

高效液相色谱法测定芝麻 和芝麻酱中草酸的含量

王丹阳¹, 吴珍珍², 史海明², 安红周¹, 姜元荣^{1,2}

(1. 河南工业大学 粮油食品学院, 郑州 450001; 2. 丰益(上海)生物技术研发中心有限公司, 上海 200137)

摘要:旨在为芝麻及其制品中草酸检测方法的开发提供参考,建立了一种高效液相色谱法测定芝麻和芝麻酱中草酸含量的方法。对草酸提取条件和液相色谱条件进行了优化,进行了方法学验证,并测定了实际样品中草酸含量。结果表明:优化的草酸提取条件为采用 80℃ 水浴加热提取,提取液为 1.0 mol/L 盐酸溶液,料液比 1:10,提取 2 次,每次提取时间 10 min;优化的液相色谱条件为 Agilent Zorbax SB-Aq 色谱柱(4.6 mm×250 mm, 5 μm),流动相为 0.1% 磷酸溶液,流速 0.5 mL/min;在最优色谱条件下,草酸在 10~2 000 μg/mL 质量浓度范围内具有良好的线性关系($r^2 \geq 0.999 0$),方法的检出限和定量限分别为 0.083 mg/g 和 0.250 mg/g(以脱脂样品质量计),日内和日间精密度(相对偏差标准)均小于 1%,脱脂芝麻样品中草酸加标回收率为 94.4%~107.5%,脱脂芝麻酱样品中草酸加标回收率为 90.9%~99.7%;芝麻中草酸含量范围为 12.12~24.15 mg/g,芝麻酱中草酸含量范围为 17.59~25.35 mg/g。综上,所建立的方法精密度良好、准确度高,可应用于芝麻及芝麻酱中草酸含量的检测。

关键词:高效液相色谱法;芝麻;芝麻酱;草酸;定量检测

中图分类号:TS207.3;O657.7+2 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2025)04-0133-07

Determination of oxalic acid in sesame seed and sesame paste by high performance liquid chromatography

WANG Danyang¹, WU Zhenzhen², SHI Haiming²,
AN Hongzhou¹, JIANG Yuanrong^{1,2}

(1. College of Food Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China;
2. Wilmar Biotechnology Research and Development Center (Shanghai) Co., Ltd., Shanghai 200137, China)

Abstract: Aiming to provide reference for the development of oxalic acid detection methods in sesame seed and sesame products, a high performance liquid chromatography method was established to determine the content of oxalic acid in sesame seed and sesame paste. The extraction conditions for oxalic acid and liquid chromatography conditions were optimized, and the methodology was validated. The oxalic acid content in actual samples was also determined. The results showed that the optimal oxalic acid extraction conditions were as follows: extraction by heating in an 80℃ water bath, 1.0 mol/L hydrochloric acid solution as extraction solution, material to liquid ratio 1:10, extraction times twice, and each extraction time 10 min. The optimized liquid chromatography conditions were an Agilent Zorbax SB-Aq column (4.6 mm×250 mm, 5 μm), with a mobile phase of 0.1% phosphoric acid solution and a flow rate of 0.5 mL/min. Under the optimal chromatography conditions, oxalic acid exhibited a good

linear relationship ($r^2 \geq 0.999 0$) within the mass concentration range of 10~2 000 μg/mL. The detection limit and quantification limit of the method were 0.083 mg/g and 0.250 mg/g (based on the mass of defatted sample), respectively.

收稿日期:2023-11-21;修回日期:2024-11-03

作者简介:王丹阳(1998),女,硕士研究生,研究方向为芝麻酱中滋味物质的研究(E-mail) yang09072021@163.com。

通信作者:姜元荣,研究员(E-mail) jiangyuanrong@cn.wilmar-intl.com。

The relative standard deviation of both intra – and inter – day precision were less than 1%. The spiked recovery rates in defatted sesame seed and sesame paste samples were 94.4% – 107.5%, and 90.9% – 99.7%, respectively. The oxalic acid content in sesame seed was 12.12 – 24.15 mg/g, and the oxalic acid content in sesame paste was 17.59 – 25.35 mg/g. In conclusion, the established method has good precision and high accuracy, and can be applied to the detection of oxalic acid content in sesame seed and sesame paste.

Key words: HPLC; sesame seed; sesame paste; oxalic acid; quantitative detection

芝麻 (*Sesamum indicum* L.), 又称油麻、脂麻, 属一年生草本植物, 主要种植在亚洲和非洲, 是一种重要的油料作物^[1]。近年来, 芝麻及其制品因其营养和保健价值而受到越来越多的关注^[2]。芝麻中含有丰富的脂肪、蛋白质、维生素和矿物质^[3], 还含有芝麻酚、芝麻素等多种活性成分^[4], 具有抗氧化、抗衰老、降胆固醇、增强肝功能和抗高血压等药理活性^[5]。芝麻因其高油脂和高蛋白质含量而被广泛用于生产芝麻油和芝麻酱^[6], 具有较高的经济价值。芝麻酱是芝麻经高温焙炒后研磨制成的一种调味品, 其丰富浓郁的香气深受人们的喜爱, 但以带皮芝麻为原料制备的芝麻酱口感稍显苦涩, 会给消费者带来一些不愉悦的体验, 这是因为芝麻皮中含有大量的草酸和纤维等抗营养物质^[7-8]。草酸又名乙二酸, 是一种由细菌、真菌和植物自然合成的化合物^[9]。植物通过生物矿化反应将草酸转化为草酸钙^[10-11], 导致草酸钙在植物组织中不断积累^[12], 如黄瓜、菠菜、绿茶/红茶、菠萝、甜瓜和可可等^[13-15]。过量摄入草酸或草酸钙可能引发关节炎、低血钙、膀胱结石和肾结石等疾病^[13,16]。芝麻中的草酸大部分以草酸钙的形式存在, 而草酸钙是造成芝麻酱苦涩味的主要原因之一^[17]。

食品中草酸的测定方法主要有色谱法(液相色谱法、气相色谱法和离子色谱法)、分光光度法、滴定法、酶法等^[18-19]。传统的分光光度法和滴定法存在操作烦琐、耗时长、重复性差、灵敏度低、回收率差等缺点, 而液相色谱法灵敏度高、重复性好、操作简便快捷, 其检出限和回收率等指标均优于传统方法。周昉等^[20]采用高效液相色谱法测定番木瓜中草酸含量为 17.2 ~ 69.0 mg/kg, 方法的加标回收率为 88.6% ~ 90.5%; 郝蔚霞^[21]使用高效液相色谱法对菠菜、黄瓜、橘子和苹果中的草酸进行了定量, 方法的加标回收率在 98.0% ~ 105.3% 之间。

目前, 关于芝麻等油料中草酸检测方法的报道较少, 且无统一的检测标准, 特别是尚无高效液相色谱法测定芝麻及其制品中草酸含量的报道。因此,

建立一种操作简单快速、准确可靠的草酸检测方法是监测和控制芝麻及其制品中草酸含量的重要前提。本研究采用高效液相色谱法测定芝麻及芝麻酱中草酸含量, 分别对草酸提取和液相色谱条件进行了优化, 进行了方法学验证, 并对实际样品进行了测定, 以期为芝麻及其制品中草酸检测方法的开发提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

20 种芝麻, 由益海嘉里粮油(青岛)有限公司提供; 10 种芝麻酱, 购自超市。所有芝麻及芝麻酱样品均在常温下储存。

乙腈、磷酸、甲醇, 均为色谱纯, 上海安谱实验科技有限公司; 盐酸、硫酸, 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 草酸标准品, 阿拉丁生化科技有限公司; 石油醚(30 ~ 60 °C), 分析纯, 上海泰坦科技有限公司。

1.1.2 仪器与设备

Agilent1200 高效液相色谱仪(紫外检测器), 安捷伦科技(美国)有限公司; IKA A11 粉碎机, 广州仪科实验室技术有限公司; SK 250HP 超声波清洗器, 上海科导超声仪器有限公司; TDZ5 - WS 离心机, 湖南湘仪有限公司; THZ - 82 台式恒温振荡器, 常州诺记仪器有限公司; DF - 101S 集热式恒温加热磁力搅拌器, 巩义市予华仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 草酸含量的测定

1.2.1.1 草酸的提取

将芝麻样品粉碎, 取芝麻粉或芝麻酱按料液比 1:4 加入正己烷, 于室温浸泡脱脂 2 次, 离心, 将沉淀过夜挥发干溶剂后粉碎, 过 0.425 mm (40 目) 筛。称取 2 g 左右粉碎过筛样品于 200 mL 烧杯中, 加入 20 mL 1.0 mol/L 的盐酸溶液混匀, 在 80 °C 下水浴加热 10 min, 以 4 000 r/min 离心 10 min, 取上清液, 重复提取 2 次, 合并上清液, 定容至 50 mL, 过

0.22 μm 滤膜后上机检测。

1.2.1.2 液相色谱条件

Agilent Zorbax SB – Aq 色谱柱 (4.6 mm $\times$ 250 mm, 5 μm), 检测波长 210 nm, 柱温 25 $^{\circ}\text{C}$, 流动相为 0.1% 磷酸溶液, 流速 0.5 mL/min, 进样量 10 μL , 总运行时间 12 min。

1.2.2 方法学验证

1.2.2.1 标准溶液的配制

准确称取 0.2 g 草酸标准品, 加水溶解并定容至 100 mL, 配制成质量浓度为 2 000 $\mu\text{g/mL}$ 标准储备液, 将标准储备液进一步稀释至质量浓度分别为 10、250、500、1 000、1 500、2 000 $\mu\text{g/mL}$ 。

1.2.2.2 线性范围及灵敏度

按 1.2.1.2 方法对不同质量浓度梯度的草酸标准溶液进行测定, 以峰面积为纵坐标 (Y), 草酸标准溶液质量浓度为横坐标 (X), 绘制标准曲线, 得到标准曲线方程。

对空白样品进行加标, 分别以信噪比 (S/N) 为 3 和 10 确定检出限 (LOD) 和定量限 (LOQ)。

1.2.2.3 精密度和加标回收率

精密度的通过日内和日间稳定性来衡量。对于日内稳定性, 在 1 d 内对 3 份样品溶液进行 6 次重复检测, 计算相对标准偏差 (RSD)。对于日间稳定性, 在连续 3 d 内检测样品溶液 (一式三份), 计算 RSD。

通过加标回收率来评价准确性。取脱脂样品测定其中的草酸含量, 取 3 个水平 (80%、100% 和 120%) 的草酸标准溶液, 在水浴加热之前分别添加到已知草酸含量的脱脂样品中, 测定加标后样品的草酸含量, 计算加标回收率。每个水平重复 3 次。

1.2.3 含油率的测定

含油率按 GB 5009.6—2016 测定。

1.2.4 数据处理与分析

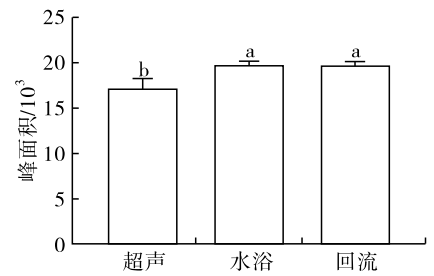
重复性实验重复 6 次, 其他实验均重复 3 次, 结果以“平均值 $\pm$ 标准差”的形式表示, 使用 SPSS 26.0 软件对数据进行处理和分析。

2 结果与分析

2.1 芝麻中草酸提取条件的优化

2.1.1 提取方式的优化

以芝麻为原料, 在提取液为 1.0 mol/L 盐酸溶液、料液比 1:15、提取次数 1 次、提取时间 15 min 条件下, 按 1.2.1.1 方法分别采用超声 (室温, 超声功率 53 kHz)、80 $^{\circ}\text{C}$ 水浴加热、80 $^{\circ}\text{C}$ 回流提取草酸, 以峰面积为指标, 考察提取方式对草酸提取效率的影响, 结果如图 1 所示。



注: 不同字母表示具有显著差异 ($p < 0.05$)。下同

Note: Different letters indicate significant differences ($p < 0.05$). The same below

图 1 提取方式对草酸提取效率的影响

Fig. 1 Effect of extraction methods on oxalic acid extraction efficiency

由图 1 可知, 80 $^{\circ}\text{C}$ 水浴加热提取与 80 $^{\circ}\text{C}$ 回流提取的草酸提取效率无明显差异, 二者均存在显著差异。与超声提取相比, 80 $^{\circ}\text{C}$ 水浴提取和 80 $^{\circ}\text{C}$ 回流提取干扰小且提取效率更高。由于加热回流操作更加复杂耗时, 因此选择 80 $^{\circ}\text{C}$ 水浴加热提取芝麻中的草酸。

2.1.2 提取液的优化

以芝麻为原料, 在提取液浓度 1.0 mol/L、料液比 1:15、提取次数 1 次、提取时间 15 min 条件下, 按 1.2.1.1 方法采用 80 $^{\circ}\text{C}$ 水浴加热提取草酸, 以峰面积为指标, 考察提取液种类 (盐酸溶液、磷酸溶液、硫酸溶液) 对草酸提取效率的影响, 结果如图 2 所示。

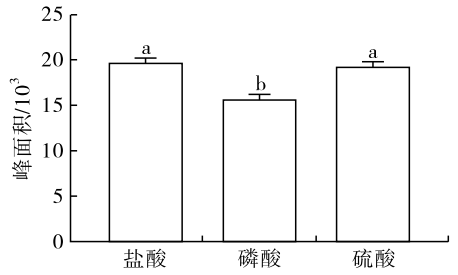


图 2 提取液种类对草酸提取效率的影响

Fig. 2 Effect of extraction liquid type on oxalic acid extraction efficiency

实验发现, 以水提取草酸时, 色谱图上无峰值响应, 这是因为芝麻中的草酸大部分是以草酸钙的形式存在, 而草酸钙几乎不溶于水^[22], 水提取的可溶性草酸盐可忽略不计, 因此色谱图上无峰值响应。然而草酸钙很容易溶解在酸性介质中 (pH 0 ~ 1)。因此, 水提取适合测定可溶性草酸盐 (非共轭草酸), 而酸提取更适合测定共轭草酸或总草酸钙^[23]。由图 2 可看出, 磷酸溶液的草酸提取效率显著低于盐酸溶液和硫酸溶液的, 而盐酸溶液与硫酸溶液的草酸提取效率则无显著差异。与磷酸溶液和硫酸溶液相比, 盐酸溶液提取干扰小, 提取效果最好。因

此,选择盐酸溶液作为提取液。

2.1.3 提取液浓度的优化

以芝麻为原料,以盐酸溶液为提取液,在料液比 1:15、提取次数 1 次、提取时间 15 min 条件下,按 1.2.1.1 方法采用 80℃ 水浴加热提取草酸,以峰面积为指标,考察盐酸溶液浓度(0.1、0.5、1.0、1.5、2.0 mol/L)对草酸提取效率的影响,结果如图 3 所示。

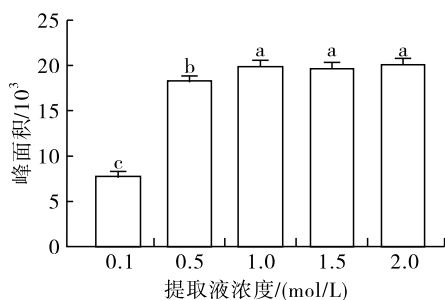


图 3 提取液浓度对草酸提取效率的影响

Fig. 3 Effect of extraction liquid concentration on oxalic acid extraction efficiency

从图 3 可以看出,随着提取液浓度的增加,草酸提取效果越好,当提取液浓度增加至 1.0、1.5、2.0 mol/L 时,草酸提取效率无显著差异。以 1.0 mol/L 盐酸溶液作为提取液时,既能够最大限度提取目标物,又能降低对液相系统的损害,因此选用 1.0 mol/L 盐酸溶液作为提取液。

2.1.4 料液比的优化

以芝麻为原料,以 1.0 mol/L 盐酸溶液为提取液,在提取次数 1 次、提取时间 15 min 条件下,按 1.2.1.1 方法采用 80℃ 水浴加热提取草酸,以峰面积为指标,考察料液比(1:5、1:10、1:15、1:20、1:25)对草酸提取效率的影响,结果如图 4 所示。

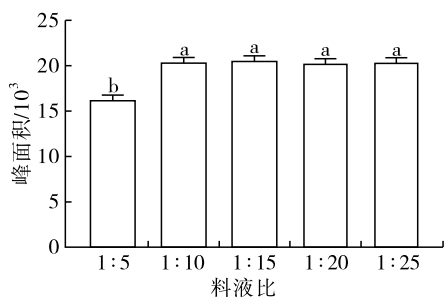


图 4 料液比对草酸提取效率的影响

Fig. 4 Effect of material to liquid ratio on oxalic acid extraction efficiency

从图 4 可以看出,当料液比从 1:5 减小至 1:10 时,峰面积显著增加,当料液比继续减小至 1:15、1:20、1:25 时,峰面积无显著差异。为最大限度提取草酸并避免浪费,选用料液比为 1:10。

2.1.5 提取次数的优化

以芝麻为原料,以 1.0 mol/L 盐酸溶液为提取液,在料液比 1:10、提取时间 15 min 条件下,按 1.2.1.1 方法采用 80℃ 水浴加热提取草酸,以草酸提取率(每次提取所测峰面积与 3 次提取所测峰面积之和的比)为指标,考察提取次数(1、2、3 次)对草酸提取效率的影响,结果如图 5 所示。

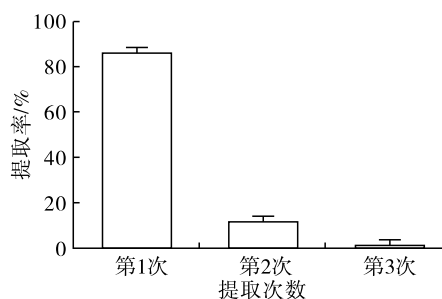


图 5 提取次数对草酸提取效率的影响

Fig. 5 Effect of extraction times on oxalic acid extraction efficiency

由图 5 可知,提取 2 次后,草酸提取率达到 98.6%,草酸几乎被完全提取。因此,选择提取次数为 2 次。

2.1.6 提取时间的优化

以芝麻为原料,以 1.0 mol/L 盐酸溶液为提取液,在料液比 1:10、提取次数 2 次条件下,按 1.2.1.1 方法采用 80℃ 水浴加热提取草酸,以峰面积为指标,考察提取时间(5、10、15、20、25 min)对草酸提取效率的影响,结果如图 6 所示。

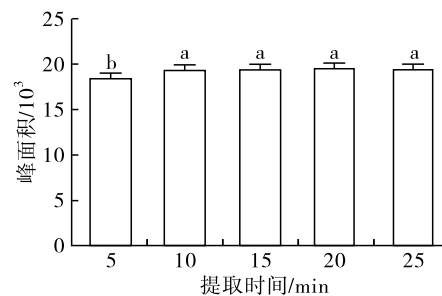


图 6 提取时间对草酸提取效率的影响

Fig. 6 Effect of extraction time on oxalic acid extraction efficiency

从图 6 可以看出,提取时间从 5 min 延长至 10 min 时,峰面积显著增加,当提取时间继续延长至 15、20、25 min 时,峰面积无显著差异。因此,选择提取时间为 10 min。

2.2 色谱条件的优化

2.2.1 色谱柱的选择

对色谱条件进行优化,以期在较短的时间内获得更好的分离度。考察了 4 种色谱柱的分离效果,

包括 Agilent Zorbax SB – Aq (4.6 mm × 250 mm, 5 μm)、Agilent Zorbax NH₂ (4.6 mm × 250 mm, 5 μm)、Inertsil ODS – P C₁₈ (4.6 mm × 250 mm, 5 μm)、CORTECS UPLC HILIC Column (2.1 mm × 100 mm, 1.6 μm)。其中,Agilent Zorbax SB – Aq 色谱柱(4.6 mm × 250 mm, 5 μm)具有更好的分离度。

2.2.2 流动相的选择

溶剂系统的优化旨在合理的运行时间内获得具有最佳分辨率的色谱图。考察了 3 种流动相系统(0.1% 磷酸溶液、0.1% 乙酸溶液、0.1% 硫酸溶液)的效果,发现 0.1% 磷酸溶液在末端吸收更小,色谱图基线波动较小。另外,实验发现在流动相中添加

甲醇和乙腈等有机相对化合物的分离没有显著改善。因此,选择 0.1% 磷酸溶液作为流动相对化合物进行分离。

2.2.3 流速的选择

选择 5 种流速(0.3、0.4、0.5、0.6、0.7 mL/min)进行测试,发现流速为 0.5 mL/min 时,峰型和保留时间最佳。因此,选择流速为 0.5 mL/min 进行实验。

在优化后的草酸提取和液相色谱条件下,芝麻和芝麻酱中草酸的代表性高效液相色谱图如图 7 所示。

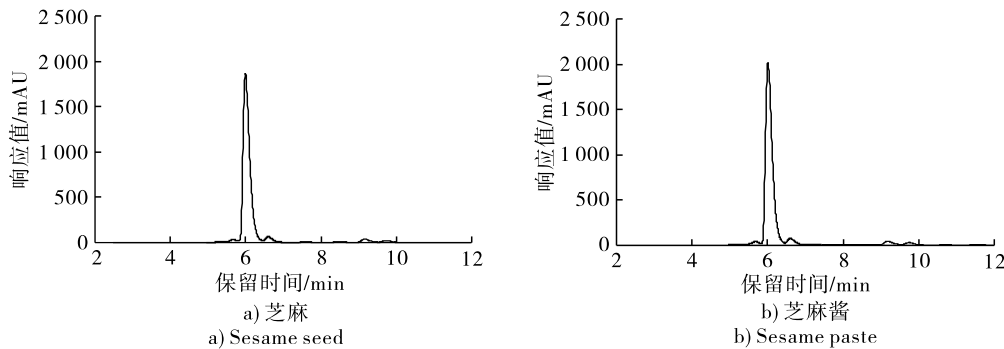


图 7 芝麻和芝麻酱中草酸的代表性高效液相色谱图

Fig.7 Representative high performance liquid chromatograms of oxalic acid in sesame seed and sesame paste

2.3 方法学验证

2.3.1 线性范围及灵敏度

按 1.2.2.2 方法绘制草酸的标准曲线,结果表明,草酸在 10 ~ 2 000 μg/mL 范围内线性关系良好,标准曲线方程为 $Y = 13.271X - 84.610 (r^2 \geq 0.999 0)$ 。对空白样品进行加标,得到检出限为 0.083 mg/g,定量限为 0.250 mg/g(以脱脂样品质量计)。

2.3.2 精密度和加标回收率

经测定,脱脂芝麻样品的日内稳定性的 RSD 范

围为 0.11% ~ 0.13%, 日间稳定性的 RSD 范围为 0.38% ~ 0.55%。脱脂芝麻酱样品的日内稳定性的 RSD 范围为 0.42% ~ 0.64%, 日间稳定性的 RSD 范围为 0.17% ~ 0.99%。脱脂芝麻(酱)样品的日内精密度和日间精密度(RSD)均低于 1%,说明该方法的精密度良好,结果稳定,符合定量检测要求。

脱脂芝麻及芝麻酱样品中草酸的加标回收率如表 1 所示。

表 1 脱脂芝麻及芝麻酱样品中草酸的加标回收率 (n = 3)

Table 1 Spiked recovery rate of oxalic acid in defatted sesame seed and sesame paste samples (n = 3)

基质	背景值/ (mg/g)	添加量/ (mg/g)	测定值/(mg/g)			平均测定值/ (mg/g)	平均加标 回收率/%	RSD/%
			1	2	3			
脱脂 芝麻	37.7	29.8	68.5	68.0	68.5	68.3	102.8	0.9
		37.7	74.2	72.4	73.3	73.3	94.4	2.5
		44.8	86.5	86.5	84.6	85.9	107.5	2.3
脱脂 芝麻酱	53.3	42.6	91.6	91.8	93.6	92.3	91.6	2.8
		53.3	104.9	106.5	107.9	106.4	99.7	2.8
		64.0	111.0	112.4	111.0	111.5	90.9	1.4

由表 1 可知,脱脂芝麻样品中草酸的平均加标回收率为 94.4% ~ 107.5%,脱脂芝麻酱样品中草酸的平均加标回收率为 90.9% ~ 99.7%,二者的 RSD 均在 3% 以下,表明此方法可靠稳定,符合定量

分析的要求。

2.4 实际样品中草酸含量的分析

对 20 种不同产地、不同批次、同一产地不同批次的芝麻样品,以及 10 种不同品牌的市售芝麻酱样

品的草酸含量进行测定,并检测了芝麻(酱)的含油量,结果见表2。
率,将草酸含量呈现为未脱脂芝麻(酱)中的草酸含

表2 20种芝麻及10种芝麻酱样品中的草酸含量

Table 2 Oxalic acid content in 20 sesame seed and 10 sesame paste samples

样品编号	原料	来源	含油率/%	草酸含量/(mg/g)	样品编号	原料	来源	含油率/%	草酸含量/(mg/g)
W-1	白芝麻	多哥	50.50	12.12±0.55	W-16	白芝麻	河南	54.20	12.74±0.14
W-2	白芝麻	多哥	52.95	14.88±0.83	B-1	黑芝麻	九江	54.50	18.84±0.07
W-3	白芝麻	多哥	51.69	18.06±0.30	B-2	黑芝麻	南昌	52.00	20.44±0.12
W-4	白芝麻	尼日尔	50.50	19.84±0.95	B-3	黑芝麻	缅甸	49.30	19.16±0.47
W-5	白芝麻	尼日尔	53.15	24.15±0.49	B-4	黑芝麻	缅甸	52.70	23.99±0.22
W-6	白芝麻	埃塞俄比亚	50.60	17.33±0.23	W-17	芝麻酱	市售	60.69	18.17±0.20
W-7	白芝麻	埃塞俄比亚	54.01	16.90±0.09	W-18	芝麻酱	市售	57.84	19.06±0.31
W-8	白芝麻	马里	50.10	19.39±0.19	W-19	芝麻酱	市售	59.58	20.36±0.44
W-9	白芝麻	莫桑比克	52.60	19.09±0.21	W-20	芝麻酱	市售	61.15	20.32±1.01
W-10	白芝麻	乍得	51.90	12.67±0.34	W-21	芝麻酱	市售	63.52	17.59±0.34
W-11	白芝麻	苏丹	55.60	16.40±0.23	W-22	芝麻酱	市售	55.94	25.35±0.90
W-12	白芝麻	坦桑尼亚	52.00	15.23±0.42	W-23	芝麻酱	市售	56.72	21.89±1.47
W-13	白芝麻	巴基斯坦	50.30	14.09±0.48	W-24	芝麻酱	市售	62.77	18.33±0.27
W-14	白芝麻	安徽	52.92	12.60±0.10	W-25	芝麻酱	市售	59.73	18.63±0.37
W-15	白芝麻	湖北	53.46	16.10±0.24	W-26	芝麻酱	市售	57.10	19.60±0.11

由表2可知,不同产地、批次、种类以及同一产地不同批次的芝麻中草酸含量均存在差异。20个芝麻样品的草酸含量范围为12.12~24.15 mg/g,与汪学德等^[24]报道的芝麻中草酸含量范围(0.79%~2.28%)相近。来自尼日尔的W-5芝麻样品中草酸含量最高,为24.15 mg/g。芝麻中的平均草酸含量高于日常食品中的,如谷物面粉(0.37~2.69 mg/g)、坚果(0.42~4.69 mg/g)^[25]、面包(0.165~0.459 mg/g)、饼干(0.237~3.84 mg/g)^[26]和面食产品(0.20~0.30 mg/g)^[27]。

由表2可知,国内芝麻中草酸含量范围为12.60~20.44 mg/g,国外芝麻中草酸含量范围为12.12~24.15 mg/g。国内芝麻的草酸含量与刘玉兰等^[28]报道的4种国产芝麻(江西、安徽、河南和湖北)中草酸含量(1.64%~2.01%)相近,国外芝麻的草酸含量与魏晓博等^[29]报道的7种非洲芝麻中草酸含量(0.76%~2.07%)相近。白芝麻和黑芝麻中草酸含量范围分别为12.12~24.15 mg/g和18.84~23.99 mg/g,说明黑芝麻中的草酸含量高于大部分白芝麻中的,这与刘玉兰等^[30]报道的黑芝麻中草酸含量较高(黑芝麻草酸含量为2.59%,白芝麻草酸含量为1.58%)的结果相符。不同芝麻样品中的草酸含量不同,这可能与芝麻的品种、成熟度及产地等因素有关。

由表2可知,10种市售芝麻酱样品的草酸含量范围为17.59~25.35 mg/g。市售芝麻酱中草酸的含量总体高于芝麻中的,这可能与制作芝麻酱的原

料与本实验所测芝麻样品不同和制作过程中高温焙炒导致水分损失有关。

3 结 论

本研究建立了高效液相色谱法测定芝麻和芝麻酱中草酸含量的方法,并对20种芝麻样品和10种芝麻酱样品中的草酸含量进行测定,主要结论如下。

(1)优化了草酸提取参数,最终确定提取方式为80℃水浴加热提取,提取液为1.0 mol/L盐酸溶液,料液比1:10,提取2次,每次提取时间10 min。优化了高效液相色谱条件,最终确定采用Agilent Zorbax SB-Aq色谱柱(4.6 mm×250 mm,5 μm),流动相为0.1%磷酸溶液,流速0.5 mL/min。在优化的色谱条件下,草酸在10~2 000 μg/mL质量浓度范围内线性关系良好($r^2\geq0.999\ 0$)。该方法的日内和日间精密度(RSD)均小于1%,脱脂芝麻样品中草酸的平均加标回收率为94.4%~107.5%,脱脂芝麻酱样品中草酸的平均加标回收率为90.9%~99.7%。建立的方法通过方法学验证,符合定量检测要求。

(2)芝麻中草酸含量范围为12.12~24.15 mg/g,芝麻酱中草酸含量范围为17.59~25.35 mg/g。白芝麻和黑芝麻中草酸含量范围分别为12.12~24.15 mg/g和18.84~23.99 mg/g。结果表明,不同产地、批次、种类以及同一产地不同批次的芝麻样品中草酸含量均存在差异,这可能与芝麻的品种、成熟度及产地有关。

参考文献:

- [1] 杨涓, 黄凤洪. 中国芝麻产业现状与存在问题、发展趋势与对策建议[J]. 中国油脂, 2009, 34(1): 7-12.
- [2] WANG D, ZHANG L, HUANG X, et al. Identification of nutritional components in black sesame determined by widely targeted metabolomics and traditional Chinese medicines [J/OL]. Molecules, 2018, 23 (5): 1180 [2023-11-21]. <https://doi.org/10.3390/molecules23051180>.
- [3] 邵家威, 祁国栋, 张桂香, 等. 芝麻的营养与功能价值评价研究进展[J]. 粮油食品科技, 2019, 27(6): 86-92.
- [4] 王欣宇, 王莹, 张馨元, 等. 芝麻木酚素对脑健康的保护作用研究进展[J]. 中国食品学报, 2023, 23(10): 364-378.
- [5] WEI P, ZHAO F, WANG Z, et al. Sesame (*Sesamum indicum* L.): A comprehensive review of nutritional value, phytochemical composition, health benefits, development of food, and industrial applications[J/OL]. Nutrients, 2022, 14(19): 4079 [2023-11-21]. <https://doi.org/10.3390/nu14194079>.
- [6] CARDOSO C A, DE OLIVEIRA G M M, GOUVEIA L D A V, et al. The effect of dietary intake of sesame (*Sesamum indicum* L.) derivatives related to the lipid profile and blood pressure: A systematic review[J]. Crit Rev Food Sci Nutr, 2018, 58(1): 116-125.
- [7] 宋国辉, 黄纪念, 张丽霞, 等. 脱皮对主要芝麻制品的品质影响初探[J]. 农产品加工, 2017(3): 1-5, 8.
- [8] 赵国志, 刘喜亮, 刘智锋. 芝麻和芝麻油加工工艺和产品特性[J]. 粮油加工, 2006(12): 17-20.
- [9] PALMIERI F, ESTOPPEY A, HOUSE G L, et al. Oxalic acid, a molecule at the crossroads of bacterial-fungal interactions [J]. Adv Appl Microbiol, 2019, 106: 49-77.
- [10] HE H, VENEKLAAS E J, KUO J, et al. Physiological and ecological significance of biomineralization in plants [J]. Trends Plant Sci, 2014, 19(3): 166-174.
- [11] DEWHIRST R A, CLARKSON G J J, ROTHWELL S D, et al. Novel insights into ascorbate retention and degradation during the washing and post-harvest storage of spinach and other salad leaves[J]. Food Chem, 2017, 233: 237-246.
- [12] NAKATA P A. Advances in our understanding of calcium oxalate crystal formation and function in plants[J]. Plant Sci, 2003, 164(6): 901-909.
- [13] ABEYSEKERA R A, WIJETUNGE S, NANAYAKKARA N, et al. Star fruit toxicity: A cause of both acute kidney injury and chronic kidney disease: A report of two cases [J/OL]. BMC Res Notes, 2015, 8: 796 [2023-11-21]. <https://doi.org/10.1186/s13104-015-1640-8>.
- [14] CHACKO S M, THAMBI P T, KUTTAN R, et al. Beneficial effects of green tea: A literature review [J/OL]. Chin Med, 2010, 5: 13 [2023-11-21]. <https://doi.org/10.1186/1749-8546-5-13>.
- [15] SIENER R, BADE D J, HESSE A, et al. Dietary hyperoxaluria is not reduced by treatment with lactic acid bacteria[J/OL]. J Transl Med, 2013, 11: 306 [2023-11-21]. <https://doi.org/10.1186/1479-5876-11-306>.
- [16] LI P, LIU C, LUO Y, et al. Oxalate in plants: Metabolism, function, regulation, and application[J]. J Agric Food Chem, 2022, 70(51): 16037-16049.
- [17] 章志远, 丁兴萃, 崔逢欣, 等. 感官评定方法确定麻竹笋苦涩味物质成分及与口感的关系[J]. 食品科学, 2017, 38(5): 167-173.
- [18] DE CALDAS BRANDÃO FILHO J O, DOS SANTOS MAGALHÃES C, ALMEIDA SILVA DE SANTANA D C, et al. Methodologies for determining oxalic acid in plant species consumed by humans: An integrative review [J/OL]. J Herb Med, 2023, 40: 100682 [2023-10-16]. <https://doi.org/10.1016/j.hermed.2023.100682>.
- [19] 刘丛力. 草酸检测方法的研究进展[J]. 海洋水产研究, 2004, 25(5): 93-96.
- [20] 周昉, 马丽艳. 高效液相色谱法测定番木瓜中的草酸[J]. 中国果菜, 2021, 41(7): 53-58, 77.
- [21] 郝蔚霞. 高效液相色谱法测定果蔬中的草酸含量[J]. 现代仪器, 2011, 17(4): 79-83.
- [22] PRASAD R, SHIVAY Y S. Oxalic acid/oxalates in plants: From self-defence to phytoremediation[J/OL]. Curr Sci, 2017, 112(8): 1665 [2023-11-21]. <https://doi.org/10.18520/cs/v112/i08/1665-1667>.
- [23] ALBERSMEYER M, HILGE R, SCHRÖTTLE A, et al. Acute kidney injury after ingestion of rhubarb: Secondary oxalate nephropathy in a patient with type 1 diabetes [J/OL]. BMC Nephrol, 2012, 13: 141 [2023-11-21]. <https://doi.org/10.1186/1471-2369-13-141>.
- [24] 汪学德, 崔英德, 刘兵戈, 等. 芝麻各成分相关性分析[J]. 中国油脂, 2015, 40(11): 99-103.
- [25] CHAI W, LIEBMAN M. Oxalate content of legumes, nuts, and grain-based flours[J]. J Food Compos Anal, 2005, 18(7): 723-729.
- [26] OKOMBO J, LIEBMAN M. Oxalate content of selected breads and crackers[J]. J Food Compos Anal, 2010, 23(1): 118-121.
- [27] LIEBMAN M, OKOMBO J. Oxalate content of selected pasta products[J]. J Food Compos Anal, 2009, 22(3): 254-256.
- [28] 刘玉兰, 陈刘杨, 汪学德, 等. 国产芝麻和进口芝麻及加工芝麻油品质对比[J]. 农业机械学报, 2011, 42(1): 150-153.
- [29] 魏晓博, 汪学德, 任勇. 非洲芝麻及其芝麻油品质的研究[J]. 粮食与油脂, 2017, 30(7): 73-76.
- [30] 刘玉兰, 陈刘杨, 汪学德, 等. 芝麻品种和制油工艺对芝麻油品质的影响[J]. 中国油脂, 2010, 35(2): 6-10.