

高效液相色谱法测定软饮料中香兰素和乙基香兰素

肖珊珊¹, 孙兴权¹, 李一尘¹, 王璇², 王昕璐³, 赵红玲¹, 刘慧颖¹, 曹际娟^{1*}

(1. 辽宁出入境检验检疫局, 大连 116001;

2. 塔城出入境检验检疫局, 塔城 834700; 3. 大连工业大学, 大连 116034)

摘要: **目的** 建立软饮料中香兰素和乙基香兰素的高效液相色谱法检测方法。**方法** 样品中的香兰素和乙基香兰素在酸性条件下经乙腈提取, 利用盐析作用分层净化, 提取液浓缩复溶解后, 供液相色谱检测。检测波长 308 nm, 外标法定量。**结果** 香兰素和乙基香兰素在 0.5~50.0 μg/mL 浓度范围内线性关系良好, 相关系数均大于 0.9999。添加水平为 5、30、63 mg/kg 时, 香兰素和乙基香兰素的平均回收率分别为 98.4%和 100.4%, 96.7%和 100.2%, 97.8%和 100.3%, 相对标准偏差在 3.53%~4.70%, 检出限均为 0.5 mg/kg。**结论** 方法操作简便、快速, 经济实用, 适用性强, 结果准确可靠, 可用于样品批量快速检测。

关键词: 食品添加剂; 香料; 软饮料; 香兰素; 乙基香兰素; QuEChERS; 高效液相色谱法

Determination of vanillin and ethyl vanillin in soft drink by high performance liquid chromatography

XIAO Shan-Shan¹, SUN Xing-Quan¹, LI Yi-Chen¹, WANG Xuan², WANG Xin-Lu³,
ZHAO Hong-Ling¹, LIU Hui-Ying¹, CAO Ji-Juan^{1*}

(1. Liaoning Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Dalian 116001, China; 2. Tacheng Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Tacheng 834700, China; 3. Dalin Polytechnic University, Dalian 116034, China)

ABSTRACT: Objective To develop a method for determination of vanillin and ethyl vanillin in soft drink by high performance liquid chromatography (HPLC). **Methods** Vanillin and ethyl vanillin in sample were extracted with acetonitrile and 0.1% formic acid solution, and were cleaned up by salting out effect. After concentrated, the extraction was redissolved and determined by HPLC at 308 nm. The external standard method was used for quantitative analysis. **Results** The method showed a good linear over the range of 0.5~50.0 μg/mL for vanillin and ethyl vanillin with correlation coefficients above 0.9999. The average recoveries were 98.4% and 100.4%, 96.7% and 100.2%, 97.8% and 100.3% at the spiked level of 5, 30, and 63 mg/kg, with relative standard deviation between 3.53%~4.70%. The limit of detection was 0.5 mg/kg. **Conclusion** The method is simple, rapid, economical and practical, and the result is accurate and reliable, which is suitable for batch sample determination.

KEY WORDS: food additive; spice; soft drink; vanillin; ethyl vanillin; QuEChERS; high performance liquid chromatography

基金项目: 辽宁出入境检验检疫局自主立项项目(LK26-2010)

Fund: Supported by Liaoning Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau Independent Project (LK26-2010)

*通讯作者: 曹际娟, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: cjj0909@163.com.

*Corresponding author: CAO Ji-juan, PhD, Research Fellow, Liaoning Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, 60 Changjiang East Road, Dalian 116001 China. E-mail: cjj0909@163.com

1 引言

食品添加剂是指为改善食品品质和色、香、味, 以及为防腐和加工工艺的要求而加入食品中的人工合成或者天然物质。营养强化剂、食品用香料、胶基糖果中基础物质、食品工业用加工助剂也包括在内^[1]。食品添加剂是当今食品工业不可缺少的重要物质, 已成为继医药、农用化学品及饲料添加剂之后的第四类备受人们关注的精细化工。香精香料是食品添加剂中很大一类物质。目前我国食用香精香料的应用非常广泛, 饮料、冷饮占据一大部分市场, 奶饮料市场中水质香精的应用也更加广泛。

香兰素(vanillin)又名 3-甲氧基-4-羟基-苯甲醛、香草醛, 分子式为 $C_8H_8O_3$, 是人类合成的第一种香料, 具有浓烈的奶香气息。乙基香兰素(ethyl vanillin)又名 3-乙氧基-4-羟基苯甲醛、乙基香草醛, 分子式为 $C_9H_{10}O_3$, 香气强度为香兰素的 3~4 倍, 且留香持久, 是当今世界上最重要的合成香料之一。香兰素和乙基香兰素被广泛用于各种需要增加奶香气息的调香食品, 如饮料、糖果、糕点等, 起增香和定香作用。大剂量食用香兰素和乙基香兰素可以导致头晕、恶心、呕吐、呼吸困难, 甚至能够损伤肝、肾, 对人体有较大危害, 除在婴幼儿食品中严格限制使用外, 各国对其限量都做出明确规定。

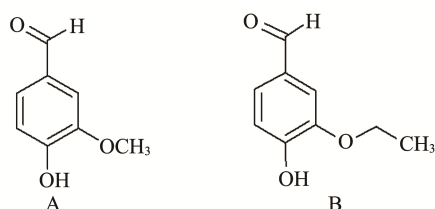


图 1 香兰素与乙基香兰素化学结构

Fig. 1 Chemical structure of vanillin and ethyl vanillin

A: 香兰素; B: 乙基香兰素

A: vanillin; B: ethyl vanillin

目前, 香兰素和乙基香兰素的相关标准检测方法均为气相色谱法, 且只针对原料进行分析^[2-5]。文献报道显示, 香兰素和乙基香兰素的检测方法主要有紫外分光光度法^[6]、毛细管电泳法^[7,8]、气相色谱法^[9-11]、气相色谱串联质谱法^[12]、液相色谱法^[13-18]和液相色谱串联质谱法^[19], 研究多以婴幼儿食品、奶粉和牛奶为主, 未见液相色谱法同时检测饮料中香兰素

和乙基香兰素的报道。本研究以软饮料类食品为研究对象, 建立同时检测香兰素和乙基香兰素的液相色谱法。

软饮料(soft drink)指乙醇含量低于 0.5%(质量比)的天然的或人工配制的饮料, 又称清凉饮料、无醇饮料, 各国软饮料分类标准不同, 通常分为碳酸饮料、果汁及其饮料、蔬菜汁及其饮料、植物蛋白饮料、植物抽取液饮料、含乳饮料、矿泉水和固体饮料 8 类。但在英、美等国家, 果汁、蔬菜汁及其饮料通常不在软饮料之列。香兰素和乙基香兰素在软饮料中使用限量分别为 63 mg/kg 和 20 mg/kg。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

2.1.1 仪器

Agilent 1260 系列高效液相色谱仪(美国 Agilent 公司), 配有脱气机、四元泵、高效自动进样器、柱温箱、二极管阵列检测器(diode array detector, DAD); 电子天平(德国 Sartorius 公司); 氮吹仪(美国 Organomation 公司); 涡旋混匀器(德国 IKA 公司); 离心机(美国 Sigma 公司); 超纯水仪(美国 Millipore 公司)。

2.1.2 试剂

乙腈(色谱纯, 德国 Merck 公司); 甲酸(色谱纯, 天津科密欧); 氯化钠、乙酸锌(分析纯, 天津科密欧); 海砂(粒度 0.65~0.85 mm, 国药试剂); 水为去离子水。香兰素(纯度 > 98.0%)购自上海梯希爱化工发展有限公司, 乙基香兰素(纯度 > 99%)购自百灵威科技有限公司。

2.2 标准溶液的配制

标准储备液: 分别称取香兰素和乙基香兰素标准物质约 50 mg, 精密称定, 置 25 mL 容量瓶中, 加乙腈溶解, 加甲酸 2 滴, 摇匀, 继续用乙腈稀释, 定容至刻度, 摇匀, 得浓度为 2 mg/mL 的标准储备液。避光, -4 °C 冷藏保存, 有效期 6 个月。

混合标准中间液: 分别准确移取香兰素和乙基香兰素标准溶液适量, 置 50 mL 容量瓶中, 加乙腈-0.1%甲酸水溶液(1:1, v:v)稀释, 定容至刻度, 摇匀, 得浓度为 50 μg/mL 的混合标准中间液。避光, -4 °C 冷藏保存, 有效期 3 个月。

混合标准工作液: 分别移取适量混合标准中间

液, 乙腈-0.1%甲酸水溶液(1:1, v:v)稀释, 制成浓度为0.5、1.0、5.0、10、20、40、50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的系列标准工作液。临用前现配。

2.3 材料

所有检测样品来自超市采购, 部分为实验室送检样品。

2.4 色谱条件

色谱柱: Inertsil ODS-3(250 mm \times 4.6 mm, 5 μm); 流动相: 乙腈-1%甲酸梯度洗脱, 洗脱程序见表 1, 流速 1.2 mL/min; 检测波长: 308 nm; 柱温: 25 $^{\circ}\text{C}$; 进样量: 20 μL 。

2.5 样品提取与净化

2.5.1 液态软饮料

准确称取 1 g 样品, 置 50 mL 离心管中, 加 0.1% 甲酸水溶液 1 mL, 海砂约 1.5 g, 轻轻涡旋使样品混合均匀。准确加入乙腈 5 mL, 含乳或蛋白质类样品加饱和乙酸锌溶液 0.1 mL, 涡旋提取。加入氯化钠约 2 g, 充分涡旋约 2 min, 8000 r/min 离心 5 min。取上清液 1 mL 置玻璃离心管中, 40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中氮气吹干, 加 1 mL 流动相定容, 涡旋溶解残渣。提取液经微孔滤膜过滤后, 供高效液相色谱测定。乳和乳饮料按此步骤处理。

2.5.2 固体饮料

准确称取 0.5 g 样品, 置 50 mL 离心管中, 加 0.1% 甲酸水溶液 1 mL, 海砂约 1.5 g, 轻轻振摇, 充分浸润样品。加入准确 5 mL 乙腈, 氯化钠约 2 g, 充分涡旋约 2 min, 8000 r/min 离心 5 min。取上清液 1 mL 置玻璃离心管中, 40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中氮气吹干, 加 1 mL 流动相定容, 涡旋溶解残渣。提取液经微孔滤膜过滤后, 供高效液相色谱测定。

3 结果与讨论

3.1 检测波长的选择

利用二极管阵列检测器紫外全扫描显示, 香兰素和乙基香兰素的 λ_{max} 均为 278 nm, 其次为 308 nm; 实际样品检测显示, 检测波长为 278 nm 时, 在目标峰附近部分样品存在干扰, 而 308 nm 的谱图干扰少(图 2), 且吸收强度与 λ_{max} 相差不多, 因此检测波长定为 308 nm, 278 nm 谱图为辅助判别。

3.2 流动相的选择

香兰素和乙基香兰素在 C_{18} 色谱柱上有较好的保留, 流动相选洗脱能力较强的乙腈。分别考察了乙腈-水和乙腈-0.1%甲酸流动相体系, 实验显示在相同洗脱条件下, 当水相含有酸时, 色谱峰峰形好、响应值高, 分离度好, 达到完全分; 当水相中不加酸时, 色谱峰峰宽较大、响应值相对低, 分离度虽满足检测但香兰素色谱峰拖尾。香兰素和乙基香兰素结构中的酚羟基具有酸性, 水溶液为弱酸性。流动相中加入酸改变了溶液 pH 值, 抑制了目标化合物的解离, 增强其在色谱柱上的保留, 改善了色谱峰峰形的同时提到分离度, 并提高了信号强度, 典型谱图见图 3。

3.3 标准溶液的配制

香兰素和乙基香兰素的标准储备液均由乙腈稀释定容, 因为二者都有水溶性, 中间液和标准工作液最初以乙腈-水(1:1, v:v)稀释。研究过程中发现, 低浓度样品 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 溶液在棕色进样瓶中常温避光放置 2~3 d 后, 即检测不到两种化合物。后改用甲酸溶液稀释定容, 持续观测, 发现工作液至少可以稳定 1 周。

化合物结构分析显示, 芳香醛基团和酚羟基具有还原性, 能够与强、弱氧化剂和氧气发生氧化-还

表 1 梯度洗脱程序
Table 1 Program of gradient elution(% , v:v)

时间(min)	乙腈	0.1%甲酸
0.00	45	55
5.00	60	40
5.01	90	10
8.00	90	10
8.01	45	55
12.00	45	55

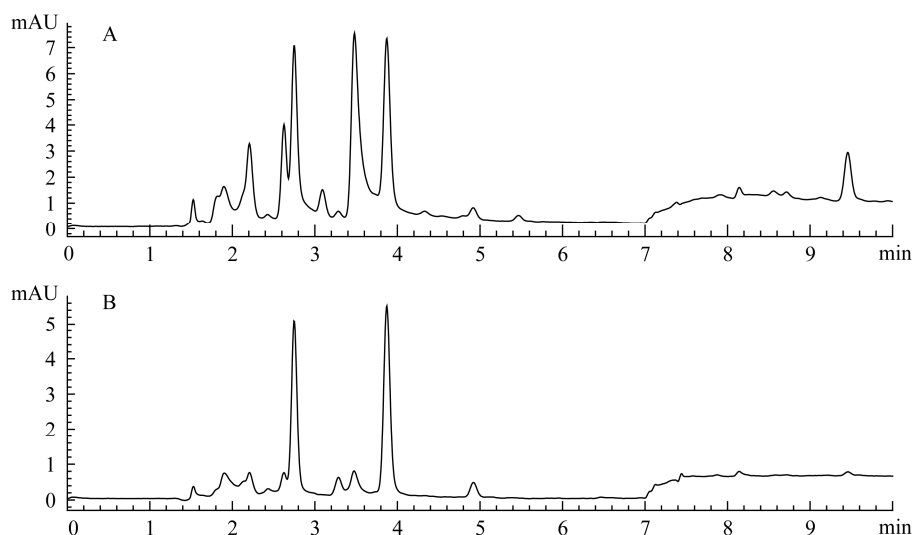


图 2 样品在不同检测波长下的谱图比较

Fig. 2 Chromatogram comparison in different detection wavelengths

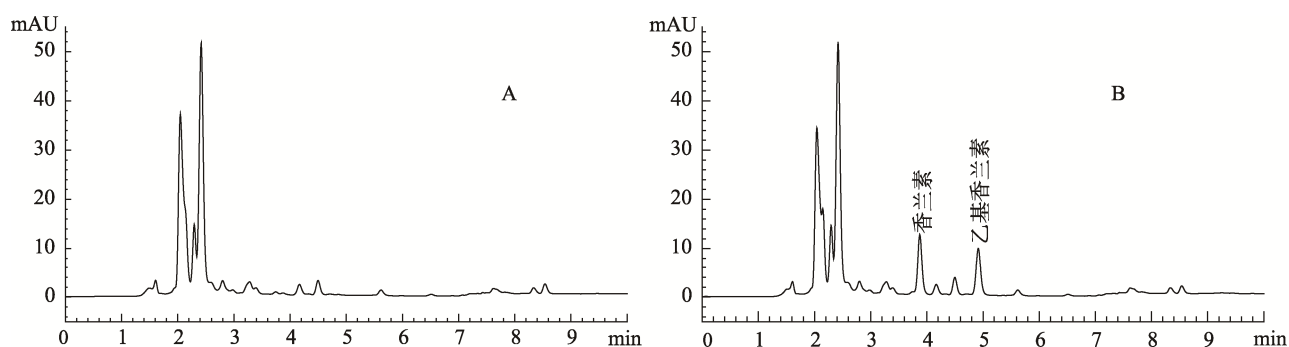
A: λ_{\max} 为 278 nm; B: λ_{\max} 为 308 nm

图 3 软饮料样品空白与添加色谱图

Fig. 3 Soft drink chromatograms of sample blank and spiked

A: 样品空白; B: 样品添加(5 $\mu\text{g/g}$)

原反应^[20], 其中醛基 C 更易发生亲核反应, C—H 键最不牢固, 故香兰素氧化反应易发生在醛基上^[21]。这一特性使香兰素具有较强的抗氧化活性^[22,23]。在中性或碱性溶液中, 醛基被氧化, 化合物结构发生变化(图 4), 导致吸收波长发生变化, 从而在原保留时间处检测不到原色谱峰。溶液中加入酸能抑制亲核反应, 阻断氧化反应的发生。因此配制标准储备液时需加入甲酸, 标准中间液和工作液用含甲酸的流动相相容。为维持待测物的稳定, 提取液或定溶液应为酸性, 应尽量避免或减少待测物在碱性溶液中存留的时间, 防止氧化反应的发生。如果定溶液为 pH 值为中性,

应及时测定含量。

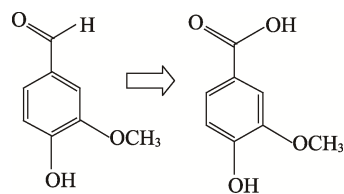


图 4 香兰素的氧化

Fig. 4 Oxidation of vanillin

3.4 提取方法的优化

如果液体或固体饮料直接用乙腈-甲酸溶液, 提

取会引起溶液体积变化,从而导致检测结果偏低或偏高,并且提取液未经过净化,杂质和糖的含量较高,可能会干扰检测,计划用液液分配的方法进行净化。0.1%甲酸溶液起到浸润和稀释样品的作用,同时酸性条件下有利于待测组分稳定和提高乙腈的提取效率。对含乳制品或蛋白含量高的样品加入饱和乙酸锌沉淀蛋白;为使样品混合均匀,提取中还加入海砂,进一步研磨、混匀样品。溶液 pH<3 时,香兰素和乙基香兰素多以游离酸状态存在,在盐析作用下进入乙腈层。与 QuEChERS 法不同的是,本实验方法中乙腈提取后不需要加除水剂脱水,取乙腈层适量,吹干、定容即可,可以认为本方法是改良的 QuEChERS 法。提取液经过改良 QuEChERS 法提取后,脱色效果明显,色素部分基本留在水层,色谱图显示极性组分明显减少,而待测物回收率基本未发生变化。认为改良 QuEChERS 法即能排除体积变化对检测结果的干扰,又能很好的提取和净化样品。

3.5 方法的线性范围、回收率与精密度实验

将系列混合标准工作液的中,待测物的峰面积 $Y(\text{mAU})$ 对其质量浓度 $X(\mu\text{g}/\text{mL})$ 进行线性回归,制作标准曲线。香兰素的标准曲线方程为 $Y=67.476 \times X-0.0195 (R^2=0.9999)$, 乙基香兰素标准曲线方程为 $Y=59.367 \times X-0.1713 (R^2=0.9999)$; 线性范围均为 0.5~50.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。进空白样,以基线 3 倍信噪比计算方法检出限,香兰素和乙基香兰素检出限均为 0.5 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。

选取阴性植物蛋白饮料进行不同浓度水平的添加实验,每水平平行样品 6 份。香兰素和乙基香兰素

的平均回收率为 96.7%~100.4%, 相对标准偏差 (relative standard deviation, RSD) 3.53%~4.70%, 结果见表 2。

3.6 软饮料样品的测定

应用本方法对收集的乳饮料和软饮料类样品进行香兰素和乙基香兰素的定量分析,检出情况及含量水平见表 3。

本研究中共收集到 50 个乳饮料和饮料,除矿泉水外,基本覆盖软饮料种类。检出香兰素 11 个,其中超使用限量 3 个,另有一个含量临近限量值;检出乙基香兰素 4 个,超使用限量 3 个。奶香味浓郁饮料中往往含量香兰素或乙基香兰素。应当注意,在若干儿童乳饮料中基本不含待测物,但 9 号样品同时含有香兰素和乙基香兰素,且二者含量紧邻限量值,不利于儿童身体健康。儿童食品应更加注意添加剂的使用,这种做法虽未违反国家规定但并不可取。

4 结论

本研究建立了软饮料中香兰素和乙基香兰素的高效液相色谱检测方法。采用乙腈在酸性条件下提取样品,改进的 QuEChERS 法分离净化,能有效的出去样品中的色素和糖分等杂质。实验表明,方法的线性关系、相关系数、回收率和精密度实验均符合方法学要求。本方精密度高,经济成本低,对环境友好,方法操作简便、快速,适用性强,测定结果准确可靠,对食品添加剂香兰素和乙基香兰素的监测和检测具有重要的意义。

表 2 软饮料中香兰素和乙基香兰素的添加回收与精密度实验($n=6$)
Table 2 Recoveries and RSD of vanillin and ethyl vanillin in soft drink ($n=6$)

项目	添加水平 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	回收率(%)							RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	AVE	
香兰素	5.0	98.4	99.4	101.6	91.2	98.6	101.4	98.4	3.86
	30	97.0	95.4	96.9	91.1	104.9	95.1	96.7	4.70
	63	102.2	99.3	95.8	93.1	100.5	95.7	97.8	3.53
乙基香兰素	5.0	102.8	104.0	104.0	94.8	98.8	97.8	100.4	3.79
	30	106.0	101.5	98.3	96.5	104.3	94.9	100.2	4.41
	63	103.4	104.6	102.2	98	95.7	98.1	100.3	3.55

表 3 软饮料与乳饮料中香兰素和乙基香兰素的检测结果($\mu\text{g/g}$)
Table 3 Detection results of vanillin and ethyl vanillin in soft drink and dairy beverage ($\mu\text{g/g}$)

编号	样品名称	香兰素	乙基香兰素	编号	样品名称	香兰素	乙基香兰素
1	乳饮料(香草味)	119.5	36.5	26	酸牛奶(原味)	-	-
2	乳饮料	104.9	45.4	27	纯牛奶	-	-
3	乳饮料(原味)	-	-	28	植物蛋白饮料(混合)	55.3	<5
4	乳饮料(草莓味)	-	-	29	酸奶(草莓味)	-	-
5	酸奶	24.5	<5	30	固体饮料奶茶(原味)	386.0	-
6	乳饮料(甜橙味)	-	-	31	咖啡伴侣奶精球	5.0	-
7	儿童乳饮料	-	-	32	儿童乳饮料	-	-
8	儿童乳饮料	-	-	33	儿童乳饮料	-	-
9	儿童乳饮料	62.0	20.1	34	儿童乳饮料	-	-
10	植物蛋白饮料	-	-	35	植物蛋白饮料(红豆)	8.0	-
11	植物蛋白饮料	<5	-	36	植物饮料(椰汁)	-	-
12	植物蛋白(香蕉味)	21.4	-	37	植物蛋白饮料	<5	<5
13	植物蛋白饮料	-	-	38	植物蛋白饮料(黑芝麻)	-	-
14	咖啡饮料(美式经典风味)	<5	-	39	咖啡饮料(摩卡经典风味)	8.8	15.9
15	植物饮料(糙米)	<5	-	40	植物饮料(番茄汁)	-	<5
16	碳酸饮料(大麦)	-	-	41	植物饮料(青梅汁)	-	-
17	果汁饮料(混合果汁)	<5	-	42	植物饮料(柚子)	-	-
18	果汁饮料(菠萝汁)	<5	-	43	植物饮料(混合果汁)	<5	-
19	果汁饮料(橙汁)	<5	-	44	植物饮料(蔓越莓汁)	<5	-
20	碳酸饮料(蓝莓味)	6.9	<5	45	植物饮料(苹果汁)	-	-
21	果汁饮料(混合果汁)	-	-	46	碳酸饮料(水蜜桃味)	-	-
22	果汁饮料(芒果汁)	-	-	47	乳饮料(含果汁)	-	-
23	果汁饮料(葡萄汁)	-	-	48	果汁饮料(梨+菠萝汁)	-	-
24	果汁饮料(橙汁)	-	-	49	果汁饮料(梨汁)	-	-
25	果汁饮料(石榴汁)	-	-	50	果汁饮料(苹果汁)	-	-

参考文献

- [1] GB2760-2011 食品安全国家标准-食品添加剂使用标准[S].
GB2760-2011 National food safety standards Standards for use of food additives [S].
- [2] GB 3861-2008 食品添加剂 香兰素[S].
GB 3861-2008. Food additive-vanillin [S].
- [3] GB/T 11538-2006/ ISO 7609: 1985 精油 毛细管气相色谱分析通用法[S].
GB/T 11538-2006/ISO 7609: 1985 Essential oil-analysis by gas chromatography on capillary columns-general method(ISO 7609: 1985, IDT) [S].
- [4] GB/T 11539-2008/ISO 7359:1985 香料 填充柱气相色谱分析通用法[S].
GB/T 11539-2008/ISO 7359:1985 Fragrance/flavor substances-analysis by gas chromatography on packed columns-general method(ISO 7359:1986, essential oil-Analysis by gas chromatography on packed columns-general method, IDT) [S].
- [5] QB/T 1791-2006 乙基香兰素[S].
QB/T 1791-2006 Ethyl vanillin [S].
- [6] 张国文, 倪永年. 化学计量学-紫外光度法同时测定食用香料四组分[J]. 广西师范大学学报: 自然科学版, 2003, 21(2): 310-311.
Zhang GW, Ni YN. Simultaneous spectrophotometric determination of four food flavor enhancer using chemometric approach [J]. J Guangxi Norm Univ: Nat Sci, 2003, 21(2): 310-311.

- [7] 邢晓平, 崔钢. 毛细管电泳安培检测法快速测定巧克力中的香兰素[J]. 食品工业科技, 2006, 27(10): 186-188.
Xing XP, Cui G. Rapid determination of vanillin in chocolate by capillary electrophoresis technique with electrochemical detection [J]. Sci Technol Food Ind, 2006, 27(10): 186-188.
- [8] Masataka O, Hisako O, Misao H, *et al.* Determination of vanillin and related flavor compounds in cacao drink by capillary electrophoresis [J]. J Chromatogr A, 2007, 1138(1): 262-267.
- [9] 王建华, 王亚丽. 气相色谱法测定食品中的香兰素[J]. 中国卫生检验杂志, 2000, 10(2): 178-179.
Wang JH, Wang YL. Determination of vanillin in food by gas chromatography [J]. Chin J Health Lab Technol, 2000, 10(2): 178-179.
- [10] 刘玉萍. 婴幼儿制品中香兰素的检测方法研究[J]. 湖南文理学院学报: 自然科学版, 2011, 23(2): 51-54.
Liu YP. Study of analysis method on vanillin in infant dairy products [J]. J Hunan Univ Art Sci: Nat Sci, 2011, 23(2): 51-54.
- [11] 欧菊芳, 顾秀英, 鲍忠定, 等. 气相色谱法测定婴幼儿配方奶粉中香兰素和乙基香兰素[J]. 江西科学, 2011, 29(1): 23-25.
Ou JF, Gu XY, Bao ZD, *et al.* Determination of vanillin and ethyl vanillin in baby formula by gas chromatography [J]. Jiangxi Sci, 2011, 29(1): 23-25.
- [12] 韩双, 杨金宝, 刘宁. 气相色谱-质谱/选择离子法测定牛奶中的香兰素[J]. 中国乳品工业, 2008, 36(8): 53-55
Han S, Yang JY, Liu N. Determination of vanillin in milk by GC-MS/SIM [J]. China Dairy Ind, 2008, 36(8): 53-55.
- [13] 王建华. 高效液相色谱法检测食品中香兰素的方法研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2001, 11(2): 164.
Wang JH. Research on the detection methods of vanillin in food by high performance liquid chromatography [J]. Chin J Health Lab Technol, 2001, 11(2): 164.
- [14] 田艳玲, 王浩, 刘艳琴, 等. 固相萃取 HPLC 法同时测定食品中乙基麦芽酚和香兰素[J]. 食品研究与开发, 2007, 28(11): 138-140.
Tian YL, Wang H, Liu YQ, *et al.* A study on SPE-HPLC analysis of ethyl malto and vanillin in food [J]. Food Res Dev, 2007, 28(11): 138-140.
- [15] 金海涛, 马健瑜, 王晓珣, 等. 高效液相色谱法同时测定香兰素与邻位香兰素[J]. 分析测试学报, 2011, 30(2): 222-224.
Jin HT, Ma JY, Wang XX, *et al.* Simultaneous determination of vanillin and *o*-vanillin by high performance liquid chromatography [J]. J Instrum Anal, 2011, 30(2): 222-224.
- [16] 黄晓林, 宋戈. 高效液相色谱法测定婴幼儿食品和乳品中香兰素及衍生物[J]. 中国乳品工业, 2014, 42(4): 57-58, 64.
Huang XL, Song G. Liquid chromatographic method for the determination of vanillin and derivatives in foods for infants and young children and raw milk and dairy products [J]. Chin Dairy Ind, 2014, 42(4): 57-58, 64.
- [17] 林灵超, 吴方圆. 高效液相色谱法同时测定牛奶中的香兰素与乙基香兰素[J]. 化学分析计量, 2013, 22(2): 60-62.
Lin LC, Wu FY. Simultaneous determination of vanillin and *o*-vanillin in milk by high performance liquid chromatography [J]. Chem Anal Meterage, 2013, 22(2): 60-62.
- [18] 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.
Liu XP, Huang W. Simultaneous determination of vanillin and ethyl vanillin in food by high performance liquid chromatography [J]. Chin J Prev Med, 2006, 40(4): 296-297.
- [19] 罗冠中, 刘祥, 孟云彩. 液相色谱串联四极杆质谱法同时测定婴幼儿配方食品中甲基香兰素和乙基香兰素 [J]. 分析试验室, 2011, 30(8): 84-87.
Luo GZ, Liu X, Meng YC. Simultaneous determination of vanillin and ethyl vanillin in infant formulas using liquid chromatography tandem quadrupole mass spectrometry [J]. Chin J Anal Lab, 2011, 30(8): 84-87.
- [20] 傅建熙. 有机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000.
Fu JX. Organic chemistry [M]. Beijing: Higher Education Press, 2000.
- [21] 凌伟忠, 张精安, 黄利, 等. 香兰素及其主要衍生物化学性质的 CNDO/2 研究[J]. 广东微量元素科学, 2007, 14(10): 56-60.
Ling WZ, Zhang JA, Huang L, *et al.* The CNDO/2 studies on chemical characteristics of vanillin and its main derivatives [J]. Guangdong Trace Elem Sci, 2007, 14(10): 56-60.
- [22] 杨庆明, 丁兰, 杨红, 等. 食用香料-香兰素的抗氧化活性研究[J]. 食品研究与开发, 2007, 28(1): 85-88.
Yang QM, Ding L, Yang H, *et al.* Study on the antioxidant effect of vanillin in invitro experiment [J]. Food Res Dev, 2007, 28(1): 85-88.
- [23] 时忠烈. 香兰素在含油食品中抗氧化性研究[J]. 食品工业科技, 2000, 21(6): 36-37.
Shi ZL. Research on the antioxidation of vanillin in fat-containing food [J]. Sci Technol Food Ind, 2000, 21(6): 36-37.

(责任编辑: 张宏梁)

作者简介



肖珊珊, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。
E-mail: xiao_shan_shan@163.com



曹际娟, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品安全检测与研究。
E-mail: cjj0909@163.com