

牙膏中薄荷醇含量对口腔清洁感受的影响研究

张璐璐, 赵 镭*, 史波林, 汪厚银, 陈修红, 解 楠, 欧克勤

(中国标准化研究院食品与农业标准化研究所, 北京 100191)

摘 要: **目的** 分析牙膏中薄荷醇含量对口腔清洁效果的影响。**方法** 以 15 种市售的代表性牙膏为样品, 采用气相色谱-质谱分析法测定样品中的薄荷醇含量, 并采用 5 点标度法使用筛选、培训后建立的专业清洁效果评价小组感官评价样品的口腔清洁效果, 通过聚类分析牙膏样品的薄荷醇含量与清洁效果的关系。**结果** 气相色谱测定出牙膏中的薄荷醇添加量通常在 8.79~29.20 g/L 之间, 专业小组评价结果显示被试样品的清洁效果在 0.90~3.78 之间。**结论** 牙膏中添加一定浓度的薄荷醇(8.79~29.20 g/L)可以达到较好的清洁效果(评分值 3.00), 而薄荷醇浓度过高(62.58 g/L)或过低(4.27 g/L)均会降低牙膏的清洁效果(评分值 2.30)。

关键词: 牙膏; 薄荷醇; 口腔清洁

Influence of menthol content in toothpaste on the sensation of oral cleaning

ZHANG Lu-Lu, ZHAO Lei*, SHI Bo-Lin, WANG Hou-Yin, CHEN Xiu-Hong, XIE Nan, OU Ke-Qin

(Sub-Institute of Food and Agricultural Standardization, China National Institute of Standardization, Beijing 100191, China)

ABSTRACT: Objective To analyze the effects of menthol content in toothpaste on the sensation of oral cleaning. **Methods** Fifteen kinds of representative toothpastes were taken as test samples in this paper. Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) analysis method was used to determine menthol content in toothpaste and a specialized sensory panel was also screened, trained and established to evaluate the sensation of oral cleaning by using 5-point scale method. **Results** The GC-MS results showed that the additive amount of menthol in most of toothpaste was usually between 8.79 g/L and 29.20 g/L while the panel's results showed that the oral cleaning sensation of test samples was between 0.90 and 3.78. **Conclusion** A certain content of menthol (8.79~29.20 g/L) in toothpaste had good effect of oral cleaning while low (4.27 g/L) or high (62.58 g/L) menthol content led to bad effect of oral cleaning.

KEY WORDS: toothpaste; menthol; oral cleaning

1 引 言

我国是世界上最大的口腔清洁护理用品生产和消费国。据统计, 2010 年, 我国牙膏总产量已

经达到 80 亿标准支, 市场规模达 181 亿元, 而预计的牙膏市场容量在 220~240 亿元之间^[1], 可见牙膏市场前景广阔。诸多牙膏企业不断推进牙膏功效的升级, 除渍增白、防龋抑菌、抗牙结石等功效型牙

基金项目: 中国标准化研究院院长基金项目(562014Y-3348)

Fund: Supported by the President Foundation of China National Institute of Standardization (562014Y-3348)

*通讯作者: 赵镭, 博士, 副研究员, 主要研究方向为感官分析技术与标准化。E-mail: zhaolei@cnis.gov.cn

*Corresponding author: ZHAO Lei, Associate Professor, Sub-Institute of Food and Agricultural Standardization, China National Institute of Standardization, No.4, Zhichun Road, Haidian District, Beijing 100191, China. E-mail: zhaolei@cnis.gov.cn

膏应运而生。无论牙膏市场如何细分,牙膏功效如何升级,使用牙膏后的口腔清洁感受,仍是消费者对牙膏品质追求的第一目标。口腔清洁是指口腔内没有异味,呼出的口气清爽而新鲜,可引申为刷牙或漱口后感觉清洁、清凉、舒爽和愉悦^[2],目前口腔清洁效果的评价方法主要有细菌分析法^[2,3]、硫化物测定法^[4,5]及感官评价测试法^[2],前2种方法均是借助实验试剂或实验仪器通过测定口腔内微生物数量或硫化物含量来间接反映口腔清洁效果,而采用感官评价的方法是评价员对口腔清洁感受的直接测试,因此本文采用感官评价法对牙膏的口腔清洁效果进行评价。

在刷牙过程中,由于牙膏中诸多添加剂的加入会使口腔中产生甜、苦、咸、酸、辣、涩、凉等感受^[6],但适中的凉感强度,可使消费者感觉口腔洁净而清凉,口气清新而舒爽,因此牙膏凉感与口腔清洁感受关系密切。凉感是指产品中的某些化学成分在口腔中溶解时吸收热量,造成局部的温度反差^[7],薄荷醇是牙膏中典型的凉感剂,它具有薄荷油的特征香气,气味浓烈,味道初感灼热后清凉,能给人清凉爽快的感觉,由于其成本较低因而在牙膏配方中的使用极为普遍^[8]。

为考察牙膏中不同薄荷醇含量对口腔清洁感的影响,本文采用气相色谱-质谱法(GC-MS)对代表性牙膏样品中的薄荷醇含量进行测定,同时采用5点标度法组织感官评价小组对样品清洁效果进行测定,本研究不仅为牙膏配方人员确定薄荷醇用量以达到期望清洁效果提供理论依据,而且为深入研究其他牙膏基质(甜味剂、增稠剂、保湿剂等)对清洁效果的影响以推动产品功效升级提供参考。

2 材料与方法

2.1 实验材料

试剂:薄荷醇(纯度99.99%,华阳化工有限公司);无水乙醇(分析纯,国药集团)。

实验样品:市售的主流牙膏品牌及部分国外牙膏品牌,具体牙膏样品代号见表1。

2.2 主要仪器设备

GC7890A/MS5975C型气质联机(美国安捷伦公司);DB-5毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)。

表1 牙膏样品列表
Table 1 List of toothpaste samples

序号	样品代号	序号	样品代号
1	HSC	10	CXS
2	HLJ	11	CQ7
3	HCB	12	YBY
4	JSW	13	YSJ
5	CTY	14	GLJ
6	CFX	15	SSD
7	HHQ	16	AMW
8	ZMJ	17	ZHJ
9	C3L	18	TQQ

2.3 样品制备

标准品母液的配制:准确称取标准品薄荷醇1.00 g(精确至0.01 g),置于100 mL容量瓶中,用无水乙醇溶解并定容,充分摇匀,备用。

标准品系列溶液的配制:分别移取0.10、0.20、0.40、0.80、1.00、1.40、2.00 mL薄荷醇标准液于100 mL容量瓶中,加入无水乙醇稀释至刻度,摇匀配制成薄荷醇浓度为:0.01、0.02、0.04、0.08、0.14、0.20 mg/mL的系列溶液备用。

待测牙膏样品制备:称取0.20 g牙膏样品于10 mL容量瓶中,准确加入内标液1.00 mL,加无水乙醇稀释至刻度,摇匀备用。

2.4 实验方法

2.4.1 牙膏中薄荷醇含量的GC-MS法测定

(1)气相色谱条件设定

根据文献^[9,10]报道,设定如下气相色谱条件:进样口温度250 °C;检测器温度280 °C;柱程序升温:初始温度120 °C,保持1 min,升温速率8 °C/min,升温至240 °C,保持10 min。载气(N₂)流速:2.00 mL/min(恒流);氢气(H₂)流速:40.00 mL/min;空气(Air)流速:400.00 mL/min;尾吹气(N₂)流速:30.00 mL/min;分流比5:1。

(2)薄荷醇标准曲线的绘制

分别将浓度为0.01、0.02、0.04、0.08、0.14、0.20 g/L的薄荷醇系列溶液进样2 μL,进行气相色谱分析,得到薄荷醇绝对面积与薄荷醇浓度之间的关系为 $Y=3 \times 10^8 X + 1 \times 10^6$ 。

(3)牙膏样品薄荷醇含量测定

将2.3中制备的待测样品,分别进样2.00 μL,进

行气相色谱分析,每个样品平行测试6次。根据2.4.1中(2)得到的薄荷醇绝对面积与薄荷醇浓度的拟合关系式可计算薄荷醇含量。

2.4.2 口腔清洁感受评价

(1)清洁效果评价小组的建立

清洁效果评价员的筛选及培训主要从评价员生理条件测试、感官灵敏度及描述能力3方面进行,并从差别检验能力、分类、排序及评分检验能力以及描述分析能力对评价员进行考核^[11,12]。最终,根据ISO 8586-1:1993^[13]筛选出一支由20位优选评价员(平均年龄22岁,10男10女)组成的清洁效果感官评价小组。

(2)牙膏清洁效果评价实物参比样的筛选

按照统一刷牙步骤(见表2),组织评价员使用表1中列出的牙膏样品并结合自身经验以及集体讨论的方式筛选出描述牙膏清洁效果好、中、差的实物参比样。根据评价小组评价及讨论结果,最终确定出描述牙膏清洁效果差、中、好的实物参比样分别为表1中代号为AMW、ZHJ及TQQ的牙膏样品,其清洁效果评价的参比值分别为1.00、3.00和5.00。

(3)牙膏的清洁效果评价

采用5点标度法并参照牙膏清洁效果实物参比样组织评价小组对表1中列出的除清洁效果参比样以外的牙膏样品进行清洁效果评价,每个样品重复评价3次。

2.5 数据分析

部分数据处理及作图采用Excel 2010进行;聚类分析采用SPSS 20.0软件进行。

3 结果与讨论

3.1 牙膏中薄荷醇的定性分析结果

薄荷醇的分子式为 $C_{10}H_{20}O$,由于其分子结构中含有一个极性的羟基键,因此,本研究中选择DB-5的毛细管色谱柱进行牙膏样品中薄荷醇的分离与测定,薄荷醇标准品及某一牙膏样品的气相色谱测定结果如图1所示。由图1(a)可知,薄荷醇标准品的出峰时间为8.74 min;由图1(b)可知,牙膏样品可在8.71 min检出薄荷醇。

3.2 牙膏中薄荷醇的定量测定结果

采用气相色谱法对表1中列出的牙膏样品进行薄荷醇含量测定,结果如表3所示。由表3可知,多数样品中薄荷醇含量在8.79~29.20 g/L之间,少数样品的薄荷醇含量低于4.27 g/L或高于62.58 g/L。由于薄荷醇除具有凉感外,还具有一定苦味及刺激性气味,若用量适中可以在刷牙或漱口后使口腔感觉清凉与舒爽;反之,若添加量太低或太高会使口腔感受不到凉感或较强烈的苦味刺激会掩盖凉感,从而使口腔内不会有清洁及凉爽感。因此,市售的代表性牙膏样品的薄荷醇添加量多数在某一特定范围内。

基于本实验室前期建立凉感强度参比样的研究结果^[14],薄荷醇浓度在2.00~30.00 g/L之间时,其与凉感强度的对数呈正相关关系,拟合关系式为 $Y=6.58\ln(X)-7.47(r^2=0.94)$,即评价员对凉感强度感觉的心理量与一定薄荷醇浓度的对数值成正比。由此,可根据薄荷醇浓度及拟合关系式推测出各样品的理论凉感强度(见表3),由表3可知,除薄荷醇浓度未在2.00~30.00 g/L之间的样品外,其余样品的预测凉感强度均在2.00~15.00之间。

表2 刷牙步骤的统一
Table 2 Unity of the brushing step

序号	参数	具体步骤
1	漱口水准备	准备水温为 26 ± 2 ℃的漱口水500 mL左右备用
2	漱口次数统一	每位评价员依据个人习惯,每次漱口4~6次,不同轮次(牙膏)之间保持一致。
3	牙膏用量的统一	与牙刷面长度等长
4	刷牙力度的统一	牙刷与牙齿呈 $45^\circ\sim 60^\circ$ 轻压牙齿,使刷毛侧边与牙齿接触,但不可被牙齿岔岔。
5	牙刷移动距离的统一	由右上方牙齿外侧开始,刷到左边,返回至右下方牙齿外侧结束;然后右边咬合面、右上方内侧再到左边内侧,然后返回至右下方内侧;每次刷牙以2~3颗牙为一组,来回刷约10次。
6	刷牙时间的统一	刷牙过程中不允许漱口及刻意突出泡沫,刷牙时间持续2分钟,然后漱口。

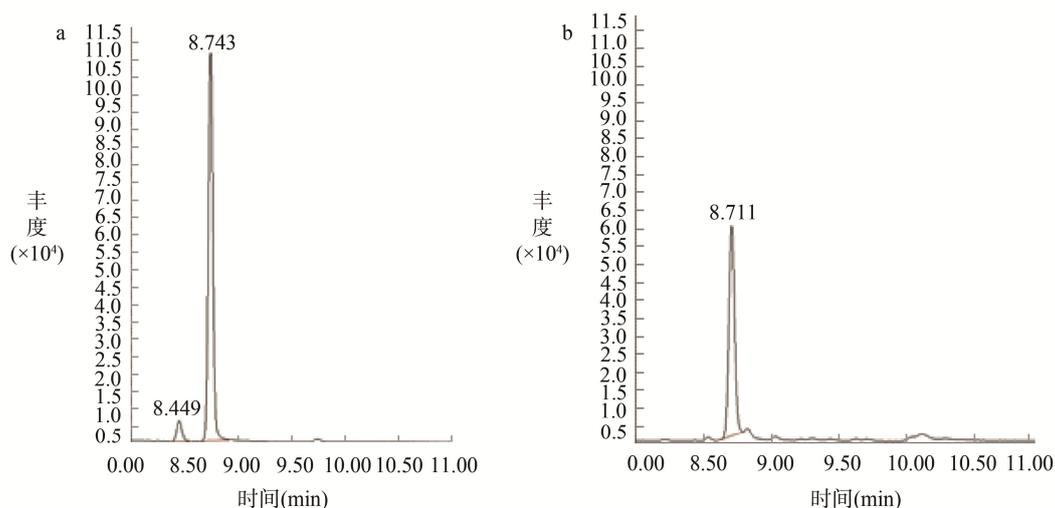


图 1 薄荷醇标准品(a)和待测牙膏样品(b)的气相色谱图

Fig. 1 Gas chromatograms of menthol standard (a) and toothpaste sample (b)

表 3 薄荷醇含量测定结果

Table 3 Measurement results of menthol content

序号	样品编号	薄荷醇含量(g/L)	凉感强度值
1	HSC	1.8±0.10	-
2	HLJ	4.27±0.41	2.08
3	HCB	13.05±0.98	9.43
4	JSW	15.66±1.15	10.63
5	CTY	8.79±0.37	6.83
6	CFX	0.00±0.00	-
7	HHQ	62.58±2.50	-
8	ZMJ	2.49±0.26	-
9	C3L	24.55±3.86	13.59
10	CXS	25.56±1.97	13.86
11	CQ7	20.87±1.63	12.52
12	YBY	110.06±9.91	-
13	YSJ	12.35±1.55	9.07
14	GLJ	14.77±4.66	10.25
15	SSD	29.20±0.73	14.73

3.3 牙膏清洁感受评价结果

根据牙膏清洁效果参比样评价各样品的清洁感受, 结果如图 2 所示。由图 2 可知, 牙膏样品的清洁

效果在 0.90~3.78 之间, 其中 C3L、YSJ 样品的清洁效果较高, 均在 3.50 以上, GLJ、CXS、YBY、ZMJ、SSD、HCB、CQ 7 个样品的清洁效果较好, 在

2.50~3.50 之间, 其余 CTY 等 6 款牙膏样品的清洁效果较差, 评分值在 2.50 以下, 且 HSC、CFX 清洁效果最差, 评分值在 1.00 或 1.00 以下。

3.4 薄荷醇含量及口腔清洁感受聚类分析结果比较

采用 K-均值聚类分析法, 分别对气相色谱测得的薄荷醇含量数据及评价小组测得的清洁效果数据

进行聚类分析, 结果如图 3 所示。根据薄荷醇含量由高到低可将样品分为 4 类, 依次为: YBY; HHQ; SSD、CXS、C3L、CQ7、JSW、GLJ、HCB、YSJ、CTY; HLJ、ZMJ、HSC、CFX。根据清洁效果由好到差可将样品分为 3 类, 依次为: C3L、YSJ、GLJ、CXS、YBY、ZMJ、SSD、HCB; CQ7、CTY、HHQ、JSW; HLJ、HSC、CFX。

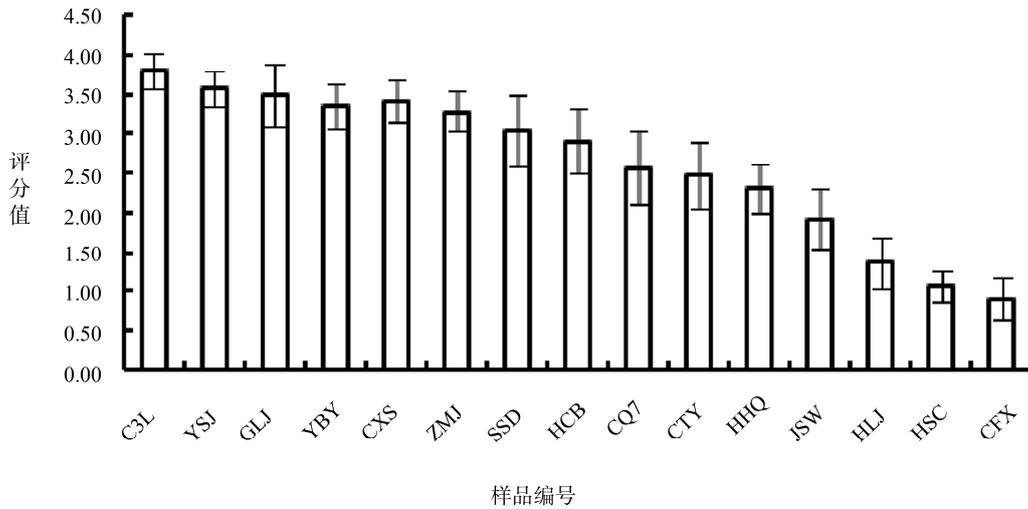


图 2 牙膏样品清洁效果感官评价结果

Fig. 2 Sensory evaluation results of cooling effect of different toothpaste samples

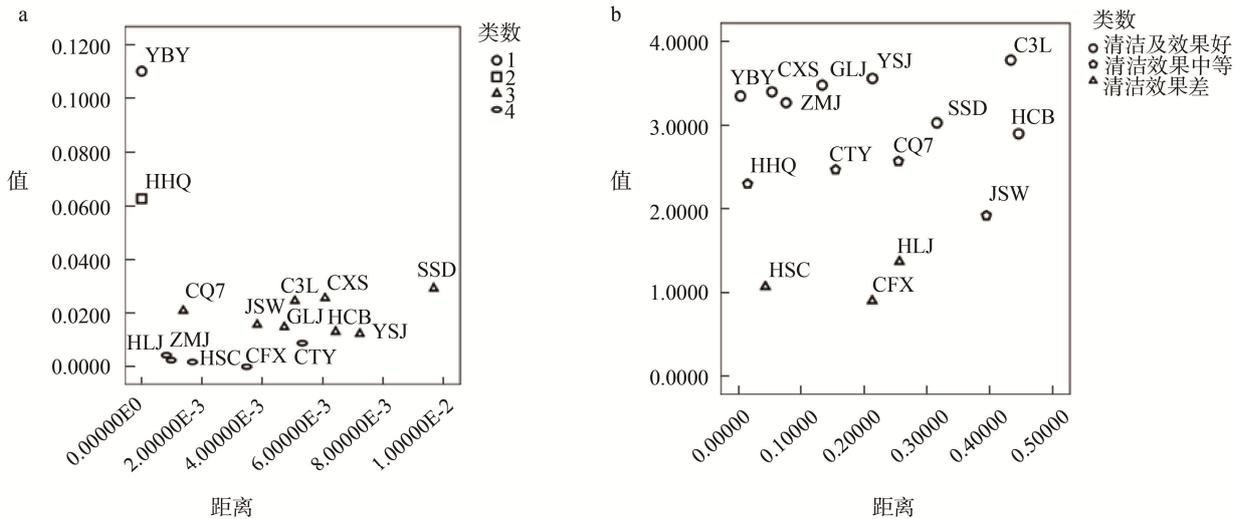


图 3 (a)气相色谱测定薄荷醇含量与(b)口腔清洁效果评价聚类分析结果

Fig. 3 Cluster analysis based on the results of menthol content (a) and oral cleaning sensation (b)

根据文献报道^[15],薄荷醇可以赋予产品清爽、洁净感使人感到舒爽、愉悦,而过低的薄荷醇含量清凉效果不明显,过高的薄荷醇含量会使口腔中产生明显的苦味及其它刺激感。由聚类分析结果可知,薄荷醇含量在 8.78~29.20 g/L 之间的 9 个样品均具有较好的清洁效果,多数清洁效果评价结果在 3.00 以上,极少数样品在 2.00~3.00 之间;薄荷醇含量在 4.27 g/L 及以下的 4 个样品其清洁效果较差,评价结果几乎均在 1.50 以下;对于样品 HHQ,其薄荷醇含量高达 62.58 g/L,但其清洁效果仅为 2.30;对于样品 YBY,其薄荷醇含量最高为 110.06 g/L,其清洁效果为 3.35。说明一定量的薄荷醇可以提供适度凉感,从而引起评价员口腔内较好的清洁效果,而过低或过高的薄荷醇含量均由于凉感不明显或苦味刺激影响使清洁效果下降。然而,对于样品 YBY,因其薄荷醇含量较高无法通过薄荷醇-凉感强度拟合曲线预测其凉感强度,但却呈现出较好的清洁效果,可能原因是由于牙膏复杂成分带来的不同滋味(甜味剂)、香气(冬青油、留兰香)及质地(起泡性、黏附性)等特征会对高强度的薄荷醇刺激产生一定的缓冲与中和,从而使其虽有高浓度薄荷醇刺激,仍具有较好的清洁效果。

4 结 论

为分析牙膏中薄荷醇含量对口腔清洁效果的影响,本文以 15 种市售的代表性牙膏为样品,采用气相色谱分析法对样品中的薄荷醇含量进行测定,并采用 5 点标度法筛选、培训并建立专业的清洁效果评价小组对样品的清洁效果进行感官评价,结果显示气相色谱测定出牙膏中的薄荷醇添加量通常在 8.79~29.20 g/L 之间,专业小组评价结果显示测试样品的清洁效果 0.90~3.78 之间。同时,根据牙膏样品的薄荷醇含量测定结果及清洁效果聚类分析结果显示,牙膏中添加一定浓度的薄荷醇(8.79~29.20 g/L)可以达到较好的清洁效果(评分值在 3.0 以上),而薄荷醇浓度过高(62.58 g/L)或过低(4.27 g/L)均会降低牙膏的清洁效果(评分值 2.30)。

然而,牙膏是复杂的混合物。它通常由摩擦剂、保湿剂、表面活性剂、增稠剂、甜味剂、防腐剂以及色素、香精及凉感剂等物质混合而成,而且,不同物质会呈现出不同的滋味、香气或口腔触质地特征,因此,后续研究中深入探讨牙膏中的滋味、香气成分或质地特征对口腔清洁效果的影响具有重要的现实意义。

目前,本实验室正在进行牙膏中的典型滋味或香气成分对口腔清洁效果研究,具体研究结果可见后续报道。

参考文献

- [1] 佚名. 中国牙膏市场现状及发展趋势分析[J]. 口腔护理用品工业, 2012, 12: 56-58.
Unknown. Analysis of China toothpaste market and its development trend [J]. Oral Care Ind, 2012, 12: 56-58.
- [2] 王腾凤, 林英光, 陈敏珊. 牙膏口气清新功能的评价方法[J]. 牙膏工业, 2005, 2: 45-47.
Wang TF, Lin YG, Chen MS. The evaluation method of fresh breath function of toothpaste [J]. Toothpaste Ind, 2005: 45-47.
- [3] Berry AM, Davidson PM, Masters J, *et al.* Effects of three approaches to standardized oral hygiene to reduce bacterial colonization and ventilator associated pneumonia in mechanically ventilated patients: A randomised control trial [J]. Int J Nurs Stud, 2011, 48(6): 681-688.
- [4] 俞未一, 曹灵, 马骏驰. 异常口气中挥发性硫化物的气相色谱分析研究[J]. 口腔医学, 2004, 24(5): 261-263.
Yu WY, Cao L, Ma JC. Study of volatile sulphur compounds of abnormal breath by GC-MS analysis method [J]. Oral Med, 2004, 24 (5): 261-263.
- [5] Verónica CS, Irma BM, Viviana PJ. *et al.* Direct analysis of aectar and floral volatile organic compounds in hybrid onions by HS-SPME/GC-MS: relationship with pollination and seed production [J]. Microchem J, 2015, 122: 110-118.
- [6] López-Jornet MP, García-Teresa G, Viñas M, *et al.* Clinical and antimicrobial evaluation of a mouthwash and toothpaste for xerostomia: a randomized, double-blind, crossover study [J]. J Dent, 2011, 39(11): 757-763.
- [7] 赵镭, 邓少平, 刘文. 食品感官分析词典[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2015.
Zhao L, Deng SP, Liu W. Food sensory analysis vocabulary [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2015.
- [8] Guy PPK, Ilze V, Alvaro MV, *et al.* Menthol: a simple monoterpene with remarkable biological properties [J]. Phytochemistry, 2013 (96): 15-25.
- [9] Coleman WM, Perfeti TA, Suber RL. Quantitative analysis of menthol isomer distributions in selected samples [J]. J Chromatogr Sci, 1998, 36 (6): 318-321.
- [10] 程朝晖, 向智敏, 侯峰. 气相色谱法测定牙膏中的薄荷醇量[J]. 日用化学工业, 2003, 33(1): 52-54.
Gheng ZH, Xiang ZM, Hou F. Determination of menthol in toothpaste by gas chromatography [J]. China Surf Deter Cosmet,

- 2003, 33(1): 52-54.
- [11] 赵镭, 刘文. 感官分析技术应用指南[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2011.
- Zhao L, Liu W. A practical guide for application of sensory analysis techniques [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2011.
- [12] 史波林, 赵镭, 刘畅, 等. 感官评价小组及成员排序能力评估的一般导则[J]. 食品科学, 2014, 35(17): 29-35.
- Shi BL, Zhao L, Wang HY, *et al.* General guidance for performance evaluation of sensory ranking panels and panelists [J]. Food Sci, 2014, 35(17): 29-35.
- [13] ISO 8586-1: 1993 Sensory analysis-General guidance for the selection, training and monitoring of assessors-Part 1: selected assessors [S].
- [14] 张璐璐, 汪厚银, 史波林, 等. 凉感强度参比标度的建立及其时间-强度动态变化[J]. 食品科学, 2016(已录用).
- Zhang LL, Wang HY, Shi BL, *et al.* Establishment of reference scale and dynamic change of time intensity for different cooling intensity [J]. Food Sci, 2016 (Accept).

- [15] 陈磊, 晏日安. 新型凉味剂薄荷酰胺(WS-3) [J]. 现代食品科技, 2006, 26(4): 269-270.

Chen L, Yan RA. The new cooling agent of WS-3 [J]. Mod Food Sci Technol, 2006, 26(4): 269-270.

(责任编辑: 金延秋)

作者简介



张璐璐, 硕士, 工程师, 主要研究方向为感官分析技术。

E-mail: onion1002@126.com



赵镭, 博士, 副研究员, 主要研究方向为感官分析技术与标准化。

E-mail: zhaolei@cniis.gov.cn