固相微萃取条件优化及福建红曲醋特征挥发性风味物质分析

蒋雅君，张翀，吕旭聪，郑宝东，田玉庭

（福建农林大学食品科学学院，福建福州 350002）

摘要：本研究通过顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用（HS-SPME-GC/MS）对福建红曲醋（永春老醋和永春香醋）中的挥发性风味物质进行分析，以峰面积为指标，确定固相微萃取最优条件为：50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头，6 mL 稀释 10 倍的醋样中添加 1.5 g 氯化钠，萃取温度 50 ℃，萃取时间 40 min。在该条件下采用 HS-SPME-GC/MS 共检测出福建红曲醋挥发性风味物质达 63 种，主要包括酯类（20 种）、醇类（12 种）、酸类（13 种）、醛类（7 种）、酮类(5 种)、酚类（2 种）、及其他类物质（4 种）。热图分析发现，乙酸乙酯、苯乙醇、苯甲醛、乙酸异丁酯、雪松醇、乙偶姻和乙酸是永春老醋和永春香醋二者共有的主要香气成分，主成分分析发现，永春老醋密切相关的挥发性风味物质为乙酸异丁酯、2-乙酰氧基-3-丁酮和庚酸，而辛酸、2-十二醇、丁酸、苯乙烯、己酸乙酯和 1-壬醇为永春香醋的密切相关的挥发性风味物质。

关键词：福建红曲醋；顶空固相微萃取；气相色谱-质谱联用；挥发性风味成分；主成分分析

文章篇号：1673-9078(2019)03-154-160 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2019.3.024

Optimization of Solid Phase Microextraction Conditions and Analysis of Characteristic Volatile Flavor Compounds in Fujian *Monascus* Vinegar

JIANG Ya-jun, ZHANG Chong, LYU Xu-cong, ZHENG Bao-dong, TIAN Yu-ting

(College of Food Science, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: A method based on headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) coupled to chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was developed to quantify the volatile flavor compounds in Fujian *Monascus* vinegar (Yongchun aged vinegar and Yongchun aromatic vinegar). Optimal extraction conditions showed that incubation of 6 mL vinegar (diluted 10-fold) with 1.5 g of sodium chloride, an extraction time of 40 min, an extraction temperature of 50 ℃ using a DVB/CAR/PDMS fiber will give the best extraction. Under these conditions, totally 63 volatile flavor compounds were identified in Fujian *Monascus* vinegar, including esters (20), alcohols (12), acids (13), aldehydes (7), ketones(5), phenols (2) and others (4). Ethyl acetate, phenylethyl alcohol, benzaldehyde, isobutyl acetate, cedrol, acetoin and acetic acid were the main volatile compounds in Fujian *Monascus* Vinegar. Isobutyl acetate, 2-acetoxy-3-butanone and heptanoic acid were strongly associated with Yongchun aged vinegar, whereas octanoic acid, 2-dodecanol, butanoic acid, styrene, ethyl hexanoate and 1-nonanol showed statistically significant positive correlations with Yongchun aromatic vinegar.

Key words: Fujian *Monascus* vinegar; headspace solid-phase micro-extraction (HS-SPME); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); volatile flavor components; principal component analysis

食醋在我国酿造史上有着几千年的历史，是广泛用于食品工业的调味品，并且食醋不仅可以保持食物的色泽与品质，而且还能够起到杀菌预防疾病的作用。由于酿造食醋的原料种类繁多，食醋又可以分为水果醋、蔬菜醋和谷物醋。我国酿造食醋主要以谷物醋为主，但由于地理环境和气候不同，不同地区的酿造醋的原料也不同，北方大多数的原料是高粱、小麦，而南方地区多以糯米和大米为原料，其中福建红曲醋，山西老醋、镇江香醋和四川保宁醋是我国著名的四大名醋。然而不仅酿造原料不同，不同地区的酿造工艺也有所不同，山西老醋的熏醅工艺，四川保宁醋酿造过程需要添加中药材，镇江香醋采用固态分层发酵，然而福建红曲醋则采用独特的液态酿造技术，以糯米为原料，添加红曲为生物发酵剂，并在多种微生物协

收稿日期：2018-11-22

基金项目：国家自然科学基金资助项目（31601466）；中国博士后基金特别资助项目（2015T80671；2016T90591）；福建省高校产学合作科技重大项目（2018N5003）

作者简介：蒋雅君（1993-），女，硕士研究生，研究方向：食品发酵与酿造

通讯作者：田玉庭（1979-），男，博士，教授，研究方向：食品发酵与酿造

同作用下进行发酵[1~3]，永春老醋和永春香醋是福建红曲醋的典型代表。研究表明，红曲中的红曲霉菌能够代谢产生多种活性物质，造就了福建红曲醋具有与其他醋不同的营养价值。福建红曲醋色泽鲜艳，口感醇厚，富含多种氨基酸蛋白质等营养成分，并且不含有盐和防腐剂，成品无需高温灭菌便能长时间储存。福建红曲醋中具有独特的风味，因此，分析福建红曲醋中的特征挥发性风味物质，了解福建红曲醋中的风味特点，有利于改进福建红曲醋的酿造工艺，改善红曲醋的品质。

固相微萃取是分离萃取挥发性风味物质的方法之一，是根据“相似相溶”原理，利用萃取头涂层的吸附作用，通过被萃取组分在萃取头与萃取体系之间的分配平衡，将萃取物富集到萃取头上的一种新型样品前处理与浓缩技术[4~7]，具有不需要有机溶剂，样品使用量少，操作简单便捷，操作时间短等优点[8]，被广泛应用于食品风味分析。目前，采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用（HS-SPME-GC/MS）分析醋中挥发性风味物质的报道较多，其中包括四川麸醋[9]、镇江香醋[10]和山西老陈醋[11]，但是针对福建红曲醋挥发性风味物质的研究鲜有报道。基于此，本研究通过对福建红曲醋中的挥发性风味物质的萃取条件进行优化，并采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用（HS-SPME-GC/MS）技术分析福建红曲醋（永春老醋和永春香醋）的挥发性风味物质，并借助主成分分析找出其特征挥发性风味物质，研究结果对提升福建红曲醋风味品质和改良红曲醋传统酿造工艺具有重要的指导意义。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

永春老醋和永春香醋由福建永春津源酱醋有限公司提供。2-辛醇购于美国 Fluka 公司，其他试剂均为国产色谱纯或分析纯，购自国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

气相色谱-质谱联用仪 GC-2010-DSQ Ⅱ，购自美国 Agilent 公司；DB-Wax 弹性石英毛细管，购于美国 Agilent 公司；固相微萃取(SPME)装置、100 μm PDMS 纤维头、65 μm PDMS/DVB、50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头，均购于美国 Supelco 公司；15 mL 顶空钳口样品瓶购于上海安谱公司；DF-1 型号集热式磁力搅拌器，购自金坛市鑫诺实验仪器厂。

1.3 实验方法

1.3.1 样品处理

100 μm PDMS、65 μm PDMS/DVB、50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头第一次使用前，按照厂家说明于 250 ℃下各老化 0.5 h。将醋样稀释 10 倍，移取 6 mL 到顶空萃取瓶，添加 1.5 g 氯化钠，5 μL 10 mg/L 的内标 2-辛醇，放入磁力搅拌子，置于恒温加热磁力搅拌器中，50 ℃水浴下预热 10 min，随后将老化过的萃取头插入萃取瓶顶空，推出纤维头，使其暴露于萃取瓶顶空中，50 ℃水浴下萃取 40 min，重复 3 次。

1.3.2 顶空固相微萃取-GC-MS 分析

萃取头在进样口解析 5 min 后拔出，进行检测分析。GC 条件：毛细管色谱柱：DB-Wax 色谱柱(柱长 30 m，内径 0.25 mm，液膜厚度 0.25 μm)；载气：高纯度氦气，柱流量：1 mL/min，不分流进样；进样口温度：250 ℃；程序升温：起始温度 40 ℃，保持 5 min，以 5 ℃/min 升至 120 ℃，然后以 10 ℃/min 升至 240 ℃，保留 5 min；后运行温度 240 ℃，后运行时间 5 min。MS 条件：接口温度 280 ℃；连接杆温度 150 ℃；离子源：EI 电离源，电子能量 70 eV，离子源温度 230 ℃，质量扫描范围 *m/z* 35~450；ACQ 方式 Scan。

1.3.3 数据分析

定性方法：将测得物质谱图与 NIST11 和 Wiley 中标准谱图进行检索对比，并与相关文献报道的挥发性物质描述和保留指数相比较，确证所检出永春老醋和永春香醋香气中的各种化学成分。

定量方法：采用半定量方法，添加 10 μL 2-辛醇(10 mg/L)作为内标，再利用被测物与内标物面积的比值来计算永春老醋和永春香醋的各种挥发性风味物质的质量浓度。利用 HemI 软件绘制热图（heatmap），可直观观察到永春老醋和永春香醋挥发性风味组分含量的差异，采用 SIM-CA 13 软件对永春老醋和永春香醋进行多变量分析处理，进行主成分分析（PCA）检测永春老醋和永春香醋样品的聚类趋势。

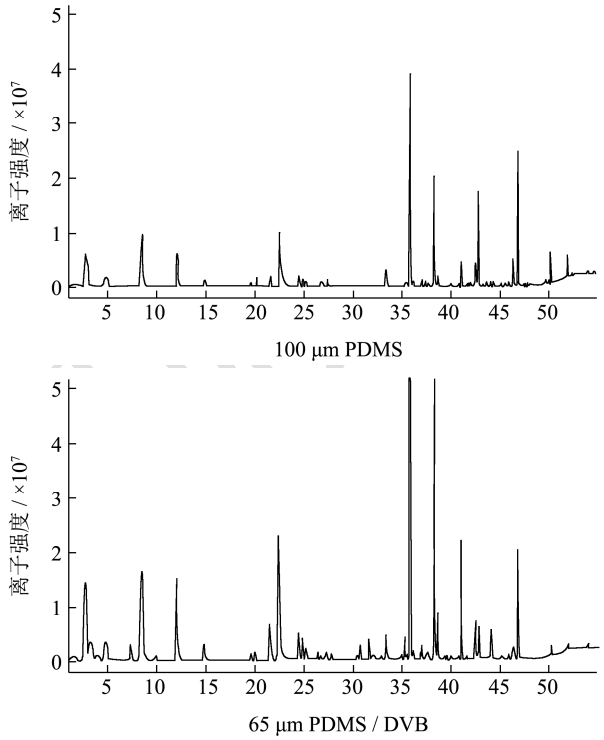
2 结果与讨论

2.1 福建红曲醋萃取条件优化

2.1.1 固相萃取头的选择

固相萃取头由于相似相溶原理，不同极性涂层的萃取头对物质的吸附能力不同[8,12]。萃取头按照聚合物的极性固定相涂层可分为 3 大类，一类为极性涂层，如聚丙烯酸酯(polyacrylate，PA)、聚乙二醇(polyethylene glycol，PEG)，适于极性化合物；另一类

为非极性涂层,如聚二甲基硅氧烷(PDMS)，适于非极性和弱极性化合物；第三类为中等极性混合型涂层，如羧乙基-聚二乙烯基苯-聚二甲基硅氧烷(CAR-DVB-PDMS)[13]。涂层厚度对萃取效果也有一定的影响，涂层越厚，固相吸附量越大，灵敏度越高，随之萃取效果也就越好，但涂层越厚，所需的平衡解析时间就越长，分析速度较慢，因此选择合适的固相萃取头也是至关重要的。据报道[14]，100 μm PDMS 纤维头主要用于小分子挥发性非极性物质，65 μm PDMS/DVB 纤维头主要用于挥发性组分、胺类、硝基芳香类化合物的吸附，而 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 纤维头主要用于挥发性和半挥发性 C3-C20 化合物的吸附，故本研究采用三种萃取头（100 μm PDMS 纤维头、65 μm PDMS /DVB 纤维头和 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 纤维头）在吸附温度 50 ℃，吸附时间为 50 min，解吸时间 5 min 的预试验条件下，对福建红曲醋中香气萃取进行比较，筛选出适合于福建红曲醋挥发性风味物质分析的萃取头类型。不同涂层的萃取头对福建红曲醋的萃取效果不同如图 1 所示，由图 1 可以看出，不同萃取头对福建红曲醋的萃取效果存在显著差异，其中 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头福建红曲醋挥发性物质的萃取效果最好，捕捉到的香气组分数量与离子强度均明显多于其他两种萃取头。因此，采用 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头用于福建红曲醋挥发性风味物质测定分析。



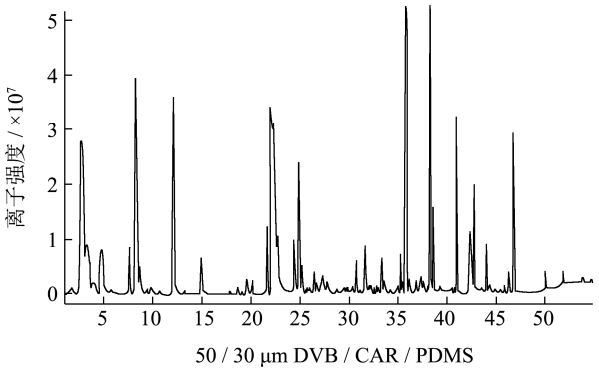


图 1 3 种不同类型的萃取头对福建红曲醋挥发性风味组分的萃取效果比较

Fig.1 Effect of different SPME fibers on the extraction of volatile components in Fujian *Monascus* vinegar

2.1.2 盐添加量的选择

萃取前将无机盐（氯化钠）添加到萃取体系当中，水溶液中的离子强度增大，能够有效降低醋中的香气成分的溶解度，提高分配系数，从而促进挥发性风味物质挥发到萃取瓶上空，进一步提高萃取头吸附量，提高分析的灵敏度[13,15]。由图 2 可知，随着氯化钠添加量的增加，总峰面积逐渐增加，1.5 g 的添加量达到峰值，随后总峰面积下降，说明 1.5 g 氯化钠添加量是最有利于稀释 10 倍的醋中挥发性风味物质被萃取。因此，本研究采用 1.5 g 氯化钠的添加量进行实验。

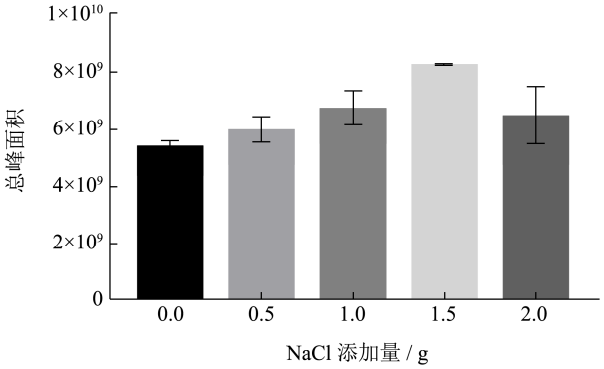


图2 NaCl 添加量对福建红曲醋挥发性风味物质萃取效果的比较

Fig.2 Comparison of the effects of NaCl addition on the extraction of volatile flavors in Fujian *Monascus* vinegar

2.1.3 温度的选择

萃取温度是影响分析速度的一个重要因素，温度升高，样品分子运动加速，分析物扩散速度增大，气相中挥发性风味成分含量逐渐增加，蒸汽压也随之增大，有利于提高吸附效率。但是温度升高，会使分析物的分配系数减小，固相吸附量减少。因此选择最适温度，能够有效提高后续进入 GC 分析的灵敏度[16]。不同萃取温度对福建红曲醋的萃取效果如图 3 所示，

由图 3 可以看出，色谱总峰面积随着萃取温度的增加，逐渐增加，当萃取温度达到 50 ℃时，色谱总峰面积达到最大，当萃取温度超过 50 ℃时，总峰面积下降。萃取温度过低过高均不利于挥发性风味物质的萃取，因此本研究采用 50 摄氏度为萃取福建红曲醋中挥发性风味物质的分析条件。

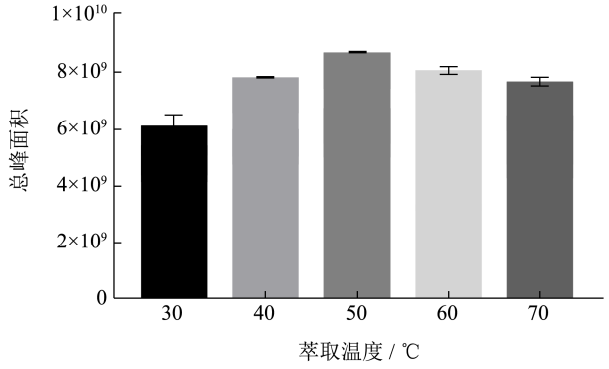


图 3 不同萃取温度对福建红曲醋挥发性风味成分萃取效果的影响

Fig.3 Effects of extraction temperature on the extraction of volatile flavors components in Fujian *Monascus* vinegar

2.1.4 萃取时间的选择

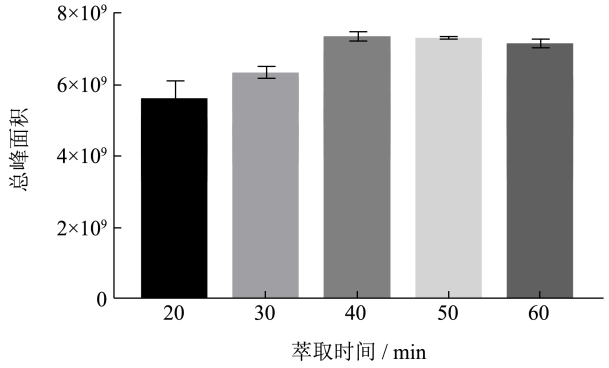


图 4 不同萃取时间对福建红曲醋挥发性风味成分萃取效果的影响

Fig.4 Effects of extraction time on the extraction of volatile flavors components in Fujian *Monascus* vinegar

萃取时间即萃取达到平衡所需的时间，主要由多种因素决定，其中包括待分析物的分配系数、物质的扩散速率、样品基质、样品体积以及萃取头涂层厚度等，是影响涂层萃取量的一个重要因素[13]。挥发性风味物质在萃取体系中处于动态平衡，过长的萃取时间，不但不利于挥发性风味物质组分的萃取，还会增加水蒸气的吸附，进而增加柱流失，影响固相萃取头的使用寿命。因而，选择合适的萃取时间，能够达到最佳萃取效果。由图 4 可知，当萃取时间达到及超过 40 min 之后，总峰面积变化不大，可能达到一定萃取时间后，萃取头吸附量达到饱和状态，时间过长反而影响了萃取头的使用寿命，因此本研究采用 40 min 为最佳萃取时间。

2.2 永春香醋和永春老醋挥发性风味物质分析

根据上述最优实验条件，对永春老醋和永春香醋中的挥发性风味物质进行 SPME-GC/MS 分析，结合数据库比对，从两种红曲醋中共鉴定出 63 种挥发性风味物质，包括，酯类 20 种、醇类 12 种、酸类 13 种、醛类 7 种、酮类、酚类 2 种和其他 4 种。之后我们用 HemI 绘制成热图（图 5），可以直观地显示两种红曲醋样挥发性组分的差异，图中每种成分含量的大小用不同的颜色表示，其中红色越深代表其含量越多，而蓝色越深沉代表其含量越低。由图 5 香气组分热图分析显示，酯类、醇类和酸类为福建红曲醋中主要的挥发性风味成分，其中 C14（乙酸乙酯）、C22（苯乙醇）、C49（苯甲醛）、C16（乙酸异丁酯）、C32（雪松醇）、C57（乙偶姻）、C19（乙酸）是永春老醋和永春香醋二者共有的主要香气成分，酯类、醇类、酸类对福建红曲醋的特征风味具有一定的贡献。据报道[11,17]，苯乙醇对醋的香气成分有一定贡献，具有宜人的茉莉花香，玫瑰香，给人以愉悦的感觉，含量增加能够使醋中的坚果、花和水果香等香气增强，醇类在醋中香气可以起到一定的助香作用。苯甲醛具有特殊的苦杏仁味、樱桃和坚果香气[18]，酯类作为评价品质的一个重要指标，在食醋的香气贡献中起到了重要的作用，在永春老醋和永春香醋中均检测到了乙酸乙酯、乙酸异丁酯、己酸乙酯和乳酸乙酯。乙酸乙酯是酒和醋中主要的香气成分，属于气味较强且易挥发的化合物，带有较强的果香味并且有酒样的味道。乙偶姻是一种重要的食用香料，是四甲基吡嗪的前体物质，具有酸奶特征，被广泛应用于功能材料、医药生产和化学合成等领域[19]。乙酸具有刺激性气味，主要产生于醋酸发酵过程，是主要的呈酸物质，与酯类、醇类化合物气味相互调和，构成了福建红曲醋的特殊香气。由图 5 可知，永春老醋中 C1（1,3-丙二醇二乙酸酯）、C20（丁二酸二乙酯）、C52（2-苯基-2-丁烯醛）、C47（3,4-二甲基苯甲醛）、C34（2-乙基-2-羟基丁酸）相比于永春香醋含量较高，而永春香醋中 C38（3-甲基丁酸）、C46（2,4-二甲基苯甲醛）、C60（2,4-双（2-甲基-2-丙基）苯酚）、C41（己酸）相比于永春老醋含量较高。说明由于酿造工艺的差异导致不同类型的醋中挥发性风味物质不同。

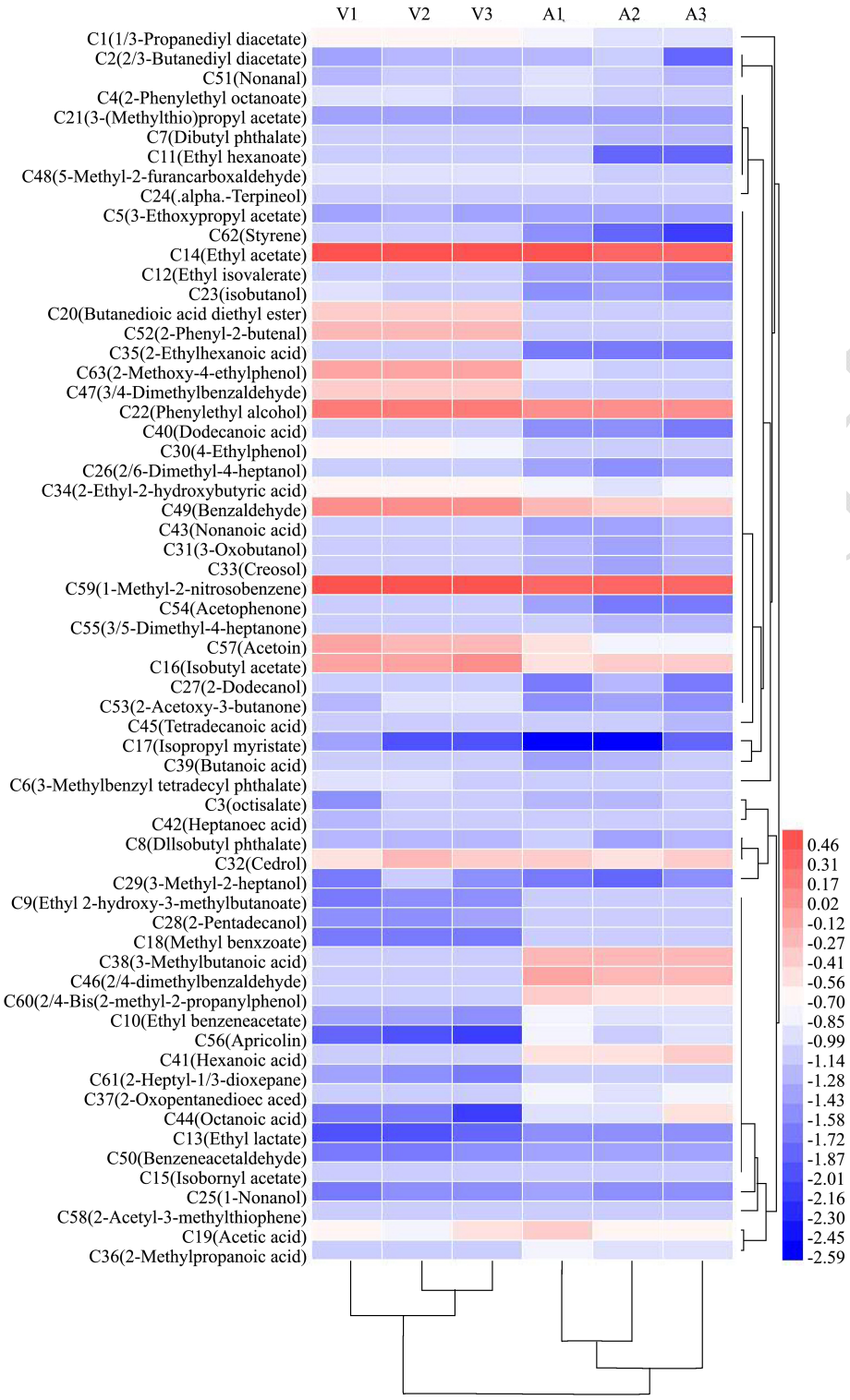


图 5 不同福建红曲醋样中挥发性风味组分的热图分析

Fig.5 Heatmap of volatile components in different Fujian *Monascus* vinegar samples

注：V：永春老醋；A：永春香醋。

对永春老醋和永春香醋中的挥发性风味物质进行主成分分析（PCA），得分散点图（图 6a）和载荷散点图（图 6b）。结果发现，永春老醋和永春香醋聚集在原点两侧（图 6a），说明永春老醋和永春香醋两种不同类型的醋的香气成分差异具有统计学意义。永春老醋聚集在第二和第三象限，与其相关性较高的挥发性风味物质是 C16（乙酸异丁酯）、C53（2-乙酰氧基-3-丁酮）和 C42（庚酸），乙酸异丁酯具有较柔和的水果酯香，2-乙酰氧基-3-丁酮具有甜的果香、酯香、菠萝蜜、苹果、香蕉和酮香香气，醋中香气相互作用，

构成了永春老醋的主体香气。永春香醋聚集在第一象限和第四象限，与其相关性较高的香气成分是 C44（辛酸）、C27（2-十二醇）、C39（丁酸）C62(苯乙烯)、C11（己酸乙酯）和 C25（1-壬醇）。其中，己酸乙酯具有曲香、菠萝香型的香气，对永春香醋有一定的助香作用。

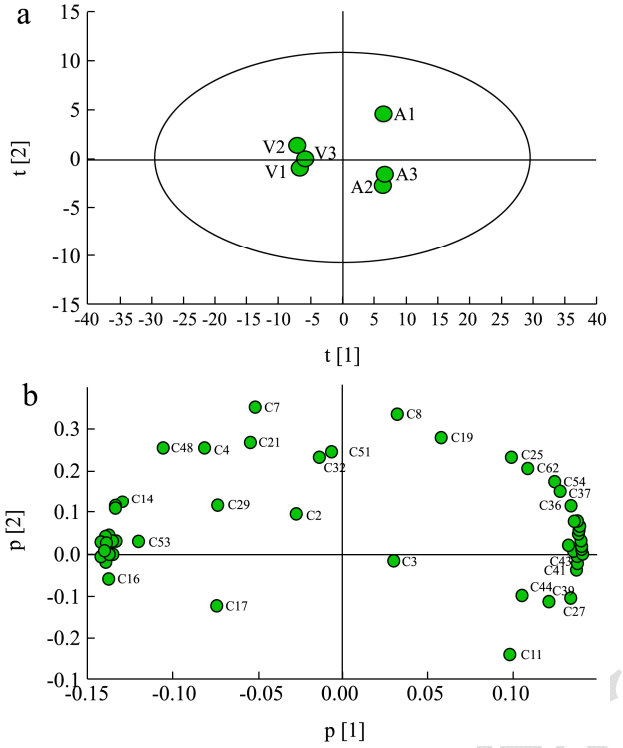


图 6 基于 PCA 模型解析不同福建红曲醋样挥发性风味组分

Fig.6 Analysis of volatile flavor components of different Fujian *Monascus* vinegar samples based on PCA model

注：a: 得分散点图；b: 载荷散点图。

3 结论

通过对 100 μm PDMS 纤维头、65 μm PDMS/DVB 纤维头、50/30 μm DVB/CAR/PDMS 纤维头 3 种不同涂层萃取头进行筛选实验，根据香气组分的数量和质谱离子信号强度，发现 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头对福建红曲醋中的挥发性风味物质具有较好的萃取效果。该萃取头对福建红曲醋的最佳萃取条件为：6 mL 稀释过的样品中添加 1.5 g 氯化钠、萃取温度 50 ℃、萃取时间 40 min。该萃取条件下，经气相色谱-质谱联用（GC-MS）检测分析发现，从永春老醋和永春香醋中共检测出 63 种挥发性成分，其中酯类 20 种，醇类 12 种，酸类 13 种，醛类 7 种，酚类 2 种，其他 4 种。并通过主成分分析发现，永春老醋相关的挥发性风味物质为乙酸异丁酯、2-乙酰氧基-3-丁酮和庚酸，而辛酸、2-十二醇、丁酸、苯乙烯、己酸乙酯和 1-壬醇为永春香醋的密切相关的挥发性风味物质。

参考文献

[1] 成剑峰.浅谈食醋发酵及醋酸菌的应用[J].食品工程,2002,1:10-12
CHENG Jian-feng. Discussion on the application of vinegar fermentation and *Acetic acid bacteria* [J]. Food Engineering, 2002, 1: 10-12

[2] 戴明辉.论液态深层发酵制醋的研究及发展方向[J].江苏调味副食品,2003,2:5-7
DAI Ming-hui. Research and development direction of liquid deep fermentation vinegar [J]. Jiangsu Flavored Food, 2003, 2: 5-7

[3] 刘珂.浅谈我国食醋的功能及发展趋势[J].中国调味品,2010,35(6):32-34
LIU Ke. Discussion on the function and development trend of Chinese vinegar [J]. Chinese Condiment, 2010, 35(6): 32-34

[4] Arthur Catherine L, Pawliszyn Janusz. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers [J]. Analytical Chemistry, 1990, 62(19): 2145-2148

[5] Janusz Pawliszyn. New directions in sample preparation for analysis of organic compounds [J]. Trac Trends in Analytical Chemistry, 1995, 14(3): 113-122

[6] Stephan, Andreas, Bücking, Mark et al. Novel analytical tools for food flavours [J]. Food Research International, 2000, 33(3): 199-209

[7] Zhang Zhouyao, Yang Min J, Pawliszyn Janusz. Solid-phase microextraction: A solvent-free alternative for sample preparation [J]. Analytical Chemistry, 1994, 66(17)

[8] 张明霞,吴玉文,段长青.葡萄与葡萄酒香气分析方法研究进展[J].酿酒科技,2008,6:95-98
ZHANG Ming-xia, WU Yu-wen, DUAN Chang-qing. Research progress in analysis methods of grape and wine aroma [J]. Journal of Brewery, 2008, 6: 95-98

[9] 熊越,贺稚非,李洪军,等.顶空固相微萃取-气质联用分析四川麸醋的香气成分[J].食品科学,2011,32(2):252-255
XIONG Yue, HE Zhi-fei, LI Hong-jun, et al. Analysis of aroma components of sichuan bran vinegar by headspace solid phase microextraction-gas mass spectrometry [J]. Food Science, 2011, 32(2): 252-255

[10] 袁小单,严蕊,马永昆,等.基于 SPME-GC-MS 的超高压镇江香醋香气变化分析[J].食品科技,2012,11:263-269
YUAN Xiao-dan, YAN Rui, MA Yong-kun, et al. Analysis of aroma changes of ultra high pressure Zhenjiang vinegar based on SPME-GC-MS [J]. Food Science and Technology,

2012, 11: 263-269

[11] 范梦蝶,肖群飞,杜文斌,等.山西老陈醋晒制前后挥发性风味物质变化[J].食品科学技术学报,2018,5
FAN Meng-die, XIAO Qun-fei, DU Wen-bin, et al. Changes of volatile flavors before and after aging of Shanxi old vinegar [J]. Journal of Food Science and Technology, 2018, 5

[12] JS Câmara, J C Marques, R M Perestrelo, et al. Comparative study of the whisky aroma profile based on headspace solid phase microextraction using different fibre coatings [J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1150(1): 198-207

[13] 刘春红.固相微萃取技术及其在国内食品领域中的应用[J].生命科学仪器,2009,5(2):3-8
LIU Chun-hong. Solid phase microextraction technology and its application in domestic food industry [J]. Life Science Instruments, 2009, 5(2): 3-8

[14] 刘阳,吴华昌,邓静,等.东坡肘子挥发性成分萃取方法的选择及优化[J].中国调味品,2018,6:71-80
LIU Yang, WU Hua-chang, DENG Jing, et al. Selection and optimization of volatile components extraction method for dongpo elbow [J]. Chinese Spices, 2018, 6: 71-80

[15] 任红波.白酒中香味物质的顶空-气相色谱/质谱联用分析[J].酿酒,2008,35(5):50-51
REN Hong-bo. Headspace-gas chromatography / mass spectrometry analysis of aroma components in liquor [J] Liquor Making, 2008, 35(5): 50-51

[16] 夏亚男,李佳颖,陈建乔,等.红枣白兰地香气成分固相微萃取条件的优化[J].食品科技,2014,4:252-257
XIA Ya-nan, LI Jia-ying, CHEN Jian-qiao, et al. Optimization of solid phase microextraction conditions for aroma components of jujube brandy [J]. Food Science, 2014, 4: 252-257

[17] 张强,于雪莲,陈亮,等.红树莓果醋自然发酵和纯种发酵的香气成分分析[J].食品研究与开发,2017,38(21):116-123
ZHANG Qiang, YU Xue-lian, CHEN Liang, et al. Analysis of aroma components of natural fermentation and pure fermentation of mangrove vinegar [J]. Food Research and Development, 2017, 38(21): 116-123

[18] 孙宝国.食用调香术[M].北京:化学工业出版社,2003
SUN Bao-guo. Edible Flavoring [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003

[19] 李攀恒,郑吴伟,汪超,等.HS-SPME-GC-MS 测定中国四大名醋的香气成分[J].中国酿造,2018,4:164-168
LI Pan-heng, ZHENG Wu-wei, WANG Chao, et al. Determination of aroma components of four famous vinegars in China by HS-SPME-GC-MS [J]. China Brewing, 2018, 4: 164-168

（上接第 37 页）

[10] 李娟.全麦苏打饼干烘焙品质改良以及水分迁移机制的研究[D].无锡:江南大学,2013
LI Juan. Improvement of baking qualities of whole wheat saltine crackers and determination of the mechanism of water migration [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2013

[11] 汤晓智,扈战强,周剑敏,等.糙米粉对小麦面团流变学及饼干品质特性的影响[J].中国农业科学,2014,47(8):1567-1576
TANG Xiao-zhi, HU Zhan-qiang, ZHOU Jian-min, et al. Influence of brown rice flour on wheat dough rheological properties and cookie quality characteristics [J]. Scientia Agricultura Sinica, 2014, 47(8): 1567-1576

[12] 郭祥想,李雪琴,张佳佳.马铃薯全粉-小麦粉混合粉性质及其对面条品质的影响[J].河南工业大学学报(自然科学版),2015,36(6):21-25
GUO Xiang-xiang, LI Xue-qin, ZHANG Jia-jia. The rheological properties and noodles quality of the mixed potato and wheat flour [J]. Journal of Henan University of Technology (Natural Science Edition), 2015, 36(6): 21-25

[13] 田晓红,汪丽萍,谭斌,等.小米粉含量对小米小麦混合粉及其挂面品质特性的影响研究[J].中国粮油学报,2014,29(8):17-22
TIAN Xiao-hong, WANG Li-ping, TAN Bin, et al. The effect of different content of millet flour on the millet and wheat mixed flour and noodle quality [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2014, 29(8): 17-22

[14] 李真.大麦粉对面团特性与面包焙烤品质的影响及其改良剂研究[D].无锡:江苏大学,2014
LI Zhen. Effect of barley flour on dough properties and bread quality and its improver study [D]. Wuxi: Jiangsu University, 2014

[15] Lebesi D M, Tzia C. Effect of the addition of different dietary fiber and edible cereal bran sources on the baking and sensory characteristics of cupcakes [J]. Food & Bioprocess Technology, 2011, 4(5): 710-722

[16] Dhingra S, Jood S. Organoleptic and nutritional evaluation of wheat breads supplemented with soybean and barley flour [J]. Food Chemistry, 2002, 77(4): 479-488

[17] Byungkee B, Stevene U. Barley for food: Characteristics, improvement, and renewed interest [J]. Journal of Cereal Science, 2008, 48(2): 233-242