

# 中温大曲制曲过程中 金属元素的变化规律研究

周涛,刘峰,何霜,杜鹏飞,赵金松\*

(泸州市产品质量监督检验所,四川泸州 646000)

**摘要:**利用微波消解结合电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)检测的方法测定了中温大曲制作过程中Na、K、As、Pb、Cd、Sn、Ti、Mg、Fe、Cu、Mn、Zn、Ca、Al、Ni、Cr和Ba 17种金属元素的含量,并借助SPSS统计学软件采用t检验分析了曲皮和曲心中对应元素的差异性。结果显示,绝大部分金属元素浓度在大曲发酵过程中含量变化较小,与发酵时间无显著相关性。曲心中的Cu和Fe元素随发酵时间出现显著下降,曲皮中则出现相应上升。曲心中的Zn随着发酵时间出现了上升,曲皮出现相反变化。三种金属元素含量在曲心和曲皮中随发酵时间的不同变化规律可能主要源于发酵过程中厌氧型和好氧型微生物的选择性迁移。

**关键词:**中温大曲,金属元素,发酵时间,微波消解,电感耦合等离子体质谱仪

## Study on the change of metal elements over the medium-temperature Daqu starter-making process

ZHOU Tao, LIU Feng, HE Shuang, DU Peng-fei, ZHAO Jin-song\*

(Luzhou Institute for Product Quality Supervision and Inspection, Luzhou 646000, China)

**Abstract:** Using microwave digestion combined with inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), the change of 17 metal elements including Na, K, As, Pb, Cd, Sn, Ti, Mg, Fe, Cu, Mn, Zn, Ca, Al, Ni, Cr and Ba were measured in the medium-temperature Daqu starter over the manufacturing process. With the employment of SPSS software, statistical analysis of the difference of related metal elements in the Daqu surface and Daqu core was applied using t-test. The results suggested that the overall content of metal elements during the fermentation varied slightly, and showed no clear correlation with starter fermentation time. The amount of Cu and Fe in the center of starter significantly decreased upon increasing fermentation time, which was reversed comparing with those in the out-layer starter. In the meantime, Zn concentration increased in the starter center but declined in the out-layer. The time-dependent concentration change of Cu, Fe and Zn might be linked to the preferential distribution of aerobic and anaerobic microbes in the starter.

**Key words:** medium temperature Daqu; metal elements; fermentation time; microwave digestion; ICP-MS

中图分类号:TS261.7

文献标识码:A

文章编号:1002-0306(2017)17-0230-05

doi:10.13386/j.issn1002-0306.2017.17.044

浓香型大曲酒是以泥窖为发酵容器,高粱等谷物为酿酒原料,中温大曲为糖化发酵剂,经过多菌密闭发酵、常压固态甑桶蒸馏、陈酿等工艺所生产的以己酸乙酯为主体香味物质的白酒<sup>[1]</sup>。在白酒发酵过程中大曲作为酿酒微生物菌源,不仅提供了大量的微生物,还为发酵过程提供了酶系和微量香味成分及香味成分的前体物质。因此,大曲的品质一定程度上决定了发酵所产生的白酒的质量优劣。从上个世纪开始,就有文献报道对大曲的研究成果,但是这些报道都是对大曲的微生物和理化指标的研究,并且都得出一个共同的结论:曲皮与曲心的微生物类

群、多种酶类和理化指标均有差异<sup>[2-7]</sup>。在发酵过程中,金属元素对发酵有一定的抑制作用<sup>[8-9]</sup>,会对酿酒和大曲的利用产生不利的影响,迄今为止,鲜有对大曲的曲皮和曲心的金属元素变化规律的研究进行报道。因此,研究白酒生产过程中重金属在制曲过程的迁移变化规律对指导大曲的生产和提高白酒质量具有较大的意义<sup>[10]</sup>。

本研究运用ICP-MS结合微波消解的方法测定了中温大曲制曲过程中Na、K、As、Pb、Cd、Sn、Ti、Mg、Fe、Cu、Mn、Zn、Ca、Al、Ni、Cr和Ba等17种金属元素含量的变化,初步确定了中温大曲制曲过程中金属

收稿日期:2017-02-20

作者简介:周涛(1990-),男,大学本科,从事酒类及食品检验工作,E-mail:923814985@qq.com。

\*通讯作者:赵金松(1980-),男,博士,高级工程师,从事酿酒生物技术及风味化学研究,E-mail:Zhjs0302@sina.com。

基金项目:四川省教育厅创新团队基金(16TD0026)。

元素在曲皮与曲心中的变化情况及其规律。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

样品来源 泸州老窖制曲车间。分类方法:将大曲外表 1cm 厚度的表层(侧表层、曲包表层、曲底表层)分别刮下,混匀后作为曲皮,取完曲皮剩下部分作为曲心<sup>[5]</sup>。

将曲皮、曲心置于烘箱(105 ℃)中干燥 48 h 后,分别磨碎为均匀样品,备用;硝酸 优级纯,德国 Merck 公司;过氧化氢 优级纯,国药集团;铈(Sc)、锗(Ge)、铑(Rh)和 17 种金属元素单元标准溶液 1000 μg/mL,国家有色金属及电子分析测试中心;所有器皿用前需在 20% 的硝酸中浸泡过夜,然后用去离子水冲洗待用。

NexION 350X 电感耦合等离子体质谱仪 美国 Perkin Elmer 公司;Mars6 微波消解仪 美国 CEM 公司;Milli-Q 纯水机 美国 Millipore 公司;DHG-9123A 型电热恒温鼓风干燥箱 上海恒科技有限公司。

### 1.2 实验方法

1.2.1 样品预处理 准确称取 0.3~0.4 g(准确到 0.0001 g)干燥粉碎的样品,置于微波消解罐中,加入 5 mL 硝酸和 2 mL 过氧化氢,放置过夜后,按照表 1 进行微波消解后,置于石墨赶酸器中 150 ℃ 赶酸,赶至近干,用 5% 硝酸溶液定容至 50 mL,待测。同时做空白实验。

1.2.2 检测方法 为了消除样品中基体、离子干扰,本方法选择采用氦气作为反应气的碰撞模式,并在分析过程中通过在线加入质量浓度为 20 μg/L 的铈(Sc)、锗(Ge)和铑(Rh)的混合内标方法分别测定试

表 1 微波消解条件

Table 1 Conditions for microwave digestion

步骤	功率 (W)	升温时间 (min)	温度 (℃)	保持时间 (min)
1	800	5	50	5
2	800	10	120	10
3	800	10	180	25

剂空白、标准系列、样品空白和样品溶液,根据线性回归方程分别计算出样品中所测元素的浓度。仪器通过调谐优化后,质谱工作条件如下:射频功率为 1150 W;雾化气流量为 0.91 L/min;等离子体气流量为 16 L/min;辅助气流量为 1.2 L/min;反应气为氮气;反应气流量为 3.5 L/min;采样深度为 2.5 mm;采样锥孔径为 0.88 mm;截取锥孔径为 1.1 mm;超截取锥孔径为 1.0 mm;雾化室温度为 2 ℃。

## 2 结果与分析

### 2.1 大曲中主要金属元素含量分析

曲皮和曲心中主要金属元素平均含量见表 2。从平均含量可以看出,曲皮和曲心中 K、Ca、Mg 三种元素含量最高,来源于植物生长所需的矿质元素,Fe、Ti、Ni 和 Al 四种元素含量其次。大曲的主要原料为小麦,在生长过程中吸收了土壤中的金属元素,因为铁和镍元素作为高等植物生长发育必需营养元素<sup>[11-12]</sup>,我国土壤钛含量平均为 7 g/kg<sup>[13]</sup>,而且钛元素在促进植物生长、提高产量和品质上有明显作用<sup>[14]</sup>,于是就有 Fe、Ti 和 Ni 常以铁肥、钛肥和镍肥的方式为农作物施肥,因此在测得的 Fe、Ti 和 Ni 含量相较于其他重金属相对更高。另外,铝元素是自然界含量最多的金属元素,环境污染造成的土壤酸化,

表 2 曲心、曲皮中重金属元素的平均含量以及配对 t 检验结果分布表(n=6)

Table 2 The distribution table of the average content and the results of paired t test in the heavy metal elements of Daqu surface and Daqu core(n=6)

元素	曲心(μg/g)		曲皮(μg/g)		平均含量(μg/g)		t 检验	
	Average	SD	Average	SD	Average	SD	t 值	p 值
Ca	666.74	65.87	595.21	82.45	630.97	35.76	2.18	0.05
Cu	6.93	1.59	11.16	1.43	9.05	2.11	4.69	<0.01
Fe	140.81	17.63	180.40	10.19	160.61	19.80	4.58	<0.01
K	4910.02	531.95	4167.32	385.81	4538.67	371.35	4.59	<0.01
Mg	1511.32	109.92	1316.54	108.30	1413.93	97.39	4.99	<0.01
Mn	48.33	3.62	41.98	3.47	45.16	3.17	4.90	<0.01
Na	31.27	3.34	30.01	2.89	30.64	0.63	1.57	0.15
Zn	34.08	3.86	26.58	2.74	30.33	3.75	4.14	<0.01
Pb	0.08	0.01	0.01	0.01	0.07	0.01	0.62	0.55
As	0.06	0.01	0.05	0.01	0.05	0.00	1.53	0.16
Ba	4.77	0.28	4.42	0.32	4.59	0.17	2.96	0.01
Cd	0.04	0.00	0.03	0.00	0.04	0.00	2.61	0.03
Ni	130.99	6.55	122.42	6.12	123.57	6.18	1.34	0.21
Ti	99.55	4.98	93.04	4.65	93.92	4.70	2.70	0.02
Al	92.88	4.64	86.81	4.34	87.63	4.38	1.29	0.26
Sn	6.98	0.35	6.52	0.33	6.64	0.33	0.56	0.67
Cr	0.71	0.04	0.53	0.03	0.58	0.03	2.03	0.06

促使土壤中自由态的  $Al^{3+}$  溶出,导致了农作物对 Al 元素的大量富集<sup>[15]</sup>,因此曲药中含量较高。另外,土壤污染往往造成种植的农作物中有害重金属元素的富集,导致作物中相关有害成分的超标。根据国标规定,Pb、As、Cr 和 Cd 四种元素是谷物中的限量元素,其浓度必须低于规定值才能避免可能带来的健康危害。本研究测定的曲药中对应元素含量均低于国标规定的污染物限量。各元素在曲药中的含量从大到小依次为:K > Mg > Ca > Fe > Ni > Ti > Al > Mn > Na > Zn > Cu > Sn > Ba > Cr > Pb > As > Cd。

## 2.2 曲皮和曲心中主要金属元素含量差异性分析

对比曲皮和曲心中对应元素的平均含量,尽管两者原料相同,各元素初始浓度基本一致,但经 90 d 的发酵之后,两者的平均浓度出现了一定差异。从绝对含量可以看出,曲心中 Ca、K、Mg、Mn、Na、Zn、Pb、As、Ba、Cd、Ni、Ti、Al、Sn 和 Cr 含量高于曲皮,而曲皮中 Fe 和 Cu 元素则高于曲心。为了验证曲皮和曲心中对应元素的变化关系,采用配对 t 检验法分析了两种样品中的金属元素含量,结果见表 2。检验结果表明,Fe、Cu、K、Mg、Mn、Zn、Ba、Cd 和 Ti 等 9 种元素在曲皮、曲心中有显著差异。其中曲皮中 Fe 和 Cu 显著高于曲心,而曲心中 K、Mg、Mn、Zn、Ba、Cd 和 Ti 则显著高于曲皮( $p < 0.05$ )。

为了进一步探讨曲皮和曲心各元素间的相互关系,借助 SPSS 统计学软件采用最大方差旋转法对 17 种测定元素进行了因子分析。各元素在主成份因子分析所提取的前三个主成份上的载荷可绘制三维因子分布图,如图 1 所示。各元素的对应载荷值越相近表明其在相应主成份上的相似性越高,在三维因子分布图上也越靠近。从曲皮中的因子载荷分布可以看出,尽管各元素在三维空间的分布不尽相同,但其在前面两个因子(Factor 1 和 Factor 2)组成的平面上的投影大致可以分为三个区域。其中,Cd、Cr、Ba、Pb 和 As 五元素为第一组,Cu、Na、Sn、Ti 和 Ni 五元素组成第二组,K、Mg、Mn、Zn、Fe、Al、Ca 其元素组成第三组,经比较每一组的金属元素的含量,可发现每一组金属元素的组成并未与其含量完全相关。同样,根据在 Factor 1 和 Factor 2 组成的平面上的投影区域,曲心中的各元素组成亦可分为三组:第一组为 Cu、Al、Ni、Ti 和 Sn,第二组为 Pb、Na、Fe 和 Zn,第三组则为 K、Mg、Mn、Ca、Cd、Ba、Cr 和 As。经过对比各组元素组成和含量也可以发现,其分组并不是完全依赖各元素的浓度高低。尽管曲心和曲皮中各金属元素均可以划分为三大类,但是两者之间却有明显差异,说明了两种样品中对应元素有明显的差异,这与配对 t 检验的结论一致。此外,由于曲皮、曲心中的金属元素的初始浓度一致,可以推断在曲药发酵过程中金属元素分别在曲皮、曲心中经历了不同的变化过程。

## 2.3 曲皮和曲心中主要金属元素含量随发酵时间的变化规律

为了进一步研究各大曲中各元素在发酵过程中随时间的变化规律,测定了其在不同时间段大曲中

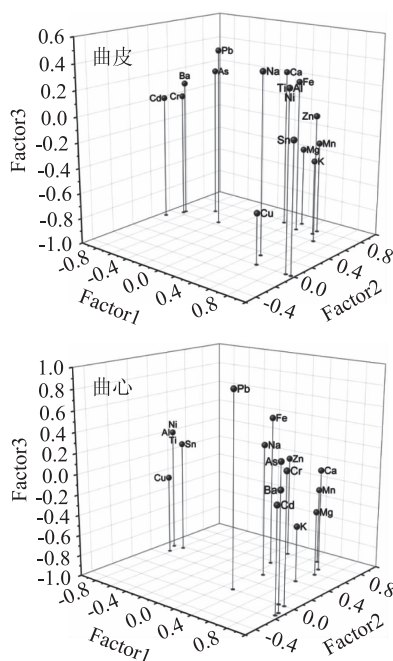


图1 曲皮和曲心中 17 种元素的因子载荷分布  
Fig.1 Projection of the factor loadings of variables for 17 elements in Daqu surface and Daqu core samples on the factor-plane after varimax rotation

的含量。17 种元素在发酵时间不同的大曲中平均含量变化图如图 2 所示。尽管随着发酵时间延长,各元素的浓度出现浮动,但总体上保持在一定范围内,表明在该过程中外来元素的引入并未明显影响大曲自身金属元素的含量水平。根据浓度范围,大曲中 17 种元素可分类如下: > 500  $\mu\text{g/g}$ : K、Mg、Ca; 80~200  $\mu\text{g/g}$ : Fe、Ni、Al、Ti; 20~60  $\mu\text{g/g}$ : Mn、Na、Zn; 1~12  $\mu\text{g/g}$ : Ba、Cr、Sn、Cu; < 0.1  $\mu\text{g/g}$ : Pb、As、Cd。

为了进一步研究发酵过程中曲心和曲皮中各元素含量的变化规律,利用 Pearson 相关分析法分析了发酵时间与元素含量之间的关系,结果见表 3。由于事先无法确定两者之间是正相关还是负相关,借助双尾检验(two-tail)进行了显著性分析。曲皮中 Ca、Zn、Ba、Ni 和 Sn 与发酵时间的相关系数为负值,其它均为正值,表明 Ca、Zn、Ba、Ni 和 Sn 四种元素在曲皮中的含量随着发酵时间延长出现降低,其它则均出现升高。双尾检验显著性显示,仅 Cu、Fe 和 Zn 含量变化有显著相关性。这一结果表明,曲药发酵过程中,曲皮中的 Cu 和 Fe 元素会出现显著上升,而 Zn 元素则会显著下降( $p < 0.05$ )。与此同时,曲心中除了 Ca、Zn、Pb、As、Cd、Ti 和 Sn 与发酵时间的相关系数为正值,其它均为负值,说明 Ca、Zn、Pb、As、Cd、Ti 和 Sn 七种元素在曲心中的含量随着发酵时间延长出现增加,其它则均出现降低。双尾检验显著性显示,仅有 Cu、Fe 和 Zn 含量变化有显著相关性。这一结果表明,曲药发酵过程中,曲心中的 Cu 和 Fe 元素会出现显著下降,而 Zn 元素则会显著上升( $p < 0.05$ )。这一变化趋势与曲皮中正好相反,可以推断曲药发酵过程中曲心中的 Cu 和 Fe 元素向曲皮转移,曲皮中的 Zn 则向曲心转移。

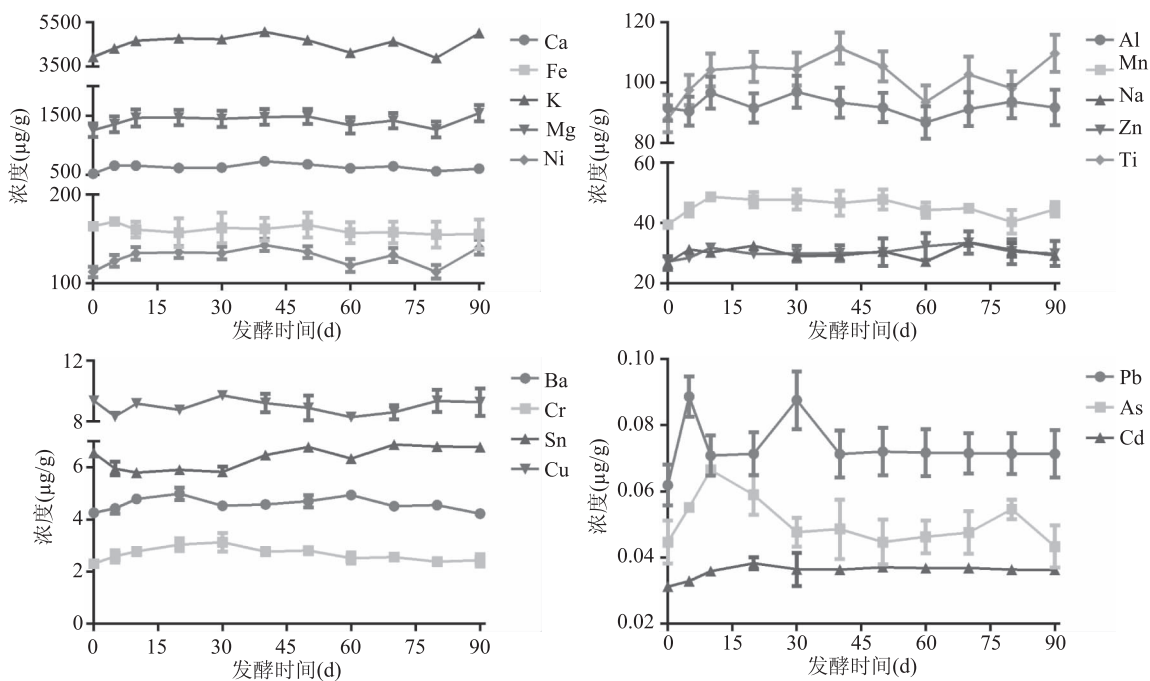


图2 不同发酵时间的大曲中金属元素浓度分布  
Fig.2 The distribution of metals elements concentration in the Daqu starter of different fermentation time

表3 曲心和曲皮中金属元素变化与发酵时间相关性的 Pearson 分析系数

Table 3 The Pearson correlation analysis between the variation of metal elements in Daqu surface and Daqu core and fermentation time

元素	曲皮		曲心	
	相关系数	p 值	相关系数	p 值
Ca	-0.26	0.45	0.26	0.30
Cu	0.81	0.0112 *	-0.78	0.0015 *
Fe	0.77	0.0013 *	-0.80	0.0078 *
K	0.39	0.24	-0.33	0.32
Mg	0.38	0.24	-0.12	0.74
Mn	0.09	0.80	-0.40	0.23
Na	0.16	0.64	-0.42	0.20
Zn	-0.63	0.0396 *	0.89	0.0038 *
Pb	0.09	0.79	0.19	0.58
As	0.46	0.13	0.48	0.14
Ba	-0.14	0.09	-0.07	0.32
Cd	0.54	0.29	0.31	0.12
Ni	-0.44	0.11	-0.16	0.61
Sn	-0.16	0.51	0.09	0.26
Cr	0.32	0.16	-0.17	0.22
Al	0.14	0.37	-0.37	0.13
Ti	0.24	0.19	0.14	0.32

曲心和曲皮中 Cu、Fe 和 Zn 元素随发酵时间变化曲线分别如图 3 所示。从图中可以看出,随着发酵时间延长,曲心中的 Cu 和 Fe 元素逐渐下降,曲皮中则出现相应上升。与之不同的是,曲心中的 Zn 随着发酵时间出现了上升,曲皮却出现了相反的下降。由于这个过程中,大曲中 Cu、Fe 和 Zn 元素的主体含

量变化不大,可以推断这三种元素的变化是由于曲药的发酵时微生物的活动造成的其在空间上的不同分布。研究表明,参与到大曲发酵的微生物主要为霉菌、细菌、酵母菌和芽孢杆菌四大类<sup>[16]</sup>。姚万春等人发现泸州老窖国窖曲发酵过程中曲皮的微生物数量多、种类少,主要为以根霉为主的霉菌,与之相对的曲心微生物数量少、种类多,主要为芽孢杆菌<sup>[5,36]</sup>。因此,与霉菌生长代谢相关的元素理论上会随着这类微生物向曲皮的转移而上升,与芽孢杆菌相关的元素则可能在曲心出现相应增加。这一结论与本研究观测到的结果一致,尽管绝大多数并无显著性关系,但测定的曲皮 17 种元素中的 12 种都与发酵时间呈现正相关,明显区别于曲心。由于 Cu、Fe 两种元素与微生物的有氧呼吸紧密相关,故随着发酵的进行,在曲皮的浓度逐渐增加,在曲心逐渐降低。Zn 变化趋势刚好相反,可能源于芽孢杆菌对 Zn<sup>2+</sup> 的选择性吸附性能<sup>[17]</sup>。

### 3 结论

利用微波消解结合 ICP-MS 检测的方法测定了泸州老窖浓香型白酒曲药发酵过程中 Na、K、As、Pb、Cd、Sn、Ti、Mg、Fe、Cu、Mn、Zn、Ca、Al、Ni、Cr 和 Ba 等 17 种主要金属元素的含量,并借助 SPSS 统计学软件采用 t 检验分析了曲皮和曲心中对应元素的差异性。结果显示,绝大部分金属元素浓度在发酵过程中含量变化较小,与曲药发酵时间之间无显著相关性关系。曲心中的 Cu 和 Fe 元素随发酵时间出现显著下降,曲皮中则出现相应上升。曲心中的 Zn 随着发酵时间出现了上升,曲皮出现相反变化。三种金属元素含量在曲心和曲皮中随发酵时间的不同变化规律可能主要源于发酵过程中厌氧型和好氧型微生物的选择性迁移。

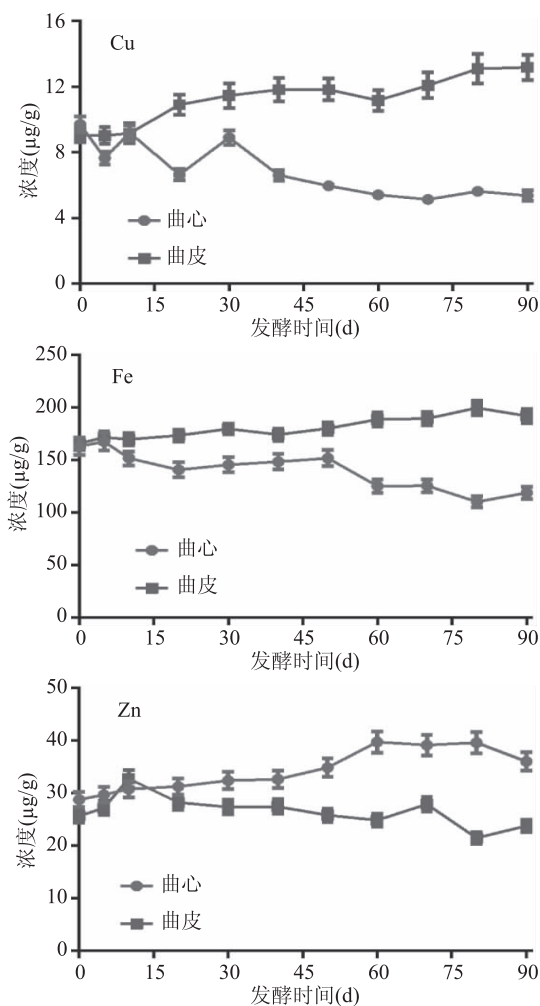


图3 曲心和曲皮中Cu、Fe和Zn元素浓度随发酵时间变化曲线图

Fig.3 The Cu, Fe, Zn element concentration in Daqu surface and Daqu core changes over fermentation time

### 参考文献

[1] 杨俊, 李丽, 张文学, 等. 传统酿酒制曲应用中药材的规律及其现代意义探讨[J]. 酿酒科技, 2015(1): 16-18.

(上接第215页)

[13] 李进, 祝长青, 原惠, 等. 黑果枸杞色素最优提取工艺条件研究[J]. 新疆师范大学学报: 自然科学版, 2005, 24(1): 62-69.

[14] 吴帅, 王成忠, 吴秋. 大孔树脂纯化毛榛色素的研究[J]. 中国调味品, 2016, 41(9): 135-140.

[15] 李进, 苏小红, 原惠, 等. 小蜡色素稳定性研究[J]. 食品科学, 2008, 29(9): 106-110.

[16] 白立敏, 辛秀兰, 江波, 等. 树莓红色素的提取及稳定性研究[J]. 食品工业科技, 2007, 28(12): 179-195.

[17] 孙茜, 张雨婷, 穆婷, 等. 玫瑰色素提取工艺条件优化研究[J]. 化学与生物工程, 2011, 28(8): 11-13.

[18] 崔福顺, 金清, 李铨军, 等. 兴安杜鹃花色色素提取及理化性质研究[J]. 食品与机械, 2011, 27(4): 61-64.

[19] 海妮·巴音达, 阿不都拉·阿巴斯响应面实验优化紫薯皮色素提取工艺及其稳定性分析[J]. 食品科学, 2016, 37(1): 56-61.

[2] 任道群, 唐玉明, 姚万春, 等. 浓香型大曲曲外层和曲心的差异性研究[J]. 酿酒科技, 1997(6): 13-14.

[3] 王忠彦, 寇运同, 门芸, 等. 高温大曲微生物区系的初步研究[J]. 酿酒科技, 1995, (3): 66-67.

[4] 胡承, 鄢捷锋, 沈才洪, 等. 浓香型(泸型)大曲的研究及其应用[J]. 酿酒科技, 2004(1): 33-36.

[5] 姚万春, 唐玉明, 任道群, 等. 泸州老窖国窖曲曲坯层次间微生物差异研究[J]. 酿酒, 2005, 32(5): 35-37.

[6] 沈才洪, 应鸿, 许德富, 等. 大曲质量标准的研究(第二报): 大曲“酯化力”的探讨[J]. 酿酒科技, 2005(3): 17-20.

[7] 李学思, 杨明先, 李亚凤. 酒曲在培养及贮存过程中主要理化指标变化规律的探索和研究[J]. 酿酒, 2015, 42(1): 83-85.

[8] 王进, 李坚斌, 刘慧霞, 等. 回用糖蜜酒精废液中砷、铅对酒精发酵的影响[J]. 广西轻工业, 2003(4): 14-22.

[9] 王进, 刘慧霞, 李坚斌, 等. 糖蜜酒精废液回用中重金属对酒精发酵的影响[J]. 酿酒, 2004, 31(3): 22-24.

[10] 黄建华, 张煜行, 张希君, 等. 金属离子对老白干酒曲酯化酶的影响[J]. 中国酿造, 2007, 26(4): 24-26.

[11] Brown P H, Welth R M, Cary E E. Nickel: A Micronutrient Essential for Higher Plants [J]. Plant Physical, 1987, 85: 801-804.

[12] 王夔. 生命科学中的微量元素[M]. 北京: 中国计量出版社, 1996.

[13] 刘铮. 中国土壤微量元素[M]. 南京: 江苏科技出版社, 1996.

[14] Pais I. The biological importance of titanium [J]. Journal of Plant Nutrition, 1983, 6(1): 3-131

[15] 马依群, 潘小敏. 铝元素与人体健康关系的研究新进展[J]. 广东微量元素科学, 1999, 6(9): 15-17.

[16] 炊伟强, 教宗华, 张春林, 等. 泸州老窖大曲感官特征与微生物、理化指标和生化性能的关联研究[J]. 食品与生物技术学报, 2011, 30(5): 761-766.

[17] 范瑞梅, 张保国, 张洪勋, 等. 克劳氏芽孢杆菌(Bacillus clausii S-4)吸附  $Zn^{2+}$  的研究[J]. 环境工程学报, 2007(8): 44-47.

[20] 南海娟, 莫海珍, 颜振敏, 等. 榭树叶黄酮的抗氧化特性研究[J]. 中国食品添加剂, 2013, (2): 1006-2513.

[21] 蒋益花, 蒋新龙, 蔡成岗, 等. 草酸辅色黑米花色苷热降解及抗氧化特性研究[J]. 中国粮油学报, 2015, 30(7): 91-96.

[22] 王雅, 李家寅, 赵春萌, 等. 沙枣黄酮提取工艺、抗氧化及抑菌活性研究[J]. 食品工业科技, 2013, 34(4): 273-276.

[23] 谢宇奇, 莫春风, 奚文权. 枫香树叶黑色素粗产品清除 DPPH 自由基活性研究[J]. 粮油食品科技, 2016, 24(5): 83-86.

[24] 郑立辉, 王鹏君, 李伟, 等. 白芷精油成分分析及清除 DPPH 自由基活性[J]. 食品科技, 2014, 35(15): 180-184.

[25] 姚文红, 李飞阳, 王娟. 女贞花总黄酮提取及清除 DPPH 自由基作用的研究[J]. 食品研究与开发, 2016, 37(14): 42-45.

[26] 郑朝华, 陈建秋. 西洋参总黄酮的提取及其对羟基自由基清除的作用[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(32): 15903-15904.