳定,在较高温度下不易挥发。近年来,关于香兰素在芝麻香油中是否是内源性的存在及其在芝麻加热过程中的形成机制的研究取得了重要的进展。本文以香兰素的合成为出发点,结合国内外及作者团队现有研究,对芝麻焙烤过程中香兰素形成机制的研究进行综述,旨在阐明芝麻香油中存在内源性香兰素的机制性原因,以期为芝麻香油中含有的内源性香兰素的迁移与转化提供参考,为芝麻香油的日常监管工作及芝麻香油产品质量提高提供依据。

## 1 香兰素简介

香兰素(Vanillin),化学名4-羟基-3-甲氧基-苯甲醛,又被称为香草醛或香草酚,分子式为 $C_8H_8O_3$ ,相对分子质量152.15。香兰素因具有丰富的奶香和独特的香草味、较好的稳定性和低毒性,并且在高温下不易挥发<sup>[2]</sup>而被当作调香剂和添加剂广泛应用于食品中<sup>[3]</sup>。香兰素能够增强食物的风味,赋予食物独特的香气和口感,被称作“食品香料之王”,是国际上认可的食品添加剂,常见于布丁、冰淇淋、奶粉、饼干、糖果和巧克力等多种食品中<sup>[4-6]</sup>。Goodner等<sup>[7]</sup>报道了在爆米花、挤压燕麦橙汁、百香果汁和葡萄酒中均存在香兰素,同时也报道了香兰素通常作为风味调节剂以微量的形式添加到牛奶巧克力中,但它却是商业产品中最强烈的香气化合物之一。此外,香兰素具有优良的抗氧化和抗菌性能,其作为食品添加剂在食品贮藏保鲜方面也有广泛的应用。Lee等<sup>[8]</sup>研究表明,香兰素不仅可增强海星明胶(SFG)薄膜的风味,而且含香兰素的SFG薄膜对单核增生李斯特菌具有抗菌活性。Shah等<sup>[9]</sup>研究发现,香兰素作为可食用涂层涂在番茄上可显著改善番茄质量,延长保质期。

香兰素作为一种重要的食品添加剂应用广泛,但当大量摄入这种风味增强剂时会引起头痛、恶心和呕吐等,甚至影响肝肾功能<sup>[10]</sup>。因此,我国国家标准委员会对香兰素在食品中的使用制定了一系列

标准。其中,GB 2760—2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》中规定,0~6个月婴幼儿配方食品中不得添加任何食品用香料,在较大婴儿和幼儿配方食品中香兰素的最大使用量为5 mg/100 mL,在婴幼儿谷类辅助食品中香兰素的最大使用量为7 mg/100 g,虽然香兰素是允许使用的食品用合成香料,但此国标规定包括植物油脂在内的一些食品中不得添加食品用香料、香精,因此香兰素不可以加入到芝麻油中使用。

## 2 香兰素的生产方法及形成机制

### 2.1 香兰素的生产方法

香兰素的需求随着应用领域的扩大而增加,现全球年需求量在15 000 t以上<sup>[11-12]</sup>。目前,市场上香兰素的生产方法可分为天然提取法、生物转化法和化学合成法。其中:天然提取法是传统的香兰素生产方法,主要是从香荚兰豆中提取,但由于香荚兰豆种植条件苛刻,无法大规模种植,且香兰素在香荚兰豆中的含量较低,使得提取过程难度大且成本高,无法满足市场需求,全世界不足1%的香兰素需求是由植物提取供应的<sup>[13]</sup>,所以天然香兰素市场价格极高,从1 200美元/kg到4 000美元/kg不等<sup>[14]</sup>。生物转化法通常是利用香荚兰植物组织或细胞,原核微生物如细菌、真核微生物如霉菌和酵母菌以及分离的酶作为生物催化剂,将天然前体物(如阿魏酸、木质素单体、丁香酚、异香酚和香草酸等)转化为香兰素<sup>[15-16]</sup>。相较于天然提取法,生物转化法具有成本低、生产周期短、稳定性高等优势,是近年来较为流行的香兰素生产方法。化学合成法是采用化学催化剂合成香兰素,包括多种不同的合成途径,如愈创木酚法、木质素法、松柏昔法、丁香酚法等,其中愈创木酚法和木质素法最为常用<sup>[12,17]</sup>。与天然来源相比,化学合成的香兰素价格低廉,约为15美元/kg。

### 2.2 木质素制备香兰素的机制

木质素是一种复杂的天然高分子化合物,主要存在于植物细胞壁中,与纤维素和半纤维素共同构成植物细胞壁的三维网络结构。通过降解木质素制备香兰素是香兰素合成研究的热点,全球每年大约20%的合成香兰素是以木质素为原料生产的<sup>[18]</sup>。以木质素为原料制备香兰素的方法包括化学合成法<sup>[19-21]</sup>以及生物转化法<sup>[16,22-24]</sup>,现对近年来文献中报道的一些方法及其制备过程进行简要概述。

Hosoya等<sup>[25]</sup>通过碱性好氧氧化木质素制备香兰素,在120℃、通氧、四丁基氢氧化铵( $Bu_4NOH$ )水溶液中降解杉木粉4 h,香兰素产率为23.2%(以

原料木质素含量为基准计),与相同原料的碱性硝基苯氧化产率相当(27.2%),通过进一步对木质素模型化合物的研究提出如下反应机制(见图1):碱催化木质素聚合物中间单元的 $\beta$ -醚键降解形成甘油端基,甘油端基被氧化成醛端基,香兰素从醛端基释放出来, $\text{Bu}_4\text{N}^+$ 在这一过程中通过抑制香兰素前

体的歧化而使其有效转化为香兰素。且后续研究发现,大尺寸的有机阳离子可有效促进木质素碱性好氧化生产香兰素<sup>[26]</sup>。与传统以木质素磺酸盐为原料制备香兰素所需170℃高温相比,该碱性好氧化木质素法反应条件温和,且可利用低硫材料,是一种较有前景的方法。

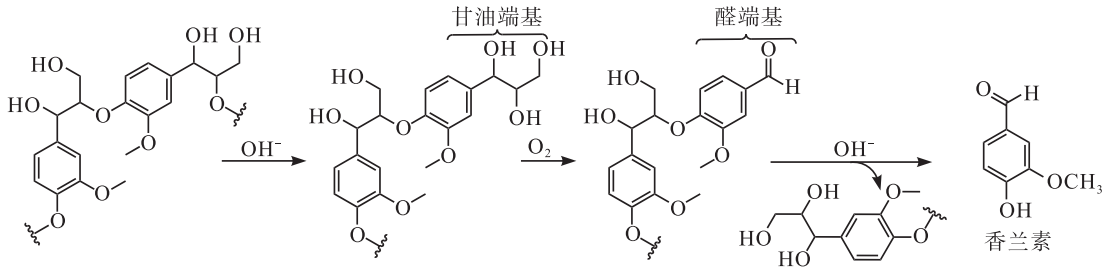


图1 碱性好氧化木质素制备香兰素反应机制

Fig. 1 Preparation of vanillin by alkaline aerobic oxidation of lignin

Biswas 等<sup>[27]</sup>分别采用  $\text{CaO}/\text{CeO}_2$ 、 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{CaO}/\text{ZrO}_2$  固体碱催化剂,在180℃下以甲醇和乙醇为溶剂对碱性木质素进行解聚,发现  $\text{CaO}/\text{CeO}_2$  和  $\text{CaO}/\text{ZrO}_2$  固体碱催化剂解聚效果较好,且醇溶剂选

择性地加速 $\beta$ -O-4键和C-C键断裂,在液化反应中能获得较高的香兰素收率,并给出了如下反应机制(图2)。

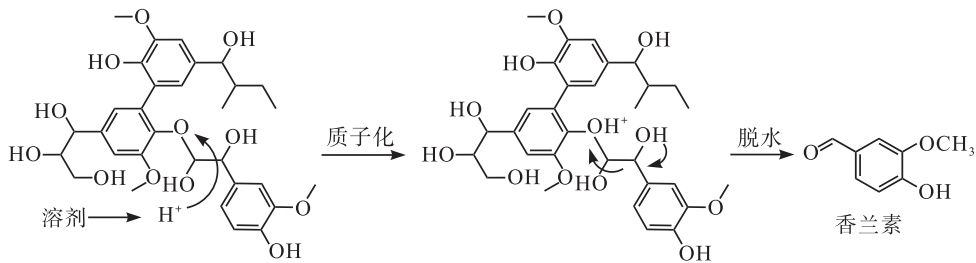


图2 固体碱催化剂在甲醇/乙醇溶液中解聚木质素制备香兰素反应机制

Fig. 2 Preparation of vanillin by depolymerizing lignin in methanol / ethanol solution with solid base catalyst

Patankar 等<sup>[28]</sup>采用2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧化物(2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-oxyl, TEMPO)制备的磁性可回收纳米催化剂  $\text{Fe}@ \text{MagTEMPO}$ ,以及氧化剂  $\text{NaClO}$  和  $\text{NaBr}$ ,在室温、常压环境中,以水为溶剂对硫酸盐木质素进行氧

化解聚,结果发现, $\text{Fe}@ \text{MagTEMPO}$  纳米催化剂具有游离胺基,能够为木质素氧化解聚时提供碱性环境,可代替传统木质素氧化解聚过程中碱的使用。该方法绿色环保,且香兰素收率高,其反应机制如图3所示。

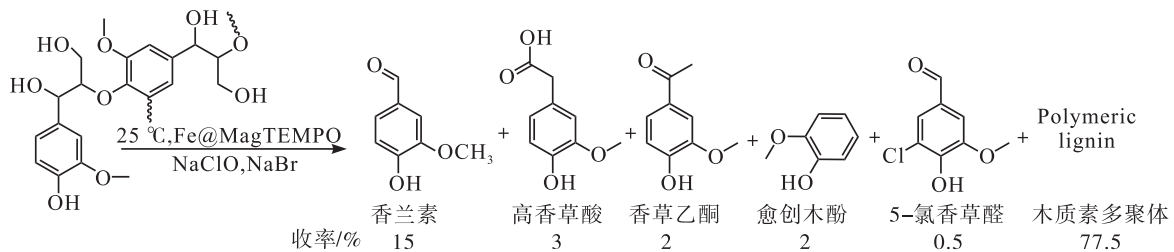


图3 采用  $\text{Fe}@ \text{MagTEMPO}$  催化剂氧化解聚硫酸盐木质素制备香兰素反应机制

Fig. 3 Preparation of vanillin by oxidative depolymerization of kraft lignin using the  $\text{Fe}@ \text{MagTEMPO}$  catalyst

Zirbes 等<sup>[29]</sup>开发了一种电化学解聚硫酸盐木质素选择性制备香兰素的方法,在160℃下使用活

性镍基电极对木质素进行电解,通过优化电解条件(电流密度、外加电荷、电极形态等)得到香兰素

的最佳收率为 4.2%，相当于硝基苯氧化木质素制备香兰素产率的 67%，此法用电代替有毒和昂贵的氧化剂，是生产生物基香兰素“绿色”技术的体

现。电化学解聚木质素制备香兰素反应机制如图 4 所示<sup>[29-30]</sup>。

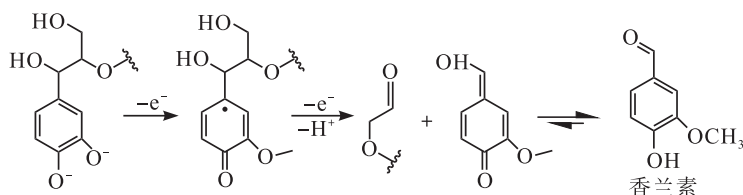


图 4 电化学解聚木质素制备香兰素反应机制

Fig. 4 Preparation of vanillin by electrochemical depolymerization of lignin

Ku 等<sup>[31]</sup>采用硫掺杂的多孔氮化碳光催化高选择性地将油茶壳木质素转化为香兰素，通过对模型化合物的研究揭示了天然木质素的降解机制：①光照使木质素结构中  $C_{\beta}$ -H 产生光生空穴生成以  $C_{\beta}$  为中心的自由基，当  $\cdot O_2^-$  和  $H^+$  加入时，进一步形成不稳定的六元环中间体，通过六元环过渡态的电子转移会导致  $H_2O$  的消除和  $C_{\alpha}-C_{\beta}$

和 O—O 键的断裂，从而形成苯甲醛类物质（如香兰素）和甲酸苯酯；②部分不稳定六元环中间体的  $C_{\alpha}-C_{\beta}$  键和  $C_{\beta}-O$  键同时断裂，生成苯甲醛类物质、甲酸和苯酚，生成的甲酸和苯酚进一步降解为  $CO_2$  和  $H_2O$ 。光催化解聚木质素制备香兰素反应机制如图 5 所示。

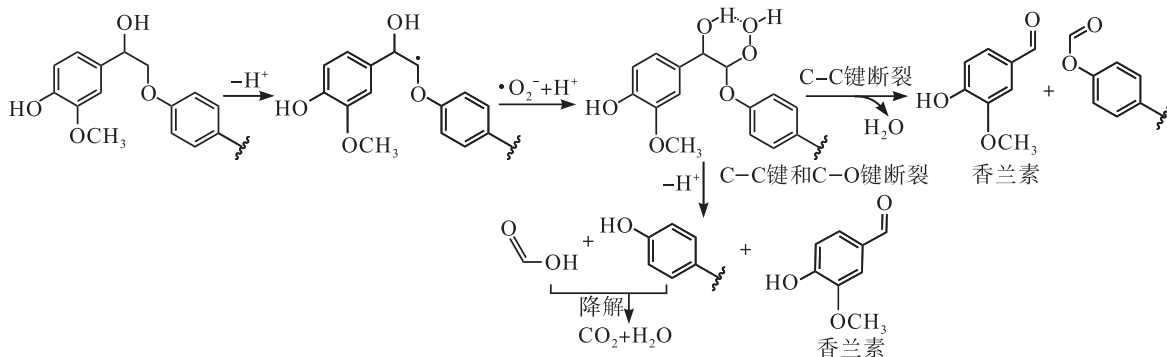


图 5 光催化解聚木质素制备香兰素反应机制

Fig. 5 Preparation of vanillin by photocatalytic depolymerization of lignin

通过对以上几种以木质素为原料化学合成香兰素方法的概述可以看出，木质素是转化为香兰素的前体物质，这些化学合成方法主要是使用氧化剂和催化剂在较温和的反应温度下（0 ~ 200 °C）使木质素单元结构间的连接键（C—C 键和 C—O 键）发生断裂，从而在其氧化解聚过程中脱水得到小分子化合物香兰素。

### 3 芝麻皮中木质素的结构

木质素是植物细胞壁的重要组分，占细胞壁的 18% ~ 35%<sup>[32]</sup>。木质素的基本结构单元是苯丙烷，其传统前体单元主要包括 3 种类型，分别是芥子醇（紫丁香基丙醇，S 型）、松柏醇（愈创木基丙醇，G 型）和对羟基肉桂醇（对羟基苯丙醇，H 型），这些结构单元间通过碳碳键（C—C）和醚键（C—O—C）连接在一起形成具有三维立体结构的无定型天然酚类聚合物。2012 年，研究人员在仙人掌科植物种皮中

发现了大量儿茶酚均聚物的存在，被认为是一种新型木质素即邻苯二酚木质素（C-木质素）<sup>[33]</sup>。传统木质素结构单元间的连接类型主要包括  $\beta-O-4$ 、 $\beta-\beta$ 、 $\beta-5$ 、 $\alpha-O-4$  和  $4-O-5$  等，而 C-木质素则是完全由苯二氧六环键（Benzodioxane）连接而成的线性高分子聚合物，其基本结构单元咖啡醇的  $\alpha$  位上，可以形成分子内环闭合的双醚键<sup>[34]</sup>。图 6 为木质素基本结构单元及不同类型的单元间连接键。

作者团队首次从芝麻皮中提取了磨木木质素（Milled wood lignin, MWL），并对其结构进行了鉴定。通过热裂解气质联用（Pyrolysis - gas chromatography/mass spectrometry, Py-GC/MS）对芝麻皮 MWL 在高温下生成的挥发性降解产物进行分析，发现芝麻皮 MWL 组分的热裂解衍生物结构单元除传统的 G-、S-、H-木质素衍生物外，还存在

儿茶酚及其衍生物的存在(可能来自 C-木质素的降解)。这意味着 C-木质素和 G/S-木质素在芝麻皮中共存的,其中,G-木质素衍生物占主导地位,

其次是 C-木质素和 S-木质素,所占比例最小的是 H-木质素。芝麻皮 MWL 组分的热裂解衍生物结构单元组成如图 7 所示。

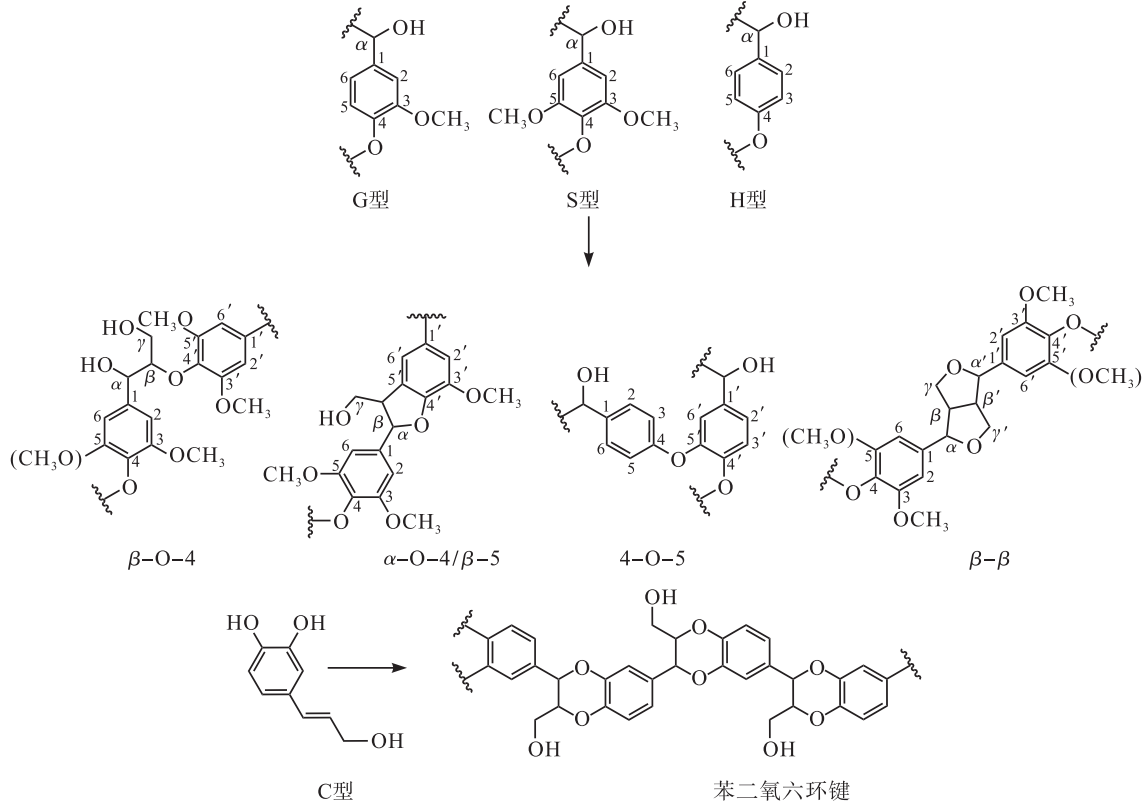


图 6 木质素基本结构单元及不同类型的单元间连接键

Fig. 6 Lignin basic structural units and different types of interunit connecting bonds

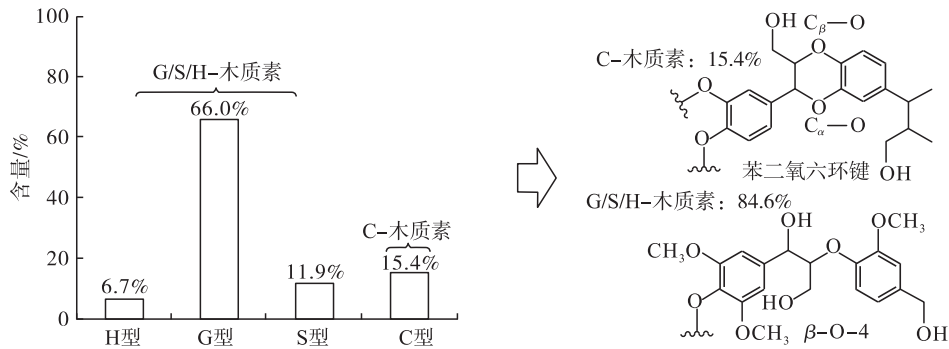


图 7 Py-GC/MS 分离的芝麻皮 MWL 组分的热裂解衍生物结构单元组成<sup>[35]</sup>

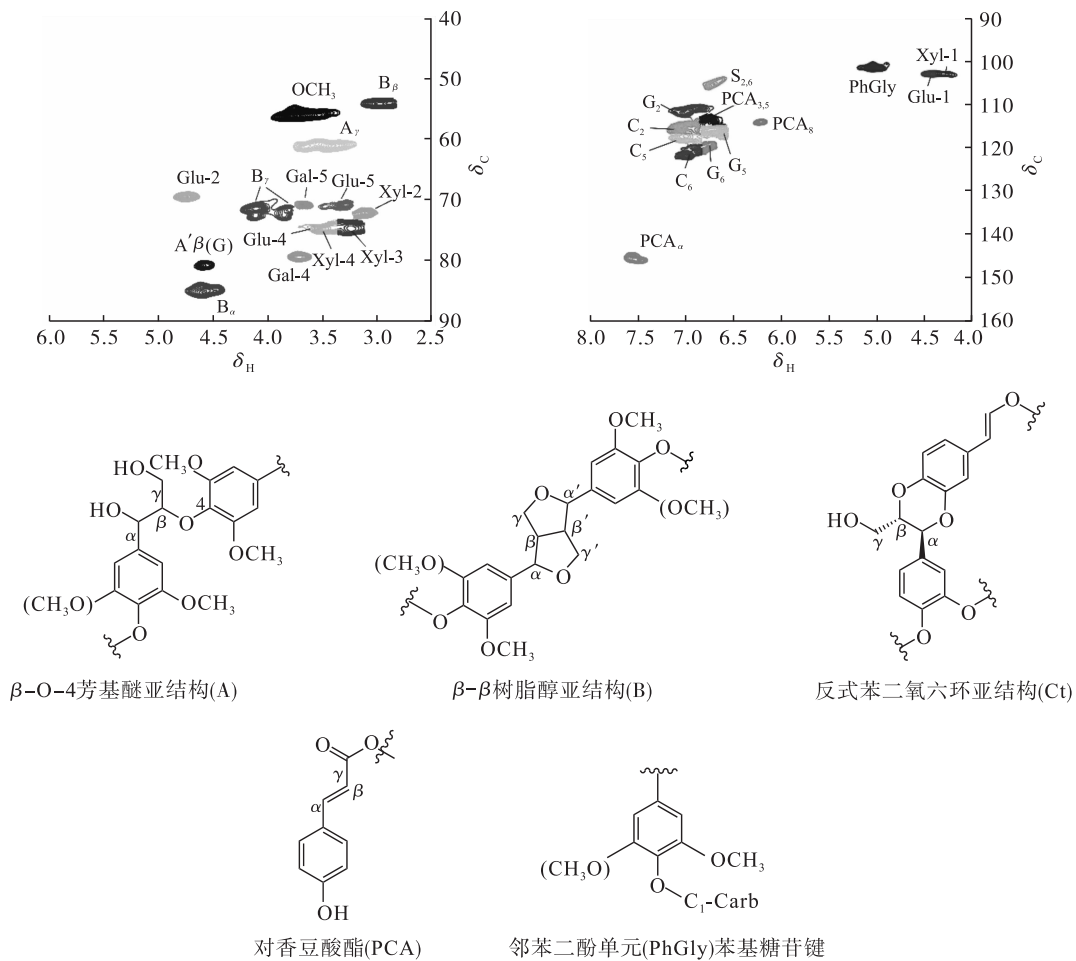
Fig. 7 Structural unit composition of the MWL components in sesame hull isolated from Py-GC/MS<sup>[35]</sup>

芝麻皮 MWL 的二维异核单量子核磁共振光谱(2D HSQC NMR)图谱以及从中鉴别出来的结构单元和连接键如图 8 所示(其对应的结构分析参考之前的报道<sup>[36-39]</sup>)。

由图 8 可知,在二维核磁共振光谱的侧链区域( $\delta_c/\delta_h$  50~90/2.5~6.0),可以观察到  $\beta$ -芳基醚键( $\beta$ -O-4, A)、树脂醇键( $\beta$ - $\beta$ , B)以及 C-木质素独有的苯二氧六环键(Ct)的相关信号(由于核磁信号放大倍数和 Ct 信号较弱的原因,在给出的侧链

区图谱中未标出)。在二维核磁共振光谱的芳香区( $\delta_c/\delta_h$  90~160/6.0~8.0),可以观察到不同木质素结构单元(包括 G 型、S 型和 H 型和 C 型)以及对香豆酸酯(PCA)的相关信号,这与 Py-GC/MS 得到的结果基本相似。通过系列的表征,作者团队首次揭示了芝麻皮木质素的结构,芝麻皮中除了存在 3 种传统的木质素单体类型(G 型、S 型和 H 型)外,还存在着 C-木质素单体,其中所占比例最大的是 G 型,然后依次是 C 型、S 型和 H 型。





注: Xyl, Gal 和 Glu 分别代表木糖、半乳糖和葡萄糖  
 Note: Xyl, Gal, and Glu represent xylose, galactose and glucose, respectively

图 8 芝麻皮 MWL 的 2D HSQC NMR 图谱及主要亚结构<sup>[35]</sup>

Fig. 8 2D HSQC NMR spectra of MWL isolated from sesame hull and the main sub-structure identified<sup>[35]</sup>

#### 4 芝麻香油中内源性香兰素来源

芝麻香油掺假检验中曾以检出香兰素作为“假香油”的判定标准,事实上,芝麻香油同其他种子油<sup>[40-43]</sup>一样,存在天然香兰素。先前有文献报道在芝麻香油的挥发性成分中检测到一定浓度的香兰素<sup>[44-45]</sup>,最新的文献研究也已证实香兰素为芝麻香油中的内源性物质<sup>[46-47]</sup>。刘川等<sup>[46]</sup>在以压榨法制取芝麻香油前,在未经处理的芝麻原料中检测到一定含量的香兰素(198.6  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ),而芝麻经高温焙炒(180~190  $^{\circ}\text{C}$  炒制 20~30 min)后香兰素含量显著升高,达到 862.6  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,且最终制得的成品芝麻香油中也含有较高含量的香兰素(624.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ),说明除芝麻自身所含的少量香兰素可能会随制油工艺迁移至芝麻香油中外,芝麻中还含有香兰素的前体物质,在芝麻经高温焙烤过程中转化为香兰素,随后在制油过程中迁移至芝麻油中,且这种前体物质的转化是芝麻香油中天然香兰素的主要来源。通过对木质素结构、芝麻皮中木质素结构以及以木质素为原

料制备香兰素研究的概述,不难推测出这种前体物质是芝麻皮中存在的木质素。此外,作者团队前期研究发现,芝麻皮焙烤后酚类物质含量(44.5%~66.0%)相较于焙烤前(17.6%)大幅度增加<sup>[48]</sup>,且这些酚类物质与整粒芝麻焙烤后油中酚类化合物一致<sup>[49-50]</sup>。作者团队进一步对焙烤后的芝麻皮木质素热解产物进行分析,证实了这些酚类化合物源于芝麻皮木质素的热降解,并在热解产物中发现有大量香兰素生成<sup>[51-53]</sup>,芝麻皮木质素经 190  $^{\circ}\text{C}$  焙烤后的热解产物中香兰素生成量为 2 266.4  $\mu\text{g}/100 \text{ mg}$ <sup>[53]</sup>。

工业上,芝麻焙烤工艺的温度一般在 200  $^{\circ}\text{C}$  左右,但焙烤初期其表面接触温度可达到 300  $^{\circ}\text{C}$ 。另外,木质素的热降解机制复杂,但主要转化温度在 180~400  $^{\circ}\text{C}$  之间<sup>[54]</sup>。芝麻皮中约含 13.9% 的木质素<sup>[35]</sup>,作者团队发现,其中大部分是 G/S-木质素。对于传统 G/S-木质素,其  $\beta$ -O-4 型 C-O 醚键具有较低的热稳定性<sup>[55]</sup>,200  $^{\circ}\text{C}$  以上即可发生断裂<sup>[56]</sup>,从而引起酚类单体或低聚化合物的释放。作

者团队研究发现,芝麻皮经焙烤后其MWL组分热解产物中产生了大量愈创木酚型结构衍生得到的化合物(如香兰素等),但随芝麻皮焙烤温度升高,MWL组分热解产物中包括香兰素在内的G型化合物含量有所下降<sup>[52]</sup>,通过直接对芝麻皮中的MWL组分焙烤后的热解产物进一步研究发现,香兰素含量有相同的变化趋势<sup>[53]</sup>。这可能是由于温度刚开始升高时,木质素结构的苯基丙烷侧链发生断裂,生成包括香兰素在内的G型酚类化合物,但当温度进一步升高时,这些化合物又会进一步裂解,从而导致含量下降<sup>[51-52]</sup>。其他研究人员也曾报道木质素的苯基丙烷侧链在230~260℃的较低温度范围内发生降解,形成甲基、乙基、乙烯基愈创木酚和香兰素<sup>[57]</sup>,在240~260℃下木质素模型化合物阿魏酸中的丙烯侧链的降解也有类似的结果<sup>[58]</sup>。

此外,木质素在高温焙烤环境中会普遍脱水,而脱水能够得到具有不饱和侧链的一系列热解产物如香兰素等<sup>[59-60]</sup>。与用木质素化学合成香兰素途径相似,焙烤提供较高温,在未使用氧化剂和催化剂的条件下使木质素解聚,最终脱水生成香兰素。综上,芝麻中木质素在焙烤过程中发生热降解产生的香兰素是芝麻香油中内源性香兰素的主要来源。

## 5 结束语

香兰素虽然作为一种食品添加剂被广泛应用于食品中,但是国家规定不得在食用植物油中添加。芝麻自身含有少量的香兰素,在芝麻焙烤加工过程中,芝麻皮中的木质素作为香兰素的重要前体物质,在热作用条件下降解形成大量的香兰素,这些降解形成的香兰素会随着制油过程迁移至芝麻香油中,从而使得芝麻香油中存在内源性香兰素,因此将检出香兰素作为“假香油”的判定标准是不准确的。

然而,目前的研究虽然揭示了香兰素在芝麻中内源性的存在,但是芝麻香油中自身所产生香兰素的上限量还不清楚,且香兰素在芝麻香油中对其风味、安全及质量品质的影响也未见报道。因此,未来关于芝麻中香兰素的研究应集中于调查芝麻香油中内源性香兰素的上限量,及揭示香兰素对芝麻香油风味、安全及质量品质的影响机制,为更好地服务于芝麻香油质量品质的检测及为芝麻油的食用安全提供重要的理论依据。

## 参考文献:

[1] 芝麻油消费提示[J]. 福建质量技术监督, 2021(5): 43.  
[2] 李娅娅. 以木质素基化合物为原料制备香兰素的高效催化体系的构建[D]. 山东青岛: 青岛科技大学, 2022.  
[3] ZHAO D, JIANG Y, SUN J, et al. Elucidation of the anti-

inflammatory effect of vanillin in LPS-activated THP-1 cells[J]. J Food Sci, 2019, 84(7): 1920-1928.  
[4] 吕佳煜, 宋莎莎, 冯叙桥, 等. 香兰素在食品贮藏保鲜中的应用研究进展[J]. 食品科学, 2015, 36(17): 305-309.  
[5] BANERJEE G, CHATTOPADHYAY P. Vanillin biotechnology: The perspectives and future[J]. J Sci Food Agric, 2019, 99(2): 499-506.  
[6] YARDIM Y, GÜLCAN M, ŞENTÜRK Z. Determination of vanillin in commercial food product by adsorptive stripping voltammetry using a boron-doped diamond electrode[J]. Food Chem, 2013, 141(3): 1821-1827.  
[7] GOODNER K L, JELLA P, ROUSEFF R L. Determination of vanillin in orange, grapefruit, tangerine, lemon, and lime juices using GC-olfactometry and GC-MS/MS[J]. J Agric Food Chem, 2000, 48(7): 2882-2886.  
[8] LEE K Y, LEE J H, YANG H J, et al. Characterization of a starfish gelatin film containing vanillin and its application in the packaging of crab stick[J]. Food Sci Biotechnol, 2016, 25(4): 1023-1028.  
[9] SHAH S Z, PHEBE D, JAAFAR J N, et al. Combining chitosan and vanillin to retain postharvest quality of tomato fruit during ambient temperature storage[J/OL]. Coatings, 2020, 10(12): 1222[2023-06-14]. <https://doi.org/10.3390/coatings10121222>.  
[10] 孙雪梅, 许强, 孙晓萌, 等. 高效液相色谱法同时测定奶味饮料中的香兰素和乙基香兰素[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(17): 6023-6027.  
[11] MA Q, LIU L, ZHAO S, et al. Biosynthesis of vanillin by different microorganisms: A review [J/OL]. World J Microbiol Biotechnol, 2022, 38(3): 40[2023-06-14]. <https://doi.org/10.1007/s11274-022-03228-1>.  
[12] MARTĂU G A, CĂLINOIU L F, VODNAR D C. Bio-vanillin: Towards a sustainable industrial production[J]. Trends Food Sci Technol, 2021, 109: 579-592.  
[13] CHATTOPADHYAY P, BANERJEE G, SEN S K. Cleaner production of vanillin through biotransformation of ferulic acid esters from agroresidue by *Streptomyces sannanensis*[J]. J Clean Prod, 2018, 182: 272-279.  
[14] JIANG W K, CHEN X Y, FENG Y F, et al. Current status, challenges, and prospects for the biological production of vanillin[J/OL]. Fermentation, 2023, 9(4): 389[2023-06-14]. <https://doi.org/10.3390/fermentation9040389>.  
[15] SAINSBURY P D, MINEYEVA Y, MYCROFT Z, et al. Chemical intervention in bacterial lignin degradation pathways: Development of selective inhibitors for intradiol and extradiol catechol dioxygenases[J]. Bioorg Chem, 2015, 60: 102-109.

- [16] ZHAO X, ZHANG Y, JIANG H, et al. Efficient vanillin biosynthesis by recombinant lignin – degrading bacterium *Arthrobacter* sp. C2 and its environmental profile via life cycle assessment[J/OL]. *Bioresour Technol*, 2022, 347: 126434 [2023 – 06 – 14]. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126434>.
- [17] ARYA S S, ROOKES J E, CAHILL D M, et al. Vanillin: A review on the therapeutic prospects of a popular flavouring molecule[J]. *Adv Tradit Med*, 2021, 21(3): 1 – 17.
- [18] KHWANJAIKUN N, AMORNRAKSA S, SIMASATITKUL L, et al. Techno – economic analysis of vanillin production from kraft lignin: Feasibility study of lignin valorization [J/OL]. *Bioresour Technol*, 2020, 299: 122559 [2023 – 06 – 14]. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122559>.
- [19] MANASSA A, SEESURIYACHAN P. Valorization of alkaline lignin and optimization of vanillin production by heterogeneous Fenton – type catalysts [J]. *Biomass Convers Biorefin*, 2021, 11(3): 1029 – 1039.
- [20] JEON W, CHOI I H, PARK J Y, et al. Alkaline wet oxidation of lignin over Cu – Mn mixed oxide catalysts for production of vanillin[J]. *Catal Today*, 2020, 352: 95 – 103.
- [21] RAWAT S, GUPTA P, SINGH B, et al. Molybdenum – catalyzed oxidative depolymerization of alkali lignin: Selective production of vanillin[J/OL]. *Appl Catal A – Gen*, 2020, 598: 117567 [2023 – 06 – 14]. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117567>.
- [22] DAVIS K M, ROVER M, BROWN R C, et al. Recovery and utilization of lignin monomers as part of the biorefinery approach[J/OL]. *Energies*, 2016, 9(10): 808 [2023 – 06 – 14]. <https://www.mdpi.com/1996-1073/9/10/808>.
- [23] BARBOSA E D, PERRONE D, VENDRAMINI A L D, et al. Vanillin production by *Phanerochaete chrysosporium* grown on green coconut agro – industrial husk in solid state fermentation[J]. *Bioresources*, 2008, 3(4): 1042 – 1050.
- [24] KARODE B, PATIL U, JOBANPUTRA A. Biotransformation of low cost lignocellulosic substrates into vanillin by white rot fungus, *Phanerochaete chrysosporium* NCIM 1197 [J]. *India J Biotechnol*, 2013, 12(2): 281 – 283.
- [25] HOSOYA T, YAMAMOTO K, MIYAFUJI H, et al. Selective production of bio – based aromatics by aerobic oxidation of native soft wood lignin in tetrabutylammonium hydroxide[J]. *RSC Adv*, 2020, 10(33): 19199 – 19210.
- [26] HOSOYA T, KAWASE K, HIRANO Y, et al. Alkaline aerobic oxidation of native softwood lignin in the presence of Na<sup>+</sup> – cyclic polyether complexes [J]. *J Wood Chem Technol*, 2022, 42(1): 1 – 14.
- [27] BISWAS B, KUMAR A, KRISHNA B B, et al. Effects of solid base catalysts on depolymerization of alkali lignin for the production of phenolic monomer compounds [J]. *Renew Energ*, 2021, 175: 270 – 280.
- [28] PATANKAR S C, LIU L Y, JI L, et al. Isolation of phenolic monomers from kraft lignin using a magnetically recyclable TEMPO nanocatalyst[J]. *Green Chem*, 2019, 21(4): 785 – 791.
- [29] ZIRBES M, QUADRI L L, BREINER M, et al. High – temperature electrolysis of kraft lignin for selective vanillin formation[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8(19): 7300 – 7307.
- [30] SMITH C Z, UTLEY J H P, HAMMOND J K. Electro – organic reactions. Part 60 [1]. The electro – oxidative conversion at laboratory scale of a lignosulfonate into vanillin in an FM01 filter press flow reactor: Preparative and mechanistic aspects[J]. *J Appl Electrochem*, 2011, 41(4): 363 – 375.
- [31] KU C, GUO H, LI K, et al. One – step fabrication of mesoporous sulfur – doped carbon nitride for highly selective photocatalytic transformation of native lignin to monophenolic compounds[J/OL]. *Chinese Chem Lett*, 2023, 34(1): 107298 [2023 – 06 – 14]. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2022.03.021>.
- [32] LENG E W, GUO Y L, CHEN J W, et al. A comprehensive review on lignin pyrolysis: Mechanism, modeling and the effects of inherent metals in biomass[J/OL]. *Fuel*, 2022, 309: 122102 [2023 – 06 – 14]. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122102>.
- [33] CHEN F, TOBIMATSU Y, HAVKIN – FRENKEL D, et al. A polymer of caffeyl alcohol in plant seeds[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2012, 109(5): 1772 – 1777.
- [34] 刘春泉. 蓖麻 C 型木质素在低共熔溶剂中的催化氢解 [D]. 北京: 北京林业大学, 2021.
- [35] HE M K, HE Y L, LI Z Q, et al. Structural characterization of lignin and lignin – carbohydrate complex (LCC) of sesame hull[J]. *Int J Biol Macromol*, 2022, 209(pt a): 258 – 267.
- [36] ZIKELI F, TERS T, FACKLER K, et al. Wheat straw lignin fractionation and characterization as lignin – carbohydrate complexes[J]. *Ind Crop Prod*, 2016, 85: 309 – 317.
- [37] DEL RÍO J C, PRINSEN P, CADENA E M, et al. Lignin – carbohydrate complexes from sisal (*Agave sisalana*) and abaca (*Musa textilis*): Chemical composition and structural modifications during the isolation process[J].



- Planta, 2016, 243(5): 1143 – 1158.
- [38] CHEN F, TOBIMATSU Y, JACKSON L, et al. Novel seed coat lignins in the Cactaceae: Structure, distribution and implications for the evolution of lignin diversity[J]. Plant J, 2013, 73(2): 201 – 211.
- [39] WEN J L, SUN S L, XUE B L, et al. Quantitative structural characterization of the lignins from the stem and pith of bamboo (*Phyllostachys pubescens*) [J]. Holzforschung, 2013, 67(6): 613 – 627.
- [40] CHBANI M, MATTHÄUS B, CHARROUF Z, et al. Characterization of phenolic compounds extracted from cold pressed Cactus (*Opuntia ficus-indica* L.) seed oil and the effect of roasting on their composition [J/OL]. Foods, 2020, 9(8): E1098 [2023 – 06 – 14]. <https://doi.org/10.3390/foods9081098>.
- [41] NARVÁEZ – CUENCA C E, INAMPUES – CHARFUELAN M L, HURTADO – BENAVIDES A M, et al. The phenolic compounds, tocopherols, and phytosterols in the edible oil of guava (*Psidium guava*) seeds obtained by supercritical CO<sub>2</sub> extraction [J/OL]. J Food Compos Anal, 2020, 89: 103467 [2023 – 06 – 14]. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2020.103467>.
- [42] MOHAMMAD N A, ANWAR F, MEHMOOD T, et al. Phenolic compounds, tocochromanols profile and antioxidant properties of winter melon [*Benincasa hispida* (Thunb.) Cogn.] seed oils [J]. J Food Meas Charact, 2019, 13(2): 940 – 948.
- [43] 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.
- [44] 尹文婷, 马雪婷, 汪学德. 不同工艺芝麻油的挥发性成分分析和感官评价[J]. 中国油脂, 2019, 44(12): 8 – 13.
- [45] AGYEMANG D, BARDSLEY K, BROWN S, et al. Identification of 2 – ethyl – 4 – methyl – 3 – thiazoline and 2 – isopropyl – 4 – methyl – 3 – thiazoline for the first time in nature by the comprehensive analysis of sesame seed oil [J]. J Food Sci, 2011, 76(3): C385 – C391.
- [46] 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 – 114, 119.
- [47] WANG M, LU Y, YANG Y, et al. Source identification of vanillin in sesame oil by HPLC – MS/MS [J/OL]. Food Control, 2023, 143: 109283 [2023 – 06 – 14]. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2022.109283>.
- [48] 姚永刚. 不同焙炒条件下芝麻皮细胞壁多糖的结构变化研究 [D]. 郑州: 河南工业大学, 2021.
- [49] YIN W T, MA X T, LI S J, et al. Comparison of key aroma – active compounds between roasted and cold – pressed sesame oils [J/OL]. Food Res Int, 2021, 150(pt a): 110794 [2023 – 06 – 14]. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2021.110794>.
- [50] CHEN Y, LIN H, LIN M, et al. Effect of roasting and *in vitro* digestion on phenolic profiles and antioxidant activity of water – soluble extracts from sesame [J/OL]. Food Chem Toxicol, 2020, 139: 111239 [2023 – 06 – 14]. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2020.111239>.
- [51] 贺孟轲. 芝麻皮木质素焙烤热降解及其产物对芝麻油氧化稳定性的影响 [D]. 郑州: 河南工业大学, 2023.
- [52] QIN Z, ZHAO T P, HE M K, et al. Chemical and structural transformations of lignin in sesame seed hull during roasting [J/OL]. Int J Biol Macromol, 2024: 134121 [2023 – 06 – 14]. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.134121>.
- [53] QIN Z, HE M K, LIU H M, 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 [2023 – 06 – 14]. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2023.115479>.
- [54] COLLARD F X, BLIN J. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin [J]. Renew Sust Energ Rev, 2014, 38: 594 – 608.
- [55] BREŽNÝ R, ŠURINA I, KOŠÍK M, et al. Low – temperature thermolysis of lignins – II. Thermofractography and thermal – analysis of  $\beta$  – O – 4 model compounds [J]. Holzforschung, 1984, 38(1): 19 – 24.
- [56] GAREDEW M, LIN F, SONG B, et al. Greener routes to biomass waste valorization: Lignin transformation through electrocatalysis for renewable chemicals and fuels production [J]. Chem Sus Chem, 2020, 13(17): 4214 – 4237.
- [57] FIDDLER W, PARKER W E, WASSERMAN A E, et al. Thermal decomposition of ferulic acid [J]. J Agric Food Chem, 1967, 15(5): 757 – 761.
- [58] BREBU M, VASILE C. Thermal degradation of lignin: A review [J]. Cell Chem Technol, 2010, 44(9): 353 – 363.
- [59] SIPILÄ K, KUOPPALA E, FAGERNÄS L, et al. Characterization of biomass – based flash pyrolysis oils [J]. Biomass Bioenergy, 1998, 14(2): 103 – 113.
- [60] MEIER D, FAIX O. State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials: A review [J]. Bioresour Technol, 1999, 68(1): 71 – 77.