

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240221001

分散固相萃取-高效液相色谱法同时测定巧克力糖果中 4 种增香剂

田双双, 张 琪, 庄美慧, 詹子悦, 赵紫微, 谢继安, 刘柏林*

(安徽省疾病预防控制中心, 合肥 230601)

摘 要: **目的** 建立分散固相萃取-高效液相色谱法同时测定巧克力糖果中香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素和香豆素 4 种增香剂含量的分析方法。**方法** 实验样品经 0.1%甲酸-乙腈提取后, 经 C_{18} 吸附剂净化, 经 XBridge C_{18} (250 mm×4.6 mm, 5 μ m) 色谱柱分离, 以甲醇-乙腈(80:20, V:V)溶液(A)和 0.1%甲酸-水(V:V)溶液(B)为流动相, 梯度洗脱, 流速 1.0 mL/min, 柱温度为 30°C, 测定波长 297 nm, 进样体积为 10 μ L。以色谱保留时间定性, 标准曲线法定量。**结果** 4 种增香剂在质量浓度为 0.02~250.00 μ g/mL 范围内与峰面积呈现良好的线性关系($r>0.999$), 定量限(limits of quantitation, LOQs)均为 0.15 mg/kg。以巧克力糖果为基质, 低中高 3 浓度水平进行加标回收实验, 4 种增香剂的平均回收率为 76.6%~99.1%, 相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)为 0.9%~4.4% ($n=6$)。**结论** 该方法样品前处理简便、快速, 准确度高, 精密度好, 适用于批量巧克力糖果中香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素和香豆素含量的快速测定。

关键词: 香兰素; 甲基香兰素; 乙基香兰素; 香豆素; 糖果

Simultaneous determination of 4 kinds of flavor enhancer in chocolate candy by dispersion solid phase extraction-high performance liquid chromatography

TIAN Shuang-Shuang, ZHANG Qi, ZHUANG Mei-Hui, ZHAN Zi-Yue,
ZHAO Zi-Wei, XIE Ji-An, LIU Bo-Lin*

(Anhui Provincial Center for Disease Control and Prevention, Hefei 230601, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for simultaneous determination of vanillin, 3,4-dimethoxybenzaldehyde, ethyl vanillin and coumarin in chocolate candy by dispersion solid phase extraction-high performance liquid chromatography. **Methods** The samples were extracted by 0.1% formic acid-acetonitrile, purified by C_{18} power, separated by XBridge C_{18} (250 mm×4.6 mm, 5 μ m) column. Gradient elution was performed by methanol-acetonitrile (80:20, V:V) solution (A) and 0.1% formic acid-aqueous solution (B) as mobile phase with the flow rate of 1.0 mL/min. The column temperature was 30°C, the determination wavelength was 297 nm, and the sample injection volume was 10 μ L. **Results** A good linearity of 4 kinds of fragrance enhancers was obtained in the range of 0.02–250.00 μ g/mL ($r>0.999$), the limits of quantitation (LOQs) were 0.15 mg/kg. And the chocolate candy as the matrix, the average

基金项目: 安徽省卫生健康委科研一般项目(AHWJ2022b089)

Fund: Supported by the Health Commission Scientific Research General Project of Anhui Province (AHWJ2022b089)

***通信作者:** 刘柏林, 副主任技师, 主要研究方向为营养与食品安全的监测与评估。E-mail: liubolin087@163.com

***Corresponding author:** LIU Bo-Lin, Associate Chief Technician, Anhui Provincial Center for Disease Control and Prevention, No.12560, Bustling Avenue, Shushan District, Hefei 230601, China. E-mail: liubolin087@163.com

recoveries of 4 kinds of fragrance enhancers in chocolate confections were 76.6%–98.8% at low, middle and high standard concentration levels, the relative standard deviations (RSDs) were 0.9%–4.4% ($n=6$). **Conclusion** This method has the advantages of simple operation, rapid, high accuracy and good precision, suitable for the rapid determination of vanillin, 3,4-dimethoxybenzaldehyde, ethyl vanillin and coumarin in bulk chocolate confectionery.

KEY WORDS: vanillin; 3,4-dimethoxybenzaldehyde; ethyl vanillin; coumarin; candy

0 引言

香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素和香豆素是食品中重要的一类增香剂^[1], 因其可以掩盖食品味道本身的一些缺陷, 已广泛应用于乳制品^[2]、饮料^[3]、植物油^[4-5]及糖果^[6]中。然而, 香兰素及其衍生物的安全性一直备受争议, 相关研究表明, 摄入香兰素及其衍生物超过一定的限值可能会产生头晕、恶心等一系列症状, 严重的甚至会引起呼吸困难以及肝、肾等组织的损伤^[7-9]。GB 2760—2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》中, 对于各种食用香料的使用限量做出了明确的规定, 香兰素类的增香剂使用尤为严格, 特别是在 0~6 个月婴幼儿配方食品中不得添加。然而, 许多非法商家为了改善产品口味, 吸引顾客和消费者, 常常在食品中过量添加此类增香剂^[10-11]。为此, 建立食品中香兰素类增香剂的快速测定方法, 既有助于相关产品的质量管控, 也有助于相关部门对产品进行相应的风险监测, 以保障人们的日常食品安全。

目前, 对于食品中香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素和香豆素的含量测定方法主要有电化学法^[12-13]、紫外-可见分光光度法^[14-15]、荧光法^[16-17]、X 射线衍射法^[18]、毛细管电泳法^[19]、气相色谱法^[20]、液相色谱法^[21-22]、气相色谱-质谱法^[23-25]、气相色谱-离子迁移谱法^[26]以及液相色谱-串联质谱法^[27-28]。然而, 这些方法大都只是针对香兰素和乙基香兰素的含量测定^[29-31], 而且检测对象主要是针对婴幼儿配方食品^[32]以及植物油^[33]类。而对于巧克力糖果这类消费者市场也较为广泛的产品中相关研究较少。同时, 巧克力糖果中基质较为复杂, 干扰组分较多, 准确测定样品中香兰素等 4 种增香剂的含量较为困难。针对上述问题, 基于分散固相萃取技术, 本研究采用吸附剂 C_{18} 有效除去巧克力糖果中脂类、固醇等非极性干扰物, 建立一种高效液相色谱法实现对巧克力糖果中香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素和香豆素 4 种增香剂的同时测定, 以期后续研究提供参考依据, 同时也为有关部门的食品风险监测提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

巧克力糖果购于市售超市。

甲醇、乙腈、甲酸(色谱纯, 美国 Sigma-aldrich 公司); 香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素、香豆素(纯度>98%, 加拿大 Toronto Research Chemicals 公司); 实验用水为超纯水。

1.2 仪器与设备

Ultimate 3000 高效液相色谱仪(配二极管阵列检测器)、Legend Mach 1.6R 高速离心机(美国赛默飞世尔公司); VORTEX Multi Reax 多道涡旋混匀器(德国海道夫公司); Milli-Q 超纯水系统(美国密理博公司); AS20500BDT 超声波清洗机(天津奥特赛恩斯仪器有限公司); METTLER TOLEDO MS304TS 万分之一天平[梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]。

1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液的配制

准确称取香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素和香豆素标准品各 10 mg, 置于 10 mL 容量瓶中, 采用 0.1%甲酸-甲醇溶液溶解并定容至刻度, 配制质量浓度为 1 mg/mL 的标准储备液。准确移取 1 mL 4 种增香剂的标准储备液混匀, 配制成质量浓度为 250 $\mu\text{g/mL}$ 的标准中间液。然后采用甲醇-水溶液(80:20, V:V)稀释标准中间液, 配制质量浓度为 0.02、0.10、0.20、1.00、5.00、20.00、50.00、100.00、250.00 $\mu\text{g/mL}$ 的标准系列工作液。

1.3.2 样品前处理

将巧克力糖果样品采用破壁机制成粉状, 充分混合均匀后, 称取 1 g 试样于 50 mL 离心管中, 加入 5 mL 水, 涡旋振荡 5 min, 加入 20 mL 0.1%甲酸乙腈溶液, 涡旋振荡 5 min, 超声提取 30 min 后加入 5 g 氯化钠, 涡旋振荡 8 min, 8000 r/min 离心 5 min, 取 1 mL 上清液于 15 mL 离心管中, C_{18} 粉净化, 10000 r/min 离心 5 min, 取上清液置于 40°C 下氮吹至近干, 然后准确加入 1.0 mL 甲醇-水溶液(80:20, V:V)复溶, 10000 r/min 离心 5 min, 取上清液待测。

1.3.3 液相色谱条件

检测波长 297 nm, 色谱柱 Waters XBridge C_{18} (250 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μm), 柱温 30°C, 流速 1 mL/min, 进样量 10 μL 。流动相 A 为甲醇-乙腈(80:20, V:V)、流动相 B 为 0.1%甲酸-水溶液。梯度洗脱程序: 0~3.0 min, 10%~30% A; 3.0~5.0 min, 30%~45% A; 5.0~8.0 min, 45%~60% A; 8.0~8.1 min, 60%~90% A; 8.1~11.0 min, 90% A; 11.0~11.1 min, 90%~10% A; 11.1~14.0 min, 10% A。

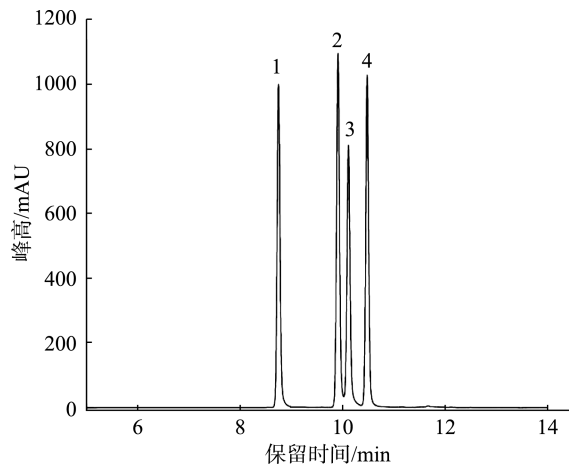
1.4 数据处理

在前处理条件优化的实验中, 每种净化条件的重复性实验平行测定 3 次, 回收率和相对标准偏差实验测定 3 组 18 份, 线性回归方程测定 9 个点, 每个点测定 2 次, 实际样品测定中每份样品平行测定 2 份, 数据采集软件是变色龙 7.0 版本, 数据分析及制表、绘图软件为 WPS office 和 Origin 8.0, 测定结果以均值表示。

2 结果与分析

2.1 液相色谱条件优化

考察了纯乙腈、纯甲醇、甲醇-乙腈(50:50, V:V)、甲醇-乙腈(80:20, V:V)、纯水、0.1%甲酸-水、0.3%甲酸-水、0.3%甲酸-水等不同的流动相对香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素和香豆素的灵敏度与色谱峰型的影响。结果表明, 采用甲醇-乙腈(80:20, V:V)和 0.1%甲酸-水为流动相时, 4 种待测物的色谱峰型对称尖锐, 分离度最好, 其响应值均较其他流动相高, 4 种待测物的色谱峰如图 1 所示。



注: 1-香兰素; 2-甲基香兰素; 3-乙基香兰素; 4-香豆素。

图1 4种待测物的色谱峰

Fig.1 Chromatographic separation diagrams of 4 kinds of analytes

2.2 前处理条件的优化

为了进一步研究不同提取溶剂对巧克力糖果中香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素和香豆素的提取效果, 在其他实验条件完全一致的情况下, 取空白巧克力糖果样品, 向其中添加 50 $\mu\text{g/mL}$ 的 4 种待测物的混合标准溶液, 分别采用甲醇、乙腈、0.1%的甲酸-甲醇及 0.1%的甲酸-乙腈溶剂进行提取, 如表 1 所示。结果表明, 0.1%的甲酸-乙腈溶剂的提取效果最好。

巧克力糖果样品的基质复杂, 含有脂类、固醇等非极性物质。实际样品测定发现, 细小的巧克力粉末漂浮在提

取液中, 无法通过高速离心沉淀下来, 且提取液中的色素很难完全除去, 这些杂质及色素影响色谱柱的使用寿命, 甚至会堵塞进样针和管路。本研究采用净化方法对实际样品的提取液进行净化, 以延长色谱柱使用寿命, 保护仪器避免受到污染, 为批量的实际样品测定提供条件。

表 1 4 种增香剂的提取溶剂条件优化

Table 1 Optimization of extraction solvent for 4 kinds of analytes

提取溶剂	回收率/%			
	香兰素	甲基香兰素	乙基香兰素	香豆素
甲醇	80.4	78.3	66.3	57.3
乙腈	87.1	93.8	88.7	86.7
0.1%甲酸- 甲醇	78.3	80.3	74.5	59.8
0.1%甲酸- 乙腈	96.4	104.8	97.5	95.6

本研究考察了 C_{18} 、PSA、 C_{18} /PSA 吸附剂、HLB 柱、EMR-Lipid 柱及 PRiME HLB 柱对样品的净化效果。以巧克力糖果基质样品, 添加 4 种待测物的标准溶液(50 ng/mL), 按 1.3.2 方法处理, 计算不同净化条件下 4 种待测物的加标回收率, 发现经 C_{18} 吸附剂净化后的样品, 提取液澄清, 回收率高, 稳定性更好, 如图 2 所示。进一步考察了不同质量的 C_{18} 吸附剂对回收率结果的影响, 如表 2 所示。实验结果表明, 每毫升提取液经 30 mg C_{18} 吸附剂净化后效果最佳。

2.3 方法学验证

2.3.1 标准曲线方程、检出限和定量限

采用优化的实验条件, 按照 1.3.1 节配制标准系列溶液, 上机测定。然后以其质量浓度($X, \mu\text{g/mL}$)为横坐标, 对

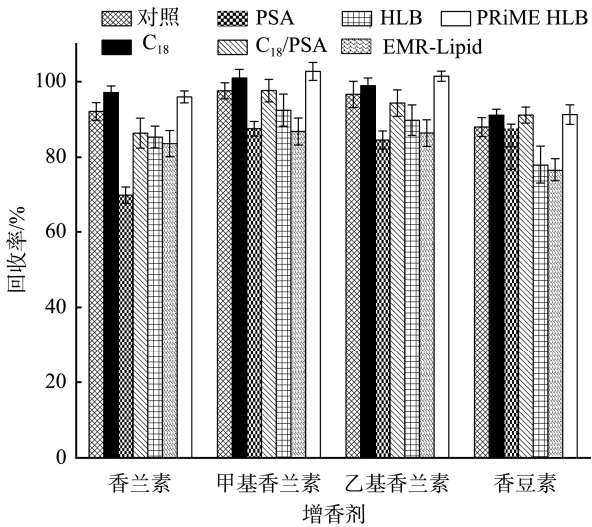


图 2 不同净化条件的回收率结果对比

Fig.2 Comparison of the results of recovery with different purification conditions

表 2 4 种增香剂的 C₁₈ 吸附剂用量条件优化
Table 2 Optimization of C₁₈ dosage conditions for 4 kinds of analytes

C ₁₈ 用量 /(mg/mL)	回收率/%			
	香兰素	甲基香兰素	乙基香兰素	香豆素
20	90.5	89.1	89.7	90.1
30	93.4	94.0	90.9	93.9
40	91.5	88.8	88.1	89.3
50	90.4	88.9	86.8	85.6
80	87.7	85.1	83.6	84.5
100	83.7	83.6	80.6	83.8
200	77.6	74.4	75.2	73.1

应的色谱峰面积(Y)为纵坐标,依次绘制香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素和香豆素的标准曲线。同时,采用空白样品为基质,添加混合标准液,分别以 3 倍和 10 倍的信噪比计算方法的检出限(limits of detection, LODs)和定量限(limits of quantification, LOQs),具体结果如表 3 所示。从表 3 中可以发现,香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素和香豆素在 0.02~250.00 μg/mL 范围内都具有较好的线性关系,相关系数均大于 0.999。该方法的 LODs 和 LOQs 均低于 GB 5009.284—2021《食品安全国家标准 食品中香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素和香豆素的测定》方法中的要求,表明该方法具有较高的灵敏度,能够对巧克力样品中的 4 种香兰素类增香剂进行准确的定性和定量分析。

表 3 4 种增香剂的线性回归方程、LODs 和 LOQs
Table 3 Linear regression equations, LODs and LOQs of 4 kinds of analytes

化合物	线性方程	相关系数(r)	LODs/(mg/kg)	LOQs/(mg/kg)
香兰素	Y=0.5985X-0.06260	0.9999	0.05	0.15
甲基香兰素	Y=0.6709X+0.1671	0.9999	0.05	0.15
乙基香兰素	Y=0.5372X-0.1934	0.9997	0.05	0.15
香豆素	Y=0.6247X+0.1555	0.9999	0.05	0.15

表 4 4 种香味增强剂的加标回收率及 RSDs (n=6)
Table 4 Average recoveries and RSDs of 4 kinds of analytes (n=6)

化合物	加标水平					
	0.08 mg/kg		5.00 mg/kg		50.00 mg/kg	
	回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%
香兰素	83.7	2.2	97.8	2.4	99.1	1.8
甲基香兰素	84.6	2.1	89.4	4.4	93.6	2.5
乙基香兰素	76.6	2.7	98.0	0.9	98.8	1.6
香豆素	95.2	2.5	96.5	3.9	91.9	3.5

注: 相对标准偏差(standard deviations, RSDs)。

2.3.2 方法准确度、精密度和重复性

先通过预实验的方式,筛选出香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素和香豆素的阴性巧克力样品。然后依据测定方法的 LOQs 选取低、中、高 3 个水平进行加标实验,每个加标浓度点均进行 6 次平行测定,以此计算本方法的加标回收率及精密度,具体结果如表 4 所示。3 个不同水平的加标回收率在 76.6%~99.1%之间,RSDs 在 0.9%~4.4% (n=6) 之间。结果表明本研究所建立测定方法的准确度和精密度满足巧克力样品中 4 种香兰素类增香剂的测定要求。

同时,称取了 6 份同一种巧克力糖果的平行样品,按照上述实验条件进行样品的提取、净化以及上机测试。实验结果表明,在该样品中香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素和香豆素的 RSDs 均小于 5%,说明方法的重复性较好。

2.4 实际样品测定

为了检验本方法的有效性,选取了 37 种不同品牌的巧克力糖果样品进行香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素和香豆素含量的测定,结果表明绝大多数的巧克力糖果中均含有一定量的香兰素和乙基香兰素,含量分别为 Nd~578.5 mg/kg 和 Nd~131.3 mg/kg,具体如表 5 所示。实验结果表明,不同的巧克力样品中 4 种香兰素类增香剂的含量存在较大差异。其中香兰素和乙基香兰素在选取的 37 种巧克力中检出率分别为 62.2%和 59.4%,而甲基香兰素和香豆素的检出率分别仅为 2.7%和 0。上述实验表明本研究所建立的方法能够为监测巧克力糖果中的 4 种增香剂提供一定的技术支持。

表 5 37 种巧克力糖果种 4 种增香剂的含量
Table 5 Content of 4 kinds of fragrance enhancers in 37 kinds of chocolate candy

样品	测定浓度/(mg/kg)			
	香兰素	甲基香兰素	乙基香兰素	香豆素
1	138.4	Nd	Nd	Nd
2	338.0	Nd	Nd	Nd
3	220.1	Nd	Nd	Nd
4	231.0	Nd	Nd	Nd
5	82.3	Nd	111.1	Nd
6	1.3	Nd	120.6	Nd
7	Nd	Nd	131.3	Nd
8	97.0	Nd	46.5	Nd
9	146.4	Nd	47.7	Nd
10	Nd	Nd	20.4	Nd
11	Nd	Nd	1.5	Nd
12	Nd	Nd	26.9	Nd
13	Nd	Nd	Nd	Nd
14	Nd	Nd	20.6	Nd
15	578.5	Nd	Nd	Nd
16	5.9	Nd	11.8	Nd
17	15.6	Nd	77.9	Nd
18	3.2	Nd	13.8	Nd
19	Nd	Nd	21.2	Nd
20	203.3	Nd	Nd	Nd
21	Nd	6.4	26.0	Nd
22	Nd	Nd	Nd	Nd
23	10.9	Nd	Nd	Nd
24	Nd	Nd	20.4	Nd
25	Nd	Nd	2.7	Nd
26	Nd	Nd	Nd	Nd
27	Nd	Nd	Nd	Nd
28	66.5	Nd	Nd	Nd
29	9.6	Nd	Nd	Nd
30	465.2	Nd	Nd	Nd
31	55.0	Nd	19.0	Nd
32	77.4	Nd	27.7	Nd
33	212.2	Nd	48.6	Nd
34	Nd	Nd	20.0	Nd
35	33.0	Nd	12.5	Nd
36	63.6	Nd	110.5	Nd
37	293.1	Nd	Nd	Nd

注: Nd 表示未检测到。

3 结 论

本研究建立了一种分散固相萃取-高效液相色谱法同时测定巧克力糖果中香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素和香豆素含量的方法。与之前方法相比,该方法采用 C₁₈ 吸附剂净化实际样品,其在除脂的同时,还能够吸附部分细小的颗粒状杂质,在离心力的作用下使其与 C₁₈ 吸附剂共

同沉淀下去,从而使提取液更加干净,能够保护色谱柱以及防止毛细管堵塞等,为后续的实际样品的批量测定提供了一定的技术支持。同时,改用甲醇-乙腈(80:20, V:V)溶液和 0.1%甲酸-水溶液为流动相,增加了 4 种增香剂的色谱分离度。该方法的前处理简单、准确度高、稳定性好,为巧克力糖果中香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素和香豆素的快速检测提供了新的思路和技术支持。

参考文献

[1] 田红玉, 陈海涛, 孙宝国. 食品香料香精发展趋势[J]. 食品科学技术学报, 2018, 36(2): 1–11.
TIAN HY, CHEN HT, SUN BG. Advances and trends in study on flavors and flavorings [J]. J Food Sci Technol, 2018, 36(2): 1–11.

[2] 薛亚珊. HPLC 法测定婴幼儿配方奶粉中香兰素含量的方法研究[J]. 中国食品, 2023, (24): 154–156.
XUE YS. Determination of vanillin in infant formula milk powder by HPLC [J]. China Food, 2023, (24): 154–156.

[3] 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.
SUN XM, XU Q, SUN XM, *et al.* Simultaneous determination of vanillin and ethyl-vanillin in milk-taste-drink by high performance liquid chromatography [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(17): 6023–6027.

[4] 阳曦, 冯锦聪, 王继刚, 等. 液相色谱-串联质谱法同时测定食用植物油中 5 种香料[J]. 中国油脂, 2023, 48(2): 103–107.
YANG X, FENG JC, WANG JG, *et al.* Simultaneous determination of 5 kinds of spices in edible vegetable oil by liquid chromatography-mass spectrometry [J]. China Oils Fats, 2023, 48(2): 103–107.

[5] MEI F, WANG H, ZHANG Y, *et al.* Development and validation of a stable isotope dilution headspace-SPME-GC/MS method for the determination of vanillin in fragrant vegetable oils [J]. Molecules, 2023, 28(21): 7288.

[6] 陈明爱. 香精香料在糖果生产中的应用[J]. 食品工业, 2002, (3): 37–38.
CHEN MAI. Application of flavor and fragrance in confectionery production [J]. Food Ind, 2002, (3): 37–38.

[7] 刘川, 林浩, 姚静, 等. 稳定同位素内标-高效液相色谱串联质谱法测定植物油中香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素和乙基麦芽酚[J]. 中国食品添加剂, 2023, 34(9): 271–278.
LIU C, LIN H, YAO J, *et al.* Determination of vanillin, methyl vanillin, ethyl vanillin and ethyl maltol in vegetable oil by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with stable isotope internal standard [J]. Chin Food Addit, 2023, 34(9): 271–278.

[8] YUE YY, LIU JM, YAO MH, *et al.* The investigation of the binding behavior between ethyl maltol and human serum albumin by multi-spectroscopic methods and molecular docking [J]. Spectrochim Acta Molecul Biomol Spectr, 2012, 96: 316–323.

[9] LI Z, LU JL, WU CH, *et al.* Toxicity studies of ethyl maltol and iron complexes in mice [J]. Biomed Res Int, 2017, 2017: 1–9.

[10] 杨顺兴. 澳优淳璀婴儿配方奶粉 1 段被检出香兰素 客服称非主动添加[J]. 产品可靠性报告, 2022, (3): 14.
YANG SX. Ausnutria extrapure infant formula 1 was detected vanillin customer service said not actively added [J]. Prod Reliab Report, 2022, (3): 14.

[11] 张燕. 雅培收巨额罚单: 婴幼儿奶粉检出香兰素[J]. 中国食品工业, 2021, (10): 52–53.
ZHANG Y. Abbott pays hefty fine: Vanillin found in baby milk powder [J].

- China Food Ind, 2021, (10): 52–53.
- [12] DENG P, XU Z, ZENG R, *et al.* Electrochemical behavior and voltammetric determination of vanillin based on an acetylene black paste electrode modified with graphene-polyvinylpyrrolidone composite film [J]. Food Chem, 2015, 180: 156–163.
- [13] MONNAPPA AB, MANJUNATHA J, BHATT AS, *et al.* Sensitive and selective electrochemical detection of vanillin at graphene based poly (methyl orange) modified paste electrode [J]. J Sci Adv Mater Dev, 2021, (5): 415–424.
- [14] ZHANG Y, LIN GW, XIA JH, *et al.* Spectrophotometric determination of vanillin in oatmeal [J]. Food Sci, 2010, 31(4): 233–235.
- [15] GUPTA R, AILI H, VERMA N. Detection of vanillin in food products over Cu-laser induced graphene nanocomposite using the combined electrochemistry and UV-Vis spectroscopy principles [J]. Microchem J, 2024, 1: 199109984.
- [16] MHE A, MAHMOUD ME, SAUD A, *et al.* Self-ratiometric fluorescence approach based on plant extract-assisted synthesized silver nanoparticles for the determination of vanillin [J]. Microchim Acta, 2023, 191(1): 16.
- [17] YAO F, JINGXUE Y, JIANHUA K, *et al.* 4-Mercaptobenzoic acid coated self-assembled aggregative luminescent copper nanoclusters for the detection of ethyl vanillin [J]. Opt Mater, 2023, 1: 146.
- [18] 石志锋, 刘佳, 肖娟, 等. 基于 X 射线衍射的香兰素快速检测技术研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2023, 43(5): 1563–1568.
- SHI ZF, LIU J, XIAO J, *et al.* Rapid detection of vanillin based on X-ray diffraction [J]. Spectrosc Spect Anal, 2023, 43(5): 1563–1568.
- [19] SHU M, MAN YR, MA H, *et al.* Determination of vanillin in milk powder by capillary electrophoresis combined with dispersive liquid-liquid microextraction [J]. Food Anal Method, 2016, 9(6): 1706–1712.
- [20] 彭飞进, 徐幸, 舒平, 等. GC 和 GC-MS 法测定饮料中香兰素和乙基香兰素含量[J]. 食品工业科技, 2015, 36(15): 303–306.
- PENG FJ, XU X, SHU P, *et al.* Determination of vanillin and ethyl vanillin contents in beverages by GC and GC-MS [J]. Sci Technol Food Ind, 2015, 36(15): 303–306.
- [21] LAVINE BK, CORONA DT, PERERA UDNT. Analysis of vanilla extract by reversed phase liquid chromatography using water rich mobile phases [J]. Microchem J, 2012, 103: 49–61.
- [22] 何海彤, 周铭林, 王邱. 高效液相色谱法检测液态奶中 6 种增香剂[J]. 中国乳品工业, 2023, 51(4): 46–51.
- HE HT, ZHOU ML, WANG Q. Determination of 6 kinds of flavor enhancers in liquid milk by high performance liquid chromatography [J]. China Dairy Ind, 2023, 51(4): 46–51.
- [23] DE-JAGER LS, PERFETTI GA, DIACHENKO GW. Comparison of headspace-SPME-GC-MS and LC-MS for the detection and quantification of coumarin, vanillin, and ethyl vanillin in vanilla extract products [J]. Food Chem, 2008, 107(4): 1701–1709.
- [24] WANG Z, ZENG G, WEI X, *et al.* Determination of vanillin and ethyl-vanillin in milk powder by headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry [J]. Food Anal Method, 2016, 9(12): 3360–3366.
- [25] 刘莉, 周相娟, 钟丽君. 大米中三种香兰素的 GC-MS 分析方法[J]. 食品工业, 2022, 43(6): 315–318.
- LIU L, ZHOU XJ, ZHONG LJ. GC-MS analysis of three vanillin in rice [J]. Food Ind, 2022, 43(6): 315–318.
- [26] 魏宇, 胡文艳, 刘文, 等. 气相色谱-离子迁移谱法同时检测婴儿食品中 3 种香兰素类化合物[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(14): 219–226.
- WEI Y, HU WY, LIU W, *et al.* Simultaneous determination of 3 kinds of vanillin compounds in infant foods by gas chromatography-ion mobility spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2023, 14(14): 219–226.
- [27] WANG M, LU Y, YANG Y, *et al.* Source identification of vanillin in sesame oil by HPLC-MS/MS [J]. Food Control, 2023, 143: 109283.
- [28] 詹胜群, 段勤勤, 周钧, 等. UPLC-MS/MS 快速筛查婴幼儿配方乳粉中 3 种香兰素污染[J]. 食品科技, 2023, 48(1): 277–284.
- ZHAN SQ, DUAN QQ, ZHOU J, *et al.* Rapid screening of three vanillin contamination in infant formula by UPLC-MS/MS [J]. Food Sci Technol, 2023, 48(1): 277–284.
- [29] 黄键, 王金娟, 周元元, 等. 同位素稀释-超高效液相色谱-串联质谱法测定化妆品中香兰素和乙基香兰素[J]. 化学分析计量, 2023, 32(6): 34–39.
- HUANG J, WANG JJ, ZHOU YY, *et al.* Determination of vanillin and ethyl-vanillin in cosmetics by isotope dilution-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chem Anal Meter, 2023, 32(6): 34–39.
- [30] 郭美娟, 张兰天, 史国华, 等. 特殊医学用途婴儿配方食品中香兰素检测方法的研究进展[J]. 乳业科学与技术, 2023, 46(3): 52–58.
- GUO MJ, ZHANG LT, SHI GH, *et al.* A Review of methods for determination of vanillin in formulas for special medical purpose intended for infants [J]. J Dairy Sci, 2023, 46(3): 52–58.
- [31] 李林竹, 马凯, 杨昌彪, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法检测腌腊肉中四种常用香料[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(16): 247–252.
- LI LZ, MA K, YANG CB, *et al.* Determination of four spices in cured meat samples by QuEChERS coupled with ultra-performance liquid chromatogram-tandem mass spectrometry [J]. Food Ferment Ind, 2021, 47(16): 247–252.
- [32] 王存孝. 高效液相色谱法检测奶粉中香兰素的含量[J]. 食品安全导刊, 2022, (34): 45–47.
- WANG CX. Vanillin content in milk powder was detected by HPLC [J]. Chin Food Saf Magaz, 2022, (34): 45–47.
- [33] 刘强欣, 张虹, 胡云强, 等. 改良 QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法同时测定植物油中香兰素·甲基香兰素和乙基香兰素[J]. 安徽农业科学, 2020, 48(11): 198–201.
- LIU QX, ZHANG H, HU YQ, *et al.* Determination of vanillin, methyl vanillin and ethyl vanillin in vegetable oils by improved QuEChERS-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Anhui Agric Sci, 2020, 48(11): 198–201.

(责任编辑: 于梦娇 蔡世佳)

作者简介



田双双, 硕士研究生, 主要研究方向为食品安全与快速检测。

E-mail: 1756297199@qq.com



刘柏林, 副主任技师, 主要研究方向为营养与食品安全的监测与评估。

E-mail: liubolin087@163.com