

顶空固相微萃取-气相色谱法 测定山楂果胶酯化度

王荣芳,杨晓博,陈剑桥,李喜悦,崔 同*

(河北农业大学食品科技学院,河北保定 071000)

摘要:利用顶空固相微萃取与气相色谱联用(HS-SPME-GC)的方法测定山楂果胶的酯化度(包括甲酯化和乙酯化),对影响检测结果的萃取头种类、萃取温度、平衡时间、萃取时间、盐离子浓度、解吸温度、解吸时间进行了优化。结果表明,HS-SPME-GC测定山楂果胶酯化度较优条件为:5 mL 山楂果胶溶液中加入 48.8% 硫酸钠,在 40 ℃ 下平衡 20 min,用 75 μ m CAR-PDMS 萃取头在 40 ℃ 下萃取 30 min,然后在 280 ℃ 的 GC 进样口解析 60 s。该方法线性良好 $r \geq 0.9983$,检出限 10~15 mg/L,加标回收率为 95.6%~116.2%。该方法快速、简便、准确。

关键词:山楂果胶,酯化度,顶空固相微萃取,气相色谱

Determination of the esterification degree of hawthorn pectin by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography

WANG Rong-fang, YANG Xiao-bo, CHEN Jian-qiao, LI Xi-yue, CUI Tong*

(College of Food Science and Technology, Agricultural University of Hebei, Baoding 071000, China)

Abstract: Headspace solid-phase microextraction and gas chromatography (HS-SPME-GC) were used for the qualitative determination of the esterification degree (methyl esterification and ethyl esterification) of haw pectin samples. HS-SPME experimental conditions, such as the type of fibers, extraction temperature, balance time, extraction time, salt concentrations, desorption temperature, desorption time were optimized. The best HS-SPME-GC performance was achieved under the following conditions: 5 mL pectin solution in headspace glass vial with addition of 48.8% Na_2SO_4 , 20 min balance time and 30 min extraction time at 40 ℃ using 75 μ m CAR-PDMS fiber and 60 s desorption time in the GC inlet at 280 ℃. The correlation coefficient r was greater than 0.9983, the detection limits of the method were 10~15 mg/L, the recovery rates were 95.6%~116.2%. The proposed method is simple, fast and accurate with high reproducibility.

Key words: hawthorn pectin; esterification degree; headspace solid-phase microextraction; gas chromatography

中图分类号:TS207.3

文献标识码:A

文章编号:1002-0306(2016)16-0056-05

doi:10.13386/j.issn1002-0306.2016.16.002

山楂(*Crataegus pinnatifida* Bge)属于蔷薇科山楂属植物,是我国北方地区重要的栽培水果,其果实中有丰富的果胶,含量约为鲜重的 4%^[1]。果胶具有凝胶性、增稠性、乳化性、稳定性等功能特性,被广泛地用于食品、药品、化妆品领域中。它的这些理化性质直接取决于其化学结构,尤其是其 α -1,4 半乳糖醛酸结构单元的酯化度是影响果胶凝胶特性的主要因素^[2-3]。因此,评价果胶的胶凝特性,必须准确测定果胶酯化度^[4]。测定果胶酯化度的方法可以分为直接测定法和脱酯后测定法,直接测定法主要采用图谱分析技术,如 NMR 法^[5]、FT-IR 法^[6-7],这些方法操作简便但需要精密仪器,而且有时会受共存杂质的

干扰。脱酯后测定法是针对果胶皂化反应后释放出的羧基或者甲醇进行分析,包括碱液滴定法^[8-9]、醇氧化法^[10]、毛细管电泳法^[11]、硼氢化法^[12]。顶空固相微萃取(HS-SPME)是一种集采样,萃取,浓缩和进样于一体的无溶剂样品微萃取新技术^[13],具有操作时间短、样品用量少、仪器设备简单,操作快速、便携,重现性好、精度高、检测限低等优点,是一种较理想的气相色谱(GC)的样品前处理技术。

本实验采取顶空固相微萃取与 GC 结合,探索建立一种可以同时测定山楂果胶甲酯化和乙酯化程度的方法,为山楂果胶改性及其功能评价提供一种方便、快捷的新方法。

收稿日期:2016-01-15

作者简介:王荣芳(1989-),女,在读硕士研究生,研究方向:农产品加工及贮藏工程,E-mail:15131220593@163.com。

*通讯作者:崔同(1956-),男,教授,研究方向:天然产物活性成分分析,E-mail:cuitong98@aliyun.com。

基金项目:河北省自然科学基金项目(C2015204187)。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

山楂 品种为大金星,购于河北省保定市果品批发市场;甲醇(色谱纯) Honeywell Burdick & Jackson 公司;乙醇(分析纯)、NaCl(纯度 99.5%)、 Na_2SO_4 (纯度 99.5%) 天津天力化学试剂有限公司;纯净水 哇哈哈食品饮料有限公司。

6820 型气相色谱仪 美国 Agilent 公司;SGH-300 型高纯氢发生器、SGK-2LB 型低噪音空气泵 北京东方精华苑科技有限公司生产;固相微萃取装置 Supelco 公司生产,固相微萃取纤维头:50/30 μm DVB/CAR/PDMS 型、75 μm CAR/PDMS 型和 100 μm PDMS 型;RJ-TDL-40B 型离心机 无锡市瑞江分析仪器有限公司;KQ5200DE 型超声波清洗器 昆山市超声仪器有限公司生产;FD-1B-50 型冷冻干燥机 北京博医康实验仪器有限公司生产;HH-2 型恒温水浴锅 国华电器有限公司生产。

1.2 实验方法

1.2.1 山楂果胶的制备 按照专利方法^[14]从山楂果实中制备得到山楂膳食纤维。参考王娜等^[15]的方法从山楂膳食纤维中提取山楂果胶:山楂膳食纤维中加入 20 倍体积蒸馏水,95 $^{\circ}\text{C}$ 热水搅拌提取,经离心(4000 r/min, 3 min),收集上清液,重复 4 次上述过程,再将收集的上清液真空浓缩至原体积的 1/3,加入 2 倍体积的 95% 乙醇沉淀果胶,离心(4000 r/min, 3 min)得到果胶沉淀,加 2 倍体积的丙酮洗果胶沉淀,再加入 2 倍体积的蒸馏水溶解果胶沉淀,真空浓缩至原来的 1/3,最后将浓缩的果胶溶液冷冻干燥,得到薄片状固体山楂果胶,置于干燥器中备用。

1.2.2 萃取头的处理 萃取头每次使用前均进行活化。将萃取头 Hub 端接入手柄后插入 GC 进样口进行活化,活化条件分别为:50/30 μm DVB/CAR/PDMS 为 270 $^{\circ}\text{C}$, 1 h;75 μm CAR/PDMS 为 300 $^{\circ}\text{C}$, 1 h;100 μm PDMS 为 250 $^{\circ}\text{C}$, 0.5 h。同时监测系统压力,防止漏气。

1.2.3 样品前处理 准确称取 0.200 g 冷冻干燥的山楂果胶,加入 20 mL 纯净水,使之完全溶解,用 1 mL 1 mol/L 的 NaOH 溶液调 pH 至 13,室温下皂化 30 min,再用 1 mL 1 mol/L HCl 溶液调果胶溶液 pH 至 7。

1.2.4 顶空固相微萃取条件 取皂化的果胶溶液注入含有 Na_2SO_4 的顶空瓶中,隔垫密封,在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下超声 30 min 使 Na_2SO_4 溶解,取出后涡旋混匀,在水浴中平衡一定时间,将 SPME 萃取头插入顶空瓶中萃取一定时间,立即将萃取头在 GC 进样口解析,进行 GC 分析。每份样品重复 3 次。

1.2.5 单因素实验

1.2.5.1 萃取头种类的选择 在平衡时间为 20 min,萃取温度为 40 $^{\circ}\text{C}$,萃取时间为 30 min,添加 48.8% Na_2SO_4 ,解吸时间为 60 s,解吸温度为 280 $^{\circ}\text{C}$ 时,考察了 50/30 μm DVB/CAR/PDMS、75 μm CAR/PDMS、100 μm PDMS 3 种萃取头的萃取对萃取效果的影响。

1.2.5.2 萃取温度对萃取效果的影响 当果胶溶液

中的甲醇和乙醇在气-液两相达到平衡时,它们在气相中浓度的高低受很多因素的影响,而萃取的温度是一个很重要的因素。本实验在使用 75 μm CAR/PDMS 萃取头,平衡时间为 20 min,萃取时间为 30 min,添加 48.8% Na_2SO_4 ,解吸时间为 60 s,解吸温度为 280 $^{\circ}\text{C}$ 时,考察了不同萃取温度(30、40、50、60、70 $^{\circ}\text{C}$)对 HS-SPME-GC 萃取效果的影响。

1.2.5.3 平衡时间对萃取效果的影响 在一定的温度下,被分析组分在气-液两相达到平衡需要一定时间,本实验在使用 75 μm CAR/PDMS 萃取头,萃取温度为 40 $^{\circ}\text{C}$,萃取时间为 30 min,添加 48.8% Na_2SO_4 ,解吸时间为 60 s,解吸温度为 280 $^{\circ}\text{C}$ 时,比较了不同平衡时间(10、20、30、40、50 min)对 HS-SPME-GC 萃取效果的影响。

1.2.5.4 萃取时间对萃取效果的影响 萃取时间即从萃取头进入顶空瓶到萃取达到平衡的时间。这个时间由被分析组分的分配系数、物质的扩散速率、萃取头的吸附能力等因素决定。本实验在使用 75 μm CAR/PDMS 萃取头,萃取温度为 40 $^{\circ}\text{C}$,平衡时间为 20 min,48.8% Na_2SO_4 ,解吸时间为 60 s,解吸温度为 280 $^{\circ}\text{C}$ 时,比较了不同萃取时间(5、10、20、30、40 min)对 HS-SPME-GC 萃取效果的影响。

1.2.5.5 盐浓度对萃取效果的影响 溶液中添加电解质,可增强溶液的离子强度,可以降低其在水中的溶解度,有利于促进目标成分挥发到气相中而增加分析的灵敏度。当使用 75 μm CAR/PDMS 萃取头,萃取温度为 40 $^{\circ}\text{C}$,平衡时间为 20 min,萃取时间为 30 min,解吸时间为 60 s,解吸温度为 280 $^{\circ}\text{C}$ 时,比较了不同添加量的 NaCl、 Na_2SO_4 对 HS-SPME-GC 固相萃取效果的影响。

1.2.5.6 解吸温度对萃取效果的影响 GC 进样口的温度即为解吸温度,温度过低解吸不完全或造成二次进样;温度过高会对 SPME 萃取头涂层损害较大。而甲醇、乙醇都属于易挥发性化合物,温度不需要过高,因而,在使用 75 μm CAR/PDMS 萃取头,萃取温度为 40 $^{\circ}\text{C}$,平衡时间为 20 min,萃取时间为 30 min,添加 48.8% Na_2SO_4 ,解吸时间为 60 s 时,比较了不同解吸温度(240、250、260、270、280、290、300 $^{\circ}\text{C}$)对 HS-SPME-GC 固相萃取效果的影响。

1.2.5.7 解吸时间对萃取效果的影响 解吸时间与待分析组分的解吸完全程度直接相关。在使用 75 μm CAR/PDMS 萃取头,萃取温度为 40 $^{\circ}\text{C}$,平衡时间为 20 min,萃取时间为 30 min,添加 48.8% Na_2SO_4 ,解吸温度为 280 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,考察不同解吸时间(30、60、90、120 s)对解吸效果的影响。

1.2.6 色谱条件 色谱柱:毛细管柱 TG-WAXMS (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm);检测器:氢火焰离子化检测器;载气:高纯氮,流速 1 mL/min,分流比为 1:50。气化室温度:280 $^{\circ}\text{C}$;检测器:300 $^{\circ}\text{C}$;升温程序:35 $^{\circ}\text{C}$ 保持 6 min,以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 80 $^{\circ}\text{C}$;再以 50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 230 $^{\circ}\text{C}$ 保持 10 min。

1.2.7 标准曲线制作 精确称取 400 mg 甲醇和 100 mg 乙醇,加水定容至 100 mL,配制成 4000 mg/L 甲醇和 1000 mg/L 乙醇标准储备溶液。贮备液密封

保存,甲醇、乙醇标准溶液均由储备液稀释得到。

用甲醇标准储备液稀释得到浓度分别为 2000、1000、400、200、100、20 mg/L 的甲醇标准溶液,乙醇标准储备液稀释得到浓度分别为 500、250、100、50、25、5 mg/L 的乙醇标准溶液。按照 1.2.4 步骤顶空萃取,按照 1.2.6 色谱条件进行测定。分别以甲醇、乙醇标准液浓度为横坐标(X, mg/L),以甲醇、乙醇峰面积为纵坐标(Y)绘制标准曲线,求回归方程。

1.3 数据处理

使用 Excel 进行数据处理并作图。

2 结果与分析

2.1 顶空固相微萃取条件的优化

2.1.1 萃取头种类的选择 从 50/30 μm DVB/CAR/PDMS、75 μm CAR/PDMS、100 μm PDMS 3 种萃取头的萃取结果分析表明,这 3 种萃取头对甲醇、乙醇均有一定程度的萃取效果。其中,100 μm PDMS 的萃取效果最差,得到甲醇、乙醇的峰面积均很小;50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取得到的杂峰较多,在甲醇出峰位置有杂峰干扰;而 75 μm CAR/PDMS 萃取效果最佳,且杂峰较少,因此,选择萃取头 75 μm CAR/PDMS。

2.1.2 萃取温度对萃取效果的影响 结果如图 1 所示。从图 1 可以看出,当萃取温度为 40 $^{\circ}\text{C}$ 时,甲醇和乙醇的萃取量均达到最大,再继续升高温度时它们的萃取效果没有明显的变化。因此,选择萃取温度为 40 $^{\circ}\text{C}$ 。

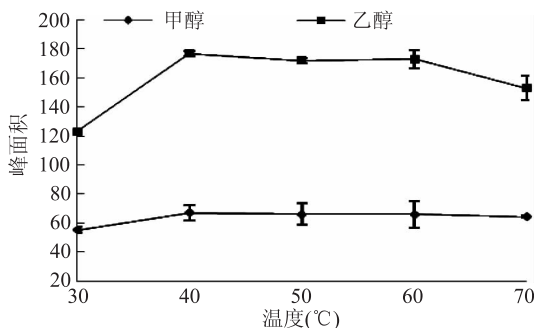


图1 萃取温度对萃取效果的影响

Fig.1 Effect of extraction temperature on the extraction rate

2.1.3 平衡时间对萃取效果的影响 从图 2 可以看出,当平衡时间少于 20 min,萃取量增加,当平衡时间为 20 min 时,果胶溶液中甲醇和乙醇的萃取量达到最大。因此,选择平衡时间为 20 min。

2.1.4 萃取时间对萃取效果的影响 从图 3 可以看出,当萃取时间小于 30 min 时,甲醇和乙醇的萃取量都在增加,但是乙醇增加量大于甲醇;当萃取时间为 30 min 时,两者的萃取量最大。因此,选择萃取时间为 30 min。

2.1.5 盐离子浓度对萃取效果的影响 从图 4 可以看出,虽然 NaCl 也有促进目标成分挥发的效果,但作用强度不及 Na_2SO_4 ,当 Na_2SO_4 添加量达到饱和 (48.8%) 时,两者萃取量均达到最大。因此选择 48.8% Na_2SO_4 。

2.1.6 解吸温度对萃取效果的影响 结果如图 5 所

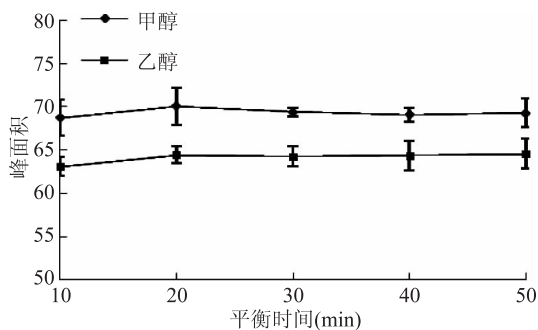


图2 平衡时间对萃取效果的影响

Fig.2 Effect of balance time on the extraction rate

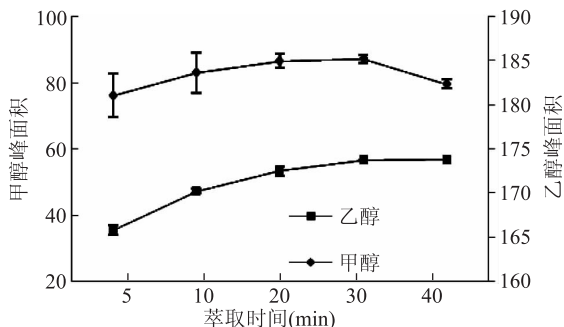


图3 萃取时间对萃取效果的影响

Fig.3 Effect of extraction time on the extraction rate

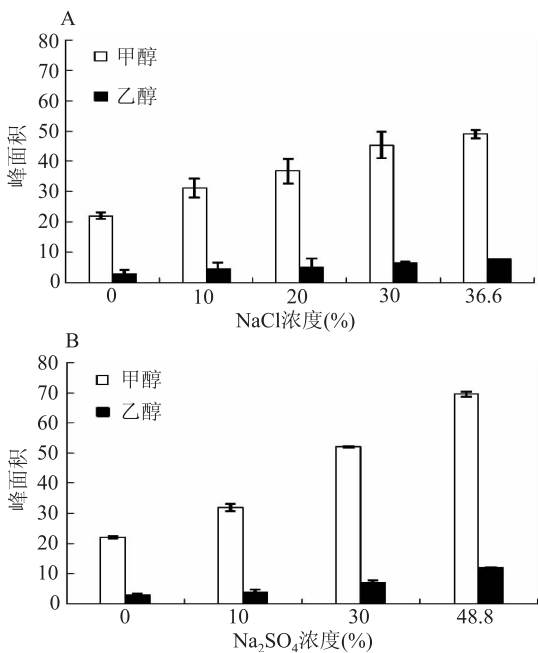


图4 盐浓度对萃取效果的影响

Fig.4 Effect of salt concentration on the extraction rate

示。从图 5 可以看出,当温度为 280 $^{\circ}\text{C}$ 时,甲醇、乙醇均完全解吸,因此,选择解吸温度为 280 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.1.7 解吸时间对萃取效果的影响 从图 6 可以看出,当时间为 60 s 时,甲醇、乙醇峰面积达到最大值,延长解吸时间峰面积不再增加,因此,选择解吸时间为 60 s。

2.2 方法评价

2.2.1 方法的精密度 按照优化的固相微萃取条件进行萃取后,按 1.2.6 的色谱条件重复进样分析

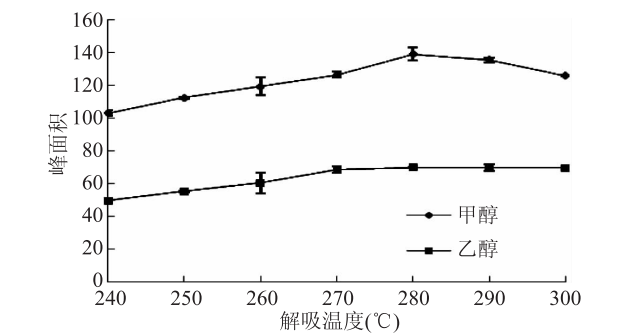


图5 解吸温度对萃取效果的影响
Fig.5 Effect of desorption temperature on the extraction rate

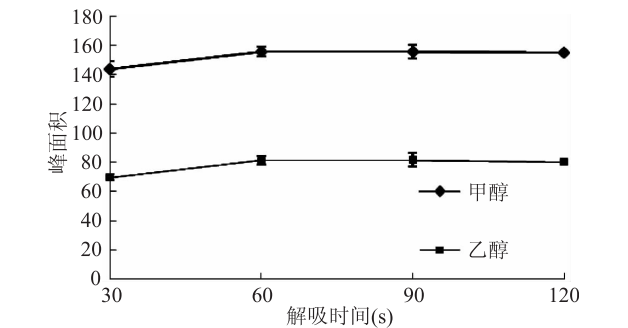


图6 解吸时间对萃取效果的影响
Fig.6 Effect of desorption time on the extraction rate
($n=5$),以评价检测仪器的精密度。数据统计结果见表1。

表1 甲醇、乙醇的精密度分析($n=5$)	
Table 1 Precision evaluation analyses of methanol and ethanol($n=5$)	
成分	RSD(%)
甲醇	1.79
乙醇	2.53

2.2.2 方法的回归方程、线性范围、最低检出限 按照1.2.7 配制标准溶液标准曲线,按照1.2.6 的色谱条件进行分析,以进样浓度为自变量($X, \text{mg/L}$),峰面积为因变量(Y),分别求出甲醇、乙醇的线性回归方程、相关系数及线性范围。最低检出限以3 倍信噪比(S/N)所对应的进样浓度求得,结果见表2。

2.2.3 方法的加标回收实验 采用加标回收实验以评价检测方法的准确度。分别称取已知质量的对照品分别按其在山楂果胶中常规含量水平加入山楂果胶样品中,按照1.2.3 所述样品前处理,平行5 份;按照优化的固相微萃取条件进行萃取后,按1.2.6 色谱条件分别测定未加标和加标样品,计算组分的加标回收率,结果见表3。

2.2.4 实际样品分析 按1.2.3 所述方法重复进行山楂果胶样品前处理($n=3$),按照优化的固相微萃取条

表2 对照品的回归方程、相关系数、线性范围及最低检出限				
Table 2 Regression equation, correlation coefficient, linear range and the minimum detection limit				
成分	回归方程	相关系数	线性范围(mg/L)	最低检出限(mg/L)
甲醇	$Y=0.039X+9.042$	0.9983	20~2000	15
乙醇	$Y=0.523X+109.4$	0.9987	5~500	10

表3 甲醇、乙醇的回收率			
Table 3 Recoveries of methanol and ethanol			
成分	加入量(mg/g)	回收率(%)	RSD(%)
甲醇	4.50	102.0	2.60
	5.62	96.2	3.53
	6.74	98.1	5.62
	6.01	95.6	3.58
乙醇	7.51	116.2	4.17
	9.01	105.3	2.95

件进行萃取,按1.2.6 的色谱条件进行含量分析,对照品和样品色谱图如图7 所示,酯化度分析结果见表4。

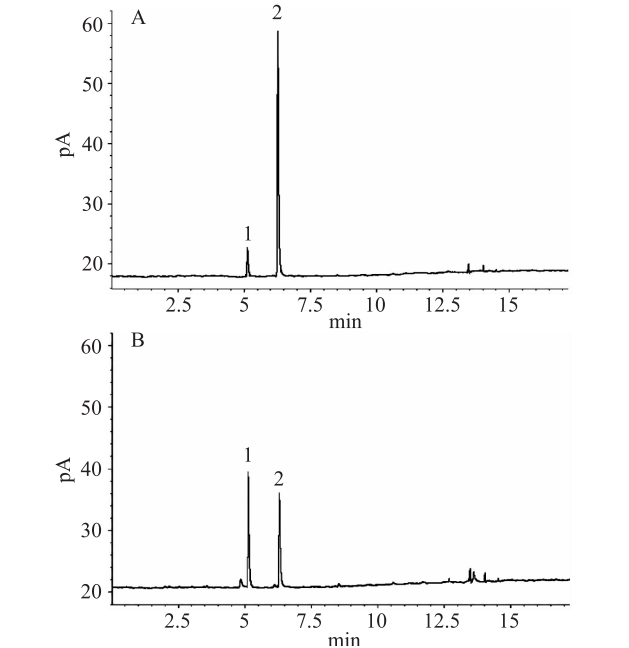


图7 混合对照品(A)和山楂果胶样品(B)的GC 色谱图
Fig.7 GC chromatograms of references(A) and hawthorn pectin sample(B)
注:1:甲醇,2:乙醇。

表4 山楂果胶样品的甲酯化度和乙酯化度	
Table 4 The degree of methylation and ethylation of hawthorn pectin	
类型	酯化度(%)
甲酯化	56.13 ± 1.35
乙酯化	1.76 ± 1.41

从图7 中可以看出,甲醇和乙醇达到很好的分离。而表4 的结果表明,山楂果胶样品的总酯化度(包括甲酯化和乙酯化)达到57.89%,属于一种高甲氧基果胶,而其中的乙酯化度相对较低,仅有1.76%。

3 结论

通过对顶空固相微萃取条件进行优化,建立了一种 HS-SPME-GC 测定山楂果胶甲酯化和乙酯化的方法,较优条件为:75 μm CAR-PDMS 萃取头,萃取温度 40 $^{\circ}\text{C}$,平衡时间 20 min,萃取时间 30 min,加 48.8% 硫酸钠,进样解吸温度 280 $^{\circ}\text{C}$,解吸时间 60 s。方法操作简单,测定结果准确可靠,可为相关研究提供了新的检测方法。

参考文献

- [1] 王喜萍,张文英.山楂中果胶的测定及利用[J].中国林副特产,1999(4):13.
- [2] Morris G A, Foster T J, Harding S E. The effect of the degree of esterification on the hydrodynamic properties of citrus pectin[J]. Food Hydrocolloids, 2000, 14: 227-235.
- [3] May C D. Industrial pectins: sources, production and applications[J]. Carbohydrate Polymers, 1990, 12(1): 79-99.
- [4] 于铭章.果胶对山楂加工的影响[J].河北林果研究,2009, 24(3): 309-310.
- [5] Grasdalen H, Bakøy O E, Larsen B. Determination of the degree of esterification and the distribution of methylated and free carboxyl groups in pectins by ^1H -NMR spectroscopy[J]. Carbohydrate Research, 1988, 184: 183-191.
- [6] Chatjigakis A K, Pappas C, Proxenia C, et al. FT-IR spectroscopic determination of the degree of esterification of cell wall pectins from stored peaches and correlation to textural changes[J]. Carbohydrate Polymers, 1998, 37(4): 395-408.

(上接第 55 页)

- [17] Lv Y C, Song H L, Li X, et al. Influence of Blanching and Grinding Process with Hot Water on Beany and Non-Beany Flavor in Soymilk[J]. Journal of Food Science, 2011, 76(1): S20-S25.
- [18] 施小迪,郭顺堂.豆乳风味物质的研究进展[J].食品安全质量检测学报,2014,10(5):3080-3084.
- [19] 胡静,张风桦,刘耀敏,等.顶空固相微萃取-气质联用法测定鳊鱼肌肉中的挥发性风味成分[J].食品工业科技,2013, 34(17): 313-316.
- [20] 沈晓玲,李诚.脂类物质与肉的风味[J].肉类研究,2008(3): 25-28.
- [21] 施文正,王锡昌,刘源,等.养殖草鱼不同生长期挥发性成分的比较[J].食品科学,2010,31(20): 342-347.
- [22] 张丰,董文江,王凯丽,等.云南不同地区烘焙咖啡豆挥发性成分的 HS-SPME/GC-MS 分析[J].食品工业科技, 2015, 36(11): 273-280.
- [23] 何余勤,胡荣锁,张海德,等.基于电子鼻技术检测不同焙烤程度咖啡的特征性香气[J].农业工程学报,2015, 31(18): 247-255.
- [24] 元顺平,翁新楚.非发酵臭豆腐挥发性风味物质的研究[J].食品科学,2008,28(12): 400-404.

- [7] Manrique G D, Lajolo F M. FT-IR spectroscopy as a tool for measuring degree of methyl esterification in pectins isolated from ripening papaya fruit[J]. Postharvest Biology and Technology, 2002, 25: 99-107.
- [8] 应姗姗.火龙果皮中果胶提取及改性研究[D].杭州:浙江大学,2014.
- [9] Jiang C M, Liu S C, Wu M C. Determination of the degree of esterification of alkaline de-esterified pectins by capillary zone electrophoresis[J]. Food Chemistry, 2005, 91(3): 551-555.
- [10] Klavons J A, Bennett R D. Determination of methanol using alcohol oxidase and its application to methyl ester content of pectins[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1986, 34(4): 597-599.
- [11] Zhong H J, Williams M A K, Goodall D M, et al. Capillary electrophoresis studies of pectins[J]. Carbohydrate Research, 1998, 308(1): 1-8.
- [12] Maness N O, Ryan J D, Mort A J. Determination of the degree of methyl esterification of pectins in small samples by selective reduction of esterified galacturonic acid to galactose[J]. Analytical Biochemistry, 1990, 185(2): 346-352.
- [13] Pawliszyn J, Pawliszyn B, Pawliszyn M. Solid phase microextraction (SPME)[J]. The Chemical Educator, 1997, 2(4): 1-7.
- [14] 崔同,茅原纭,刘文民.山楂果实中活性成分的分离提取方法:中国,ZL 01103986.8[P]. 2001-02-19.
- [15] 王娜,张陈云,戚雨妲,等.山楂果胶的提取及其食品化学特性[J].食品工业科技,2008,28(11): 87-89.

- [25] Iida H, Itoh D, Minowa S, et al. Hydrogenation of soybean oil over various platinum catalysts: Effects of support materials on trans fatty acid levels[J]. Catalysis Communications, 2015, 62: 1-5.
- [26] Mounchili A, Wichtel J J, Bosset J O, et al. HS-SPME gas chromatographic characterization of volatile compounds in milk tainted with off-flavour[J]. International Dairy Journal, 2005, 15(12): 1203-1215.
- [27] 徐生庚,裘爱泳,贝蕾.油脂化学与工艺学[J].北京:中国轻工业出版社,2001,4(27): 1-272.
- [28] 滕迪克,许洪高,袁芳,等.脂质降解产物在肉类香气形成中的作用[J].中国调味品,2008(6): 71-76.
- [29] 许慧卿,汪志君,于海,等.几种微生物发酵剂对风鸭挥发性风味化合物的影响[J].中国农业科学,2008,41(11): 3746-3753.
- [30] 杨蕊莲,蒋和体. SDE-GC-MS 结合保留指数分析不同预处理的豆浆风味[J].食品科学,2015,36(20): 185-189.
- [31] 徐永霞.脂肪控制氧化—热反应法制备猪肉风味基料的研究[D].武汉:华中农业大学,2011.
- [32] 刘笑生,杨政茂,杜闪,等.金华火腿皮下脂肪中气味活性化合物研究[J].中国食品学报,2014,14(9): 239-246.